



**TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES DE LA
FABRICACIÓN DE BATERÍAS PLOMO-ÁCIDO CON
ÓXIDOS E HIDRÓXIDOS DE MAGNESIO Y PROCESOS
BIOTECNOLÓGICOS DE SULFATO-REDUCCIÓN.**

María Díez Ojeda

*Dpto. de Biotecnología y Ciencia de los Alimentos
Área de Ingeniería Química
Universidad de Burgos
España
2015*

**TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES DE LA
FABRICACIÓN DE BATERÍAS PLOMO-ÁCIDO CON
ÓXIDOS E HIDRÓXIDOS DE MAGNESIO Y PROCESOS
BIOTECNOLÓGICOS DE SULFATO-REDUCCIÓN.**

Dña. María Diez Ojeda

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:

Doctora por la Universidad de Burgos.

Ciencias Experimentales. Ciencia e Ingeniería del Medio Ambiente

Director:

Dr. D. Luis Alberto Núñez Recio

***Dpto. de Biotecnología y Ciencia de los Alimentos
Área de Ingeniería Química
Universidad de Burgos
España
2015***



UNIVERSIDAD DE BURGOS
DEPARTAMENTO DE BIOTECNOLOGÍA
Y CIENCIAS DE LOS ALIMENTOS

DR. LUIS ALBERTO NUÑEZ RECIO PROFESOR DEL ÁREA DE INGENIERÍA
QUÍMICA DE LA UNIVERSIDAD DE BURGOS,

CERTIFICA:

Que Dña. María Diez Ojeda ha realizado bajo su dirección el trabajo titulado “*Tratamiento de Aguas Residuales de la Fabricación de Baterías Plomo-Ácido con Óxidos e Hidróxidos de Magnesio y Procesos Biotecnológicos de Sulfato-Reducción*”. Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos exigidos para ser presentado como Tesis Doctoral, expresa su conformidad con dicha presentación.

Y para que conste, se expide la presente en Burgos, octubre de 2015.

Director de la Tesis

Fdo.: Luis Alberto Núñez Recio

A mis padres,
por ser mi apoyo.

A mis hermanos,
por creer en mí.

A Álvaro,
por su paciencia.

A mi hija Lucía,
por ser mi fuerza.

AGRADECIMIENTOS

Parece que al dar término a un camino tan largo y con dificultades como es el desarrollo de una tesis doctoral, lo primero que le viene a uno a la cabeza es un acto de egocentrismo pensando que la mayor parte del mérito es de la propia persona, no obstante no hubiera llegado hasta aquí sin el apoyo incondicional y la influencia de muchas personas.

Quisiera que estas líneas sirvieran para expresar mi más profundo y sincero agradecimiento a todas aquellas personas que con su ayuda han colaborado en la realización del presente trabajo, en especial al Dr. D. Luis Alberto Núñez Recio, director de la presente investigación, por la orientación, el seguimiento y la supervisión continúa de la misma, pero sobre todo por la motivación y el apoyo recibido a lo largo de estos años hasta el último momento.

Agradecer a las empresas que han colaborado VARTA, Magnesitas de Navarra, INCARSA, y Europac, y a sus trabajadores ya que sin ellas no se hubiera podido llevar a cabo el mismo.

No quisiera olvidar agradecer a todos aquellos compañeros que han trabajado a mi lado del área de ingeniería química, por acogerme en esa pequeña familia desde el principio, sobre todo a Betty y a Teresa, que me han cuidado y aconsejado durante todos estos años.

Quisiera hacer extensiva mi gratitud al área de Didácticas de las Ciencias Experimentales, por la motivación y el ánimo recibido para concluir esta tesis.

Me gustaría agradecer a mi familia y amigos la fe que han depositado en mí en este largo proceso. Agradecer a mi Tío Pepe y a mi Tío Tino por transmitirme la ilusión que les hace que consiga mis metas, a mi Tía Seve por estar a mi lado y darme tanto cariño incondicional, pero sobre todo me gustaría agradecer a mis padres, Ana y Jose Ángel, porque me han enseñado lo que es la honestidad y la lucha, a mi hermano David por enseñarme la capacidad de superación y a mi hermana Beatriz por aportarme su valentía, a mi marido Álvaro por la paciencia y la generosidad que ha tenido al compartirme con el presente estudio, y finalmente a mi hija Lucía, por esperar a que terminase de escribir para que pudiera ir a jugar con ella, sin todos vosotros no sería quién soy ni hubiera llegado hasta aquí.

**TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES DE LA
FABRICACIÓN DE BATERÍAS PLOMO-ÁCIDO CON
ÓXIDOS E HIDRÓXIDOS DE MAGNESIO Y PROCESOS
BIOTECNOLÓGICOS DE SULFATO-REDUCCIÓN.**

Dña. María Diez Ojeda

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:

Doctora por la Universidad de Burgos.

Ciencias Experimentales. Ciencia e Ingeniería del Medio Ambiente

Director:

Dr. D. Luis Alberto Núñez Recio

***Dpto. de Biotecnología y Ciencia de los Alimentos
Área de Ingeniería Química
Universidad de Burgos
España
2015***

PROLOGO

El agua procedente de la fabricación de baterías plomo-ácido (ARFB), utilizadas principalmente en el terreno de la automoción, se caracteriza como un vertido ácido que presenta unas características similares al agua corriente de aporte industrial con la peculiaridad de tener una concentración de plomo entre 5 y 10 mg/l y un pH extremadamente bajo, entre 1,5 y 3, debido a la existencia de H_2SO_4 en el proceso de fabricación. Además de la problemática que se genera en el medio ambiente los vertidos ácidos, el mayor efecto, es la toxicidad generada por la elevada concentración de plomo.

La cada vez más exigente normativa que regula los vertidos industriales obliga a reducir las concentraciones de metales pesados, por lo que las industrias deben realizar un tratamiento de las aguas residuales que generan.

Actualmente existen diferentes tecnologías para conseguir eliminar metales pesados en efluentes líquidos, siendo la más común la neutralización y precipitación de los metales como hidróxidos. Esta técnica requiere un elevado consumo de álcalis, presentando dificultades en el control del pH, además de la generación de grandes cantidades de lodos tóxicos, y siendo un riesgo para la salud de los trabajadores que lo manipulan.

En el presente proyecto se han estudiado dos alternativas para el tratamiento de este tipo de ARFB, ambas minimizan tanto los daños principalmente medio ambientales y sobre la salud humana, como los costes económicos que suponen las técnicas actuales.

Para facilitar la comprensión y la lectura de la presente tesis, se ha estructurado en 7 Capítulos.

En el primer capítulo se plantea una introducción a las ARFB, planteándose las alternativas de tratamiento principales para la eliminación de metales pesados, y en concreto de plomo. Como alternativa a estos procesos se plantean dos tratamientos utilizando tecnologías diferentes, en primer lugar una investigación con un tratamiento físico-químico, utilizando óxidos e hidróxidos de magnesio como agente precipitante, y en segundo lugar una investigación aplicando un proceso biotecnológico de sulfatorreducción.

Los óxidos e hidróxidos de magnesio se forman tras un proceso de calcinación de la magnesita ($MgCO_3$). La finalidad de este estudio es determinar la aplicación de óxidos e hidróxidos de magnesio comerciales (Liximag®, Inertimag® y Envimag®), producidos por la empresa MAGNESITAS NAVARRAS S.A., para el tratamiento de las aguas procedentes de la fabricación de baterías plomo-ácido de la empresa VB AUTOBATERÍAS S.A (actualmente perteneciente al grupo Johnson Controls).

Inicialmente se ha realizado una serie de experiencias en discontinuo, (que se exponen en el Capítulo 2) aplicando técnicas de diseño de experimentos, para analizar el efecto de las distintas variables y optimizar los valores de las mismas, para alcanzar la máxima eliminación de plomo, para después proceder a analizar el comportamiento de los reactivos en continuo, en columnas a escala de laboratorio, con el objetivo de analizar la duración de los reactivos y la capacidad de eliminación de plomo, tal y como se muestra en el Capítulo 3.

En la alternativa biotecnología se ha realizado un estudio utilizando bacterias sulfato reductoras para conseguir la precipitación de plomo y la neutralización del agua, realizando previamente (Capítulo 4) un estudio de arte sobre los procesos biológicos de Sulfatorreducción aplicados a la eliminación de metales pesados.

El proceso empírico de esta parte de la investigación se ha dividido en tres estudios principales que definen los tres siguientes capítulos:

El capítulo 5, se realizan una serie de ensayos de actividad sulfatorreductora para evaluar la toxicidad del plomo y del sulfato en lodo, realizando una serie de experiencias en discontinuo, en las cuales se analiza por un lado los límites de toxicidad en los cuales se inhibe la capacidad sulfato reductora del lecho.

El capítulo 6, se analiza la viabilidad de la utilización como fuente de carbono el agua residual procedente del matadero municipal analizando el efecto de la materia orgánica utilizada en la actividad del lodo. Se desarrolla un estudio de la actividad del lodo trabajando con a distintas concentraciones y proporciones.

El capítulo 7, se estudia la viabilidad del tratamiento en un proceso en continuo utilizando un reactor EGSB. El estudio se realiza teniendo en cuenta todos los parámetros analizados anteriormente (concentraciones de plomo, relaciones sulfato y materia orgánica, pH) en un en continuo con un EGSB a escala laboratorio para verificar tanto la viabilidad del proceso en las condiciones óptimas como para analizar los resultados que se obtienen cuando se trabaja con condiciones hidráulicas más extremas.

No obstante, con el objetivo de simplificar la comprensión y facilitar el seguimiento y la lectura, por cada uno de los estudios realizados se señalan tanto los objetivos del mismo como las conclusiones que se han alcanzado. Realizando en el capítulo 8 una síntesis de los resultados obtenidos.

RESUMEN

Las aguas residuales procedentes de la fabricación de baterías de automoción plomo-ácido presentan valores extremadamente ácidos (pH en torno a 2) y concentraciones de plomo significativas, que es necesario reducir en más de un 80 % para ajustarse a los límites de vertido. El tratamiento más habitual de este tipo de efluentes se basa en la adición de álcalis con el fin de elevar el pH y precipitar el plomo en forma de hidróxido. Este proceso implica el empleo de altas cantidades de álcali (NaOH, CaCO₃, etc), floculantes y reajustes finales de pH. En el presente proyecto se plantea la posibilidad de emplear óxidos e hidróxidos de magnesio obtenidos por calcinación (a distintas condiciones de temperatura y humedad) a partir de magnesita (MgCaCO₃), y por otra parte procesos biotecnológicos anaerobios de sulfato-reducción empleando materia orgánica residual presente en aguas residuales de matadero.

Palabras clave: Sulfatorreducción, eliminación de metales, óxidos e hidróxidos de magnesio, fuente de carbono, metanogénesis, DQO/SO₄⁻²

OBJETIVO GENERAL

El objetivo general es el estudio de la viabilidad de aplicación de procesos químicos empleando óxidos e hidróxidos de magnesio y procesos biotecnológicos de sulfato-reducción utilizando una fuente de carbono procedente del agua residual de un matadero al tratamiento de aguas residuales de la fabricación de baterías de automoción plomo-ácido.

ABSTRACT

Wastewater from the manufacture of batteries of lead acid automotive have extremely acidic values (pH about 2) and significant concentrations of lead, which is to be reduced by more than 80% to meet discharge limits. The most common treatment of such effluents is based on the addition of alkali to raise the pH and precipitate the lead in hydroxide form. This process involves the use of high amounts of alkali (NaOH, CaCO₃, etc.), flocculants and final pH adjustments. In this project the feasibility of using magnesium oxides and hydroxides obtained by calcination (at different conditions of temperature and humidity) from magnesite (MgCaCO₃), and moreover biotechnological processes of sulfate-reducing anaerobes using residual organic matter present in slaughterhouse wastewater.

Keywords: sulphate reduction, metal removal, magnesium oxides and hydroxides, carbon source, methanogenesis, DCO/SO₄⁻², EGSB.

GENERAL OBJETIVE

Study the feasibility of application of chemical processes using oxides and hydroxides of magnesium and biotechnological sulfate reduction processes using a carbon source wastewater from a slaughterhouse wastewater treatment manufacturing automotive batteries lead - acid

ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS	IX
PROLOGO	13
RESUMEN.....	17
OBJETIVO GENERAL	17
ABSTRACT	18
GENERAL OBJECTIVE	18
1. ORIGEN Y CARACTERÍSTICAS DE LAS AGUAS RESIDUALES DE LA FABRICACIÓN DE BATERÍAS DE PLOMO-ÁCIDO (ARFB).....	27
1.1. LAS BATERÍAS DE PLOMO-ÁCIDO	27
1.2. PROCESO DE FABRICACIÓN DE LAS BATERÍAS DE PLOMO-ÁCIDO	28
1.3. CARACTERÍSTICAS DE LAS AGUAS ÁCIDAS RICAS EN METALES PESADOS.	29
1.4. PROBLEMÁTICA DE LAS AGUAS OBTENIDAS DE LA FABRICACIÓN DE BATERÍAS PLOMO-ÁCIDO.....	31
1.5. ALTERNATIVAS DE TRATAMIENTO PARA LA ELIMINACIÓN DE METALES PESADOS DE VERTIDOS INDUSTRIALES.....	33
1.5.1. Precipitación Química.....	35
1.5.2. Recuperación Con Disolventes	35
1.5.3. Tecnología de Membrana.....	35
1.5.4. Intercambio Iónico	36
1.5.5. Absorción.....	36
1.5.6. Alternativas para la reducción de plomo en los vertidos industriales.....	37
1.6. BIBLIOGRAFÍA	39
2. ENSAYOS EN DISCONTINUO DE ÓXIDOS E HIDRÓXIDOS DE MAGNESIO EN EL TRATAMIENTO DE ARFB PLOMO-ÁCIDO	43
2.1. EL MAGNESIO: CARACTERÍSTICAS, PROCEDENCIA Y APLICACIONES.	43
2.2. ÓXIDOS E HIDRÓXIDOS DE MAGNESIO: ORIGEN, CARACTERÍSTICAS Y APLICACIONES.	45
2.3. ESTUDIO COMPARATIVO CON OTROS AGENTES PRECIPITANTES.....	48
2.4. MATERIALES	51
2.4.1. Agua residual utilizada.....	51
2.4.2. Óxidos e Hidróxidos de Magnesio Utilizados:.....	52
2.5. MÉTODOS ANALÍTICOS.....	53
2.5.1. Análisis de Plomo	53
2.5.2. Análisis de pH.....	55
2.5.3. Análisis de Sulfatos	56
2.6. ESTUDIO INICIAL DE NEUTRALIZACIÓN.....	58
2.6.1. Objetivo	58
2.6.2. Metodología.....	58
2.6.3. Resultados y Discusión	59

2.6.4.	Conclusiones.....	61
2.7.	ENSAYOS EN DISCONTINUO (BATCH)	62
2.7.1.	Objetivo	62
2.7.2.	Planificación Experimental	62
2.7.3.	Efecto: Tipo reactivo, concentración y tiempo.....	65
2.7.3.1.	Objetivo	65
2.7.3.2.	Diseño Experimental	65
2.7.3.3.	Resultados y discusión.....	67
2.7.3.4.	Conclusiones	75
2.7.4.	Liximag [®] : concentración-tiempo	76
2.7.4.1.	Objetivo	76
2.7.4.2.	Diseño Experimental	76
2.7.4.3.	Resultados y discusión.....	77
2.7.4.4.	Conclusiones	83
2.7.5.	Inertimag [®] : concentración-tiempo.....	84
2.7.5.1.	Objetivo	84
2.7.5.2.	Diseño Experimental	84
2.7.5.3.	Resultados y discusión.....	85
2.7.5.4.	Conclusiones	91
2.7.6.	Envimag [®] : concentración-tiempo.....	92
2.7.6.1.	Objetivo	92
2.7.6.2.	Diseño Experimental	92
2.7.6.3.	Resultados y discusión.....	93
2.7.6.4.	Conclusiones	98
2.7.7.	ANÁLISIS COMPARATIVO DE LAS EXPERIENCIAS EN DISCONTINUO	99
2.7.7.1.	Conclusiones.....	101
2.8.	BIBLIOGRAFÍA	102
3.	APLICACIÓN EN CONTINUO DE ÓXIDOS E HIDRÓXIDOS DE MAGNESIO EN EL TRATAMIENTO DE ARFB.	105
3.1.	ENSAYOS EN CONTINUO.....	105
3.1.1.	Objetivo	105
3.1.2.	Metodología.....	105
3.1.3.	Cálculos.....	108
3.1.4.	LIXIMAG Y ENVIMAG CON FLUJO ASCENDENTE	110
3.1.4.1.	Objetivo	110
3.1.4.2.	Descripción de las características del experimento: condiciones experimentales	110
3.1.4.3.	Resultados y Discusión:	112
3.1.5.	LIXIMAG [®] : FLUJO ASCENDENTE	116
3.1.5.1.	Objetivo	116
3.1.5.2.	Descripción de las características del experimento: condiciones experimentales	116
3.1.5.3.	Resultados.....	118
3.1.6.	LIXIMAG [®] : FLUJO DESCENDENTE	124
3.1.6.1.	Objetivo:	124

3.1.6.2.	Descripción de las características del experimento: condiciones experimentales.....	124
3.1.6.3.	Resultados y Discusión	125
3.1.7.	ANÁLISIS COMPARATIVO DE LAS EXPERIENCIAS EN CONTINUO.....	131
3.1.7.1.	CONCLUSIONES.....	133
3.2.	BIBLIOGRAFÍA	134
4.	PROCESOS BIOLÓGICOS DE SULFATORREDUCCIÓN APLICADOS A LA ELIMINACIÓN DE METALES.....	137
4.1.	EL PROCESO BIOLÓGICO DE SULFATO-REDUCCIÓN.....	137
4.1.1.	Ciclo del Azufre	137
4.1.2.	Bacterias sulfatorreductoras (BSR)	139
4.1.3.	Digestión anaerobia y sulfatorreducción.....	142
4.1.4.	Aplicaciones biotecnológicas sulfato-reducción en el tratamiento de aguas residuales	144
4.2.	FACTORES QUE AFECTAN AL PROCESO	145
4.2.1.	Físico-químicos	146
4.2.3.	Relación DQO/SO ₄	150
4.2.4.	Factores que influyen en la inhibición.....	152
4.3.	REACTORES BIOLÓGICOS	156
4.3.1.	Conceptos	156
4.3.2.	Adaptaciones biomasa (arranque).....	156
4.3.3.	THR	157
4.3.4.	Tipos de reactores biológicos.....	158
4.4.	CONFIGURACIONES EN LOS PROCESOS.....	164
4.4.1.	Una etapa.....	164
4.4.2.	Dos etapas	165
4.5.	BIBLIOGRAFÍA	169
5.	ELIMINACIÓN DE PLOMO Y SU EFECTO EN LA ACTIVIDAD SULFATORREDUCTORA EN LODOS ANAEROBIOS.....	187
5.1.	INTRODUCCIÓN	187
5.2.	OBJETIVO	188
5.3.	MATERIALES Y MÉTODO	188
5.4.	CONCLUSIONES	198
5.5.	BIBLIOGRAFÍA	199
6.	TRATAMIENTO ANAEROBIO DE AGUA RESIDUAL DE FABRICACIÓN DE BATERÍAS CON AGUA RESIDUAL DE MATADERO: ENSAYOS EN DISCONTINUO	203
6.1.	ANTECEDENTES	203
6.2.	OBJETIVO GENERAL	206
6.3.	MATERIALES Y MÉTODOS.....	206
6.3.1.	Lodo.....	206
6.3.2.	Agua residual.....	206

6.3.3.	Métodos analíticos.....	207
6.4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	207
6.4.1.	Efecto de la fuente de carbono.....	207
6.4.2.	Efecto de la proporción de aguas residuales ARMD con ARFB: relaciones DQO/SO ₄ ⁻² entre 2 y 6	212
6.4.3.	Efecto de la proporción de aguas residuales ARMD con ARFB: relaciones DQO/SO ₄ ⁻² inferiores a 2.....	214
6.5.	CONCLUSIONES	218
6.6.	BIBLIOGRAFÍA	219
7.	TRATAMIENTO CONJUNTO DE ARFB Y ARM EN REACTOR ANAEROBIO DE LODO EXPANDIDO (EGSB).....	223
7.1.	INTRODUCCIÓN	223
7.2.	OBJETIVO	223
7.3.	MATERIALES Y MÉTODOS.....	224
7.3.1.	Reactor EGSB.....	224
7.3.2.	Métodos analíticos.....	225
7.4.	TRATAMIENTO DE ARFB CON ARMD COMO FUENTE DE CARBONO EN UN REACTOR EGSB	226
7.4.1.	Análisis de Resultados	227
7.4.1.1.	Efecto sobre el pH.....	227
7.4.1.2.	DQO	228
7.4.1.3.	Análisis de la velocidad de carga orgánica	229
7.4.1.4.	Análisis de la velocidad de eliminación de sulfatos	230
7.4.1.5.	Análisis de la eliminación de metales	231
7.4.2.	Conclusiones del proceso	233
7.4.2.1.	Dificultades encontradas	233
7.4.2.2.	Conclusiones	234
7.5.	TRATAMIENTO DE ARFB CON ARM COMO FUENTE DE CARBONO EN UN REACTOR EGSB	235
7.5.1.	Introducción.....	235
7.5.2.	Análisis de Resultados	237
7.5.3.	Conclusiones	256
7.6.	BIBLIOGRAFÍA	257
8.	CONCLUSIÓN GENERAL	261
9.	LISTADO DE FIGURAS	265
10.	LISTADO DE TABLAS.....	273
11.	ABREVIATURAS.....	279

CAPÍTULO 1

1. ORIGEN Y CARACTERÍSTICAS DE LAS AGUAS RESIDUALES DE LA FABRICACIÓN DE BATERÍAS DE PLOMO-ÁCIDO (ARFB).

1.1. LAS BATERÍAS DE PLOMO-ÁCIDO

En la actualidad la energía es uno de los motores que mueve el mundo, y desde hace décadas el sistema de almacenamiento y suministro de energía eléctrica en los automóviles son las baterías de plomo.

Teniendo en cuenta el crecimiento del parque automovilístico y que una batería de plomo de un automóvil se reemplaza por otra nueva cada cuatro o cinco años, el mercado europeo da salida, cada año aproximadamente, a cerca de 800.000 toneladas de baterías de automóviles (coches y vehículos), siendo en su mayoría baterías de ácido-plomo (Según datos facilitados por la Comisión Europea

Una batería es un recipiente compuesto de las llamadas celdas electrolíticas en las que dos placas eléctricas de metales distintos (cátodo y ánodo) están separados entre sí por una solución iónica que es el medio capaz de conducir electrones entre ambas placas.

Las baterías modernas de plomo-ácido se fabrican con los siguientes componentes

1. Una caja de plástico resistente, normalmente polietileno, pero se está difundiendo la fabricación de cajas reforzadas o de polímeros conformados. El material de la caja también puede ser metal o goma sintética.
2. Placas internas de plomo, positivas y negativas. El electrodo positivo (cátodo) normalmente está hecho de dióxido de plomo puro integrado estructuralmente a una rejilla metálica. El electrodo negativo (ánodo) es una rejilla de aleación de plomo y metal con uno o más de los siguientes aditivos básicos, entre otros: antimonio, calcio, arsénico, cobre, estaño, estroncio, aluminio, selenio y últimamente bismuto y plata. Estos elementos se agregan a la aleación para modificar parámetros tales como resistencia mecánica, resistencia a la corrosión, control del potencial límite, reducción de mantenimiento y refuerzo interno.
3. Los separadores de las placas son de material sintético poroso, aunque es cada vez más común fabricarlos de polietileno reforzado con nervaduras. También hay separadores de PVC y de fibra de vidrio.

- Las placas están sumergidas en un electrolito líquido compuesto por un 35% de ácido sulfúrico y un 65% de agua. El electrolito es el medio en el cual se producen las reacciones químicas que generan energía eléctrica acumulable y hacen circular los electrones que establecen un flujo de corriente.
- Por medio de los bornes positivo y negativo (de plomo) se conecta la batería al circuito del automóvil, y por ellos circula la corriente originada en las celdas, que están interconectadas con puentes y terminales de unión.

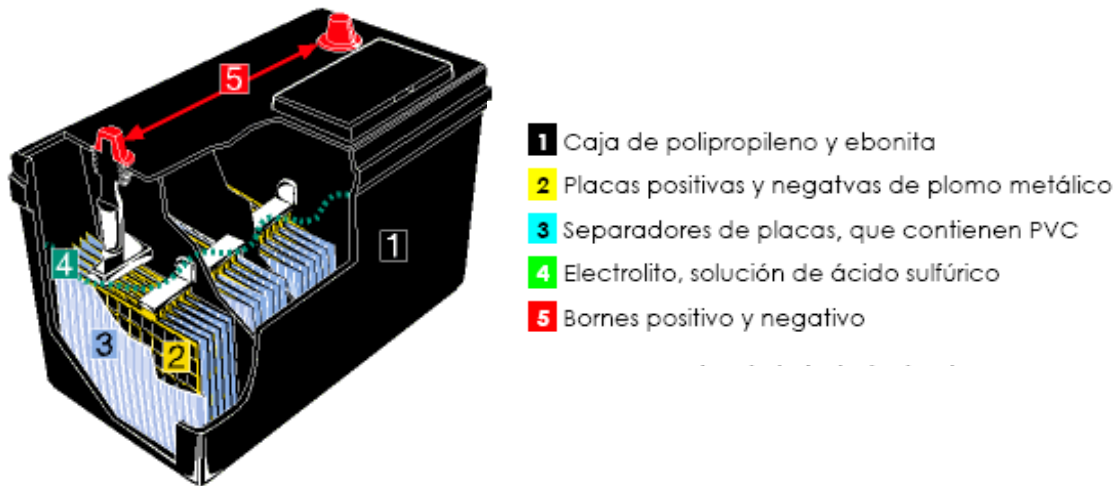


Figura 1: Esquema de una batería plomo-ácido

Casi tres cuartas partes de una batería de plomo fuera de uso están conformadas por residuos de plomo y plomo metálico, materiales altamente tóxicos.

1.2. PROCESO DE FABRICACIÓN DE LAS BATERÍAS DE PLOMO-ÁCIDO

Dentro del proceso de fabricación una batería plomo - ácido podemos distinguir generalmente los siguientes pasos:

- Fabricación del óxido de plomo.
- Elaboración de la rejilla.
- Preparación de la mezcla y empaste de la rejilla.
- Curación y secado de las placas.
- Ensamble de la batería el cual se subdivide en: Ensobrado, Quemado de Elementos, conformación del circuito interno de la batería, Sellado Térmico y Quemado de Postes Terminales.
- Llenado y formación (carga) de la batería.
- Nivelación, acabado y empaque de la batería
- Almacenamiento

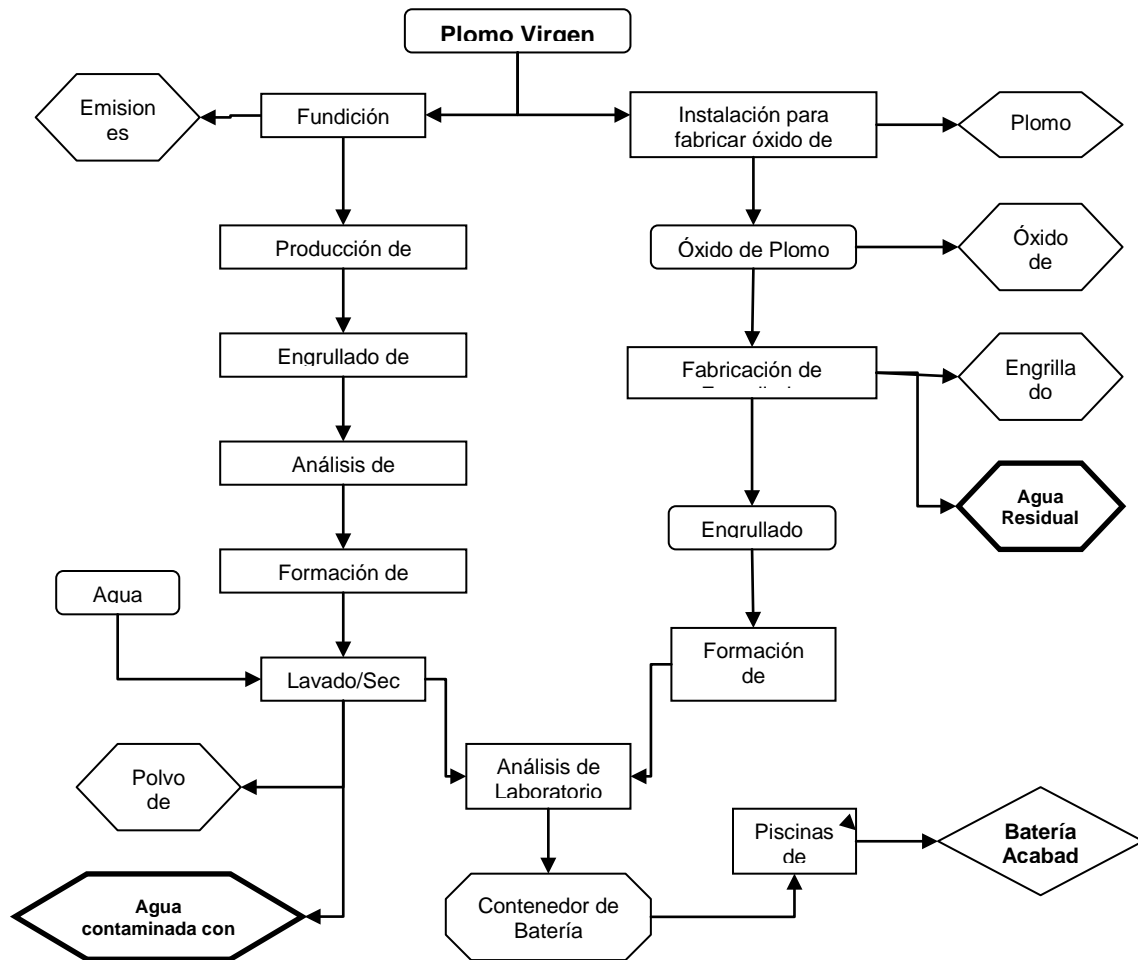


Figura 2: Proceso de Fabricación de baterías plomo – ácido

Como podemos apreciar el agua es utilizada a lo largo del proceso de fabricación de las baterías generándose cantidades significativas de agua contaminada con ácido y plomo, por lo que debido al nivel de contaminación que presenta esta agua antes de ser vertida a los colectores municipales debe seguir un proceso de depuración.

1.3. CARACTERÍSTICAS DE LAS AGUAS ÁCIDAS RICAS EN METALES PESADOS.

La generación natural de las aguas ácidas se produce tras el escurrimiento de soluciones ácidas sulfatadas, frecuentemente con un contenido significativo de metales disueltos, como resultado de una oxidación química y biológica de minerales sulfurados y de la lixiviación de metales pesados asociados.

Estas reacciones ocurren en la corteza terrestre de forma natural, pero en la actualidad existe una gran variedad de actividades antropogénicas que generan aguas ácidas ricas en metales pesados.

Debemos destacar entre estas actividades todas aquellas relacionadas con la minería. Este sector produce en grandes cantidades uno de los drenajes con pH ácidos que presenta un alto contenido en metales disueltos.

Por otro lado nos podemos encontrar una amplia gama de actividades industriales cuyos vertidos son caracterizados como aguas ácidas ricas en metales pesados como pueden ser las industrias dedicadas los curtidos, plantas de fundición (siderúrgica, metalúrgica, galvanotécnica...), pinturas, o la producción de baterías.

El agua generada en la fabricación de baterías (ARFB) se caracteriza como vertido ácido por tener el pH bajo originado por la existencia en el proceso de fabricación de ácido sulfúrico y con presencia de metales pesados, en este caso destaca el plomo.

La composición de este agua, consiste principalmente en una disolución de agua corriente de aporte industrial con un pH entre 1,2-2,5 debido a la presencia de ácido sulfúrico, una concentración de plomo de entre 5-15 mg/l y en menor proporción se encuentran otros elementos, (Macchi et al., 1996). En la tabla 1 podemos observar un estudio de la composición de las ARFB, tomando como referencia distintos efluentes.

Tabla 1: Composición de las ARFB.
(Macchi et al., 1993; Macchi et al., 1996)

Parámetro (mg/l)	Nº de Datos	Máximo	Mínimo	Media	s_{n-1}	Coef. Variación
Pb	8	4,50	0,25	3,53	1,37	38,81
Fe	7	2,60	0,30	1,69	1,09	64,39
Al	3	4,00	0,10	1,40	2,25	160,83
Ca	8	92,00	78,00	81,11	4,47	5,52
Mg	8	27,80	12,00	20,41	4,84	23,70
Cl	8	248,00	16,00	61,63	76,42	124,00
SO ₄ ²⁻	8	1899,00	113,00	617,38	543,70	88,07
TOC	8	32,90	0,70	13,84	10,66	77,03
pH	8	6,50	1,80	2,86	1,51	52,81

1.4. PROBLEMÁTICA DE LAS AGUAS OBTENIDAS DE LA FABRICACIÓN DE BATERÍAS PLOMO-ÁCIDO.

Es importante reconocer que la acidez y el pH bajo no son en sí los factores más críticos en relación a este tipo de vertidos. Más bien, la preocupación fundamental la constituyen los elevados niveles de Plomo.

Los metales pesados se han utilizado de diversas maneras por lo menos desde hace dos milenios. El plomo se ha utilizado en las instalaciones de tuberías, y el arseniato de plomo se ha utilizado para controlar las plagas de insectos en manzanos. Los romanos añadían plomo al vino para mejorar su gusto, y el mercurio fue utilizado como bálsamo para aliviar dolor en los dientes de los niños. (Eaton y Robertson, 1994; Silver y Rothman. 1995)

Pero también durante la historia se ha estudiado la toxicidad de los metales pesados. La exposición a los metales pesados se ha relacionado con el retraso en el desarrollo, los distintos tipos de cáncer, dolor de riñón e incluso a la muerte si la exposición ha sido a concentraciones muy altas. La exposición a altos niveles de mercurio, de plomo, de oro, etc, se ha asociado al desarrollo de la autoinmunidad, lo que implica que el sistema inmunológico empieza a atacar a sus propias células, confundiéndolas con invasores externos, lo que conduce al desarrollo de diversas enfermedades en ligamentos, riñones o en el sistema nervioso central y circulatorio. (Glover-Kerkvliet,1995).

Los metales pesados afectan tanto a los ecosistemas acuáticos como terrestres, ya que pueden ingresar en la cadena alimenticia acumulándose en los tejidos, la cual tiene como último receptor los seres humanos.

El plomo al ser un elemento no puede ser destruido. Es un metal pesado considerado como el peor factor contaminante para el ser humano, después de la radiación. El arsénico y otros elementos son más tóxicos, pero el plomo resulta más peligroso debido a que se encuentra mucho más extendido sobre el medio ambiente.

Los efectos tóxicos del plomo son actualmente bien conocidos, la contaminación por plomo a niveles bajos disminuye la inteligencia, reduce la capacidad para la concentración y afecta a la función del lenguaje y a la memoria. En concentraciones más elevadas, provoca lesiones crónicas en el sistema nervioso central y un deterioro en la salud ya que inhibe la producción de glóbulos rojos.

En los suelos, el plomo provoca la esterilidad de los campos de cultivo y tanto en aguas superficiales y subterráneas provoca la desestabilización química de la misma disminuyendo su calidad, limitando así su utilización para riegos o recreación.

Es muy importante evitar la entrada de metales tóxicos en medios acuáticos, y una de las formas de conseguirlo es que las industrias que generan vertidos con estas características reduzcan las concentraciones de metales hasta unos niveles que no generen toxicidad. Con esta finalidad existen distintas normativas que regulan las cantidades máximas de metales que puede contener un efluente para los distintos usos y vertidos que se le puedan dar. Así es que la Directiva 98/83 de la Unión Europea y la guía de la Organización Mundial de la Salud fijan la concentración máxima de plomo para el agua de consumo en un valor de 10µg/l a partir de diciembre de 2013. Hasta entonces, en el período de transición, el valor máximo aceptado es de 25µg/l. Habitualmente cuando el agua sale de la Estación Potabilizadora no contiene plomo, pero puede adquirirlo si las tuberías por las que se transporta son de plomo.

Por otro lado existen ordenanzas, en las que se imponen a las industrias el pago de una tasa por el vertido de las residuales denominada “canon de vertido”. Este coste económico se calcula en función a la cantidad de agua que se vierte y a su carga contaminante estudiada en distintos parámetros, entre ellos los metales pesados, a parte existen límites en las concentraciones que pueden presentar de metales pesados, existiendo sanciones para aquellos que lo superen.

Tabla 2: Límites fijados en distintas ordenanzas de vertido.

LOCALIDAD	pH	Pb (mg/l)	SO ₄ ²⁻ (mg/l)
Alicante	5,5 - 10,0	0,6	1000
Granada	6,0 - 9,5	1,0	500
Córdoba	5,5 - 10,0	1,5	1500
Logroño	5,5 - 9,5	1,0	1000
Vitoria	6,0 -10,0	0,7	2000
Canarias	6,0 - 9,0	0,5	500
Palencia	5,5 - 9,6	1,0	2000
Burgos	6,0 - 9,0	2,0	1000
Aranda de Duero (Burgos)	6,0 - 9,0	1,0	1500

(Datos extraídos de las ordenanzas de vertido correspondientes a cada localidad citada)

La tabla 2 nos muestra los distintos límites de vertido al alcantarillado de aguas no domésticas e industriales fijados en las ordenanzas de las localidades citadas. El superar los límites estipulados en el vertido puede conllevar una sanción para la empresa. Se han tomado los valores de pH, plomo y sulfatos ya que son los principales factores contaminantes en las aguas residuales procedentes de la fabricación de baterías.

Al comparar y tratar los datos expuestos anteriormente de la composición de los efluentes de fabricación de baterías (tabla 1) con los valores medios de los límites que marca la legislación (tabla 2) obtenemos los porcentajes de depuración de cada parámetro (tabla 3):

Tabla 3: Porcentajes de depuración calculados a partir de la comparativa de la tabla 1 y la tabla 2

Parámetro	Composición del agua de baterías	Límites que marca la legislación	Porcentaje de depuración
pH	2,86	5,5 – 10,0	n.p
Pb	3,53	0,5 – 2 mg/l	85,84% - 43,34%
SO ₄ ²⁻	617	500 – 2000 mg/l	n.p – 69,15%

(n.p. no procede)

En la tabla 3, podemos ver que el agua procedente de las baterías tiene un pH extremadamente bajo, y que para cumplir con los parámetros que marca la legislación hay que conseguir aumentar el pH, lo que requiere la neutralización del efluente. Según los rangos establecidos, en el proceso de depuración del efluente se exige unos porcentajes de eliminación de plomo superiores al 40%, teniendo que llegar, en algunos casos, a superar el 80%. Por otro lado, el rango marcado para los sulfatos es muy amplio, ya que en algunos casos el límite no se ve superado por la concentración de sulfatos en el efluente, pero en la mayoría, se va a exigir una eliminación de los sulfatos que puede alcanzar porcentajes de depuración superiores al 65%.

1.5. ALTERNATIVAS DE TRATAMIENTO PARA LA ELIMINACIÓN DE METALES PESADOS DE VERTIDOS INDUSTRIALES

La eliminación y recuperación de metales pesados en los vertidos industriales se ha convertido en una acción muy importante ya sea por el beneficio que conlleva en el medio ambiente y en la salud, o por el coste económico que supone este tipo de vertidos en las industrias, debido al incremento del canon de vertido a consecuencia de la carga contaminante que lleva el agua o a las posibles sanciones por superar los límites de vertido permitidos por la legislación pertinente.

La tabla 4 nos muestra una clasificación de metales pesados según sea la prioridad (baja, media o alta) de recuperación del metal debido al agotamiento de las reservas naturales existentes del metal, a la par que se analiza el interés (bajo, medio o alto) de eliminación cuando actúa como contaminante valorando el riesgo ambiental que provoca. Según esta clasificación la eliminación y/o recuperación de plomo es altamente prioritaria, al igual que la de Cadmio y Mercurio, debido a ambos factores (el riesgo ambiental y el agotamiento de las reservas naturales)

Tabla 4: Ranking de los metales de interés prioritario para eliminación y/o recuperar (Holan y Volesky, 1995)

Prioridad Relativa	Riesgo medio ambiental	Agotamiento de las reservas	Factores combinados
ALTA	Cd	Cd	Cd
	Pb	Pb	Pb
	Hg	Hg	Hg
	-	Zn	Zn
MEDIA	-	Al	-
	Cr	-	-
	Co	Co	Co
	Cu	Cu	Cu
	Ni	Ni	Ni
	Zn	-	-
BAJA	Al	-	Al
	-	Cr	Cr
	Fe	Fe	Fe

Existen diferentes tecnologías para eliminar metales pesados del efluente líquido a tratar. Si las clasificamos según su utilización tendremos (Sun Kou, 2001):

- De uso amplio: tratamiento usado comúnmente
 - Solidificación / Estabilización
 - Precipitación como Hidróxido
 - Cal
 - Hidróxido de Sodio
- De uso limitado: Usado ocasionalmente
 - Sedimentación Mecánica
 - Coagulantes/ floculantes en combinación con Agentes Precipitantes
 - Precipitación con sulfuros
 - Filtración Mecánica
 - Filtración Pasiva
 - Intercambio Iónico
- Potencial: método que podría ser usado pero que no se hace por limitaciones económicas o de proceso, etc.
 - Precipitación con Carbonatos
 - Osmosis Inversa
 - Electrodiálisis
 - Ultra – Filtración
 - Absorción con Carbón Activado
 - Precipitación con Silicato

1.5.1. Precipitación Química

La tecnología de pretratamiento más común para la eliminación de contaminantes es la precipitación química. La capacidad de eliminación de los metales del efluente depende de dos factores (Langford, 1990):

- 1) La solubilidad de la especie más soluble del metal que puede formarse, la cual es función del producto de solubilidad, del pH del medio y de la concentración de las especies precipitantes.
- 2) La separación del sólido de la disolución acuosa.

La precipitación química consta de los siguientes pasos: Precipitación, Coagulación – Floculación, eliminación y sedimentación. Normalmente como agente precipitante se utiliza el Hidróxido de Sodio y la Cal.

1.5.2. Recuperación Con Disolventes

Este proceso se utiliza, cuando las concentraciones de contaminante son superiores a $5\mu\text{g/l}$ y se quiera una separación selectiva de iones metálicos.

Este procedimiento consiste en poner en contacto un disolvente orgánico (no polar) con la corriente de agua residual y los iones metálicos se transfieren a la fase orgánica formando un complejo metálico insoluble en agua. Requiere grandes volúmenes de disolventes orgánicos, por lo que los costes económicos de adquisición son elevados, y a este gasto hay que sumarle el coste de la posterior gestión de los disolventes usados.

1.5.3. Tecnología de Membrana

Una membrana actúa como una barrera semipermeable de separación selectiva. Ciertas sustancias pueden atravesar la membrana, mientras que otras quedan atrapadas en ella. Hay varios métodos para permitir que las sustancias atraviesen una membrana. Ejemplos de estos métodos son la aplicación de alta presión, el mantenimiento de un gradiente de concentración en ambos lados de la membrana y la introducción de un potencial eléctrico.

El Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona (ICMAB) ha estudiado y trabajado la extracción de metales pesados de las aguas residuales industriales con membranas de transporte asistido,

que incorporan una molécula selectiva capaz de reconocer un elemento químico, seleccionarlo y transportarlo al otro lado de la membrana. (Fernandez, 2003)

1.5.4. Intercambio Iónico

Cuando las concentraciones de metales en los efluentes son bajas, el uso de membranas o la recuperación con disolvente no se consideran efectivos. En estos casos se propone como tecnología alternativa el intercambio iónico.

El intercambio iónico es una reacción química en la que los iones libres móviles de un sólido (el intercambiador de iones) se cambian por distintos iones de carga similar de una disolución. El intercambiador debe tener una estructura de malla abierta, ya sea orgánica o inorgánica, que retenga los iones sobre sí y que permita el paso a su través de otros iones. Los intercambiadores de iones son compuestos orgánicos o inorgánicos, naturales o sintéticos. Entre los más utilizados actualmente se encuentran las resinas de intercambio iónico. Por lo tanto la operación de intercambio iónico comprende el intercambio entre los iones presentes en una disolución (contaminantes) y los iones de un sólido (resina).

Se ha experimentado con nuevas resinas de intercambio iónico, con el objetivo de mejorar la selectividad, estas resinas contienen materiales como la zeolita natural. La utilización de zeolitas naturales, fundamentalmente la "clinoptilolita", se ha confirmado como una práctica importante en el control ambiental de las aguas residuales industriales, fundamentalmente en la eliminación de metales tóxico. (Rodríguez y Rodríguez, 1997)

1.5.5. Adsorción

La adsorción es un proceso de separación, en el cual algunos de los componentes presentes en una mezcla gaseosa o líquida son selectivamente transferidos a la superficie de un sólido, donde los componentes son mantenidos reversiblemente o irreversiblemente.

La sustancia en cuya superficie se produce la adsorción se llama adsorbente, y la sustancia extraída de la mezcla gaseosa o líquida se llama adsorbato.

Las operaciones de adsorción dependen de su reversibilidad para recuperar el adsorbente y de la recuperación de la sustancia adsorbida, pues el objetivo es la separación de la mezcla, por lo tanto, si la adsorción se va a utilizar como un proceso de separación, necesariamente estamos hablando de adsorción física, para que el proceso sea reversible.

La adsorción física, o adsorción de Van der Waals resulta de las fuerzas secundarias de atracción (dipolo-dipolo y dipolos inducidos) entre las moléculas del sólido y la sustancia adsorbida, y es similar en naturaleza a la condensación de moléculas de vapor en un líquido de la misma composición.

El término biosorción, se utiliza para referirse a la captación de metales que lleva a cabo una biomasa completa (viva o muerta) a través de mecanismos fisicoquímicos como la absorción o el intercambio iónico. Cuando se utiliza biomasa viva, los mecanismos metabólicos de captación también pueden contribuir en el proceso. (Cañizares-Villanueva, 2000).

Algunos tipos de biomasa que absorben metales en cantidades elevadas, sirven como base para los procesos de biosorción de metales, previendo su uso particularmente como medios muy competitivos para la destoxificación de efluentes industriales que contienen metales. (Holan y Volesky, 1995)

1.5.6. Alternativas para la reducción de plomo en los vertidos industriales.

Como hemos comentado anteriormente, las industrias cuyo vertido contiene concentraciones que superan los límites estipulados por la ordenanza que les aplica precisan de un sistema de depuración que elimine el plomo. Por otro lado tenemos que tener en cuenta que además de su contenido en plomo estos vertidos se caracterizan por tener cierta acidez en el efluente provocando un pH bajo. En algunos casos puede ser también necesaria la eliminación de sulfatos.

Cuando el efluente no contiene materia orgánica el método de la precipitación con hidróxido es muy efectivo ya que los compuestos orgánicos de plomo no precipitan. La neutralización y precipitación en forma de hidróxidos en las aguas residuales de las industrias de fabricación de baterías parece ser el método más extendido, ya que al mismo tiempo que permite la eliminación de otros metales que coexistan en el efluente como el Fe(III) que precipita como hidróxidos, (Macchi et al, 1993). En consecuencia, en este tipo de industrias, el método de reducción de plomo más frecuentemente usado, es la precipitación en forma de hidróxido, ya sea por adición de sosa cáustica (NaOH) o por adición de cal (CaO) para conseguir un pH alcalino, (Hidalgo, 2004).

No obstante, existen diversos aspectos a tener en cuenta a la hora de utilizar esta metodología en la depuración de este tipo de efluente (Moo-Yeal et al, 1998):

- Existe un rango de pH limitado para que se produzca la eliminación. Lo que provoca que cuando dos o más metales pesados se encuentran en el mismo efluente la eficacia de eliminación disminuye.
- Se producen grandes volúmenes de lodo poco filtrables debido a la naturaleza gelatinosa de los hidróxidos.
- El coste económico se eleva ya que la precipitación exige la neutralización de las aguas lo que conlleva la utilización de reactivos específicos.

Sin embargo, también se pueden aplicar los métodos de eliminación algunos de ellos nombrados anteriormente para la eliminación de metales pesados, pero tenemos que tener en cuenta a la hora de decidirnos por uno de ellos, no solamente el coste económico, sino la concentración final de efluente que podemos llegar a obtener en el agua de vertido. En la siguiente tabla (tabla 5) se muestran los métodos más utilizados para la recuperación de plomo y los intervalos de concentración final para cada método (Landford, 1990):

Tabla 5: Comparativa de diferentes métodos para la recuperación de plomo en función de la concentración final de efluente que se puede alcanzar

Método de recuperación	Concentración final en el efluente ($\mu\text{g/l}$)
Precipitación con hidróxido, sulfuro y filtración	5
Precipitación con sulfuro	10
Precipitación con carbonato, pH 9-9,5	10 – 30
Precipitación con hidróxido, pH 11,5	10 – 200
Intercambio iónico	50

Tras analizar la tabla vemos que existe una gran diferencia en la concentración final del efluente que teóricamente podemos obtener dependiendo del sistema de depuración que utilicemos.

Tanto en la precipitación con carbonato como en la precipitación con hidróxido, los valores varían en rangos amplios, debido a la dificultad para separar adecuadamente los lodos. Generalmente los valores que podemos alcanzar con los procesos de precipitación son notablemente inferiores que los que obtenemos con el intercambio iónico.

Pese a las diferencias en los valores que se pueden obtener en la concentración final del efluente, que presentan los diferentes métodos comparados, en todos se puede llegar a alcanzar valores finales de concentración de plomo en el efluente inferiores a los límites marcados por la normativa.

1.6. BIBLIOGRAFÍA

Cañizares-Villanueva, R.O., 2000. *Biosorción de metales pesados mediante el uso de biomasa microbiana*. Revista Latinoamericana de Microbiología. Vol. 42 pp. 131-143

Eaton, D.; Robertson, W.; 1994, *Toxicology, in Textbook of Clinical Occupational and Environmental Medicine*. Philadelphia: WB Saunders Company, ROSENSTICK, L.; CULLEN, M.R.

Fernandez, A., 2003. *Un método de descontaminación del agua integrado en el entorno natural*. R+D CSIC.

Glover-Kerkvliet, J.; 1995, *Janet. Environmental Assault on Immunity*. Environmental Health Perspectives. Vol. 103(3).

Hidalgo, S.; Martínez, M.; 2004 *Reutilización de residuos de rapa para la eliminación de metales tóxicos en efluentes líquidos*.

Holan, Z.R., Volesky, B., 1995. *Accumulation of cadmium, lead, and nickel by fungal and wood biosorbents*. Appl. Biochem. Biotechnol. Vol. 53, pp. 133-136

Landford, P.W.; 1990, *Toxicity reduction in industrial effluents*. New York: ECKENFELDER, W. Jr; VAN NOSTRAND, R.

Macchi, G.; Marani, D.; Pagano, M.; Bagnuolo, G., 1996. *A bench study on lead removal from battery manufacturing wastewater by carbonate precipitation*. Wat. Res. Vol. 30, Nº12, pp. 3022-3036

Macchi, G.; Pagano, M.; Santori, M.; Tiravanti, G., 1993. *Battery Industry Wastewater: Pb Removal and produced sludge*. Wat. Res. Vol. 27, Nº10, pp. 1511-1581.

Moo-Yeal, L. et al, 1998, *Characteristics of lead removal by crab shell particles*. Process Biochemistry Vol. 33 Nº7

Rodríguez-Fuentes, G.; Rodríguez Iznaga, I., 1997. *Eliminación de metales tóxicos mediante zeolitas naturales*. 5ª Conferencia Internacional sobre Zeolitas Naturales (Nápoles)

Silver, C; Rothman, D.; 1995, *Toxics and Health: The Potential Long-Term Effects of Industrial Activity*. Washington, D.C.: World Resources Institute

Sun Kou, M., 2001. *Procesos para el tratamiento de aguas residuales en plantas galvánicas y metalúrgicas*. Facultad de Ciencias e Ingeniería . Pontificia Universidad Católica del Perú.

CAPÍTULO 2

2. ENSAYOS EN DISCONTINUO DE ÓXIDOS E HIDRÓXIDOS DE MAGNESIO EN EL TRATAMIENTO DE ARFB PLOMO-ÁCIDO

2.1. EL MAGNESIO: CARACTERÍSTICAS, PROCEDENCIA Y APLICACIONES.

El magnesio (Mg) es un metal maleable y dúctil, es uno de los metales más ligeros que permanece estable en condiciones normales. Es muy abundante en la naturaleza, es el séptimo elemento en abundancia, constituyendo el orden del 2% en la corteza terrestre y el tercero más abundante disuelto en el agua de mar.

El magnesio juega un papel biológico muy importante tanto en los animales como en las plantas ya que es un mineral alimentario para todos los organismos, excepto para los insectos.

Es el átomo central de la clorofila (sustancia compleja de porfirina-magnesio) que interviene en la función fotosintética de las plantas.

Para el hombre, el magnesio es un elemento esencial. La mayor parte del magnesio se encuentra en los huesos y sus iones además de tener una función estabilizadora de la estructura de cadenas de ADN y ARN, desempeñan papeles de importancia en la actividad de muchas coenzimas y en reacciones que dependen del ATP.

El magnesio como metal no existe en estado libre, nos lo vamos a encontrar formando parte de numerosos compuestos que provienen de diferentes fuentes:

Se encuentra en la mayoría de los alimentos, como legumbres, limones, pomelos, higos, manzanas, maíz amarillo, nueces, avellanas, semilla y siendo las hojas verdes de las hortalizas especialmente ricas en magnesio.

El magnesio comercial se obtiene del agua del mar y las conchas obteniéndose a través de una primera etapa de sedimentación - precipitación, para conseguir extraer cloruro de magnesio hidratado ($\text{Cl}_2\text{Mg} - 6\text{H}_2\text{O}$). El Cloruro de Magnesio (Cl_2Mg), es la materia prima para la obtención del magnesio comercial. En la segunda fase, se procede a un filtrado y secado del Cloruro de Magnesio consiguiéndose un aspecto granular, y se transfiere a una celda electrolítica, de dónde se desprende un gas de HCl, quedando en suspensión el magnesio.

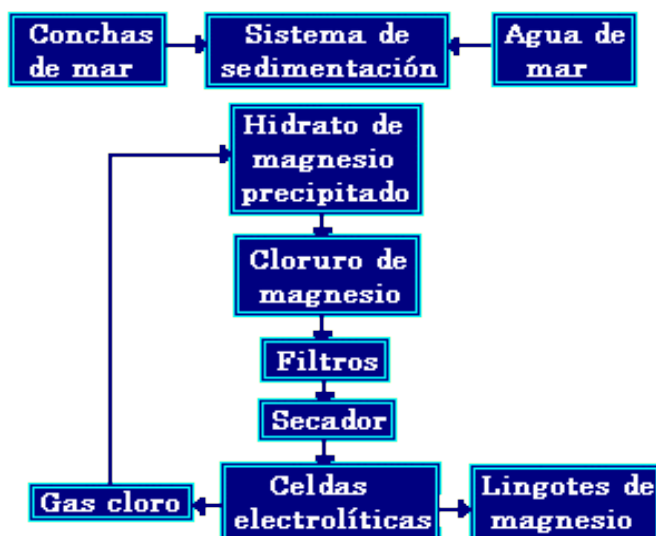


Figura 3: Producción de magnesio a partir de agua del mar y conchas marinas

Otra de las fuentes importantes de obtención de magnesio es el *óxido de magnesio* (MgO) que se obtiene a partir de la calcinación de la *magnesita extraída en explotaciones mineras*, ($MgCO_3$) Como se ha comentado anteriormente, el magnesio se encuentra en la corteza terrestre, se halla en cantidades importantes en muchos minerales rocosos, como la dolomita ($CaMg(CO_3)_2$), la brucita $Mg(OH)_2$, la olivita, la serpentina, y especialmente en la magnesita ($MgCO_3$). Para obtener el óxido de magnesio se realiza un proceso de calcinación del carbonato de magnesio natural a temperaturas superiores a $900^\circ C$. La riqueza del producto final va a depender de la pureza en Mg del material inicial mientras que la disponibilidad del Mg va a depender de las condiciones del proceso de calcinación. El contenido teórico de MgO a partir magnesita pura es del 47,8%.

Las aplicaciones del magnesio están ligadas al compuesto del que forma parte. El uso principal del metal es como elemento de aleación del aluminio para la fabricación de envases de bebidas. También se utilizan en componentes para los automóviles como en las llantas.

El hidróxido (leche de magnesia), el cloruro, el sulfato (sales Epsom) y el citrato se emplean en medicina. El $MgCO_3$ se utiliza como material refractario y aislante, además en polvo es usado por los atletas, gimnastas y levantadores de peso para mejorar el agarre de los objetos.

Pero el compuesto principal de magnesio es el óxido de magnesio que se utiliza principalmente como material refractario en hornos para la producción de hierro y acero, metales no férreos, cristal y cemento, así como en la agricultura e industrias químicas y de construcción.

2.2. ÓXIDOS E HIDRÓXIDOS DE MAGNESIO: ORIGEN, CARACTERÍSTICAS Y APLICACIONES.

Como se ha dicho anteriormente, una de las principales fuentes relacionadas con el Magnesio es a partir de las explotaciones mineras de magnesita. Pero en este caso, la extracción del carbonato de magnesio principalmente finaliza en la obtención de óxido de magnesio.

Estas explotaciones de magnesita pueden ser en mina subterránea, como el yacimiento de Rubián en Lugo, (Marchan et al, 2002), o en mina abierta, como el yacimiento de Eugui, en Navarra (Olmedo et al, 1992)

Generalmente, la magnesita, contiene impureza de dolomita, calcita minerales de hierro y aluminio, materia carbonosa, etc. Constituyendo todas ellas sustancias contaminantes, por lo que previamente a someter al material extraído a la calcinación, para el enriquecimiento del $MgCO_3$ se emplean métodos de machaqueo y cribado, lavado, separación por líquidos densos, separación magnética, flotación, etc. (Olmedo et al, 1992)

Tras la eliminación de contaminantes, el $MgCO_3$ se somete a un proceso de calcinación. Esta magnesita calcinada se transforma en magnesia u óxido de magnesio (MgO), cuya principal aplicación es para la fabricación de materiales refractarios básicos, pero el producto y la aplicación final que obtiene de la calcinación del $MgCO_3$, está en función de los rangos de temperatura usados en el proceso de calcinación.

Comercialmente existen distintos tipos de calcinación en función de la temperatura que se utilice en el proceso. El Instituto geológico y minero de España ha realizado esta clasificación atendiendo a distintos rangos de temperatura. Por otro lado en industrias dedicadas a la extracción y calcinación de este producto utilizan rangos de calcinación propios en función de la finalidad que se precise del producto que se obtiene tras el proceso de calcinación. La diferencia de estos productos está en el tamaño de los cristales de óxido de magnesio (MgO), que se forman (periclasa sintética), lo que a su vez influye en la densidad y la reactividad química (Marchan et al, 2002). A continuación se muestra una tabla (tabla 6) con los diferentes criterios de calcinación utilizados por el IGME y dos empresas que se dedican a la extracción y comercialización de estos productos:

Tabla 6: Criterios de clasificación de la magnesita tras su calcinación.

Fuente	Rango de Temperatura	Producto obtenido	Usos
IGME	700 - 900°C	Magnesita Cáustica Calcinada	Usos agrícolas, construcción e industria del papel
	1500 - 1800°C	Magnesita Calcinada a Muerte	Para calidades más corrientes.
	1800 - 2200°C	Magnesita Calcinada de Alta Densidad	Fabricación de materiales refractarios
	> 3000°C	Magnesita Electrofundida	Alta calidad refractaria.
MAGNA	± 1000°C	Magnetita Calcinada Cáustica (CCM)	Fertilización de cultivos Complemento mineral en nutrición animal Aplicaciones en tecnología medioambiental
	> 1800°C	Magnesita Calcinada a Muerte (DBM)	Fabricación de material refractarios
MARTIN MARIETTA MATERIALS	700 - 1000°C	Light burned magnesium oxide (magnesita cáustica)	Usos industriales variados: plásticos, caucho, en la fabricación del papel, los pegamentos, en algunas piezas de las calderas
	1000 - 1500°C	Hard burned magnesium oxide	Piensos y fertilizantes
	1500 - 2000°C	Dead burned magnesium oxide	Usos refractarios.

Según el grado de calcinación al que se haya sometido la magnesita al igual que de la pureza del óxido de magnesio generado, se utiliza en distintas aplicaciones y sectores, así si se somete a temperaturas de calcinación elevadas, o de magnesita calcinada a muerte, óxido de magnesio obtenido es usado en la producción de aceros para servir como guarniciones protectoras y para el equipo usado para manejar el acero fundido. Pero si hablamos de temperaturas más bajas de calcinación, el óxido de magnesio obtenido es utilizado en usos donde se requiera una degradación lenta del producto como por ejemplo en fertilizantes para el suelo.

A continuación se muestra un esquema de distintas aplicaciones de los óxidos de magnesio en distintos sectores (Mendoza, 2002):

Agricultura – Ganadería:

- Fertilizantes: como fuente principal de magnesio para la nutrición de la planta.
- Pesticidas: como soporte para pesticidas e insecticidas.
- Comida de animales: Suplemento del pienso, fuente de iones del magnesio para los pollos, los ganados y otros animales.
- Abrasivos: Como carpeta en ruedas que muelen

Industria:

- Del Metal :
 - Industria de acero: Proceso del recocido; capa para el acero grano-orientado del silicio usado en transformadores eléctricos
 - Material refractario y cerámica: Ingrediente básico en las formulaciones del producto para la industria de acero.
 - Fundiciones: Aceptador del catalizador y del agua en el moldeado de la cáscara
- Química :
 - Para la fabricación productos derivados de magnesio de alta pureza. para ser empleados en la fabricación de detergentes, así como captador de ácido, agente modificador de pH y regulador de viscosidad.
 - En la fabricación de estearato de magnesio, peróxido de magnesio, sulfato de magnesio.
 - Productos de aplicación en la fabricación de adhesivos y caucho basados en el policloropreno, en la composición de caucho sintético, como adaptador de ácido en sistemas halopoliméricos.
- Farmacéutica :
 - Producto utilizado en la fabricación de fluoruro magnesio. Principalmente usado en la producción de antiácidos y suplementos minerales.
 - Compuestos para la higiene dental, cosméticos, y ungüentos
- Varios :
 - Capas: Suplemento del pigmento en pintura y barniz
 - Construcción: Ingrediente básico de los cementos del oxiclورو usados para el suelo, del cartón de yeso, del tablero de fibra y del azulejo.
 - Fabricación de cristal: Ingrediente para la cristalería científica y decorativa y para la fibra de vidrio.
 - Fabricación de los plásticos: Gomas, aceptador ácido...
 - El reducir a pulpa de madera del sulfito: Fuente de la base para cocinar los licores
 - Refinación de azúcar.
 - Proceso del uranio, del galio y del boro: Iniciador de la precipitación por la neutralización ácida

Otros usos:

- Abrasivo
- Tratamiento del agua de alimentación de la caldera: Reduce el hierro, la silicona y los sólidos
- Añadidos de la caldera: Punto de fusión de los aumentos de la ceniza generado para producir un material friable que se quita fácilmente; corrosión reducida de las pipas de acero que sostienen el vapor así como emisiones del sulfuro en el ambiente

- Aceites lubricantes: Añadido para neutralizar los ácidos
- Eléctrico: Semiconductores; elementos de calefacción que aíslan el llenador entre el alambre y la envoltura externa.
- Aislante: térmico en cubiertas de tuberías de vapor

Aplicaciones medioambientales:

Se han realizado diferentes estudios con los óxidos e hidróxidos de magnesio relacionados con la tecnología y el control medioambiental.

Una de estas aplicaciones consiste en la Desulfurización (Ruíz-Orión y Contina, 2004)de gases de combustión, en aquellos procesos en los que se usan combustibles pesados con alto contenido en azufre ya que a parte de producir la corrosión de la conducciones, se originan emisiones de gas H_2SO_4 , convirtiéndose en una fuente de contaminación atmosférica.

El proceso de neutralización se realiza a través de la inyección de una suspensión acuosa de MgO produciéndose sulfito de magnesio ($MgSO_3$)

Los óxidos e hidróxidos de magnesio han sido estudiados para el tratamiento de aguas y la descontaminación de suelos ácidos contaminados con metales pesados.

En la descontaminación de suelos se ha tenido en cuenta el uso de hidróxidos y óxidos de magnesio de baja calidad, para realizar tratamientos ex situ y posteriormente realizar un confinamiento en una celda de seguridad o vertederos controlados .(Cenoz, et al, 2004; Chimenos, 2003).

Por otro lado se han estudiado el tratamiento de aguas subterráneas utilizando los óxidos e hidróxidos de magnesio como material reactivo para su empleo en una barrera reactiva permeable. (Navarro et al, 2004; Navarro y Chimenos, 2002)

2.3. ESTUDIO COMPARATIVO CON OTROS AGENTES PRECIPITANTES.

Como se ha comentado anteriormente existen distintos álcalis que se utilizan para producir la precipitación de los metales pesados en aguas ácidas. La cal (CaO) y la cal hidratada ($Ca(OH)_2$) son dos álcalis que han sido muy utilizados en los tratamientos de efluentes ácidos, sus mayores ventajas son el bajo coste y la simplicidad de su proceso de producción. La sosa cáustica ($NaOH$) y el carbonato sódico (Na_2CO_3), ambos naturales y sintéticos, también han sido utilizados para esta aplicación (Ruíz-Orión y Contina, 2004)

Existen desventajas sobre el uso de estos álcalis tradicionales, tanto bajo el punto de vista técnico como económico: (Athanasakis y Dimitri,1994)

- En caso de sobredosis, el pH aumenta hasta valores muy altos (>12).
- Después de neutralizar con cal o cal hidratada efluentes industriales ácidos que contienen aniones sulfato y carbonato, se forma yeso insoluble ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y carbonato cálcico (CaCO_3).
- Debido a su elevada velocidad de neutralización, los desechos producidos tienen un alto contenido en agua, son voluminosos, tienen un incremento del tiempo de filtración y requieren equipos costosos para la deshidratación.
- Se debe tener en cuenta que su uso requiere medidas de seguridad y que su manejo resulta difícil.

A partir de aquí podemos encontrar ciertas ventajas de los óxidos e hidróxidos de magnesio sobre el uso de los álcalis tradicionales: (Ruíz-Orión y Contina, 2004)

- Manejo seguro
- Alta capacidad de neutralización: se requieren menores cantidades para el mismo volumen y concentración de efluente
- Forma compuestos solubles durante la neutralización de efluentes ácidos que contienen sulfato mientras que los óxidos de calcio forman compuestos insolubles que repercuten en la gestión de los lodos.
- Reducción del volumen de lodos, pueden llegar a ocupar de tres a cinco veces menos que al utilizar otro tipo de álcalis tradicionales.
- Muchos metales pesados tienen un pH entre 8,5 y 10 en el cual mantienen el mínimo de solubilidad, esto proporciona que el hidróxido de magnesio tenga mayor capacidad para retirar dichos metales.
- Menor tiempo para la filtración
- Menores costes para el manejo y destrucción de los desechos
- Reducción de los costes de operación y mantenimiento.

Por otro lado nos podemos encontrar ciertas desventajas frente al uso de los óxidos e hidróxidos de magnesio en este campo de actuación siendo el principal el desconocimiento sobre este material.

La tabla 7 que se muestra a continuación muestra una comparativa sobre algunos de los aspectos comentados en los de los puntos expuestos anteriormente:

Tabla 7: Comparativa entre diferentes alcalis.
(Hirstón, 1996)

	Hidróxido de Calcio (Ca(OH) ₂)	Carbonato de Sodio (Na ₂ CO ₃)	Hidróxido De Sodio (NaOH)	Hidróxido de Magnesio (Mg(OH) ₂)
Tipo	Polvos de Ca(OH) ₂	Polvos de Na ₂ CO ₃	50% de solución de NaOH	Pulpa con un contenido del 58% de sólidos de Mg(OH) ₂
Álcali necesario por Kilogramo de H ₂ SO ₄	0,6585 Kg	0,979 Kg	0,739 Kg	0,539 Kg
Álcali necesario por Kilogramo de H ₂ SO ₄ al 93,19% (2)	0,5448 Kg	0,8172 Kg	0,6356 Kg	0,454 Kg
Álcali necesario por Kilogramo de HCl	0,921 Kg	1,315 Kg	0,993 Kg	0,725 Kg
Álcali necesario por Kilogramo de HCl al 31,45 % (2)	0,2754 Kg	0,3632 Kg	0,3178 Kg	0,227 Kg
Tiempo de residencia	Actuación moderadamente rápida para completar la neutralización	Actuación moderadamente rápida para completar la neutralización	Actuación extremadamente rápida para completar la neutralización	Actuación moderadamente rápida para completar la neutralización al 95%
Máximo pH con sobretatamiento	12	>11	14	9
Lodos	Lodos pesados que contienen sulfato de calcio si se neutraliza ácido sulfúrico	Elevado volumen de lodos con metales pesados	Elevado volumen de lodos con metales pesados	Bajo volumen de lodos densos con metales pesados
Volumen relativo de lodos producidos (2)	12 unidades	n.p.	18 unidades	1 unidades
Seguridad	Material moderadamente peligroso	Material moderadamente peligroso	Material peligroso que requiere unos rigurosos procedimientos de seguridad	Material no peligroso
Aspectos Medioambientales	Puede excederse el pH deseado	Ión Sodio	El contenido en ión sodio puede exceder fácilmente el pH deseado	Función de amortiguador a pH 9

2.4. MATERIALES

2.4.1. Agua residual utilizada

El agua utilizada en la realización de este estudio, ha sido cedida por la empresa VARTA – Automotive perteneciente al grupo Jonshon Controls, (VARTA, en adelante) situada en el polígono industrial de Villalonquejar en la provincia de Burgos.

Esta empresa se dedica a la fabricación y distribución de baterías para automóviles y como empresa concienciada con el medio ambiente utiliza tecnologías avanzadas en la fabricación de sus baterías para intentar que tanto el proceso de fabricación como sus productos sean lo menos dañinos con el medio ambiente. Una de estas medidas se basa en la depuración de las aguas que utilizan en el proceso antes de realizar sus vertidos a la red.

Las baterías utilizadas en los automóviles son baterías ácido plomo. Como ya se ha comentado anteriormente, para la fabricación de estas baterías entre otros materiales, se necesitan unas placas internas cuyo principal elemento es el plomo y una dilución de ácido sulfúrico y agua. Esta dilución hace de electrolito para que se produzcan las reacciones químicas que generan la energía eléctrica.

El efluente generado en el proceso de producción de baterías se ha clasificado como un “agua ácida”, debido a su presencia de sulfatos y la presencia de plomo (metal pesado), presentando además un pH bajo.

El agua utilizada para el análisis ha sido tomada en la entrada y salida de la depuradora de la empresa. Para realizar la toma de agua se han tenido en cuenta las medidas de seguridad exigibles para tratar con este tipo de aguas. La recogida se realizó en botes contenedores de plástico opaco con tapa de seguridad y cierre de rosca. Del agua de entrada a la depuradora se recogen las cantidades necesarias para realizar el estudio experimental deseado y de salida, la cantidad necesaria para realizar los análisis de plomo, sulfatos y pH.

La finalidad de analizar también el agua de salida de la depuradora de la empresa, es poder tener datos de los porcentajes de depuración que se realizan en la empresa. Para realizar este estudio se han tomado varias muestras en días diferentes.

En los análisis realizados al agua recogida se han obtenido los siguientes resultados:

Tabla 8: Resultados de los análisis de los distintos parámetros del agua a tratar.

Efluente de Entrada				
Parámetro	Media	Max.	Min.	S _{n-1}
Pb (ppm)	7,03	7,896	4,925	1,84
SO ₄ ²⁻ (mg/l)	1124,33	1497	653	430,56
pH	2,53	3,22	1,93	0,64
Efluente de Salida				
Parámetro	Media	Max.	Min.	S _{n-1}
Pb (ppm)	0,55	0,579	0,533	0,02
SO ₄ ²⁻ (mg/l)	981,33	1527	683	473,24
pH	8,39	9,10	7,62	0,74

2.4.2. Óxidos e Hidróxidos de Magnesio Utilizados:

Anteriormente ya hemos hablado de la magnesita, carbonato de magnesio, (MgCO₃), como principal fuente de obtención de Óxidos e Hidróxidos de Magnesio tras sufrir un delicado proceso de calcinación. En el norte de Pamplona, esta situado el yacimiento de magnesita de Eugui, que esta siendo explotado desde hace años por la empresa **Magnesitas de Navarra** (MAGNA) que obtiene, distribuye y comercializa tanto el óxido de magnesio como hidróxido de magnesio obtenido de la calcinación de la magnesita.

Las temperaturas de calcinación utilizadas por esta empresa han sido expuestas en la tabla 6 dónde se muestran los criterios de calcinación de la magnesita según el producto que se quiera comercializar.

Tabla 9: Composición de los materiales utilizados procedentes de la calcinación de la magnesita

Características	LIXIMAG[®] Óxido de Magnesio Seco	INTERMAG[®] Hidróxido de Magnesio Seco	ENVIMAG[®] Hidróxido de Magnesio Seco
Descripción	Obtenido tras la calcinación de carbonato de magnésico	Obtenido mediante un proceso lento de hidratación y posterior maduración del óxido de magnesio calcinado.	
MgO	65,0 %	-	-
Mg(OH) ₂	-	55,0 %	75,0 %
CaO	9,5 %	-	-
CO ₃ Ca y Otros Intertes	-	20,0 %	24,0 %
PF e Inertes	25,5 %	-	-
Humedad	-	25,0 %	1,0 %
pH	-	10,5 max.	10,5 max.
Granulometría	< 0,2 mm	-	< 0,5 mm

A parte de la clasificación de estos materiales por la temperatura de calcinación, la empresa tiene una clasificación interna en la se tienen en cuenta distintas características como son la pureza, la densidad, la humedad y la granulometría.

Los tres materiales procedentes de la calcinación de la magnesita, utilizados en este estudio, presentan las composiciones mostradas en la tabla 9.

2.5. MÉTODOS ANALÍTICOS

2.5.1. Análisis de Plomo

Las mediciones del plomo que contiene el agua residual utilizada en este estudio han sido realizadas a través de un Espectrofotómetro de Absorción Atómica, (Perkin Elmer 3300)

Este proceso se lleva a cabo gracias a la propiedad de los átomos de absorber luz de longitud de onda específica. El espectrofotómetro de absorción atómica se puede considerar que tiene las siguientes partes:

- ⇒ Una fuente de luz que emite las líneas atómicas características del elemento a analizar
- ⇒ Una celda de muestreo dónde se generan los átomos en el estado gaseoso
- ⇒ Un medio para medir luz específica.

Para que se lleve a cabo el proceso, se debe llegar a la obtención de átomos libres en la muestra. Para ello en la absorción atómica sigue varias fases:

Por el proceso de nebulización se aspira la muestra hacia la cámara del quemador, dónde se mezcla con los gases combustibles y oxidantes en forma de un aerosol fino.

En el proceso de evaporación o de solvatación, el aerosol pasa al calor de llama, y quedan partículas sólidas del material de la muestra.

En el proceso de licuefacción, el calor adicional añadido vaporiza la muestra. Al no ser suficiente calor como para disociar las moléculas en átomos individuales se aplica más energía para conseguir atomización, seguidamente se produce el fenómeno de absorción atómica.

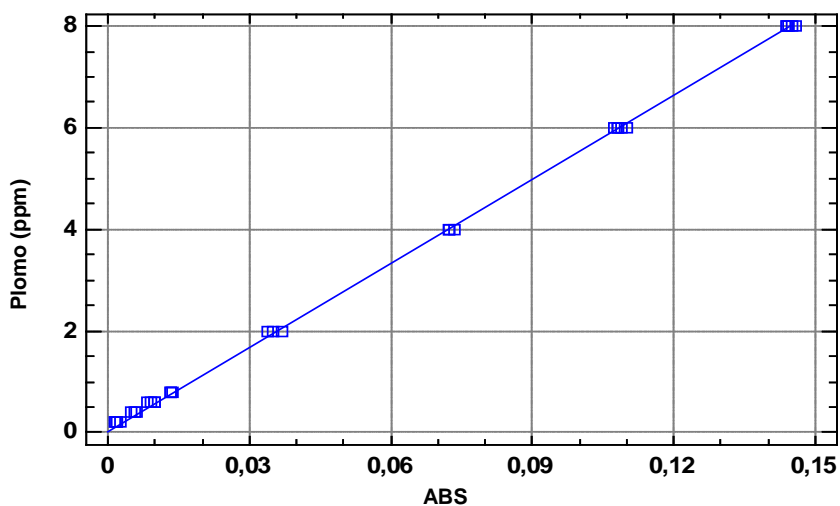
El proceso consta de diferentes fases:

Calibrado del Espectrofotómetro: Se procederá a encender el espectrofotómetro junto con el ordenador que carga la aplicación del mismo. Se abrirán los conductos de acetileno y se procederá al calibrado tanto de la lámpara correspondiente como del mechero y del procedo de nebulización.

Curva de Calibrado: En primer lugar se llevará a cabo la medición de las soluciones patrones de plomo de concentraciones conocidas, que se han preparado con anterioridad para la curva de calibrado. Se tendrá en cuenta para la realización de la curva de calibrado la absorbancia obtenida para cada concentración conocida.

Para la realización de las curvas de calibrado se han tomado entre 5 y 7 réplicas de cada lectura de absorción por muestra patrón con la finalidad de tener un calibrado más preciso, consiguiendo una relación estadísticamente significativa entre las variables para unos niveles de confianza del 99%.

Los datos han sido tratados a través de la aplicación "STATGRAPHICS Plus 5.1" utilizando un modelo de regresión lineal múltiple, para describir la relación entre la absorbancia y la concentración como variable independiente. La gráfica que se muestra a continuación es un modelo utilizado como curva de calibrado en una de las mediciones de plomo realizadas.



Ecuación: $y = 55,3487x$

$R^2 = 0,999717$

$R^2 = 99,9717\%$

Error estándar de estimación = 0,0729669

Error absoluto medio (MAE) = 0,0629832

Estadístico de Durban Watson (DW) = 0,557853

Figura 4: Modelo Ajustado de Calibrado de Plomo

El estadístico R^2 , indica que el modelo explica un tanto por ciento (99,9717% en este caso) de la variabilidad en absorbancia. El error estándar de la estimación, muestra la desviación típica de los residuos. El error absoluto medio (MAE) es el valor medio de los residuos, y el estadístico de Durban Watson, examina los residuos para determinar si hay alguna correlación significativa basada en el orden en el que se han introducido los datos en el fichero.

Medición de las muestras: Posteriormente se procede a realizar el análisis de Plomo de cada una las muestras. De cada lectura se realiza a partir de tres réplicas y cada lectura se replica tres veces. Finalmente a partir de la ecuación que se ha obtenido en la curva de calibrado se obtiene la concentración de plomo en la muestra.

2.5.2. Análisis de pH

El pH es un indicador de la acidez o basicidad de una disolución. La acidez es una de las propiedades más importantes del agua.

El resultado de la medición de pH viene determinado por una consideración entre el número de protones y el número de iones hidroxilo. El pH no tiene unidades, se expresa simplemente con un número. Aquellas soluciones neutras son las que tienen pH 7, es decir el número de iones hidroxilo es igual al de protones, si el pH es menor de 7 se dice que la solución es ácida, lo que implica un mayor número de protones, por el contrario, si es mayor de 7, se dice que la solución es básica o alcalina, encontrándose un mayor número de iones hidroxilo.

El pH es un factor muy importante a determinar, ya que muchas de las reacciones químicas con las que nos vayamos a encontrar solamente se pueden llevar a cabo a un determinado pH.

Existen varios métodos para la determinación del pH, como lo es el utilizar papel de tornasol, o con un experimento de laboratorio midiendo un cambio de color de la solución. Estos métodos dan una lectura del pH aproximada y no son adecuados para determinar los cambios de pH con el tiempo.

La medición del pH en este estudio es realizada con un pH-metro. El pH-metro está unido a dos electrodos que se introducen en la muestra para proceder a la lectura del pH.

Para que la lectura sea fiable, el pH-metro, se ha calibrado con anterioridad con una solución tampón o amortiguadora.

El pH-metro, es un voltímetro muy sensible, los electrodos conectados al mismo generan una corriente eléctrica cuando se sumergen en la solución. Esta corriente eléctrica varía según la concentración de iones de la solución. La lectura del pH está ligada a la temperatura por eso el pH también toma medición y referencia de la temperatura de la solución.

2.5.3. Análisis de Sulfatos

Los sulfatos inorgánicos son las sales del ácido sulfúrico. La mayor parte de los sulfatos se generan a partir de una base y del ácido sulfúrico o por reacción del ácido sulfúrico con un metal.

La técnica utilizada para analizar los Sulfatos existentes en el agua residual es "**Método Turbidimétrico**", descrito en el Standard Method, (1989).

Este método se basa en la precipitación del ión sulfato en un medio de ácido acético con cloruro de bario de modo que forma cristales de sulfato de bario de tamaño uniforme.

Finalmente se mide la absorbancia luminosa de la suspensión de sulfato de bario y se calcula la concentración de sulfato a través de una curva patrón realizada anteriormente. Tanto los datos obtenidos al realizar la curva patrón como los resultados de las mediciones de las muestras son analizados a través de la aplicación STATGRAPHIC Plus, siguiendo un procedimiento similar al realizado con el análisis de plomo.

Se pueden producir interferencias ya sea por el color, la gran cantidad de materia en suspensión, un exceso de sílice superior a 500 mg/l e incluso si el agua posee gran cantidad de materia orgánica puede que la precipitación del sulfato de bario no se realice satisfactoriamente. La concentración mínima de sulfato que vamos a detectar con este método es de 1 mg/l. Para llevar a cabo este método vamos a utilizar diferentes instrumental y reactivos:

Instrumental:

- ⇒ Agitador magnético.
- ⇒ Cronómetro
- ⇒ Turbidímetro: Se utiliza el turbidímetro portátil TN100.

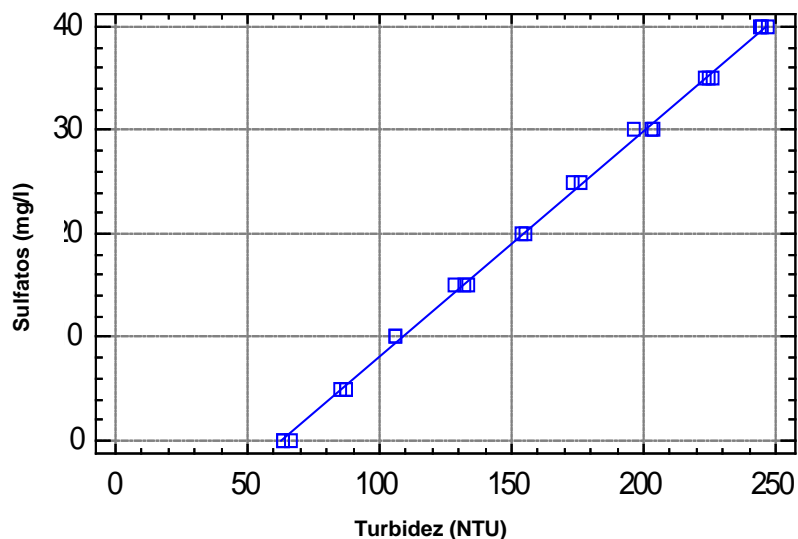
Reactivos:

- ⇒ Solución Tampón A y/o Solución Tampón B (cuya preparación esta descrita en el Standard Method). Se utilizará la solución Tampón B cuando la concentración de sulfato en la muestra sea inferior a 10 mg/l.
- ⇒ Cloruro de Bario.
- ⇒ Solución Patrón de sulfato preparada según lo descrito en el Standard Method obteniendo en la solución una concentración de sulfato de 100 mg/l. Esta solución se utilizará para realizar la curva de calibrado.

Proceso Analítico:

Formación de turbidez con sulfato de bario: En 50 ml de muestra a analizar se añaden 10 ml de la Solución Tampón que se vaya a utilizar en el análisis. Se mezcla en el agitador, y mientras se produce esta mezcla se añade aproximadamente 0,5 gramos de cloruro de bario y se deja agitar durante 60 ± 2 segundos. Es importante por un lado que el agitador se mantenga a una velocidad constante, del mismo modo que se utilicen imanes de forma y tamaño idénticos consiguiendo que el vértice de agitación sea muy suave y constante, tanto para la preparación de la curva de calibrado como para el análisis posterior de las muestras.

Medida de la turbidez del sulfato de bario: Una vez finalizado el período de agitación se vierte la solución en la cubeta del turbidímetro y se deja reposar durante $5 \pm 0,5$ minutos. Después de procede a realizar la medición de la absorbancia. Se realizarán tres lecturas continuas.



Ecuación: $y = 0,218552x - 13,743$

$R^2 = 0,998704$

$R^2 = 99,8704\%$

Error estándar de estimación = 0,507541

Error absoluto medio (MAE) = 0,406768

Estadístico de Durban Watson (DW) = 1,5065 (P=0,0693)

Figura 5: Modelo Ajustado de Calibrado de Sulfato

Comparación con al curva de calibrado: Tras haber realizado la lectura de la absorbancia se procede a la comparación con la curva de calibrado a través de la ecuación obtenida. La curva de calibrado se realizará a partir de la solución patrón de sulfato. Se realizarán distintos patrones con un rango de concentración de 0 a 40 mg/l de sulfato, espaciándose los patrones entre si con incrementos de 5 mg/l. Por encima de 40 mg/l la precisión disminuye y la solución de sulfato pierde estabilidad.

2.6. ESTUDIO INICIAL DE NEUTRALIZACIÓN

2.6.1. Objetivo

El objetivo de esta experiencia es estudiar el proceso de Neutralización del agua ácida obtenida del proceso de fabricación de baterías de plomo, en función del tiempo y de la concentración del reactivo neutralizante añadido.

2.6.2. Metodología

En esta experiencia se va a estudiar la evolución del pH del efluente ácido a tratar a lo largo del tiempo, tras la adición de tres reactivos diferentes, ya analizados anteriormente: Liximag[®], Inertimag[®] y Envimag[®]. Se va a tomar como variables el tiempo de permanencia y la cantidad de reactivo (concentración) utilizada.

Las características del agua residual utilizada en esta experiencia se muestran en la tabla 10:

Tabla 10: Características del agua residual utilizada. (Exper. 01)

Pb (mg/l)	SO ₄ ⁻² (mg/l)	pH
7,896	1223	3,22

Para la realización de esta experiencia, inicialmente se han preparado 6 recipientes con 200 ml del agua ácida a tratar. Por otro lado se han pesado dos cantidades diferentes de cada uno de los tres reactivos, provocando una concentración en de 20 g/l y 2 g/l. En cada uno de los recipientes se han añadido una de las cantidades anteriormente pesadas, de tal forma que se cumple las siguientes directrices (tabla 11):

Tabla 11: Diseño Experimental utilizado para el estudio de Neutralización . (Exper. 01)

Nº de Experimento	Tipo de Producto	Cantidad (g)	Volumen (ml)
01_01	Liximag [®]	0,4	200
02_01	Inertimag [®]	0,4	200
03_01	Envimag [®]	0,4	200
04_01	Liximag [®]	4,0	200
05_01	Inertimag [®]	4,0	200
06_01	Envimag [®]	4,0	200

Una vez añadido el reactivo al recipiente se someten a un proceso de agitación continuo a velocidad constante, realizándose mediciones de pH a distintos tiempos: 5, 15, 75, 765, 1065 y 1245 minutos contando desde el comienzo de la agitación.

2.6.3. Resultados y Discusión

Los resultados de pH obtenidos en las mediciones los vemos reflejados en la tabla 12:

Tabla 12: Resultados de pH obtenidos por experimento en función del tiempo de permanencia. (Exper. 01)

Tiempo (min)	01_01	02_01	03_01	04_01	05_01	06_01
5	5,53	3,09	2,51	8,00	8,00	7,30
15	7,08	3,42	2,71	10,40	9,30	8,30
75	9,81	5,84	3,15	10,76	9,64	9,64
765	10,04	8,94	8,75	10,76	9,63	9,55
1065	10,08	8,96	8,83	10,90	9,72	9,89
1245	10,11	9,00	9,20	10,61	9,80	9,93

En todos los casos, en las mediciones de pH realizadas en los primeros períodos de tiempo, se observa un aumento continuo del pH. Según avanza el tiempo este aumento es menos notorio llegando a estabilizarse, tal y como podemos apreciar en las últimas mediciones de pH realizadas.

La siguiente gráfica (figura 6) nos muestra la evolución del pH a lo largo del tiempo en cada uno de las experiencias realizadas, de la cual podemos extraer dos lecturas de la evolución del pH en el agua ácida a tratar a lo largo del tiempo atendiendo por un lado al tipo de reactivo y por otro a la concentración del mismo utilizada.

Por un lado, vamos a efectuar la lectura teniendo en cuenta la concentración de reactivo añadida. En la gráfica podemos ver diferenciada las dos concentraciones utilizadas por el símbolo de los marcadores, (el círculo representa la concentración de 20 g/l y el triángulo la de 2 g/l).

Por otro lado, podemos realizar el análisis de la experiencia teniendo en cuenta el tipo de producto utilizado, estos vienen diferenciados en la gráfica por diferentes colores tal y como podemos apreciar en la leyenda, cada reactivo un color.

Inicialmente existe un rango de pH muy amplio, siendo los valores más elevados los conseguidos a mayores concentraciones, y viceversa.

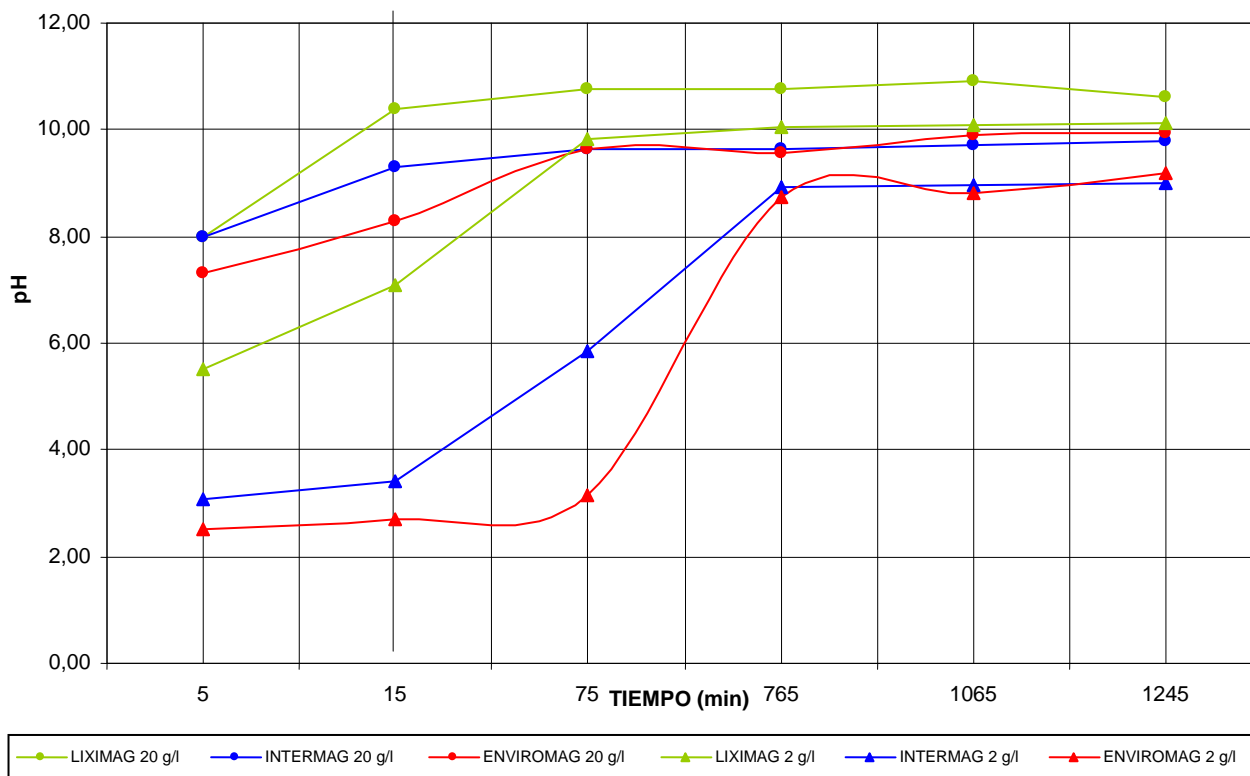


Figura 6: Análisis de Evolución del pH en el experimento de Neutralización. (Exper. 01)

En los tres casos de mayor concentración se alcanza un pH inicial entorno a 8, pero no en todos los casos de bajas concentraciones se obtienen pH en torno al mismo rango, ya que el producto Liximag[®] actúa más próximo al grupo de concentraciones de 20 g/l.

En todos los casos el pH aumenta progresivamente hasta llegar a un punto en que se estabiliza alcanzando un pH máximo. En los casos de concentraciones más elevadas e incluyendo el Liximag[®] a 2 g/l se alcanza este pH máximo a los 75 minutos, a diferencia de los otros dos casos que se consigue a los 765 minutos. Finalmente se alcanza en todos los casos un pH estable alrededor de 9,7.

Estudiando la diferencia entre los diferentes productos, se aprecia en la gráfica como con el producto Liximag[®] se alcanzan valores de pH más elevados en menos tiempo consiguiéndose aumentar el pH por encima de 10 en ambas concentraciones (10,11 – 10,61).

Tanto el Inertimag[®] como el Envimag[®], actúan de forma similar a lo largo del experimento, encontrándose los valores de pH alcanzados por este último por debajo del Inertimag[®], hasta el momento en que se estabilizan, y se consiguen valores muy similares.

2.6.4. Conclusiones

- La influencia de la concentración añadida es significativa consiguiendo pH más altos en tiempos más cortos y con concentraciones más elevadas de producto.
- Con estos reactivos se consigue un aumento progresivo del pH hasta llegar a un punto en el que se estabiliza alcanzando valores entorno a 10.
- El producto que reacciona más rápidamente es el Liximag[®], siendo también el reactivo que alcanza valores de pH más elevados en ambas concentraciones.
- En tiempos de permanencia cortos el producto que más se aproxima a los valores que alcanza el Liximag[®] es el Inertimag[®], por lo que podemos considerar que el producto que más tiempo precisa para aumentar el pH del agua a tratar es el Envimag[®].
- El efecto de la concentración y el tiempo en el proceso de neutralización presenta diferencias en función del reactivo empleado.

2.7. ENSAYOS EN DISCONTINUO (BATCH)

2.7.1. Objetivo

El objetivo principal de esta experiencia es estudiar la interacción de distintas variables independientes bajo diferentes condiciones según el tipo de reactivo usado, la concentración añadida y el tiempo de permanencia para analizar los efectos que se producen sobre determinados factores para conseguir acotar las condiciones óptimas de neutralización y de eliminación de plomo del agua ácida obtenida del efluente de la fabricación de la baterías ácido-plomo.

2.7.2. Planificación Experimental

La metodología del diseño de experimentos se basa en la experimentación, normalmente el proceso de obtención de los datos en la realización de un estudio es por medio de la experimentación científica. Al empezar a realizar un experimento científico se plantean dos cuestiones principales:

- Descubrir y entender las complejas relaciones que pueden existir entre varias variables.
- Alcanzar este objetivo a pesar de que los datos están contaminados con errores experimentales.

Para mostrar que variables que están relacionadas entre sí y qué relación existen entre ellas, suele ser más eficiente estimar el efecto de varias variables simultáneamente se diseña un experimento, es decir, se planea de tal forma que reúna toda la información pertinente para conseguir el objetivo marcado en la investigación. (Box et al, 1999)

Los objetivos principales de realizar un diseño del experimento que se va a llevar a cabo, son a la par de organizar y planificar las tareas que se van a realizar, que estas se efectúen lo más eficientemente posible, ahorrando en tiempo, personal y material experimental, proporcionando a la par la máxima cantidad de información e intentando reducir el coste del experimento al mínimo.

El diseño de experimentos es por lo tanto, la secuencia completa de pasos planificados de antemano para asegurar la obtención de unos datos (resultados), que permitan un análisis objetivo que conduzca a deducciones válidas con respecto al problema planteado.

Esta secuencia de pasos planificados y el análisis posterior de los resultados obtenidos están frecuentemente especificados matemáticamente, organizados en teorías que envuelven diversas

variables interrelacionadas, desarrollándose a través de la aplicación de técnicas estadísticas concretas que conllevan cierta complejidad matemática y la manipulación de grandes volúmenes de datos.

Teniendo en cuenta la amplitud del intervalo de valores que pueden tomar las variables, además de las posibles interacciones originadas al relacionarse entre ellas, se ha determinado que el diseño estadístico de experimentos a través de un *diseño multifactorial* es la herramienta mejor orientada para analizar los efectos individuales y combinados que se produzcan en el proceso experimental. (Oliviera and Torem, 2001; Butler et al, 2004; Tansel y Pascual, 2004; Soto y Pinazo, 2003 Aldaco y Irabien, 2005)

Un ***análisis Multi Nivel Factorial*** utiliza una metodología o una técnica multivariante por la cual se puede ver la interdependencia entre un número determinado de variables, habiendo seleccionado para ello unos factores que permitan llevar a cabo la explicación de estas interrelaciones. (García et al, 2000)

A través de la aplicación de esta técnica se consigue definir las variables con más precisión, y así se puede decidir cuales deben ser estudiadas y relacionadas con la finalidad de tener un mayor conocimiento del tema que ha sido sometido a estudio. (Comrey, 1985).

A la hora de analizar los resultados, nos vamos a ayudar de gráficos para poder dar un enfoque más didáctico que nos facilite la comprensión de los resultados y las conclusiones.

El ***Diagrama o Gráfico de Pareto*** constituye un sencillo y gráfico método de análisis que permite discriminar entre las causas más importantes de un problema y las que lo son menos.

Mediante el gráfico de Pareto, se pueden detectar los problemas que tienen más relevancia acudiendo a la aplicación del principio de Pareto (pocos vitales, muchos triviales) que plantea que hay muchos problemas sin mucha importancia frente a solo unos pocos graves.

La representación de estas clasificaciones de datos se realiza a través de barras sencillas tras haber reunido los datos necesarios para clasificar las causas, pudiendo de esta manera, asignar un orden de prioridades.

Estos efectos se determinan a partir de la estimación de los mínimos cuadrados, es decir, teniendo en cuenta la mínima suma de los cuadrados de las diferencias medias entre los datos experimentales y los datos estimados.

La gráfica es muy útil al permitir identificar visualmente la importancia de las variables y de sus interacciones en el supuesto que se plantea, permitiéndonos establecer prioridades contribuyendo así a facilitar la comprensión de los resultados del análisis factorial.

La ***Metodología de Superficie de Respuesta*** nos permite encontrar una región de interés, una región óptima, y observar qué factores influyen en ella y cómo se relacionan estos factores con la respuesta de la región, es decir nos facilitan la visualización de la forma de una superficie de respuesta en tres dimensiones.

La Metodología de Superficie de Respuesta, se basa en una serie de técnicas que nos permiten inspeccionar una respuesta, que se puede mostrar como una superficie, cuando se investiga el efecto que tiene el variar factores cuantitativos en los valores que toma una variable dependiente. La finalidad es encontrar valores óptimos para las variables independientes que maximizan, minimizan o cumplen ciertas restricciones en la variable respuesta.

La representación matemática de estos modelos puede ser de diversas maneras (Figuroa, 2003):

Modelo de primer orden (lineal) sin alteraciones o productos cruzados:

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + e$$

Modelo lineal de primer orden con interacciones:

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{j=2}^k \sum_{i=1}^{j-1} \beta_{ij} x_i x_j + e$$

Modelo cuadrático o de segundo orden:

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{j=2}^k \sum_{i=1}^{j-1} \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + e$$

donde “e” representa el ruido o error observado en la respuesta “y”.

En la Metodología de Superficie de Respuesta, la variable “y”, está en función de los niveles de los factores cuantitativos representados por las variables “ $x_1, x_2, x_3, \dots, x_k$ ”.

Estos modelos son utilizados como una aproximación a la función de respuesta real, y normalmente cuando se trabaja con rangos estrechos de los factores cuantitativos originan buenas aproximaciones.

Dentro de los gráficos utilizados para representar las superficies nos encontramos:

Gráfico de Superficie (3D), nos muestran las tendencias en valores entre dos dimensiones de una curva continua.

Gráficos de Contorno (curvas de nivel), son gráficos de superficie vistos desde arriba. Cada trama representa un rango específico de valores.

Tanto en las Superficies de respuesta como en los gráficos de contornos se pueden observar representaciones de una cresta elevada, una silla de montar, una zona deprimida... que nos ofrecen tras su análisis y lectura información valiosa para nuestro estudio.

En la realización de los diseños de experimentos y su posterior análisis, se ha utilizado la aplicación informática "STATGRAPHICS Plus 5.1" que permite la realización de distintos estudios estadísticos facilitando la visualización de los mismos.

2.7.3. Efecto: Tipo reactivo, concentración y tiempo.

2.7.3.1. Objetivo

Estudiar la capacidad de neutralización y de eliminación de plomo de cada producto en función de la concentración añadida y del tiempo de permanencia.

2.7.3.2. Diseño Experimental

Para la realización de esta experiencia se ha diseñado un experimento multifactorial utilizando simultáneamente tres factores o variables independientes para estudiar sus efectos sobre tres variables dependientes.

Como variables independientes tomamos: tiempo de permanencia, concentración y tipo de producto, y como variables dependientes: pH alcanzado, concentración de sulfatos y concentración de plomo. Estas variables se expresarán de diferentes maneras a la hora de realizar el análisis de los resultados (p.e. el plomo se puede expresar como porcentaje de eliminación de plomo o como concentración de plomo en el efluente).

Dentro de las variables independientes (factores) se han otorgado dos niveles al tiempo de permanencia y a la concentración de reactivo añadida, y tres niveles al tipo de reactivo, quedando así una experiencia dividida en doce experimentos, siendo el total de combinaciones posibles ($2 \times 2 \times 3$). El proceso experimental se realiza en un solo bloque, respetando el orden asignado en el diseño.

Niveles del factor tiempo de permanencia.....	2
Niveles del factor concentración del reactivo.....	2
Niveles del factor tipo de producto.....	3
Nº de Experimentos totales.....	$2 \times 2 \times 3 = 12$

Tabla 13: Diseño del experimento 02

CÓDIGO DE EXPERIMENTO	TIEMPO DE PERMANENCIA		CONCENTRACIÓN DEL REACTIVO		TIPO DE PRODUCTO	
	Codificación	minutos	Codificación	g/l	Codificación	Reactivo
01_02	- 1	10,0	- 1	2,0	1	Liximag [®]
02_02	1	50,0	- 1	2,0	- 1	Envimag [®]
03_02	1	50,0	1	20,0	- 1	Envimag [®]
04_02	- 1	10,0	1	20,0	- 1	Envimag [®]
05_02	1	50,0	1	20,0	0	Inertimag [®]
06_02	- 1	10,0	1	20,0	0	Inertimag [®]
07_02	- 1	10,0	- 1	2,0	- 1	Envimag [®]
08_02	- 1	10,0	1	20,0	1	Liximag [®]
09_02	1	50,0	- 1	2,0	1	Liximag [®]
10_02	- 1	10,0	- 1	2,0	0	Inertimag [®]
11_02	1	50,0	1	20,0	1	Liximag [®]
12_02	1	50,0	- 1	2,0	0	Inertimag [®]

Dentro de los distintos niveles al coeficiente mayor se le da una codificación con el valor de “1”, y al de menor de “-1”, siendo el “0” el valor para el coeficiente intermedio del factor al que se le ha aplicado tres niveles.

Al ser el tipo de producto una variable cualitativa, a la hora de realizar el diseño de experimentos y para facilitar después el análisis de los resultados se ha codificado con los valores de 1, 0 y -1 que se corresponden con los reactivos utilizados Liximag[®], Inertimag[®] y Enviromag[®] respectivamente.

Los experimentos han sido realizados en un solo bloque siguiendo el orden aleatorio marcado en el diseño planteado. Como recipientes se han utilizado erlenmeyers aforados de 200 ml de capacidad, en los cuales además del agua a tratar, se han añadido las cantidades de reactivos pertinentes para conseguir la concentración deseada en cada caso.

En esta experiencia las características del agua residual utilizada son las que se definen en la tabla 14 que se muestran a continuación.

Tabla 14: Características del agua residual utilizada en el experimento 02

Pb (mg/l)	SO ₄ ⁻² (mg/l)	pH
4,925	1497	1,93

Posteriormente han sido introducidos en un agitador durante el tiempo que marcado para cada experimento. Una vez concluido el tiempo se ha procedido a filtrar la muestra para la posterior cuantificación de las tres variables dependientes anteriormente descritas, pH, sulfato y plomo.

2.7.3.3. Resultados y discusión

Los resultados obtenidos en esta experiencia se reflejan en la tabla 15, en la que a simple vista podemos ver como se alcanzan eliminaciones del plomo considerables llegando a alcanzar en muchos casos valores superiores al 85% de eliminación del plomo.

Analizando la tabla se aprecia que existe una relación entre la eliminación del plomo y el pH conseguido, ya que en las experiencias en que el pH alcanza valores superiores a 7 es cuando se consiguen los porcentajes de eliminación de plomo más elevados.

Por otro lado en el caso de los sulfatos, no se aprecia que exista una relación con los valores de pH obtenidos ni con los porcentajes de eliminación de plomo alcanzados, por lo que el aumento de los sulfatos se deberá estudiar en función de las características de los factores empleados en la experiencia: tiempo de permanencia, tipo de reactivo y concentración añadida del mismo.

Tabla 15: Resultados obtenidos en el experimento 02

CÓDIGO DE EXPERIMENTO	SULFATOS		PLOMO		pH
	Concentración (mg/l)	Aumento %	Concentración (mg/l)	Eliminación %	
01_02	1686,50	12,68	1,996	62,13	5,95
02_02	1627,25	8,72	4,297	18,46	2,66
03_02	1802,63	20,44	0,682	87,06	7,86
04_02	1703,09	13,79	0,745	85,86	7,84
05_02	1788,41	19,49	0,758	85,62	8,02
06_02	1890,32	26,30	0,697	86,77	8,45
07_02	1541,93	3,02	4,690	11,01	2,37
08_02	1904,54	27,25	0,707	86,58	8,81
09_02	1648,58	10,15	0,803	84,76	7,54
10_02	1589,33	6,19	4,667	11,44	2,68
11_02	1821,59	21,71	0,777	85,26	7,95
12_02	1719,68	14,90	3,626	31,20	3,46

2.7.3.3.1. PLOMO

A partir de los resultados experimentales vamos a analizar la influencia de cada uno de los factores en la eliminación de plomo.

En el gráfico de pareto (Figura 7), se definen la influencia de los factores el tanto del tiempo de permanencia (A), la concentración de reactivo (B) y el tipo de reactivo (C) por separado como las interacciones entre ellos.

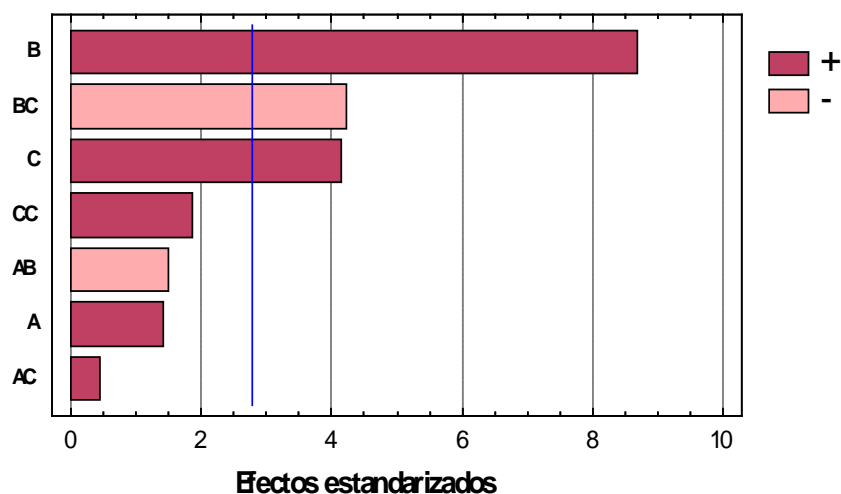


Figura 7: Gráfico de Pareto estandarizado para el % de eliminación de Pb. (Exper. 02)

Vemos que como factor significativo, que visualmente destaca notablemente, tenemos la concentración de reactivo añadida. Por otro lado también tenemos como factor influyente en la eliminación de plomo el tipo de reactivo utilizado. El factor que claramente es menos influyente en todas sus combinaciones es el tiempo.

Ya que el tiempo es un factor poco influyente, vamos a proceder a realizar el análisis de la influencia del tipo de reactivo utilizado y de la concentración añadida en función del porcentaje de eliminación de plomo.

A continuación se van a analizar cada uno de estos puntos utilizando el método de análisis ANOVA multifactorial. Este método no permite analizar el efecto de más de una variable de agrupación sobre una variable cuantitativa.

La principal ventaja que nos ofrece la realización del ANOVA multifactorial es que, además de poder analizar el efecto de cada una de las variables de agrupación por separado (también conocido como efectos principales de las variables), nos abre la posibilidad de analizar la interacción (o efecto interactivo).

La tabla de ANOVA (tabla 16) divide la variabilidad en % Eliminación de Plomo en distintos segmentos separados para cada uno de los efectos.

En este caso, 3 de los efectos tienen los p-valores inferiores a 0,05, indicando que son significativamente diferentes de cero al 95,0% de nivel de confianza.

Tabla 16: Análisis de la Varianza para % Eliminación de Plomo (Exper. 02)

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado medio	F-Ratio	P-Valor
A:Tiempo	196,587	1	196,587	2,00	0,2300
B:Concentración	7407,79	1	7407,79	75,44	0,0010
C:Tipo de Reactivo	1691,87	1	1691,87	17,23	0,0143
AB	217,686	1	217,686	2,22	0,2107
AC	20,0344	1	20,0344	0,20	0,6749
BC	1755,28	1	1755,28	17,88	0,0134
CC	345,497	1	345,397	3,52	0,1339
Error Total	392,784	4	98,196		
Total (corr.)	12027,5	11			

$$R^2 = 0,967343$$

$$\text{Error estándar de estimación} = 9,90939$$

$$R^2 \text{ (Ajustado para gl)} = 91,0193 \%$$

$$\text{Error absoluto medio (MAE)} = 5,0611$$

$$\text{Estadístico de Durban Watson (DW)} = 1,40639 \text{ (P}=0,1638)$$

El estadístico R-cuadrado nos indica que el modelo así ajustado explica el 96,7343% de la variabilidad en % Eliminación de Plomo. El estadístico R-cuadrado ajustado, es más adecuado para la comparación de números diferentes de variables independientes, es 91,0193%.

El error estándar de la estimación muestra la desviación normal de los residuos en este caso alcanza un valor de 9,90939, siendo el error absoluto de la media (MAE) que nos indica el promedio del valor de los residuos de 5,06111.

El estadístico Durbin-Watson (DW) examina los residuos para determinar si hay cualquier correlación significativa basada en el orden en el que se suceden en el fichero de datos. Puesto que el p-valor es superior a 0,05, no hay indicios de correlación de serie en los residuos.

La ecuación del modelo ajustado siendo los valores de las variables especificados en sus unidades originales es:

$$\begin{aligned} \text{\% Eliminación de Plomo} = & 9,51065 + 0,462657 \cdot A + 3,47051 \cdot B + 30,2729 \cdot C - 0,023662 \cdot A \cdot B + \\ & 0,079125 \cdot A \cdot C - 1,64583 \cdot B \cdot C + 11,3825 \cdot C^2 \end{aligned}$$

Donde A es el Tiempo de Permanencia, B la Concentración de Reactivo y C el Tipo de Reactivo.

En la figura 8 observamos la gráfica de superficie de respuesta estimada para la eliminación de plomo. Para realizar este análisis se ha considerado la concentración y el tipo de reactivo trabajando con un tiempo fijo de 30 minutos.

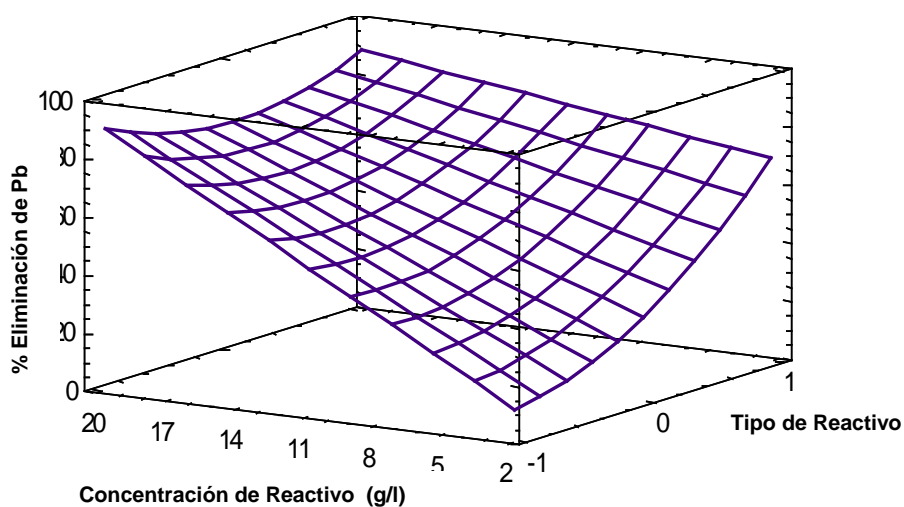


Figura 8: Superficie de respuesta estimada para la eliminación de plomo. Exper.02
Tiempo de permanencia fijo = 30 min.

Se aprecia que la eliminación de plomo se ve directamente afectada por la concentración de reactivo añadido siendo más notorio este efecto en los reactivos Envimag[®] e Inertimag[®]. En el caso del reactivo Liximag[®], ya a bajas concentraciones del reactivo añadido podemos ver una eliminación de más del 60% de Plomo (figura 8 y 9 (a)).

La evolución de la eliminación del plomo en el reactivo Liximag[®] en función del tiempo de permanencia, difiere de las curvas originadas por los otros dos reactivos, Envimag[®] e Inertimag[®], ya que estos últimos tienen una pendiente más pronunciada como se puede apreciar en la figura 9.

No obstante, con todos los reactivos se llegan a obtener a concentraciones elevadas eliminaciones de aproximadamente el 85% de plomo no llegándose en ningún caso a la eliminación total del mismo.

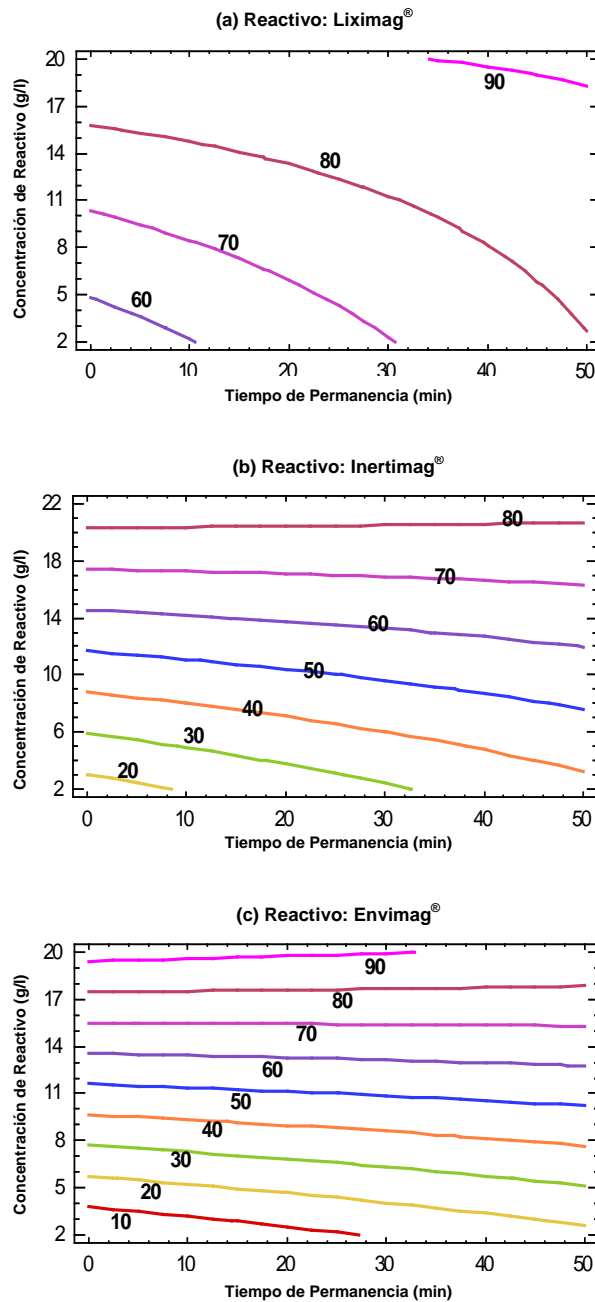


Figura 9 (a)-(b)-(c): Gráfico de Contornos de Superficie de Respuesta estimada para la eliminación de plomo con el Tipo de Reactivo fijo. (Exper.02)

Anteriormente ya se ha observado que la concentración de reactivo si que influye en la eliminación del plomo. Este factor es importante ya que a concentraciones elevadas se obtiene rápidamente la eliminación máxima de plomo que se ha alcanzado en el experimento, pudiendo llegar a estos valores con concentraciones menores y disminuyendo la cantidad de reactivo utilizada, siendo posible a bajas concentraciones y con un tiempo de permanencia elevado, la eliminación de cerca de más del 70% del plomo utilizando el reactivo Liximag®. (Figuras 10(a)-(b))

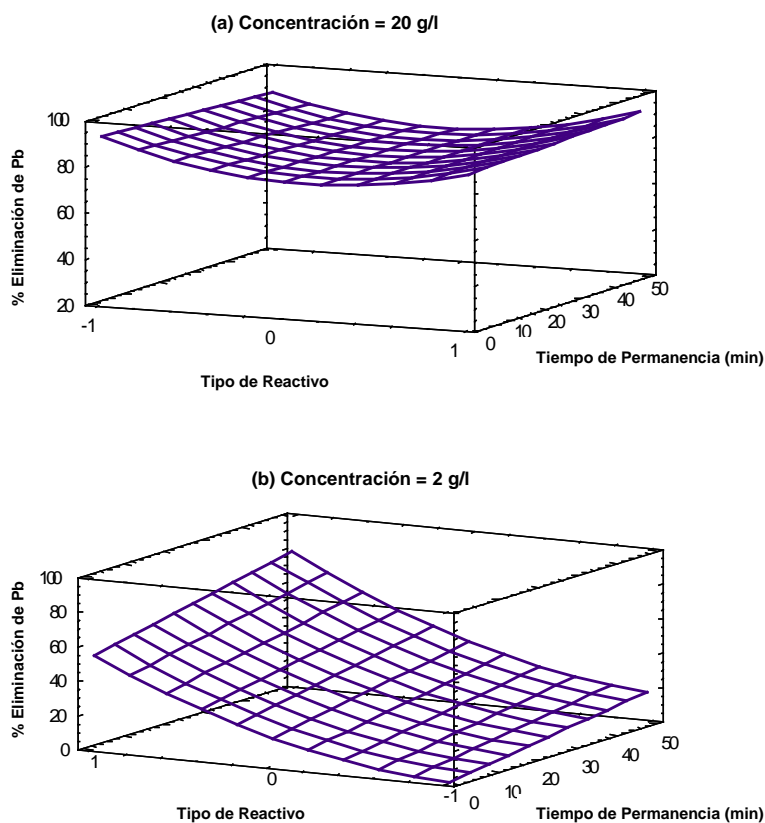


Figura 10 (a)-(b): Superficie de Respuesta Estimada para la eliminación de plomo. Concentración fija. (Exper.02)

2.7.3.3.2. pH

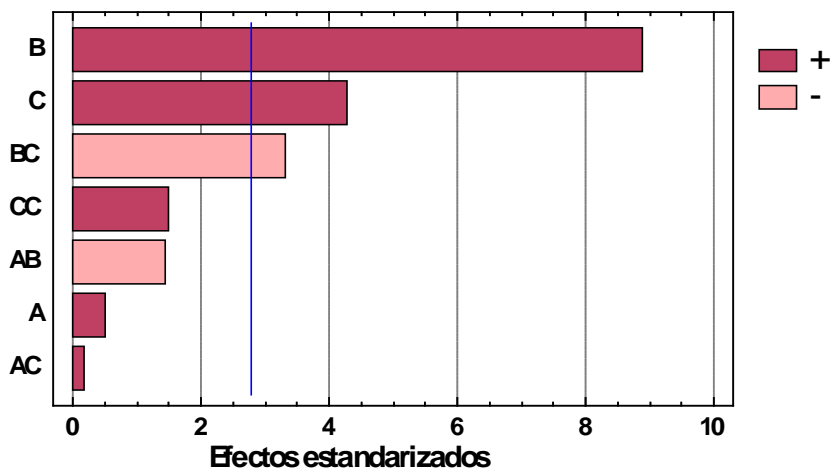


Figura 11: Gráfico de Pareto estandarizado para el pH. (Exper. 02)

A continuación vamos a estudiar el pH a lo largo del experimento, para ello, vamos a comenzar con el análisis del diagrama de Pareto creado con los datos obtenidos (figura 11), que nos muestra la gran influencia de la concentración de reactivo (B) seguido del tipo de reactivo utilizado, siendo en comparación el tiempo de permanencia un factor menos significativo para el aumento del pH.

En la figura 12 se analiza el aumento del pH en función del tipo de reactivo y el tiempo de permanencia dejando fija la concentración añadida, y analizando la evolución en función del reactivo utilizado.

Con una concentración de 2g/l, (figura 12 (a)), se observa que el pH aumenta progresivamente, y que con el reactivo Liximag se pueden conseguir con una concentración baja pH entorno 7.

Por otro lado en la figura 12 (b), que nos muestra la evolución del pH con una concentración fija de 20g/l, vemos que el pH en este caso permanece estable llegando a valores alrededor entre 8 y 9 con todos los reactivos.

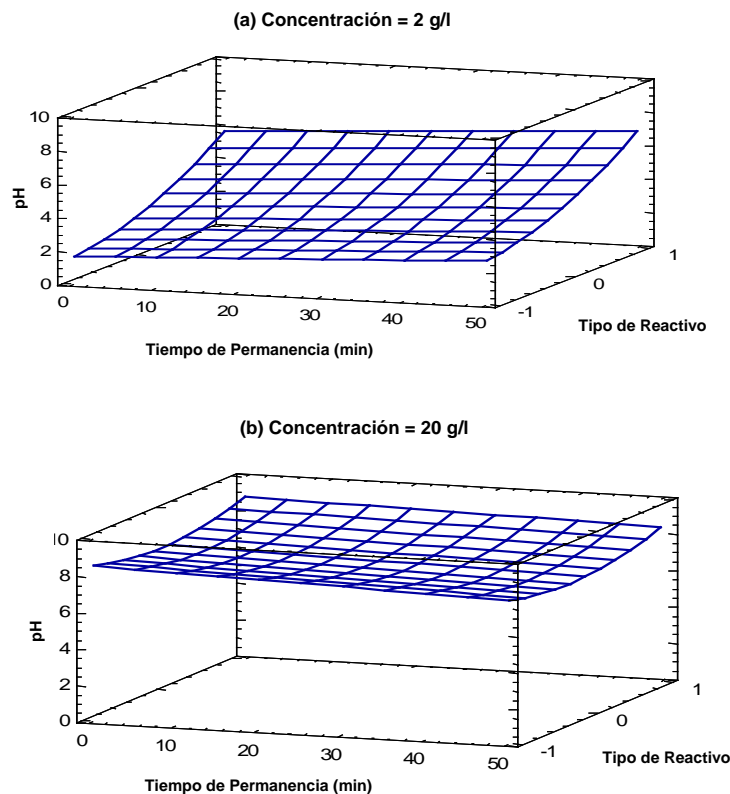


Figura 12 (a)-(b): Superficie de Respuesta Estimada para el pH. Concentración fija. (Exper. 02)

2.7.3.3.3. SULFATOS

En la figura 13, se puede apreciar como la concentración es el factor que más influye en el aumento de los sulfatos. Siendo el tipo de producto otro factor a tener en cuenta. El tiempo de contacto es despreciable en este caso.

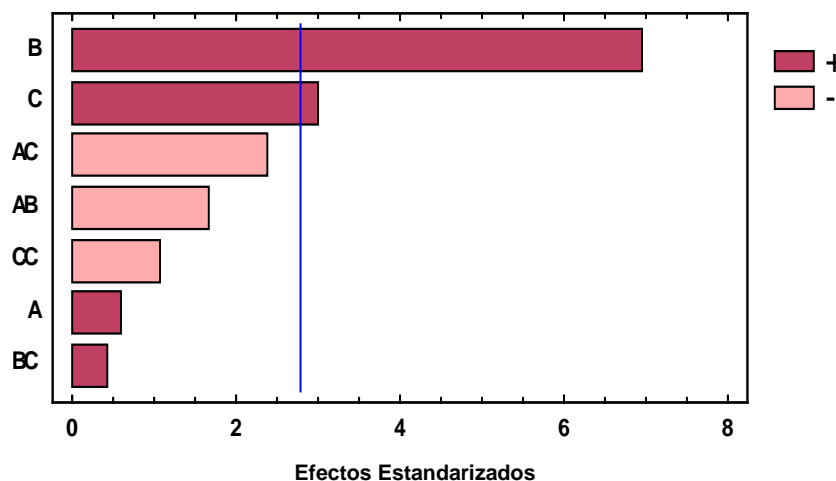


Figura 13: Gráfico de Pareto estandarizado para el % de aumento de Sulfatos. (Exper.02)

Este hecho se verifica al comprobar (Figura 14-b)) que a bajas concentraciones y con un tiempo de permanencia bajo el incremento de sulfatos es despreciable con el Inertimag, pero que este si que se ve incrementado con el tiempo.

Si nos fijamos en el Envimag se aprecia un aumento inicial de Sulfatos del 7% aprox. ascendiendo en poco espacio de tiempo hasta el 10%. Por otro lado el Liximag, con esta concentración no produce variaciones en el tiempo permaneciendo prácticamente constantes los valores de sulfatos.

Según aumentamos la concentración (Figura 14-a)), podemos ver una evolución variada del aumento de sulfatos en función del tipo de producto utilizado y del tiempo de permanencia.

Con el Envimag, a altas concentraciones no apreciamos una gran variación en el aumento de sulfatos, podríamos decir que a lo largo del tiempo se mantiene prácticamente constante, pese que a tiempo elevados hay un ligero aumento de sulfatos.

Por otro lado tanto en con el Inertimag como en el Liximag se aprecia que según es mayor la concentración de reactivo el porcentaje de aumento de sulfatos es mayor, pero esta disminuye a lo largo del tiempo.

El producto con el que se alcanzan mayores concentraciones de sulfatos y con una pendiente más pronunciada tanto en el aumento como en la disminución de sulfatos en la muestra es el Liximag.

Concluimos de este modo diciendo que el incremento de sulfatos se ve afectado levemente por el factor tiempo de permanencia y que el factor concentración de reactivo es más influyente ya que es más apreciable el aumento de los sulfatos según aumenta la concentración del reactivo.

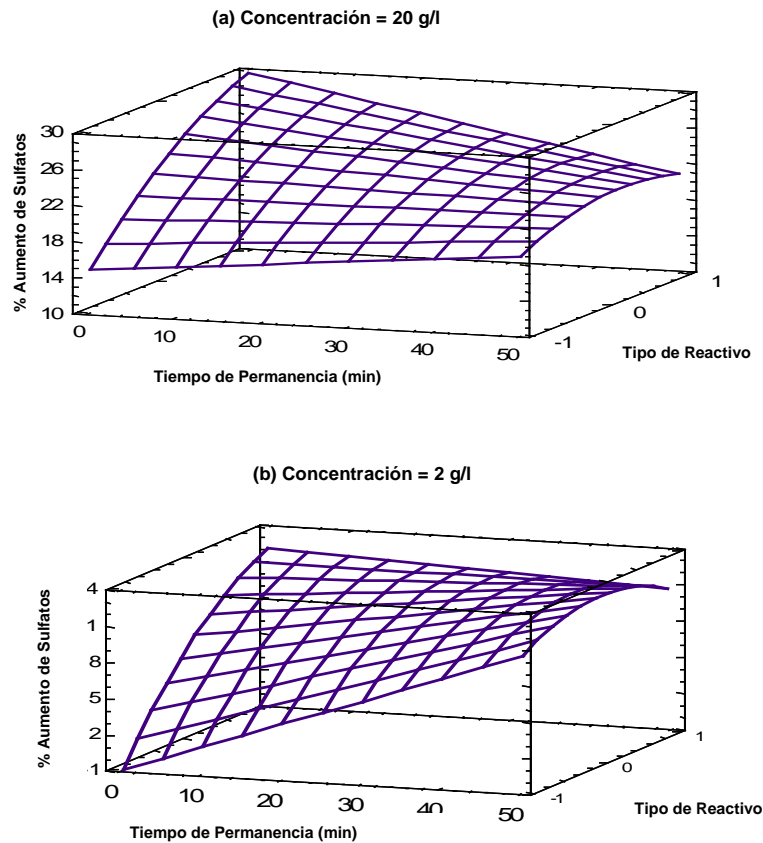


Figura 14: (a)-(b): Superficie de Respuesta Estimada para el aumento de sulfatos. Concentración fija. (Exper.02)

2.7.3.4. Conclusiones

- Se aprecia como la eliminación de plomo se ve directamente afectada por tipo de reactivo utilizado y la concentración añadida del mismo.
- Hay una relación directa entre el pH final alcanzado y la eliminación de plomo. Se consiguen alcanzar eliminaciones superiores al 80% a un pH alrededor de 8
- Se obtienen aumentos de sulfatos que dependen significativamente del tipo de reactivo y del tiempo de contacto, siendo en todos los casos inferiores al 30%.
- Existen claras diferencias en la combinación de las variables concentración y tiempo para cada uno de los reactivos empleados. Para optimizar estas variables se hace necesario estudiar cada reactivo por separado.

2.7.4. Liximag[®]: concentración-tiempo

2.7.4.1. Objetivo

El objetivo de esta experiencia es estudiar la eficacia de neutralización y eliminación de plomo del producto Liximag[®] acotando el ensayo en función del tiempo de permanencia y de la concentración del reactivo añadida.

2.7.4.2. Diseño Experimental

En este experimento se ha utilizado un diseño multifactorial 3 x 4 en un bloque, teniendo en cuenta dos variables independientes: el tiempo de permanencia y la concentración de producto añadida, con la finalidad de estudiar sus efectos sobre las variables dependientes: pH conseguido, concentración de sulfatos y concentración de plomo obtenidas en la muestra tratada.

Al factor tiempo de permanencia se le han asignado 3 niveles (-1, 0, 1) mientras que al factor concentración de producto se le han asignado 4 niveles. Esta asignación de niveles tiene que ser proporcional por lo que significa que si aplicamos al menor de los valores la codificación de -1 y al mayor el valor de 1, los otros dos valores tienen que situarse entre ambos y ser equidistantes entre sí y con los extremos, por lo que dentro de la codificación se les ha asignado los valores de -0,33 y 0,33 en los niveles intermedios tal y como se muestra en la tabla 17.

Finalmente se ha conseguido crear un diseño factorial multinivel que consiste en 12 experimentos siendo el orden de ejecución de los mismos aleatorizado totalmente intentado con esto minimizar los efectos de las variables ocultas.

Niveles del factor tiempo de permanencia.....3

Niveles del factor concentración del reactivo.....4

Nº de Experimentos totales.....3 x 4 = 12

Tabla 17: Diseño del experimento 03

CÓDIGO DE EXPERIMENTO	TIEMPO DE PERMANENCIA		CONCENTRACIÓN DEL REACTIVO	
	Codificación	minutos	Codificación	g/l
01_03	-1	5,0	0,33	7,0
02_03	-1	5,0	1	10,0
03_03	0	20,0	0,33	7,0
04_03	1	35,0	-1	1,0
05_03	1	35,0	0,33	7,0
06_03	-1	5,0	-0,33	4,0
07_03	0	20,0	1	10,0
08_03	0	20,0	-1	1,0
09_03	1	35,0	1	10,0
10_03	-1	5,0	-1	1,0
11_03	1	35,0	-0,33	4,0
12_03	0	20,0	-0,33	4,0

Para la realización de los experimentos se han utilizado 12 elemneyers aforados de 200ml. En cada uno de los recipientes se han introducido el agua a tratar junto con la cantidad de reactivo que se indica en cada experimento anteriormente pesada en una báscula de precisión.

Seguidamente se han incorporado en el agitador durante el tiempo que le corresponde a cada experimento. Una vez concluido el tiempo de permanencia se ha procedido a filtrar la muestra para proceder al análisis del pH, plomo y sulfatos.

En esta experiencia las características del agua residual son las mismas que las utilizadas en la experiencia anterior. (Ver tabla 14)

2.7.4.3. Resultados y discusión

En la tabla 18, se muestran los resultados obtenidos en la experiencia tras el análisis de las variables: pH, concentración de plomo y concentración de sulfatos en la muestra.

Con la finalidad de realizar un estudio más cuantitativo y a la vez que para poder apreciar con visualmente y con mayor claridad los resultados, se procederá a realizar el análisis de los valores tanto de sulfatos como de plomo a través de porcentajes. En el caso del plomo hablaremos del porcentaje de reducción, y en el caso de los sulfatos y debido a que sufren un incremento, hablaremos de porcentaje de aumento.

Tabla 18: Resultados obtenidos en el experimento 03

CÓDIGO DE EXPERIMENTO	CONDICIONES		RESULTADOS		
	TIEMPO (min.)	CONCENTRACIÓN (g/l)	PLOMO % Eliminación	pH	SULFATOS % Aumento
01_03	5,0	7,0	87,39	9,79	13,33
02_03	5,0	10,0	87,39	9,80	22,07
03_03	20,0	7,0	85,59	10,23	13,79
04_03	35,0	1,0	27,03	2,89	4,6
05_03	35,0	7,0	82,88	10,22	15,17
06_03	5,0	4,0	79,28	10,02	11,03
07_03	20,0	10,0	79,28	10,33	7,36
08_03	20,0	1,0	25,23	3,21	12,41
09_03	35,0	10,0	76,58	10,32	17,01
10_03	5,0	1,0	10,81	2,62	1,84
11_03	35,0	4,0	71,17	10,22	10,11
12_03	20,0	4,0	69,37	9,48	8,73

Se puede apreciar que los valores alcanzados de pH están alrededor de 10 salvo en tres casos los experimentos 04_03, 08_03 y 10_03, en los cuales no se alcanza la neutralización de la muestra obteniendo valores de pH inferiores cercanos a 3.

A simple vista podemos observar en estos tres experimentos una relación directa entre el pH obtenido y el porcentaje de eliminación de plomo alcanzado, ya que en estos casos la eliminación de plomo no alcanza ni el 30% y en el resto de los experimentos en los cuales el pH ronda los valores de 10, la eliminación de plomo se observa alrededor del 80% alcanzando porcentajes de eliminación de hasta un 87%.

Por otro lado, podemos relacionar una fuerte relación entre la concentración de reactivo añadida y la eliminación de plomo obtenida ya que los tres casos en los que la eliminación de plomo es baja se corresponden con la misma concentración de reactivo, la menor de las utilizadas, siendo esta concentración de 1 g/l.

En el análisis de sulfato podemos apreciar un aumento de los mismos en las muestras, pero no se encuentra relación con las otras dos variables analizadas, por lo que centraremos el análisis en las condiciones experimentales utilizadas.

2.7.4.3.1. PLOMO

Para proceder a realizar un análisis de plomo más conciso vamos a ayudarnos del Diagrama de Pareto. En la siguiente gráfica (Figura 15) podemos apreciar la influencia de cada uno de los factores estudiados (concentración y tiempo) sobre la variable plomo.

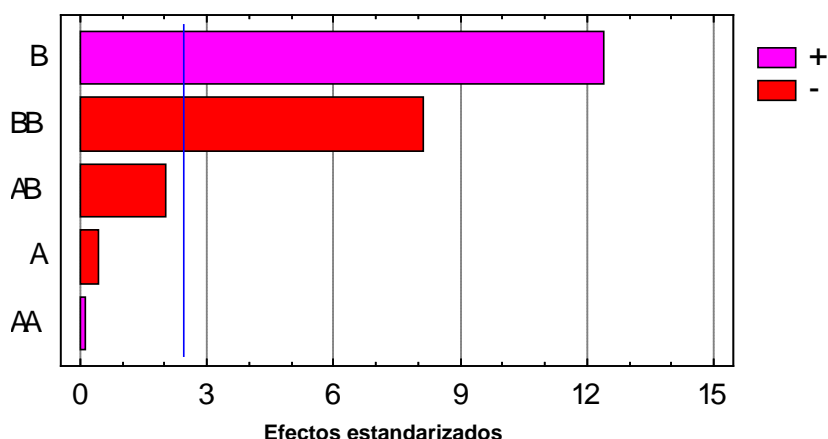


Figura 15: Gráfico de Pareto estandarizado para el % de eliminación de Pb. (Exper. 03)

Como se observa, la concentración de reactivo añadida es el factor más influyente sobre la eliminación del plomo, pudiendo en este caso considerar el tiempo de permanencia incluso despreciable en el análisis del mismo.

A continuación se van a analizar cada uno de estos puntos utilizando el método de análisis ANOVA multifactorial.

Tabla 19: Análisis de la Varianza para % Eliminación de Plomo. (Exper. 03)

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado medio	F-Ratio	P-Valor
A:Tiempo	6,49801	1	6,49801	0,18	0,6863
B:Concentración	5540,74	1	5540,74	153,32	0,0000
AA	0,537004	1	0,537004	0,01	0,9070
AB	150,118	1	150,118	4,15	0,0877
BB	2390,23	1	2390,23	66,14	0,0002
Error Total	216,834	6	36,139		
Total (corr.)	8304,96	11			

$R^2 = 0,973891$

Error estándar de estimación = 6,01157

R^2 (Ajustado para gl)= 95,2134 %

Error absoluto medio (MAE) = 3,00353

Estadístico de Durban Watson (DW) = 2,41692 (P=0,2588)

La tabla de ANOVA (tabla 19) divide la variabilidad en % Eliminación de Plomo en distintos segmentos separados para cada uno de los efectos. En este caso, dos de los efectos tienen los p-valoros inferiores a 0,05, indicando que son significativamente diferentes de cero al 95,0% de nivel de confianza.

El estadístico R-cuadrado nos indica que el modelo así ajustado explica el 97,3891% de la variabilidad en % Eliminación de Plomo. El estadístico R-cuadrado ajustado, es más adecuado para la comparación de números diferentes de variables independientes, es 95,2134%.

El error estándar de la estimación muestra la desviación normal de los residuos en este caso alcanza un valor de 6,01157, siendo el error absoluto de la media (MAE) que nos indica el promedio del valor de los residuos de 3,00353.

El estadístico Durbin-Watson (DW) examina los residuos para determinar si hay cualquier correlación significativa basada en el orden en el que se suceden en el fichero de datos. Puesto que el p-valor es superior a 0,05, no hay indicios de correlación de serie en los residuos.

La ecuación del modelo ajustado siendo los valores de las variables especificados en sus unidades originales es:

$$\% \text{ Eliminación Plomo} = -7,63431 + 0,333689*A + 25,3781*B + 0,00199444*A^2 - 0,0861*A*B - 1,56815*B^2$$

Donde A es el Tiempo de Permanencia y B la Concentración de Reactivo.

En el siguiente gráfico de Superficie de Respuesta Estimada (Figura 16), podemos apreciar la evolución de la eliminación de plomo en función de la concentración reactivo añadida y del tiempo de permanencia:

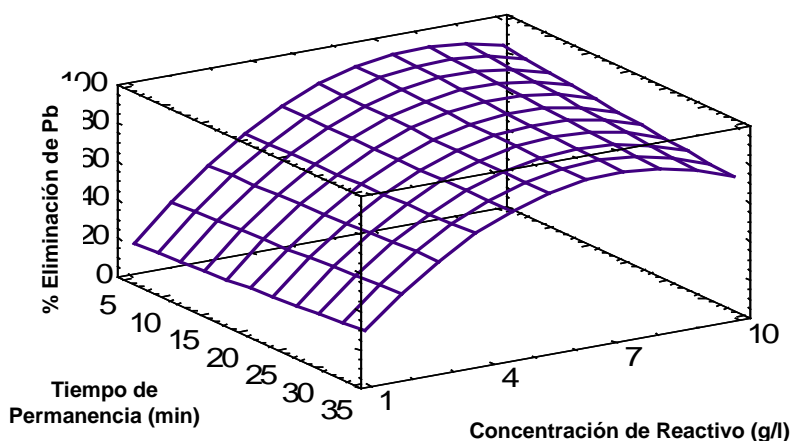


Figura 16: Superficie de respuesta estimada para la eliminación de plomo. (Exper. 03)

Como se puede leer en la evolución del gráfico, la pendiente aumenta progresivamente según aumenta la concentración, siendo menos apreciable la inclinación en relación con el tiempo de permanencia, indicando así que la eliminación de plomo con el reactivo de Liximag[®], aumenta en función de la concentración.

Existe un punto (aprox. 7 g/l) a partir del cual la eliminación de plomo permanece constante pese a que se siga aumentando la concentración de reactivo.

Si estudiamos este último efecto detectado con una gráfica de superficie de contornos (Figura 17) realizando el análisis del porcentaje de eliminación de plomo frente al tiempo de permanencia, obtenemos que existe un máximo de eliminación de aproximadamente el 86 %.

Este porcentaje de eliminación de plomo se obtiene a partir de una concentración determinada de 7 g/l, y como hemos comentado anteriormente este valor se mantiene constante a lo largo del tiempo con esta concentración.

Si estudiamos el efecto que se origina a concentraciones superiores de reactivo a lo largo del tiempo vemos que según se aumentan las concentraciones por encima de 7g/l y a tiempos de permanencia superiores las eliminaciones de plomo no alcanzan los valores máximos. Este efecto es debido a la posible redisolución del plomo.

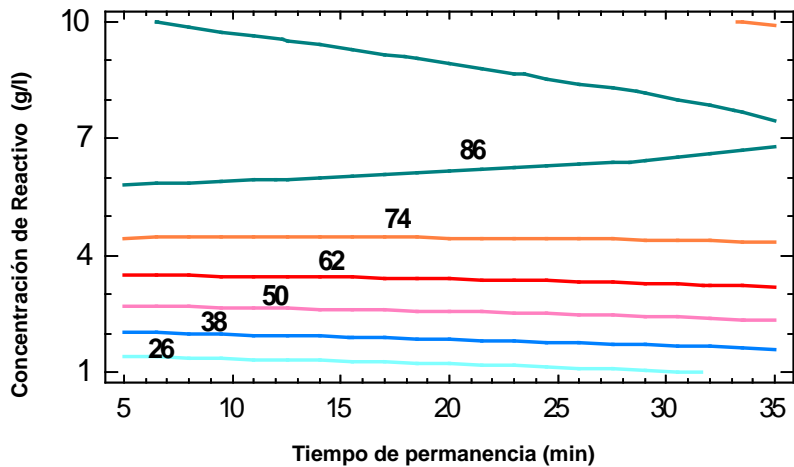


Figura 17: Superficie de respuesta estimada para la eliminación de plomo. (Exper. 03)

2.7.4.3.2. pH

Según el diagrama de Pareto (Figura 18) se puede apreciar como la concentración es el factor más influyente en el pH.

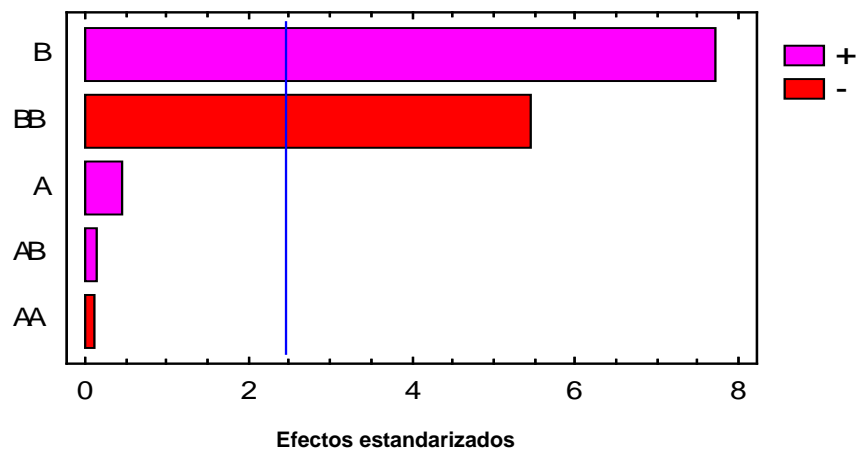


Figura 18: Gráfico de Pareto estandarizado para el pH. (Exper. 03)

En el siguiente gráfico (Figura 19) se puede observar claramente que el pH está relacionado directamente con la concentración de reactivo añadida, consiguiendo a concentraciones más altas la neutralización de la muestra hasta alcanzar pH estables entorno a 10 pese al aumento de la concentración .

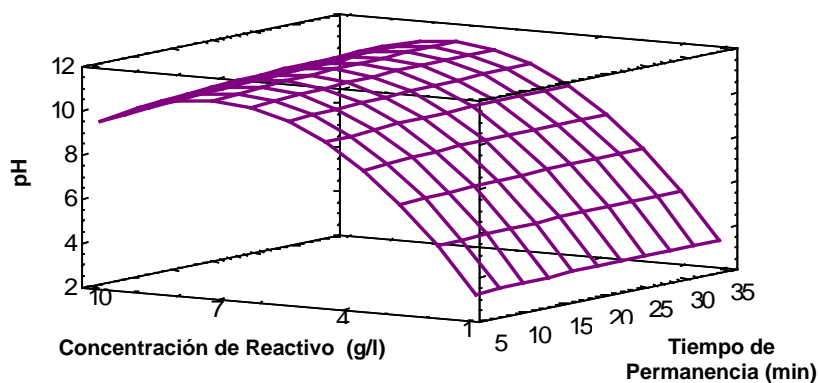


Figura 19: Superficie de respuesta estimada de neutralización. (Exper. 03)

2.7.4.3.3. SULFATOS

Ayudándonos del gráfico de Pareto (Figura 20) podemos detectar que el factor que más influye en la evolución de los sulfatos en las distintas muestras, sin llegar a ser significativa esta influencia, es la concentración de reactivo.

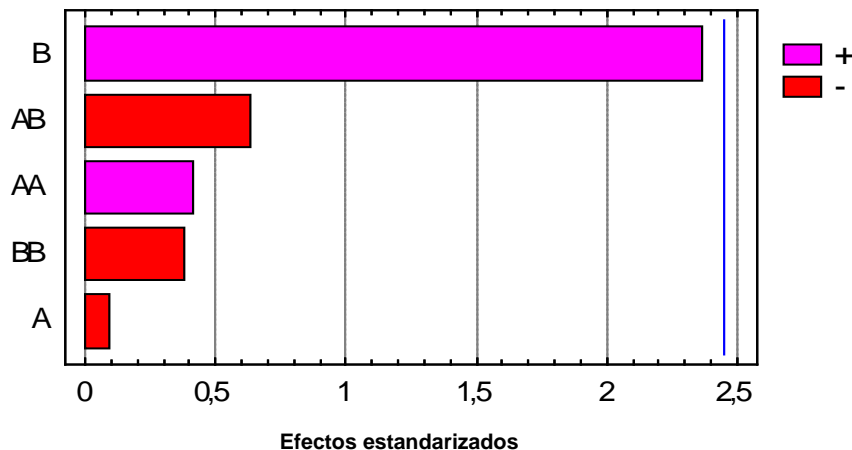


Figura 20: Gráfico de Pareto estandarizado para el % de Aumento de Sulfatos. (Exper. 03)

Como podemos apreciar al analizar este concepto utilizando un gráfico de superficie de respuesta, como lo es el gráfico de la figura 21, en el que relacionamos la concentración y el tiempo de permanencia con el aumento de sulfatos, efectivamente el factor en el que se aprecia que puede influir algo más en la evolución de los sulfatos en este caso es la concentración de reactivo añadida.

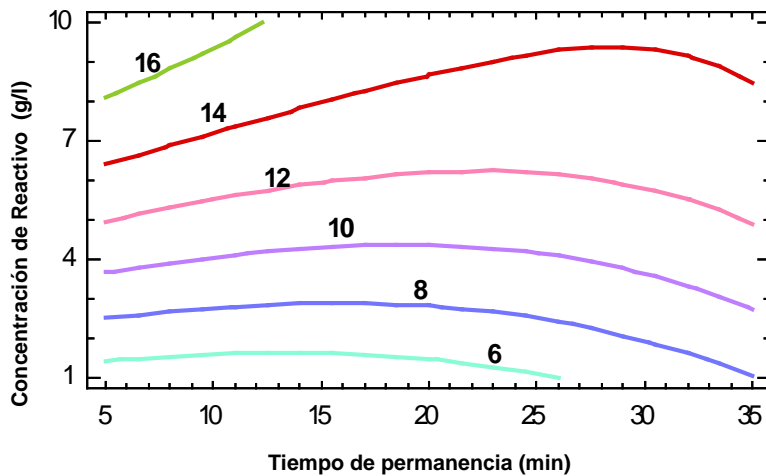


Figura 21: Contorno de superficie de respuesta estimada para el aumento de sulfatos. (Exper. 03)

El mayor porcentaje de aumento de sulfatos en la muestra esta alrededor del 16% se da con una concentración elevada y aun tiempo muy corto. Si estudiamos la gráfica a lo largo del tiempo, se observa que el mayor incremento de sulfato obtenido esta entre 14 y 16% dándose estos valores en una franja superior a la concentración de 7 g/l de reactivo. Según disminuye la concentración de reactivo este aumento de sulfatos se va mostrando cada vez más lineal y menos significativo.

2.7.4.4. Conclusiones

- A partir del diseño de experimento aplicado se obtiene que para la eliminación de plomo los efectos significativos son la concentración y el cuadrado de la misma.
- El modelo empírico obtenido explica el 97,4% de la variabilidad en la eliminación de plomo.
- El mayor efecto en el aumento de sulfatos es la concentración de reactivo añadida.

2.7.5. Inertimag[®]: concentración-tiempo

2.7.5.1. Objetivo

En esta experiencia vamos a estudiar la capacidad de neutralización y eliminación del plomo usando el reactivo Inertimag[®]. Para ello se han utilizado diferentes concentraciones de reactivo estudiando la actuación del mismo en la muestra con tiempos de permanencia distintos.

2.7.5.2. Diseño Experimental

En este experimento se han tomado como variables independientes, el tiempo de permanencia y la concentración de reactivo analizando en los distintos ensayos el pH obtenido, la concentración de sulfatos y la concentración de plomo en la muestra.

Tabla 20: Diseño del experimento 04

CÓDIGO DE EXPERIMENTO	TIEMPO DE PERMANENCIA		CONCENTRACIÓN DEL REACTIVO	
	Codificación	minutos	Codificación	g/l
01_04	-1	5	0,33	11
02_04	-1	5	1	15
03_04	0	20	0,33	11
04_04	1	35	-1	3
05_04	1	35	0,33	11
06_04	-1	5	-0,33	7
07_04	0	20	1	15
08_04	0	20	-1	3
09_04	1	35	1	15
10_04	-1	5	-1	3
11_04	1	35	-0,33	7
12_04	0	20	-0,33	7

Para ello tal y como muestra la tabla 20, vamos a trabajar utilizando un diseño experimental multifactorial 3 x 4, aplicando tres niveles al tiempo de permanencia y cuatro a la concentración de reactivo, obteniendo finalmente 12 experimentos que se ejecutarán por orden, del 01-04 al 12-04 ya que se encuentran aleatorizados, intentando reducir de esta manera las interacciones de las variables ocultas.

Niveles del factor tiempo de permanencia.....3

Niveles del factor concentración del reactivo.....4

Nº de Experimentos totales.....3 x 4 = 12

Las codificaciones utilizadas para los tres niveles del tiempo de permanencia son de menor a mayor -1,0 y 1, pero por otro lado las codificaciones que se utilizan en las concentraciones son igualmente para la mayor de ellas 1 y para la menor -1 correspondiéndose con los valores de 15 y 3 g/l respectivamente.

Como ya hemos comentado, la asignación de los niveles tiene que ser proporcional, por lo que todos los valores tienen que guardar la misma distancia con su valor anterior y posterior, lo que explica que la codificación utilizada para los valores intermedios se a de de -0,33 y 0,33. De la misma manera que los valores aplicados en las codificaciones tienen que ser proporcionales, los valores reales de las concentraciones tienen que cumplir la misma norma por esta razón nos encontramos como concentraciones intermedias los valores de 7 y 11 g/l.

Para llevar a cabo el experimento se ha seguido el mismo sistema que en el caso anteriormente expuesto (Liximag), utilizando doce elemneyers aforados de 200ml cada uno e introduciendo en cada uno de ellos la cantidad de producto indicada en cada caso, introduciéndoles posteriormente en un agitador durante el tiempo que precisa cada ensayo. Finalmente la muestra se ha filtrado y se ha procedido al análisis de cada una de las variables.

En esta experiencia las características del agua residual son las mismas que las utilizadas en las experiencias anteriores. (ver tabla 14)

2.7.5.3. Resultados y discusión

En la tabla 21 podemos ver los resultados de los análisis tanto de pH como de porcentaje de eliminación de plomo y porcentaje de aumento de sulfatos en la experiencia. Nuevamente volveremos a tomar los valores de porcentajes de eliminación de plomo y porcentajes de aumento de sulfatos para el análisis de las muestras.

Tabla 21: Resultados obtenidos en el experimento 04

CÓDIGO DE EXPERIMENTO	CONDICIONES		RESULTADOS		
	TIEMPO (min.)	CONCENTRACIÓN (g/l)	PLOMO % Eliminación	pH	SULFATOS % Aumento
01_04	5	11	85,29	7,85	8,052
02_04	5	15	84,56	8,54	6,267
03_04	20	11	83,09	8,24	9,837
04_04	35	3	40,44	3,95	6,710
05_04	35	11	80,88	8,20	6,267
06_04	5	7	77,94	7,47	9,395
07_04	20	15	77,94	8,40	15,662
08_04	20	3	30,88	3,86	6,267
09_04	35	15	75,00	8,35	11,180
10_04	5	3	21,32	3,35	8,495
11_04	35	7	72,79	7,87	5,368
12_04	20	7	72,79	7,89	1,342

Podemos observar que en este caso que en la mayoría de los casos se ha alcanzado la neutralización de la muestra consiguiendo valores de pH alrededor de 8, salvo en tres experimentos: 04_04, 08_04 y 11_04, en los cuales el pH alcanzado no supera el valor de 4.

Si relacionamos el pH obtenido con la eliminación de plomo, podemos ver una relación entre los valores de pH alcanzados y el porcentaje de eliminación de plomo obtenido, ya que en los valores de pH situados alrededor de 8 los porcentajes de eliminación están entorno al 80%. Por otro lado, para los tres casos en el que pH es inferior a 4, los porcentajes de eliminación son inferiores al 50%. No obstante en los tres experimentos coincide que las condiciones de concentración usadas son las tres de codificación -1 es decir, la concentración de reactivo añadida más baja que se corresponde con 3 g/l.

Por otro lado si seguimos analizando estos tres casos, veremos una influencia del tiempo de reacción en relación con el plomo existente en la muestra, que en el resto de los experimentos no se aprecia.

En relación a los sulfatos obtenidos, se puede ver un aumento de los mismos de entre el 6 y el 15%, pero a simple vista no se encuentra una relación entre esta variable y las otras dos variables analizadas. En este caso se realizará el estudio de los sulfatos en función del tiempo de permanencia y de la concentración de reactivo añadida.

2.7.5.3.1. PLOMO

En el siguiente Diagrama de Pareto, (Figura 22) podemos apreciar la influencia de cada uno de los factores estudiados (concentración (B) y tiempo (A)) sobre la variable plomo.

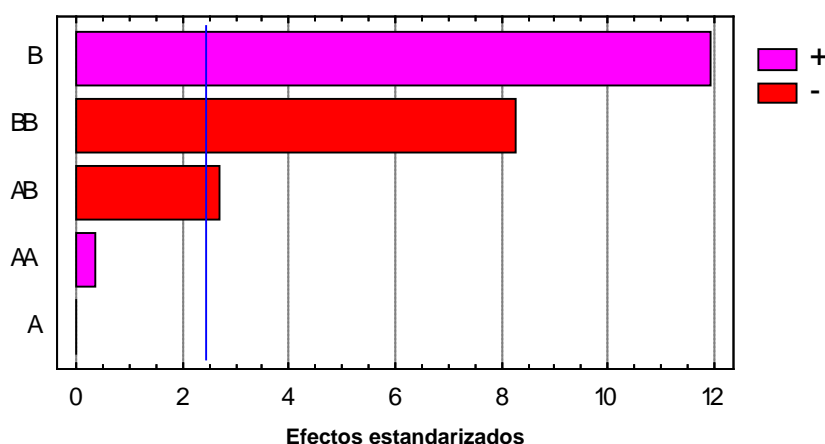


Figura 22: Gráfico de Pareto estandarizado para el % de eliminación de Pb. (Exper. 04)

Volvemos a destacar, la concentración de reactivo añadida en la muestra como el factor que más destaca sobre la eliminación del plomo dejando el tiempo de reacción como un factor poco significativo.

A continuación se van a analizar cada uno de estos puntos utilizando el método de análisis ANOVA multifactorial.

Tabla 22: Análisis de la Varianza para % Eliminación de Plomo. (Exper. 04)

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado medio	F-Ratio	P-Valor
A:Tiempo	0,0	1	0,0	0,00	1,0000
B:Concentración	3531,58	1	3531,58	141,97	0,0000
AA	3,24135	1	3,24135	0,13	0,7305
AB	181,902	1	181,902	7,31	0,0354
BB	1695,51	1	1695,51	66,16	0,0002
Error Total	149,256	6	24,876		
Total (corr.)	5561,49	11			

$$R^2 = 0,973163$$

$$\text{Error estándar de estimación} = 4,98759$$

$$R^2 \text{ (Ajustado para gl)} = 95,0798 \%$$

$$\text{Error absoluto medio (MAE)} = 2,71244$$

$$\text{Estadístico de Durban Watson (DW)} = 2,54155 \text{ (P=0,335411)}$$

La tabla de ANOVA (tabla 22) divide la variabilidad en % Eliminación de Plomo en distintos segmentos separados para cada uno de los efectos. En este caso, tres de los efectos tienen los p-valores inferiores a 0,05, indicando que son significativamente diferentes de cero al 95,0% de nivel de confianza.

El estadístico R-cuadrado nos indica que el modelo así ajustado explica el 97,3163% de la variabilidad en % Eliminación de Plomo. El estadístico R-cuadrado ajustado, es más adecuado para la comparación de números diferentes de variables independientes, es 95,0798%.

El error estándar de la estimación muestra la desviación normal de los residuos en este caso alcanza un valor de 4,98759, siendo el error absoluto de la media (MAE) que nos indica el promedio del valor de los residuos de 2,71244.

El estadístico Durbin-Watson (DW) examina los residuos para determinar si hay cualquier correlación significativa basada en el orden en el que se suceden en el fichero de datos. Puesto que el p-valor es superior a 0,05, no hay indicios de correlación de serie en los residuos.

La ecuación del modelo ajustado siendo los valores de las variables especificados en sus unidades originales es:

% Eliminación de Plomo = -24,5019 + 0,44375*A + 18,6302*B + 0,0049*A² - 0,0710833*A*B - 0,742917*B²
donde A es el Tiempo de Permanencia y B la Concentración de Reactivo.

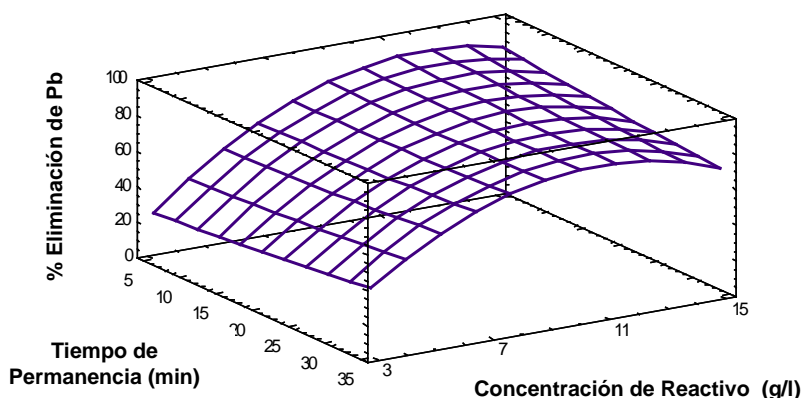


Figura 23: Superficie de respuesta estimada para el % de eliminación de Pb. (Exper. 04)

Como se puede leer en la evolución del gráfico expuesto en la figura 23, donde a través de una superficie de respuesta estimada se muestra la evolución de la eliminación de plomo en la muestra en función de los factores tiempo de permanencia y concentración de reactivo, la pendiente aumenta progresivamente según aumenta la concentración, siendo menos apreciable la inclinación en relación con el tiempo de permanencia, indicando así que la eliminación de plomo con el reactivo de Intermag, aumenta en función de la concentración.

Existe un punto (aprox. 12 g/l) a partir del cual la eliminación de plomo permanece constante pese a que la concentración de reactivo siga aumentando.

Si estudiamos este último efecto detectado con una gráfica de superficie de contornos (Figura 24) observamos que a partir de una concentración de 7-8 g/l se obtienen eliminaciones de plomo del 75% siendo constantes a lo largo del tiempo pese al aumento de la concentración de reactivo. Por otro lado se aprecia un punto de máxima eliminación de plomo conseguido a concentraciones de entre 12 y 13 g/l y con tiempos de permanencia bajos, inferiores a 7 minutos.

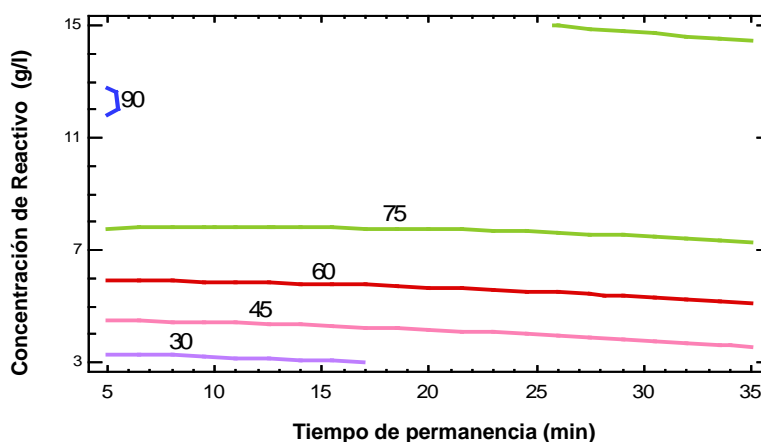


Figura 24: Contorno de superficie de respuesta estimada para la eliminación de Pb. (Exper. 04)

2.7.5.3.2. pH

Para el análisis del pH en primer lugar vamos a identificar qué factor es más influyente en el estudio. Para ello vamos a utilizar el diagrama de Pareto (figura 25), en el que nos muestra que la concentración de reactivo es el factor más influyente en el aumento del pH, siendo el tiempo un factor poco significativo en este caso.

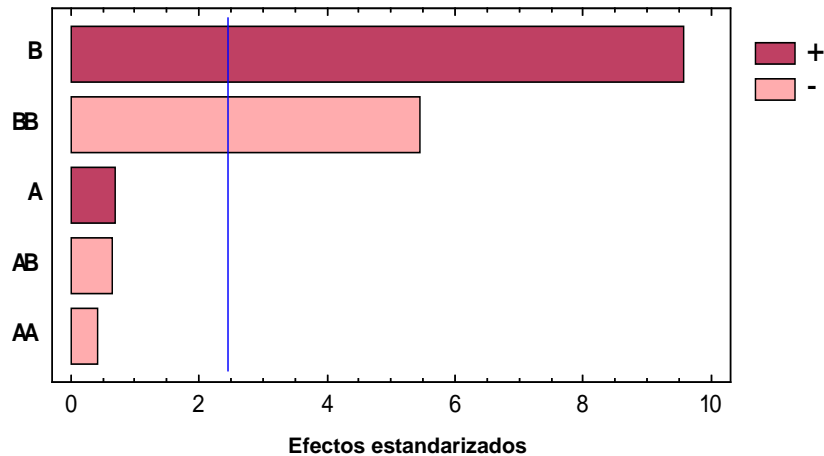


Figura 25: Gráfico de Pareto estandarizado para el pH. (Exper. 04)

La figura 26, que nos muestra el gráfico de superficie de respuesta para la evolución del pH en función de la concentración de reactivo añadida y del tiempo de permanencia, corrobora esta afirmación, ya que observamos que la pendiente marcada en la gráfica por el tiempo de permanencia es practicamente lineal al contrario que la se dibuja con la concentración de reactivo añadida en la que se aprecia un aumento del pH, inicialmente y a bajas concentraciones se muestra una pendiente más abructa y con concentraciones superiores a 9 este aumento va tendiendo a estabilizarse.

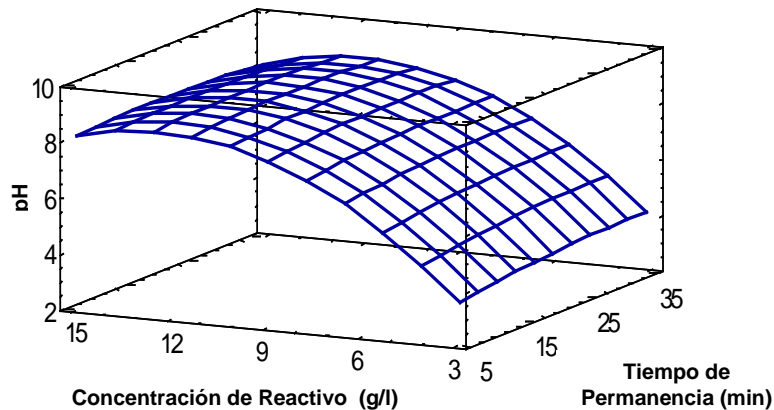


Figura 26: Superficie de respuesta estimada de neutralización. (04)

2.7.5.3.3. SULFATOS

Tal y como nos muestra la figura 27, en la que se representa el Diagrama de Pareto para el aumento de sulfatos, observamos que ningún factor es prioritariamente influyente en el aumento de los sulfatos en el efluente, no obstante podemos marcar como más significativo la concentración de reactivo añadida (B).

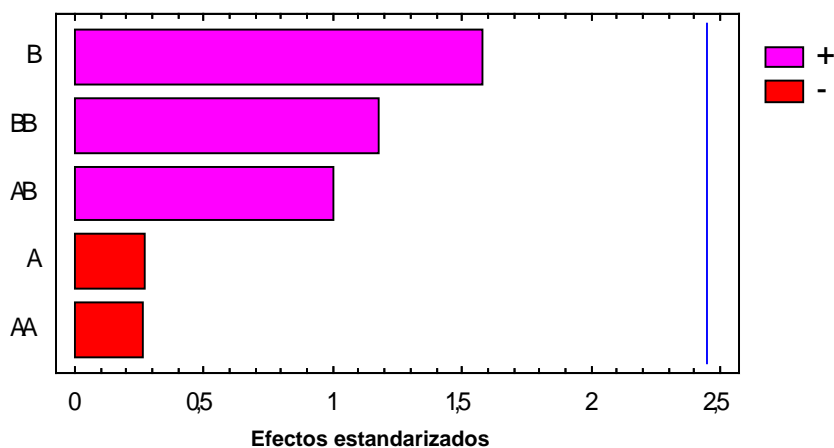


Figura 27: Gráfico de Pareto estandarizado para el % de Aumento de Sulfatos. (Exper. 04)

Tras realizar el gráfico de superficie del aumento de sulfatos en función del tiempo y de la concnetación de reactivo añadida (figura 28), vemos claramente que el factor tiempo, no se presenta como un indicador en el aumento de los sulfatos. Por otro lado si analizamos la evolución de los sulfatos en función de la concentración de reactivo añadida podemos decir que si que existe una relación entre ambos pero no se presenta constantemente.

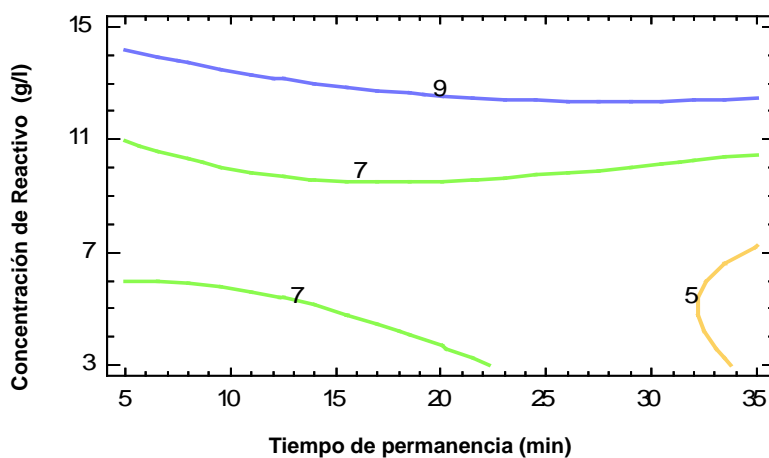


Figura 28: Contorno de superficie de respuesta estimada para el aumento de sulfatos. (Exper. 04)

2.7.5.4. Conclusiones

- A partir del diseño de experimento aplicado se obtiene que para la eliminación de plomo los efectos significativos son la concentración, el cuadrado de la misma y en menor medida la interacción entre tiempo y concentración.
- El modelo empírico obtenido explica el 97,3% de la variabilidad en la eliminación de plomo.
- El mayor efecto en el aumento de sulfatos es la concentración de reactivo añadida.

2.7.6. Envimag[®]: concentración-tiempo

2.7.6.1. Objetivo

El objetivo principal de esta experiencia es, al igual que en las anteriores, es acotar tanto el tiempo de permanencia como la concentración de reactivo necesaria para conseguir la mayor eficacia en la eliminación de plomo y neutralización de la muestra utilizando como reactivo en este caso el producto Envimag[®].

2.7.6.2. Diseño Experimental

A la hora de elaborar el diseño de experimentos de esta experiencia se ha tenido en cuenta la elaboración de los diseños anteriores realizando un diseño multifactorial 3 x 4, en el cual se ha otorgado al factor tiempo de permanencia 3 niveles cuyos valores son los mismos que en las anteriores experiencias y al factor concentración de reactivo 4 niveles obteniendo de esta manera un bloque de 12 experimentos.

Niveles del factor tiempo de permanencia.....3

Niveles del factor concentración del reactivo.....4

Nº de Experimentos totales.....3 x 4 = 12

La codificación usada es la misma que la usada anteriormente dando los códigos de -1, 0 y 1 en el factor tiempo de permanencia que se corresponden respectivamente a los valores de 5, 20 y 35 minutos, y usando -1, -0,33, 0,33 y 1 para codificar al factor concentración de reactivo tomando en este caso, como valores reales de reactivo añadido en la muestra 2,5, 5, 7,5 y 10 g/l tal y como se indica en la tabla 23.

Tabla 23: Diseño del experimento 05

CÓDIGO DE EXPERIMENTO	TIEMPO DE PERMANENCIA		CONCENTRACIÓN DEL REACTIVO	
	Codificación	minutos	Codificación	g/l
01_04	-1	5	-1	2,5
02_04	0	20	-1	2,5
03_04	1	35	-1	2,5
04_04	-1	5	-0,33	5
05_04	0	20	-0,33	5
06_04	1	35	-0,33	5
07_04	-1	5	0,33	7,5
08_04	0	20	0,33	7,5
09_04	1	35	0,33	7,5
10_04	-1	5	1	10
11_04	0	20	1	10
12_04	1	35	1	10

Los materiales y el procedimiento establecido para ejecutar esta experiencia han sido los mismos que los usados con el reactivo Liximag e Inertimag, salvo por la excepción de la aleatorización del experimento que en este caso se ha clasificado por orden decreciente de concentración de reactivo Envimag añadida.

En esta experiencia las características del agua residual son las mismas que las utilizadas en las experiencias anteriores. (ver tabla 14)

2.7.6.3. Resultados y discusión

A continuación en la tabla 24 se exponen los resultados obtenidos de los análisis realizados de pH, contenido de plomo y de sulfatos en las muestras procesadas.

Tabla 24: Resultados obtenidos en el experimento 05

CÓDIGO DE EXPERIMENTO	CONDICIONES		RESULTADOS		
	TIEMPO (min.)	CONCENTRACIÓN (g/l)	PLOMO % Eliminación	pH	SULFATOS % Aumento
01_05	5	2,5	30,22	2,30	5,632
02_05	20	2,5	33,51	2,46	-9,727
03_05	35	2,5	39,25	2,75	-50,274
04_05	5	5	31,86	2,50	-52,578
05_05	20	5	46,64	3,43	3,584
06_05	35	5	53,21	3,77	-27,646
07_05	5	7,5	53,21	3,97	-10,239
08_05	20	7,5	77,84	5,17	2,560
09_05	35	7,5	90,97	6,62	4,608
10_05	5	10	86,87	6,85	-1,536
11_05	20	10	93,43	7,01	10,751
12_05	35	10	96,72	6,98	5,632

Analizando las experiencias en relación con las condiciones del experimento utilizadas, se puede deducir que la concentración de reactivo es fuertemente influyente tanto para la neutralización de la muestra como para la eliminación del plomo.

Se observa que bajo las condiciones de concentraciones de reactivo de 2,5 y 5 g/l (experimentos del 01_05 al 06_05) no se alcanza la neutralización de la muestra tratada y los valores de eliminación de plomo se encuentran entre el 30 y el 50%.

Por otro lado en las concentraciones de 7,5 y 10 (experimentos del 07_05 al 12_05), se empieza a alcanzar la neutralización de la muestra y que a partir de valores de pH entre 6,5 y 7 los porcentajes de eliminación de plomo ascienden hasta un 96.72 %.

Si analizamos en conjunto la concentración de reactivo y la influencia del tiempo de reacción en cada una de los experimentos, se puede ver un aumento tanto de la eliminación de plomo global. (lectura realizada desde la experiencia 01_05 a la 12_05)

Por otro lado nos encontramos por un lado con el aumento de sulfatos en algunos experimentos y la disminución de los mismos en otros por lo que no se pueden sacar conclusiones sin proceder a un análisis más exhaustivo.

2.7.6.3.1. PLOMO

En el siguiente **Diagrama de Pareto**, (Figura 29) podemos apreciar la influencia de cada uno de los factores estudiados (concentración y tiempo) sobre la variable plomo observando, que tanto la concentración como el tiempo de permanencia son factores determinantes en la eliminación de plomo con el reactivo Envimag. Pese a esto de ambos factores la concentración de reactivo es notablemente más influyente.

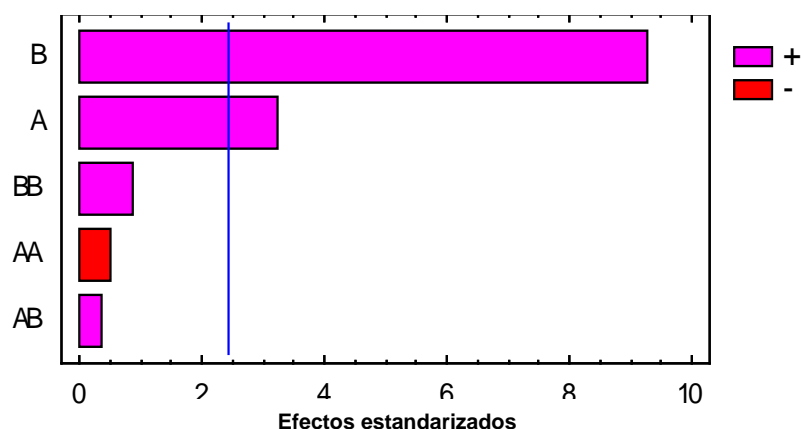


Figura 29: Gráfico de Pareto estandarizado para el % de eliminación de Pb. (Exper. 05)

A continuación se van a analizar cada uno de estos puntos utilizando el método de análisis ANOVA multifactorial.

Tabla 25: Análisis de la Varianza para % Eliminación de Plomo. (Exper. 05)

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado medio	F-Ratio	P-Valor
A:Tiempo	760,305	1	760,305	10,47	0,0178
B:Concentración	6251,18	1	6251,18	86,05	0,0001
AA	17,5617	1	17,5617	0,24	0,6404
AB	8,90192	1	8,90192	0,12	0,7383
BB	57,5094	1	57,5094	0,79	0,4078
Error Total	435,853	6	72,6421		
Total (corr.)	7531,31	11			

$R^2 = 0,942128$

Error estándar de estimación = 8,52303

R^2 (Ajustado para gl)= 89,3901 % Error absoluto medio (MAE) = 5,17357

Estadístico de Durban Watson (DW) = 0,93476 (P=0,41589)

La tabla de ANOVA (tabla 25) divide la variabilidad en % Eliminación de Plomo en distintos segmentos separados para cada uno de los efectos. En este caso, dos de los efectos tienen los p-valores inferiores a 0,05, indicando que son significativamente diferentes de cero al 95,0% de nivel de confianza.

El estadístico R-cuadrado nos indica que el modelo así ajustado explica el 94,2128% de la variabilidad en % Eliminación de Plomo. El estadístico R-cuadrado ajustado, es más adecuado para la comparación de números diferentes de variables independientes, es 89,3901%.

El error estándar de la estimación muestra la desviación normal de los residuos en este caso alcanza un valor de 8,25303, siendo el error absoluto de la media (MAE) que nos indica el promedio del valor de los residuos de 5,17357.

El estadístico Durbin-Watson (DW) examina los residuos para determinar si hay cualquier correlación significativa basada en el orden en el que se suceden en el fichero de datos. Puesto que el p-valor es superior a 0,05, no hay indicios de correlación de serie en los residuos.

La ecuación del modelo ajustado siendo los valores de las variables especificados en sus unidades originales es:

$$\% \text{ Eliminación de Plomo} = 8,34944 + 0,948889 \cdot A + 3,2842 \cdot B - 0,0114056 \cdot A^2 + 0,02516 \cdot A \cdot B + 0,350267 \cdot C^2$$

Donde A es el Tiempo de Permanencia y B la Concentración de Reactivo

En el gráfico de superficie representado en la figura 30, vemos claramente la evolución de la eliminación de plomo en función del tiempo de permanencia y la concentración reactivo añadida: la eliminación de plomo es mayor según aumenta la concentración de reactivo añadido, del mismo modo, se observa, como influye el tiempo en este efecto, llegando al máximo de eliminación de Plomo en el punto de mayor concentración y tiempo más elevado.

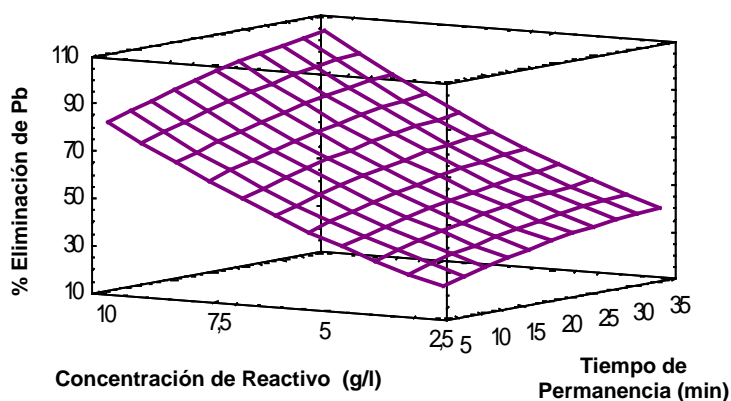


Figura 30: Superficie de respuesta estimada para el % de eliminación de Pb. (Exper. 05)

Por otro lado en el siguiente gráfico expuesto (Figura 31), podemos observar más claramente como la inclinación de las curvas crecen siguiendo la dirección que marcan los puntos anteriormente nombrados (<concentración y < tiempo).

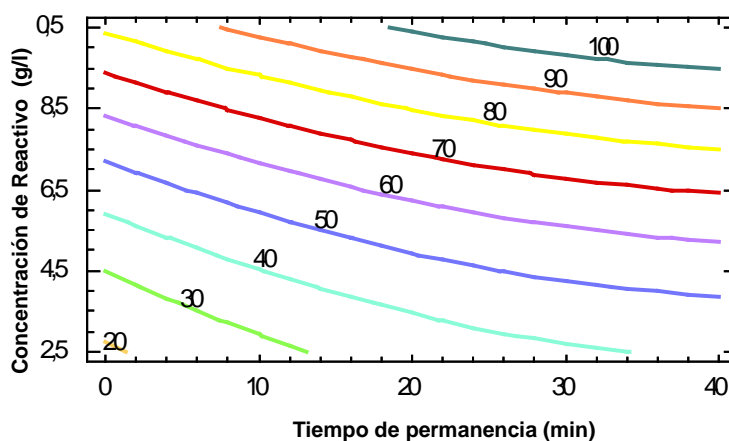


Figura 31: Contorno de superficie de respuesta estimada para la eliminación de Pb. (Exper. 05)

2.7.6.3.2. pH

El diagrama de Pareto (figura 32), en el que nos muestra que la concentración de reactivo es el factor más influyente en el aumento del pH, mostrándose el tiempo de permanencia como un factor poco significativo en este caso.

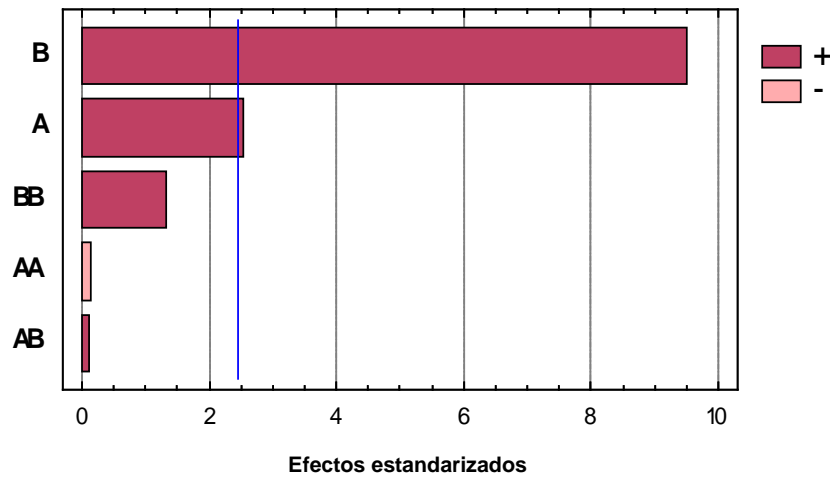


Figura 32: Gráfico de Pareto estandarizado para el pH. (Exper. 05)

En la figura 33, gráfico de superficie de respuesta para la evolución del pH con el reactivo Envimag, nos muestra que el factor concentración de reactivo que se añade en el efluente a tratar es un indicador significativo apreciándose claramente como sube el pH según se aumenta la concentración de reactivo añadida.

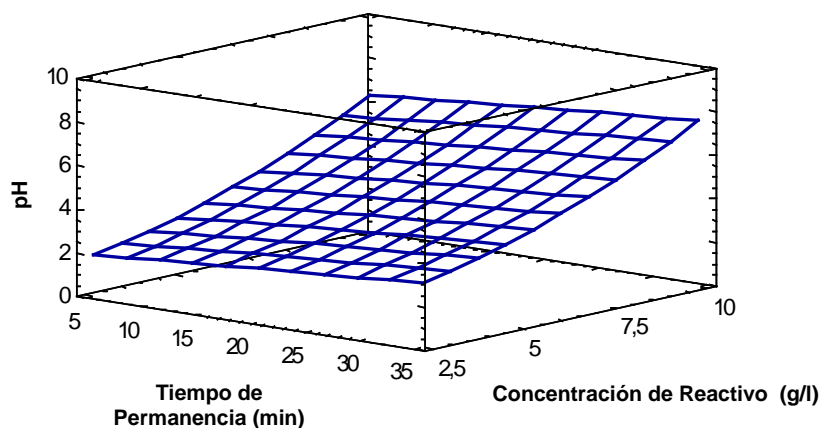


Figura 33: Superficie de respuesta estimada de neutralización. (Exper. 05)

2.7.6.3.3. SULFATOS

Tal y como nos muestra la figura 34, en la que se representa el Diagrama de Pareto para el aumento de sulfatos utilizando el reactivo Envimag[®], observamos que ningún factor es prioritariamente influyente en el aumento de los sulfatos en el efluente, no obstante se destaca la posible influencia de la concentración de reactivo añadida tal y como sucede en los experimentos anteriores realizados con Liximag[®] e Inertimag[®].

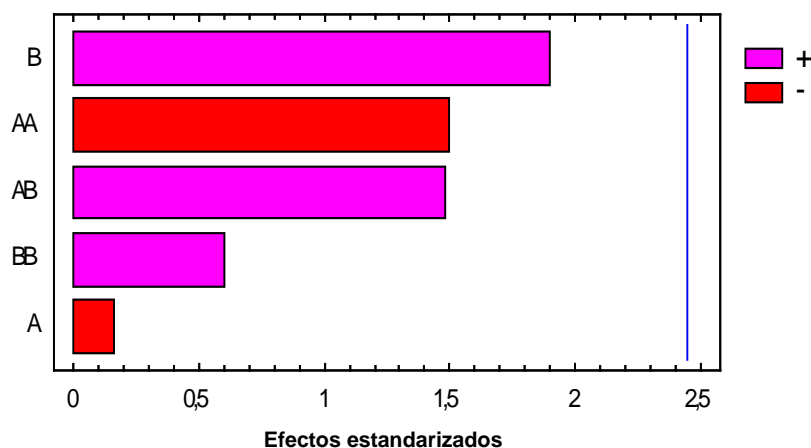


Figura 34: Gráfico de Pareto estandarizado para el % de Aumento de Sulfatos. (Exper. 05)

2.7.6.4. Conclusiones

- A partir del diseño de experimentos aplicado se obtiene que para la eliminación de plomo los efectos significativos son la concentración de reactivo y el tiempo.
- El modelo empírico obtenido explica el 94,2% de la variabilidad en la eliminación de plomo.
- El mayor efecto en el aumento de sulfatos es la concentración de reactivo añadida.

2.7.7. ANÁLISIS COMPARATIVO DE LAS EXPERIENCIAS EN DISCONTINUO

A través de la aplicación Statgraphic plus, con la que hemos estado trabajando el diseño de experimentos y el posterior análisis de los resultados, vamos a estudiar para cada tipo de producto los valores óptimos de concentración de reactivo y tiempo de permanencia. Los valores obtenidos son valores experimentales.

Observamos que tanto para el Liximag[®] como para el Inertimag[®], (ambos óxidos de magnesio) tenemos tiempos bajos de permanencia considerados como óptimos con concentraciones elevadas, por otro lado el Envimag[®] (hidróxido de magnesio) necesita a concentraciones elevadas tiempos de permanencia muy altos.

Si analizamos las capacidades que presentan cada reactivo observamos una gran diferencia entre la capacidad de retención de plomo del Inertimag[®] con los otros dos reactivos siendo este el que menor poder de retención presenta.

En conclusión, el reactivo que con menor tiempo de acción y mayor capacidad presenta es el Liximag[®], pero si nos fijamos en el reactivo que alcanza valores de eliminación de plomo mayores, es decir, tendríamos que inclinarnos inicialmente por el el Envimag[®], teniendo siempre en cuenta que estos valores son obtenidos tanto con tiempos de permanencia como con concentraciones altos.

Tabla 26: Tabla comparativa de resultados óptimos en discontinuo.

Reactivo	Liximag [®]	Capacidad Másica (mg Pb/ g MgO)	0.7115
Concentración óptima de reactivo (g/l)	8	Concentración inicial de Pb (mg/l)	6,11
Tiempo óptimo (min)	5	Concentración final de Pb (valor óptimo) (mg/l)	0,418
Valor de pH óptimo	10,8	% eliminación Pb (valor óptimo)	93,31
Reactivo	Inertimag [®]	Capacidad Másica (mg Pb/ g MgO)	0.299
Concentración óptima de reactivo (g/l)	12.3	Concentración inicial de Pb (mg/l)	6,11
Tiempo óptimo (min)	5	Concentración final de Pb (valor óptimo) (mg/l)	0,591
Valor de pH óptimo	8,6	% eliminación Pb (valor óptimo)	90,22
Reactivo	Envimag [®]	Capacidad Másica (mg Pb/ g MgO)	0.591
Concentración óptima de reactivo (g/l)	10	Concentración inicial de Pb (mg/l)	6,11
Tiempo óptimo (min)	35	Concentración final de Pb (valor óptimo) (mg/l)	0,2
Valor de pH óptimo	7,6	% eliminación Pb (valor óptimo)	96,72

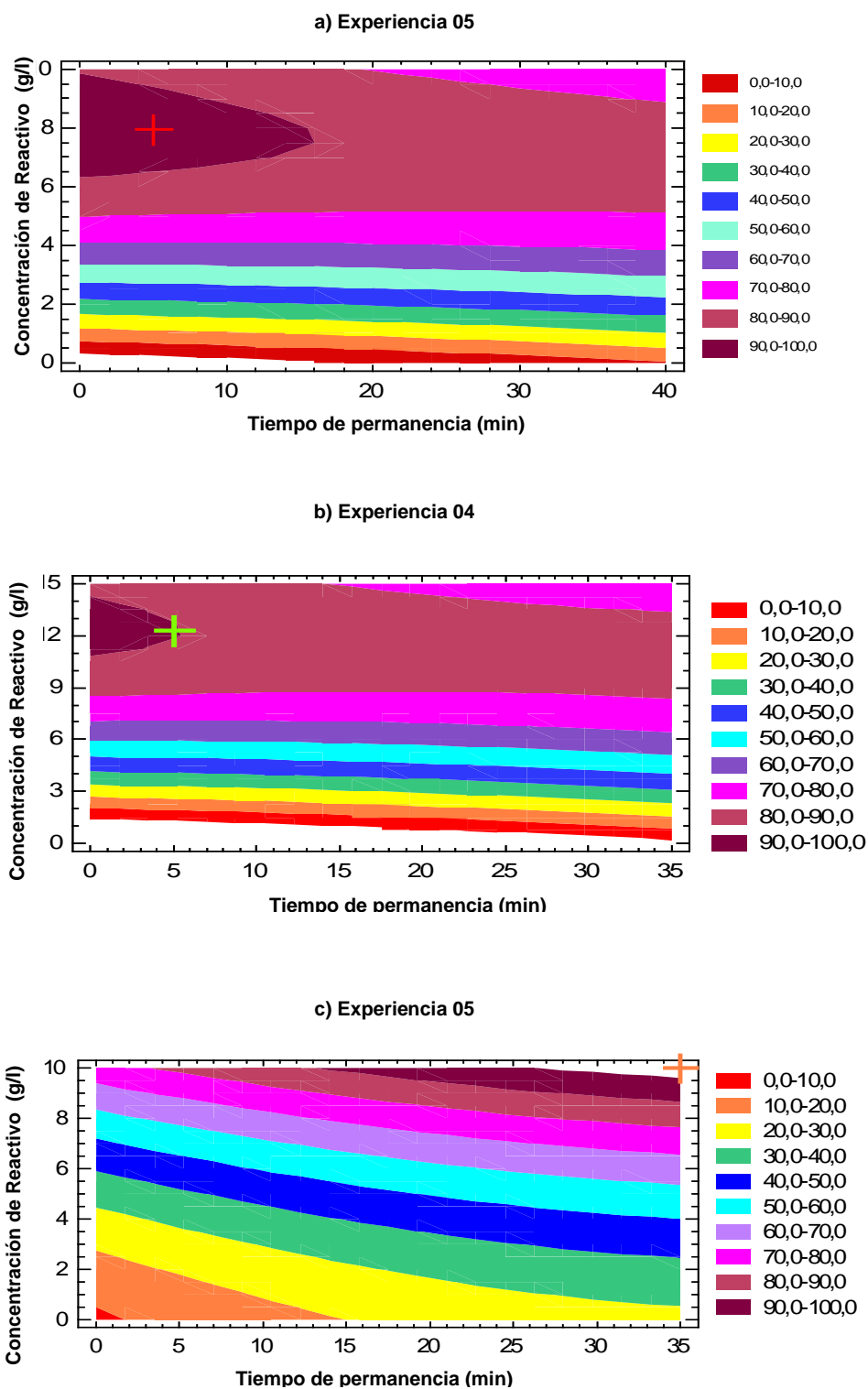


Figura 35: Gráficas comparativas de los óptimos para la eliminación de Pb en discontinuo.

2.7.7.1. Conclusiones

- Los óxidos de magnesio (Liximag[®] e Intertimag[®]), presentan valores óptimos, para eliminación de plomo, de tiempo de permanencia bajos (5 minutos) a concentraciones de reactivo de 8 y 12,3 g/l respectivamente. Por otra parte el hidróxido de magnesio (Envimag[®]) precisa tiempos de permanencia muy superiores (35 minutos) a concentraciones similares (10 g/l). En estas condiciones, las eliminaciones de plomo son superiores al 90% en el agua residual procedente de fabricación de baterías, siendo la concentración de plomo residual inferior a 0,6 mg/l.
- El Intertimag presenta menor capacidad de retención de plomo (0,3 mg Pb/g MgO) mientras que el Liximag[®] y el Envimag[®] presentan capacidades de retención de plomo superiores (0,71 y 0,59 mg Pb/g MgO respectivamente)
- El pH final del agua tratada es inferior cuando se utiliza Envimag[®] e Intertimag[®] (7,6 y 8,6 respectivamente) frente a cuando se utiliza Liximag[®] (10,8) mostrando que en la eliminación de plomo no solo influye el pH (precipitación de hidróxido de plomo) sino el reactivo empleado y las condiciones de operación (concentración – tiempo)

2.8. BIBLIOGRAFÍA

- Aldaco R.; Irabien, A., 2005. *Control de fluoruros con recuperación de producto*. Tesis Doctoral
- Athanasakis, L.; Dimitri, L., 1994. Caustic magnesia in environmental control technology. *Green Markest for Minerals*, pp. 30-33
- Box, G.; Hunter, W.; Hunter, J., 1999, *Estadística Para Investigadores. Introducción al diseño de experimentos, análisis de datos y construcción de modelos*. Reverté, S.A. 1ª Edición
- Butler A.D.; Fan M., Brown R.C.; Cooper A.T.; Van Leeuwen J.H.; Sung S., 2004. *Absortion of filute SO2 gas stream with conversion to polymeric ferric sulphate for use in water treatment*. *Chemical Engineering Journal*. Nº 98, pp. 265-273.
- Cenoz, S.; Diego, I.; Erice, J.; Chimenos, J.M.; Hernandez, J.; Ganguitia, N., 2003. *INTERMAG, hidróxido de magnesio de bajo contenido: una nueva solución en el tratamiento de residuos y acondicionamiento de vertederos*. Experiencia: Celdas de Seguridad de Sta. Lucía.
- Chimenos, J.M.; Fernandez, A.I.; Segarra, M.; Aldariz, J.; Erice, J.; Diego, J.I.; Hernandez, J., 2002. *Control de las aguas de lixiviado de una celda de seguridad de tierras contaminadas estabilizadas con óxido de magnesio de baja ley*. *Revista Técnica: Residuos*. Vol. 68. pp. 44-49
- Chimenos, J.M.; Fernández, A.I.; Villalba, G.; Segarra, M.; Urrutiocoechea, A.; Artaza, B.; Espiell, F., 2002. *Removal of ammonium and phosphates from wastewater resulting from the process of cocónela extraction using MgO-containing by product*. *Water Research*. Nº 37, pp 1601-1607
- Comrey A.L., 1985. *A first factor analysis*. Academic press, New Cork
- Figuerola, G., 2003. *Optimización de una superficie de respuesta utilizando JMP IN*. *Mosaicos Matemáticos*. Nº 11, pp. 17-23
- García E., Gil J.;Rodríguez, G., 2000. *Análisis Factorial*. Editorial Muralla S.A. Madrid
- Hairston, D.W., 1996. *Acid Neutrizers Calm the Wastewaters*. Chemical Engineering. New York.
- Marchán Sanz, C.; Regueiro, M.; Barros, G.; Rubio Navas, J., 2002. *Magnesita, IGME + Ministerio de Economía*.
- Mendoza Forero, H., 2002. *Perspectivas de minerales industriales en la península de Guajira*. INGEOMINAS
- Navarro, A.; Chimenos, J.M.; Muntaner, D., 2004. *Caracterización de materiales reactivos para el control de metales pesados en aguas subterráneas*. Hldropres. pp. 64-74.
- Oliviera A.P.; Torem M.L., 2001. *The influence of precipitation variables on zirconia powder synthesis*. *Powder Technology*, nº 119, pp. 181-193.
- Olmedo, F.; Yusta, I.; Pesquera, A.; Velasco, F., 1992. *El Yacimiento de Magnesita de Eugui (Navarra). Recurso mineral de España*. Consejo Superior de investigaciones científicas. Madrid. Pp. 637-646.
- Ruiz-Orión, C.; Cortina, J.L.; 2004. *Caracterización de los procesos de eliminación de metales utilizando magnesia cáustica*.
- Standard Methods. *For the examination of Water and Wastewater*, 1989, APHA, AWWA, WPCF. 17ª Edición. Traducido por Ediciones Diaz de Santos Métodos Normalizados para el análisis de Aguas Potables y Aguas Residuales. 1992
- Soto V.C.; Pinzado J.M., 2003. *Validation of a model for absorption process of H2O(vap) by LiBr(aq) in a horizontal tube bundle, using a multi-factorial analysis*. *International Journal Of Heat and Mass Transfer*. Nº 46, pp. 3299-3312
- Tansel B.; Pascual B., 2004. *Factorial evaluation of operational variables of a DAF process to improve PHC removal efficiency*. *Desalination*. Vol. 169. pp. 1-10

CAPÍTULO 3

3. APLICACIÓN EN CONTINUO DE ÓXIDOS E HIDRÓXIDOS DE MAGNESIO EN EL TRATAMIENTO DE ARFB.

3.1. ENSAYOS EN CONTINUO

3.1.1. Objetivo

En la realización de estas experiencias en continuo se quiere estudiar la capacidad de retención de plomo que presenta los óxidos e hidróxidos de magnesio a la par que el agotamiento que se producen en los reactivos a lo largo del tiempo.

Por otro lado también se va a intentar concretar con mayor precisión la relación que existe entre pH y la concentración de plomo conseguida en el efluente.

3.1.2. Metodología

Para llevar a cabo los experimentos en continuo se ha diseñado un proceso en columnas que permitiese visualizar en todo momento el aspecto del lecho, por otro lado también se ha intentado optimizar los recursos y la capacidad del personal para así poder llegar a obtener resultados fiables y que a la vez cumplan nuestros objetivos. Por lo que el proceso experimental en continuo se ha dividido en tres fases, y en cada una de ellas se va a llevar a cabo dos experiencias (A y B) obteniendo así un total de 6 experiencias en continuo.

A la hora de planificar las experiencias se han tenido en cuenta diferentes factores como son la altura de la columna, que guarda relación con el volumen del lecho, masa de reactivo añadida, caudal utilizado, con la finalidad de conseguir alcanzar los objetivos marcados, estos datos los podemos ver en la tabla 27.

Para estas experiencias se han empleado dos de los tres reactivos anteriormente estudiados (Liximag[®] y Envimag[®]) que son los que más diferencias entre si habían mostrado en los ensayos en discontinuo.

Tabla 27 : Características experimentales utilizadas en continuo

EXPERIENCIA	Reactivo	Altura (cm)	Masa (g)	Vlecho (cm ³)	Caudal (ml / min)	THR (min)
1A	Liximag [®]	15,3	40,81	27,0373	16,25	1,6638
1B	Envimag [®]	15	38,7	26,5072	16,5	1,6065
2A	Liximag [®]	15	38,8	26,5072	28,56	0,9281
2B	Liximag [®]	7	21,99	12,3700	7,85	1,7580
3A	Liximag [®]	15	42,62	26,5072	8,63	3,0715
3B	Liximag [®]	7	23,06	12,3700	11,11	1,1134

Por otro lado también se han marcado tiempos de recogida de muestras, a lo largo de los experimentos, se ha estado midiendo el pH constantemente en el efluente, para poder analizar la relación existente entre el pH y la concentración de plomo que se alcanza tras el proceso de tratamiento de la muestra original.

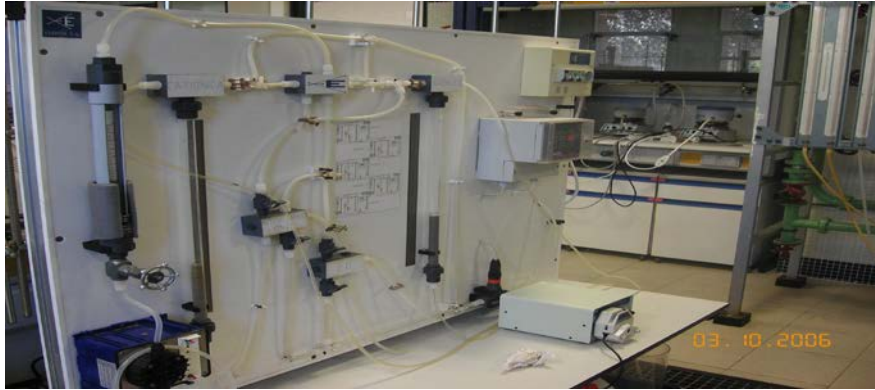


Figura 36: Sistema completo de columnas

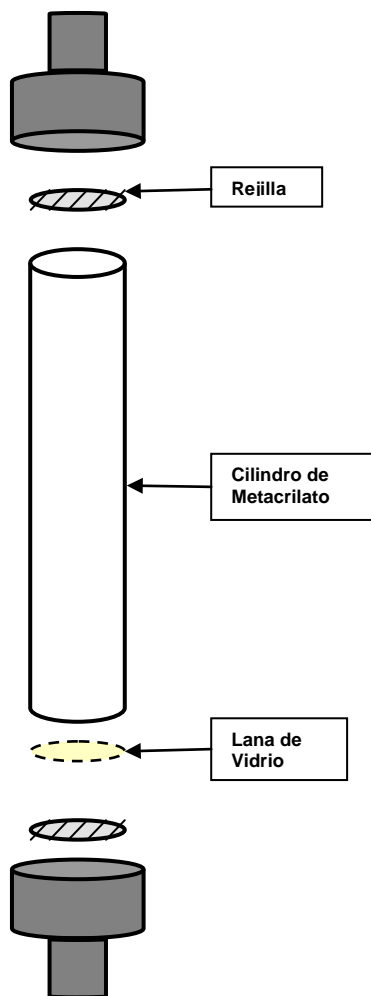


Figura 38: Esquema de las columnas

Las dos columnas cilíndricas de metacrilato, tienen las mismas características, teniendo una altura total de la columna de 50 cm y un diámetro de 1,5 cm. Para evitar la pérdida de material, en el montaje de las columnas se ha utilizado una rejilla y lana de vidrio tal y como se indica en la figura 40.

Por otro lado, la columna esta conectada a la alimentación a través de una goma, la cual, atraviesa una bomba (figura 39) desde la que se calibrará el caudal que aplicaremos a la alimentación.



Figura 37: Bomba utilizada para graduar la alimentación



Figura 39: Foto de los reactivos Liximag[®], Inertimag[®] y Envimag[®] (de izquierda a derecha)

Previamente a la incorporación de los reactivos que forman el lecho en la columna, estos han sido tamizados, para así poder conseguir una homogeneidad en el lecho. El poro de tamizado utilizado ha sido entre $1,25\mu \leq 2,5\mu$



Figura 40: Tamizador

El agua utilizada en estas experiencias en continuo ha sido un agua elaborada en el laboratorio y tiene unas características similares de contenido en plomo y en sulfatos al agua tratada anteriormente en las experiencias en discontinuo, en las cuales se ha utilizado agua residual extraída de una empresa de fabricación de baterías.

La finalidad de trabajar con un agua sintetizada es debido a dos razones, por un lado los volúmenes de agua que se precisan, y por otro el tener un control sobre las características del agua de entrada principalmente en la concentración de plomo y en la acidez de la misma, ya que son los dos factores a analizar y más van a influir en nuestra experiencia.

3.1.3. Cálculos

Se han tenido en cuenta varios factores que están relacionados con el agua a tratar y con las características de las columnas y del lecho que las forman. A continuación en la tabla 28, exponemos algunos de estos parámetros:

Tabla 28: Parámetros analizados.

Altura del lecho	cm	Concentración de Plomo	mg/l
Radio	cm	Concentración de Sulfatos	mg/l
Densidad Aparente	gr/cm ³	Caudal	ml / min
Volumen del Lecho	cm ³	THR	min
Retención de plomo	mg/l	Capacidad	mg Pb / gr MgO

La retención de plomo viene marcada por la diferencia de la concentración de plomo de entrada (C_0) y la concentración de plomo de agua tratada (C). En la realidad en cálculo de este parámetro por si solo no resuelve completamente los objetivos de esta experiencia ya que necesitamos conocer cual es la capacidad de neutralización del agua y eliminación del plomo de los reactivos utilizados en las condiciones planteadas.

Para ello vamos a tener en cuenta que el límite de concentración de plomo en el agua de salida sea inferior al coeficiente 0.85 por la concentración de entrada ($C_0 - C \geq 0,85 * C_0$), o lo que es lo mismo, si calculamos la fracción de la concentración de salida entre la de entrada, esta tiene que ser inferior o igual que 0,15 ($C/C_0 \leq 0,15$). Teniendo en cuenta estos datos vamos a calcular la capacidad que presentan los óxidos e hidróxidos de magnesio utilizados, para ello vamos a estudiar la relación que existe entre los miligramos de plomo retenidos en el lecho por cada gramo de reactivo utilizado. (Dimitrova, S.V., 2002.)

Para el cálculo de la capacidad, el conocimiento y análisis de la curva de ruptura, es fundamental para el diseño de un lecho fijo, y en general debe determinarse experimentalmente dada la dificultad que entraña su predicción.

Tal y como se muestra en las figuras 41, el **punto de ruptura** es aquel a partir del cual la concentración del efluente empieza a superar la máxima concentración permisible en el efluente. El tiempo transcurrido desde el comienzo del proceso hasta el momento en que se alcanza dicho punto se denomina **tiempo de ruptura (t_R)**.

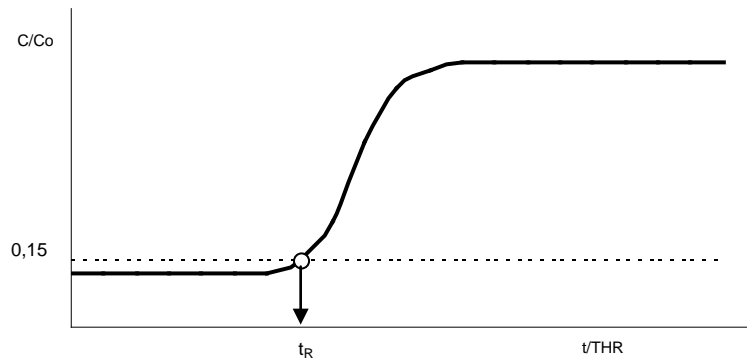


Figura 41: Curva de ruptura

Para el cálculo de la capacidad (q) de los óxidos e hidróxidos de magnesio en lecho fijo y en unas condiciones determinadas, es necesario conocer cuál es la cantidad total de Plomo retenido en el lecho. Este valor se puede determinar a partir de la curva de ruptura del sistema en función del volumen eluido correspondiente al tiempo de ruptura (V_R) (figura 42), calculando el área de la zona comprendida entre la curva de ruptura, la línea recta vertical que une el punto de concentración de salida límite permisible en el efluente ($C_0 - C \geq 0,85 \cdot C_0$) con el eje de ordenadas (V_R) y los ejes de coordenadas (formula 1).

$$q_M = \frac{\int_{V_0}^{V_R} (c_0 - c) dV}{M_L} \quad (1)$$

Para finalizar este valor obtenido se divide entre la masa de reactivo utilizada (M_L) calculando así la capacidad másica. En el caso de que se requiera calcular la capacidad volumétrica dicho valor se divide entre el volumen inicial del lecho utilizado (V_L)

$$q_V = \frac{\int_{V_0}^{V_R} (c_0 - c) dV}{V_L} \quad (2)$$

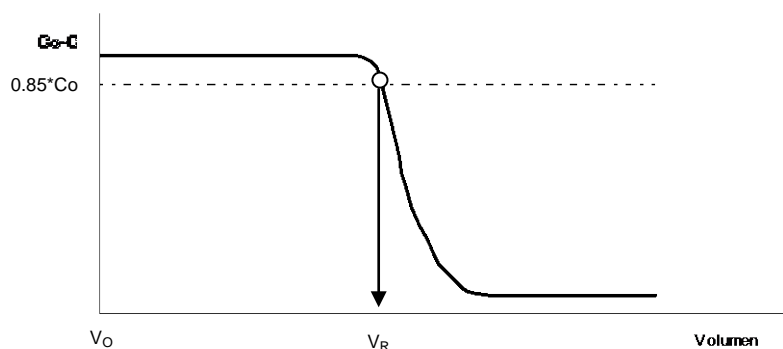


Figura 42: Curva de ruptura: Retención de Plomo – Volumen

3.1.4. LIXIMAG Y ENVIMAG CON FLUJO ASCENDENTE

3.1.4.1. Objetivo

El objetivo de esta experiencia es realizar un estudio comparativo entre el producto Liximag® y Envimag® determinando por un lado su capacidad de neutralización y eliminación de plomo del efluente, a la par de analizar el comportamiento de cada uno de los reactivos utilizando columnas con flujo ascendente.

3.1.4.2. Descripción de las características del experimento: condiciones experimentales

Esta experiencia se va a realizar con flujo ascendente, y teniendo en cuenta las siguientes características experimentales:

Tabla 29: Condiciones experimentales. Experiencia 1

CARACTERÍSTICAS COLUMNA 1A: LIXIMAG®			
Altura del lecho (cm)	15,3	Concentración inicial de Plomo (ppm)	3,6171
Radio(cm)	0,75	Concentración inicial de Sulfatos (ppm)	1500
Masa de Reactivo (g)	40,8	Caudal (ml / min)	16,25
Volumen del Lecho (cm ³)	27,03	THR (min)	1,67
CARACTERÍSTICAS COLUMNA 1B: ENVIMAG®			
Altura del lecho (cm)	15	Concentración inicial de Plomo (ppm)	3,1499
Radio(cm)	0,75	Concentración inicial de Sulfatos (ppm)	1500
Masa de Reactivo (g)	38,7	Caudal (ml / min)	16,5
Volumen del Lecho (cm ³)	26,51	THR (min)	1,61

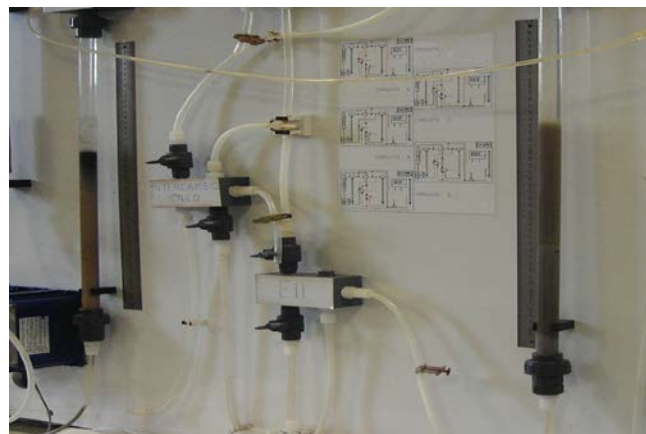


Figura 43: Columna 1A y 1B tras comenzar a ejecutar la experiencia en discontinuo

En ambas columnas al utilizar un proceso alimentación ascendente, se ha producido en el lecho una fluidización del mismo. Como se puede apreciar en las figuras 44 y 45, la evolución de las columnas es similar, aumentando la altura de las mismas según va avanzando la experiencia, debido a la fluidización anteriormente nombrada del lecho.

Por otro lado también se aprecia una estratificación del lecho, que se diferencia visualmente por la coloración de los estratos.

Finalmente el material del lecho que permanece fluidizado, se arrastrado por el agua, produciéndose la pérdida de la mayoría de este tipo de material que permanecía en la columna.



Figura 44: Evolución de la columna 1A

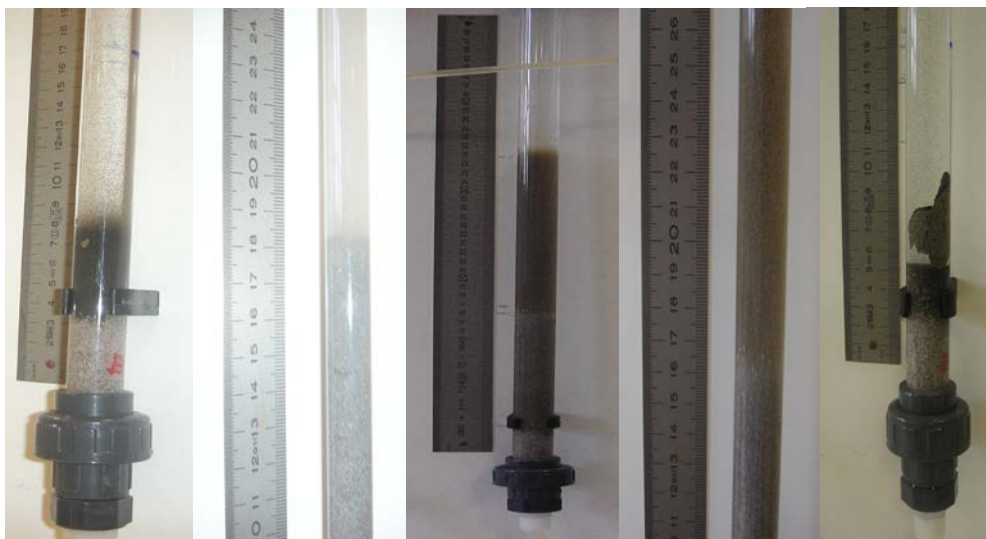


Figura 45: Evolución de la columna 1B

3.1.4.3. Resultados y Discusión:

A continuación se muestran los resultados del experimento realizado en ambas columnas:

COLUMNA 1A					
Nº Muestra	Tiempo (min)	pH	Plomo (mg/l)	% Eliminación Plomo	Sulfatos (mg/l)
1	60	10,08	0,3503	90,32	2049,22
2	90	10,00	0,3365	90,70	-
3	120	10,06	0,2953	91,84	-
4	180	10,24	0,3434	90,51	-
5	225	10,07	0,3434	90,51	-
6	273	10,21	0,4464	87,66	1488,34
7	318	10,18	0,3915	89,18	-
8	365	10,24	0,3984	88,99	-
9	415	10,23	0,3846	89,37	-
10	470	10,27	0,4464	87,66	-
11	515	10,27	0,4396	87,85	1320,8
12	565	9,77	0,4670	87,09	-
13	1305	10,14	0,4670	87,09	-
14	1475	10,05	0,4876	86,52	-
15	1535	10,10	0,5014	86,14	-
16	1580	10,18	0,4808	86,71	1466,49
17	1650	10,09	0,4670	87,09	-
18	1695	10,09	0,4670	87,09	-
19	1742	10,06	0,4602	87,28	-
20	1780	10,05	0,5357	85,19	-
21	1830	9,95	0,5701	84,24	1400,93
23	1940	9,86	0,4945	86,33	-
24	2720	9,56	0,5426	85,00	1364,5
COLUMNA 1B					
Nº Muestra	Tiempo (min)	pH	Plomo (mg/l)	% Eliminación Plomo	Sulfatos (mg/l)
1	60	9,42	0,4071	87,08	-
2	90	9,44	0,4143	86,85	-
3	120	9,53	0,3714	88,21	-
4	180	9,56	0,3500	88,89	-
5	225	9,47	0,3500	88,89	-
6	273	9,48	0,3643	88,43	-
7	318	9,47	0,4357	86,17	-
8	365	9,56	0,4143	86,85	-
9	415	9,27	0,4429	85,94	-
10	470	9,04	0,4571	85,49	-
11	515	8,69	3,2071	-1,82	-
12	565	1,94	3,2000	-1,59	-
13	1305	1,84	3,2857	-4,31	-
14	1475	1,76	3,1429	0,22	-
15	1535	1,83	3,0929	1,81	-
16	1580	1,85	3,3571	-6,58	-
17	1650	1,87	3,7500	-19,05	-
18	1695	2,28	3,8857	-23,36	-
19	1742	2,19	3,8429	-22,00	-
20	1780	2,09	3,7786	-19,96	-
21	1830	1,79	3,1571	-0,23	-

Tabla 30: Resultados de las experiencias 1A y 1B

3.1.4.3.1. ANÁLISIS DE PLOMO Y pH

Tras y como se muestra a continuación en las gráficas representadas en las figuras 46 y 47, podemos ver la relación que existe entre el pH alcanzado y la concentración de plomo en el efluente a lo largo del tiempo.

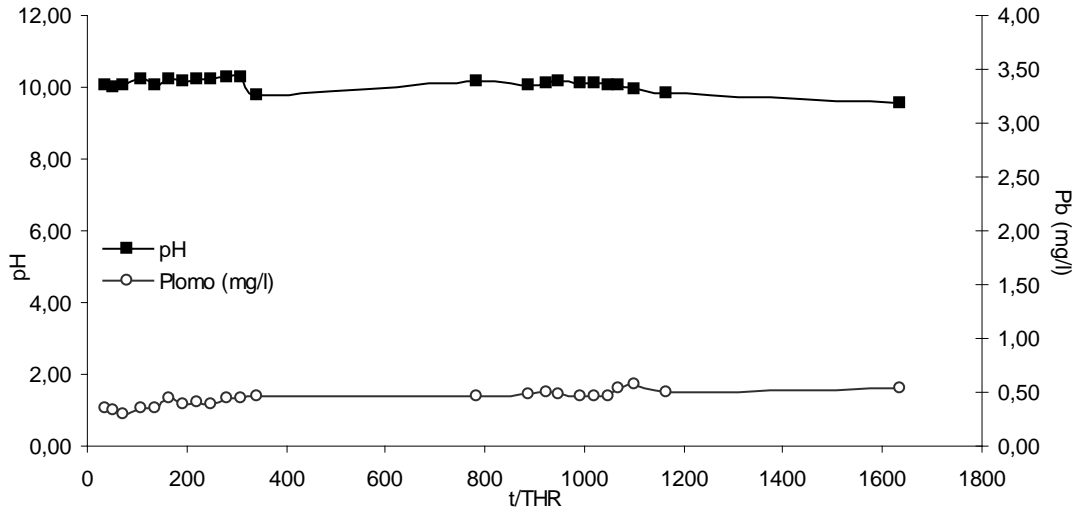


Figura 46: Evolución de la concentración de plomo y el pH en función del tiempo en la columna 1A

En la figura 47 podemos ver la evolución del plomo y del pH obtenidos a lo largo del tiempo. En este caso no apreciamos la curva de ruptura ya que a lo largo de la experiencia la neutralización de la muestra se muestra progresiva y se mantiene en valores entre 9 y 10 y se han alcanzado concentraciones de plomo muy cercanas a 0,5 ppm, llegando a superarse levemente este valor, pero no se han obtenido valores cercanos a los parámetros de entrada del fluido. Esto es debido a que la experiencia se concluyó tras la pérdida parcial del lecho por arrastre del material fluidizado.

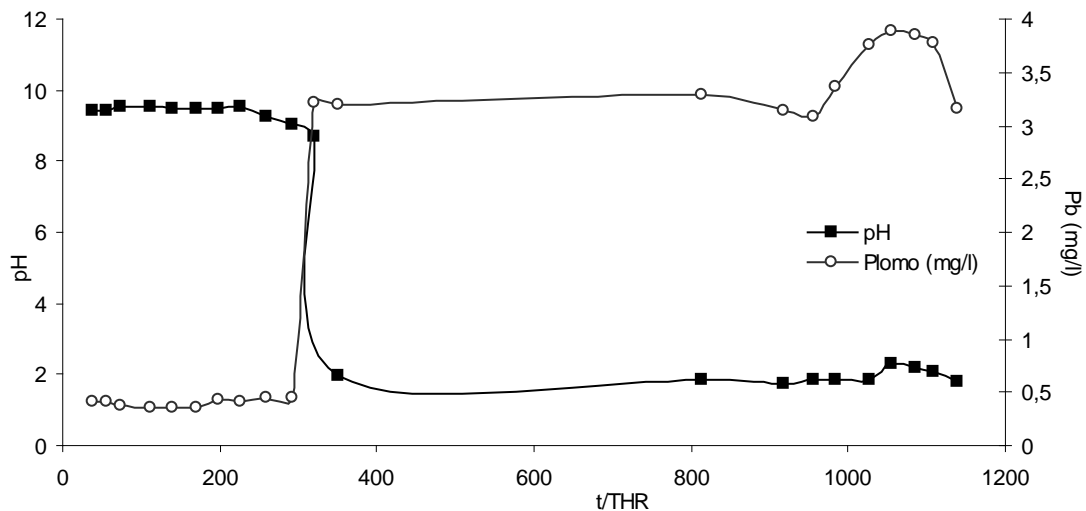


Figura 47: Evolución de la concentración de plomo y el pH en función del tiempo en la columna 1B

Como se puede observar, en la columna B (Envimag) se observa perfectamente la proporcionalidad que existe entre el pH y la concentración de plomo obtenida tras el proceso. En este caso cuando se alcanzan valores superiores de 8 de pH la concentración de plomo en el efluente es menor de 0,5 ppm, en cambio, en el momento que se reduce esta neutralización y descienden los valores de pH, se produce un proceso inverso. En la gráfica podemos observar que el salto que se produce es muy brusco obteniéndose un aumento en las concentraciones de plomo de 0,4571 a 3,2071 mg/l en un período de tiempo de 45 minutos aproximadamente.

En la columna 1A al realizar el análisis de la capacidad podemos ver que encontramos el tiempo de ruptura próximo a 1000 unidades de THR, siendo en la columna 1B de 300 unidades de THR (figura 48 a) y b))

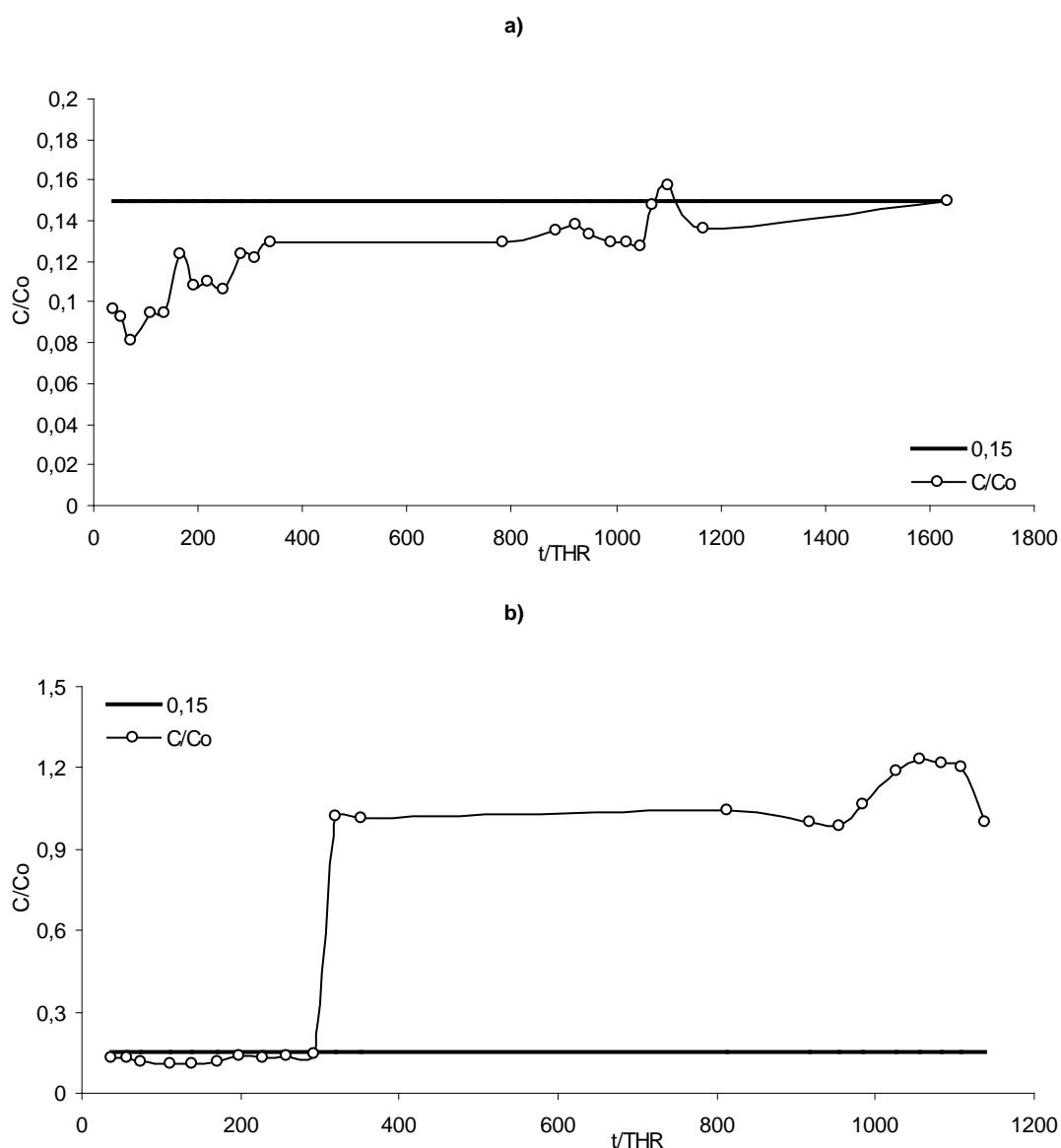


Figura 48 a)-b): Curva de ruptura calculada de las experiencias 1A y 1B.

Por otro lado en el cálculo de la capacidad obtenemos los siguientes resultados:

Tabla 31: Capacidades obtenidas en las experiencias 1A y 1B

	1A	1B
q_m (mg Pb /g MgO)	2,2179	0,5509
q_v (mg Pb / cm ³ MgO)	3,3476	0,8043

En conclusión podemos decir que el producto Envimag, utilizado en la columna B llega con mayor rapidez al agotamiento que el reactivo Liximag.

3.1.4.3.2. ANÁLISIS DE SULFATOS

En relación a los sulfatos podemos apreciar un leve aumento de sulfatos al comienzo de las experiencias, volviendo a lo largo del tiempo a las concentraciones iniciales y manteniéndose constante en este punto a lo largo del tiempo. (Figura 49)

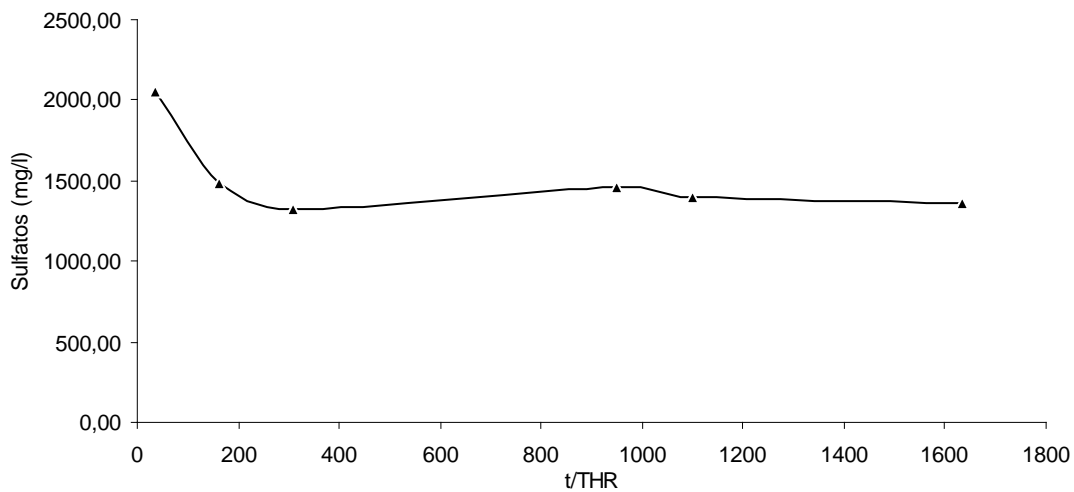


Figura 49: Evolución de los Sulfatos a lo largo del tiempo en la experiencia 1A

3.1.5. LIXIMAG®: FLUJO ASCENDENTE

3.1.5.1. Objetivo

Utilizando el reactivo Liximag®, aplicando un flujo ascendente en ambas columnas y con distintas condiciones de trabajo se va a analizar la capacidad de neutralización y eliminación de plomo del reactivo en el efluente a tratar.

3.1.5.2. Descripción de las características del experimento: condiciones experimentales

Esta experiencia se va a realizar con flujo ascendente, y teniendo en cuenta las siguientes características experimentales:

Tabla 32: Condiciones experimentales. Experiencia 2

CARACTERÍSTICAS COLUMNA 2A			
Altura del lecho (cm)	15	Concentración inicial de Plomo (ppm)	4,6688
Radio(cm)	0,75	Concentración inicial de Sulfatos (ppm)	1500
Masa de Reactivo (g)	38,8	Caudal (ml / min)	28,56
Volumen del Lecho (cm ³)	26,51	THR (min)	0,93
CARACTERÍSTICAS COLUMNA 2B			
Altura del lecho (cm)	7	Concentración inicial de Plomo (ppm)	3,4864
Radio(cm)	0,75	Concentración inicial de Sulfatos (ppm)	1500
Masa de Reactivo (g)	21,99	Caudal (ml / min)	7,85
Volumen del Lecho (cm ³)	12,37	THR (min)	1,58

En esta experiencia las condiciones de trabajo se han determinado a partir de la altura de las columnas (la cual es determinante en el volumen del lecho) y del caudal de entrada del agua a tratar en las columnas, que nos ayudará a determinar el THR de cada experiencia.

En el caso de la columna 2A se trabaja con un volumen de lecho de más del doble que en la columna 2B por el contrario, en la columna 2A el caudal es notablemente superior al de la columna 2B, lo que además de modificar los tiempos de residencia, puede afectar al estado del lecho de las columnas, ya que con un caudal superior la fluidización del lecho se produce más rápidamente tal y como se muestra en la figura 50, en la que se puede apreciar la situación de ambas columnas en el mismo momento.

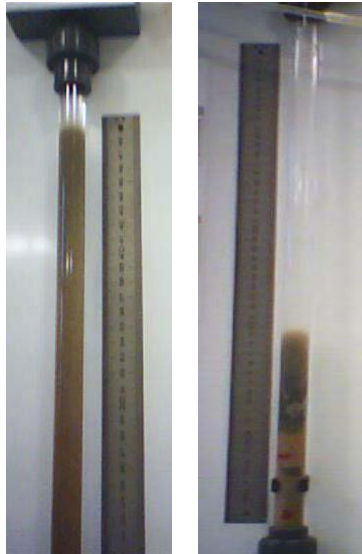


Figura 50: Proceso de fluidización del lecho en las experiencias 2A y 2B

Según avanza el tiempo, se origina proceso de estratificación del lecho, desapareciendo progresivamente el lecho estratificado para formar parte del lecho fluidizado. Finalmente estas partículas en suspensión son arrastradas por el flujo del agua, quedando reducido el volumen del lecho. (Figura 51)



Figura 51: evolución final de las partículas estratificadas de la columna 2ª

3.1.5.3. Resultados

Tabla 33: Resultados de las experiencias 2A y 2B

COLUMNA 2A					
Nº Muestra	Tiempo (min)	pH	Plomo (mg/l)	% Eliminación Plomo	Sulfatos (mg/l)
1	60	10,28	0,4	91,43	1459,27
2	120	10,16	0,2571	94,49	-
3	180	10,14	0,3048	93,47	-
4	240	10,17	0,4381	90,62	-
5	320	10,05	0,2571	94,49	-
6	397	10,22	0,2952	93,68	1495,55
7	463	10,18	0,4476	90,41	-
8	524	10,16	0,3238	93,06	-
9	585	10,13	0,3948	91,54	-
10	643	10,09	0,3524	92,45	-
11	699	10,07	0,3238	93,06	1918,17
12	768	10,08	0,3333	92,86	-
13	833	10,03	0,3048	93,47	-
14	893	9,94	0,2953	93,68	-
15	953	9,78	0,4095	91,23	-
16	1013	9,69	0,5523	88,17	1466,49
17	1043	9,54	0,6476	86,13	-
18	1073	9,62	0,4762	89,80	-
19	1103	8,72	0,5143	88,98	-
20	1128	7,88	0,4381	90,62	-
21	1163	7,10	0,4667	90,00	3331,13
22	1178	2,75	4,3238	7,39	-
23	1210	2,25	4,8762	-4,44	-
COLUMNA 2B					
Nº Muestra	Tiempo (min)	pH	Plomo (mg/l)	% Eliminación Plomo	Sulfatos (mg/l)
1	60	10,11	0,2891	91,71	2180,4
2	120	10,01	0,3231	90,73	-
3	180	10,05	0,3401	90,24	-
4	240	10,00	0,3061	91,22	-
5	320	9,95	0,2891	91,71	-
6	397	9,96	0,3401	90,24	-
7	463	9,96	0,4252	87,80	-
8	524	9,94	0,4252	87,80	-
9	585	9,86	0,4932	85,85	-
10	643	9,72	0,4592	86,83	-
11	699	9,60	0,4553	86,94	-
12	768	9,77	0,3611	89,64	-
13	833	9,84	0,2198	93,70	-
14	893	9,85	0,3297	90,54	-
15	953	9,92	0,1884	94,60	1510,19
16	1013	9,95	0,2669	92,34	-
17	1073	9,89	0,2041	94,15	-
18	1128	9,82	0,3454	90,09	-
19	1193	9,66	0,2983	91,44	-
20	1253	9,14	0,2512	92,79	-
21	1313	7,33	0,2629	92,46	-
22	1343	6,82	0,3768	89,19	-
23	1358	6,64	0,4553	86,94	-
24	1383	6,14	0,6436	81,54	-
25	1393	5,77	1,3658	60,82	-
26	1403	5,50	2,6374	24,35	-
27	1413	5,17	4,6311	-32,83	-
28	1423	5,07	4,1758	-19,77	-

COLUMNA 2B					
Nº Muestra	Tiempo (min)	pH	Plomo (mg/l)	% Eliminación Plomo	Sulfatos (mg/l)
29	1433	5,22	3,7049	-6,27	-
30	1443	5,08	4,0659	-16,62	1481,13
31	1453	5,39	1,5699	54,97	-
32	1463	5,41	1,303	62,63	-
33	1473	7,40	0,4396	87,39	-
34	1483	4,48	7,5667	-117,03	-
35	1493	3,69	4,741	-35,99	-
36	1503	3,68	6,7347	-93,17	-
37	1513	3,95	5,2276	-49,94	-
38	1523	4,23	4,9731	-42,64	-
39	1533	4,29	4,9409	-41,72	-
40	1543	4,12	5,5317	-58,67	-
41	1553	4,12	5,435	-55,89	-
42	1563	3,97	5,3813	-54,35	-
43	1573	4,28	4,0494	-16,15	-
44	1583	4,85	2,9646	14,97	-
45	1593	4,82	2,8142	19,28	1466,49
46	1603	5,06	2,4275	30,37	-
47	1613	5,08	3,072	11,89	-
48	1623	4,55	5,478	-57,12	-
49	1633	3,96	6,4983	-86,39	-
50	1643	3,50	5,1665	-48,19	-
51	1653	3,23	4,5005	-29,09	-
52	1663	3,10	5,0483	-44,80	-
53	1673	3,20	5,3169	-52,50	-
54	1683	3,64	5,3813	-54,35	-
55	1693	3,69	5,3598	-53,73	-
56	1703	3,73	5,3491	-53,43	-
57	1713	3,87	5,0483	-44,80	-
58	1723	4,02	4,5005	-29,09	-
59	1733	4,16	4,4683	-28,16	-
60	1743	4,16	4,8228	-38,33	1488,34
61	1753	4,05	5,0376	-44,49	-
62	1763	4,13	4,3502	-24,78	-
63	1773	4,09	5,478	-57,12	-
64	1783	3,94	5,6498	-62,05	-
65	1793	5,35	2,0945	39,92	-
66	1803	4,89	4,3501	-24,77	-
67	1813	4,64	3,276	6,03	-
68	1823	4,85	3,1472	9,73	-
69	1833	4,05	8,4533	-142,47	-
70	1843	3,34	4,3179	-23,85	-
71	1853	3,05	4,8657	-39,56	-
72	1863	2,95	5,3383	-53,12	-
73	1873	2,83	5,7035	-63,59	-
74	1883	2,76	5,6498	-62,05	-
75	1893	2,68	6,3265	-81,46	3338,56
76	1903	2,60	6,1869	-77,46	-
77	1913	2,53	6,4769	-85,78	-
78	1923	2,46	6,5306	-87,32	-
79	1933	2,39	6,3265	-81,46	-
80	1943	2,33	6,9817	-100,26	-
81	1953	2,27	6,1869	-77,46	-
82	1963	2,20	6,4232	-84,24	-
83	1973	2,18	6,4984	-86,39	-
84	1983	2,14	6,246	-79,15	-
85	1993	2,11	4,6402	-33,09	-
86	2003	2,14	4,7476	-36,17	-
87	2013	2,16	4,5542	-30,63	-
88	2023	2,15	4,1944	-20,31	1553,89

3.1.5.3.1. ANÁLISIS DE PLOMO Y pH

En las gráficas representadas en la figura 52 a) y b), podemos ver la representación de la evolución del pH y la concentración de plomo del efluente a lo largo del tiempo en la columna 2A y 2B respectivamente. En ambos casos apreciamos que la concentración de plomo permanece por debajo de 0,5 mg/l y con pH próximos a 10. En el momento en el que el reactivo pierde su poder neutralizador, observamos nuevamente que las concentraciones aumentan rápidamente alcanzando valores de plomo cercanos a las concentraciones iniciales.

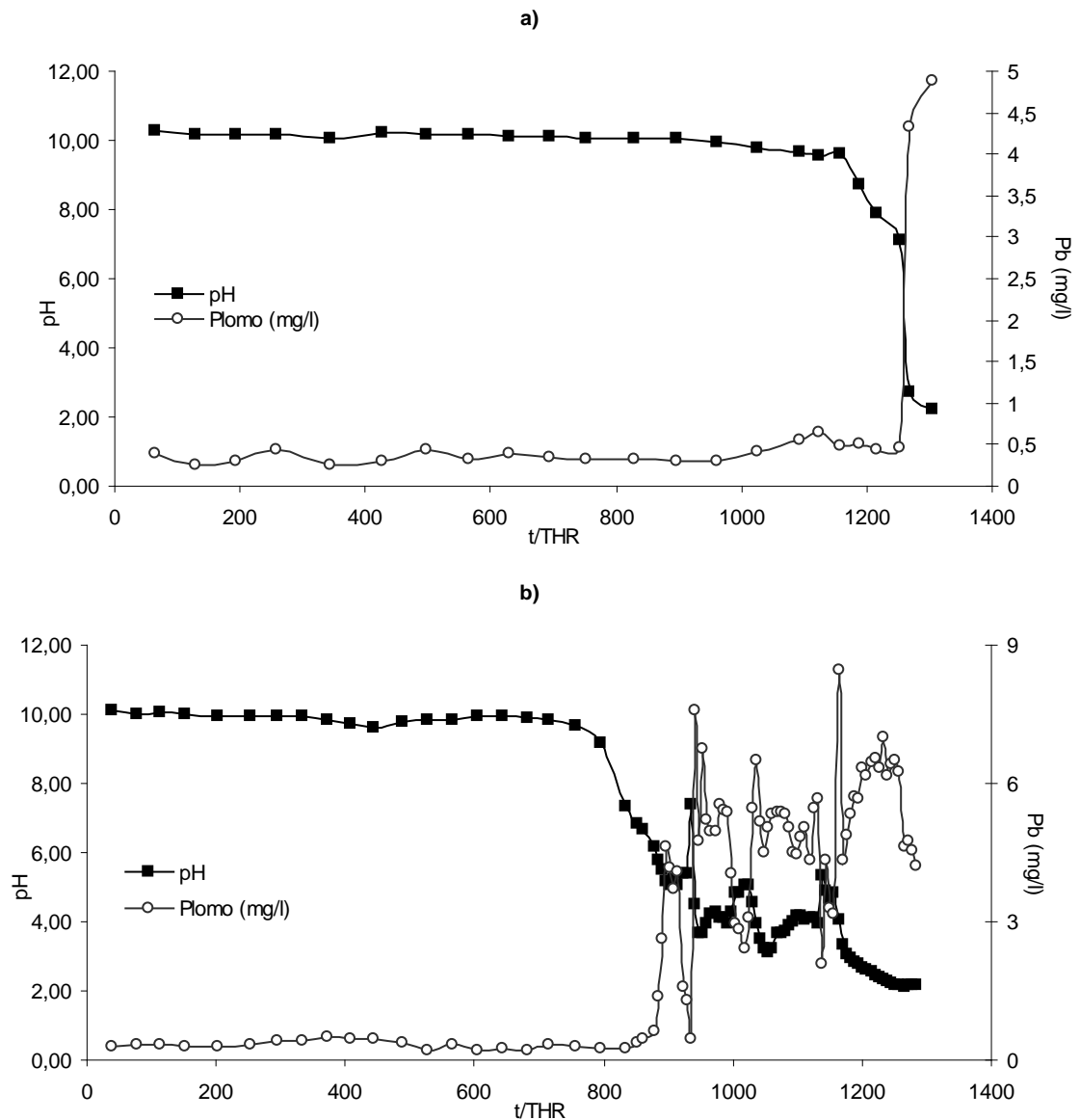


Figura 52 a)-b): Evolución de la concentración de plomo y pH en la columna A y B respectivamente

En la columna 2B, podemos observar que tras haber alcanzado el punto de ruptura la concentración de plomo en el efluente aumenta, produciéndose picos que llegan a duplicar la concentración de entrada, esto puede ser debido al arrastre del material del lecho que permanecía en suspensión en la columna que junto con la magnesita se ha arrastrado plomo retenido.

En la columna 2A, al realizar el análisis de las curvas de nivel, observamos que el tiempo de ruptura que obtenemos es superior a 1200 unidades de THR, siendo el volumen depurado de agua residual cercano a 33 litros. (Figura 53)

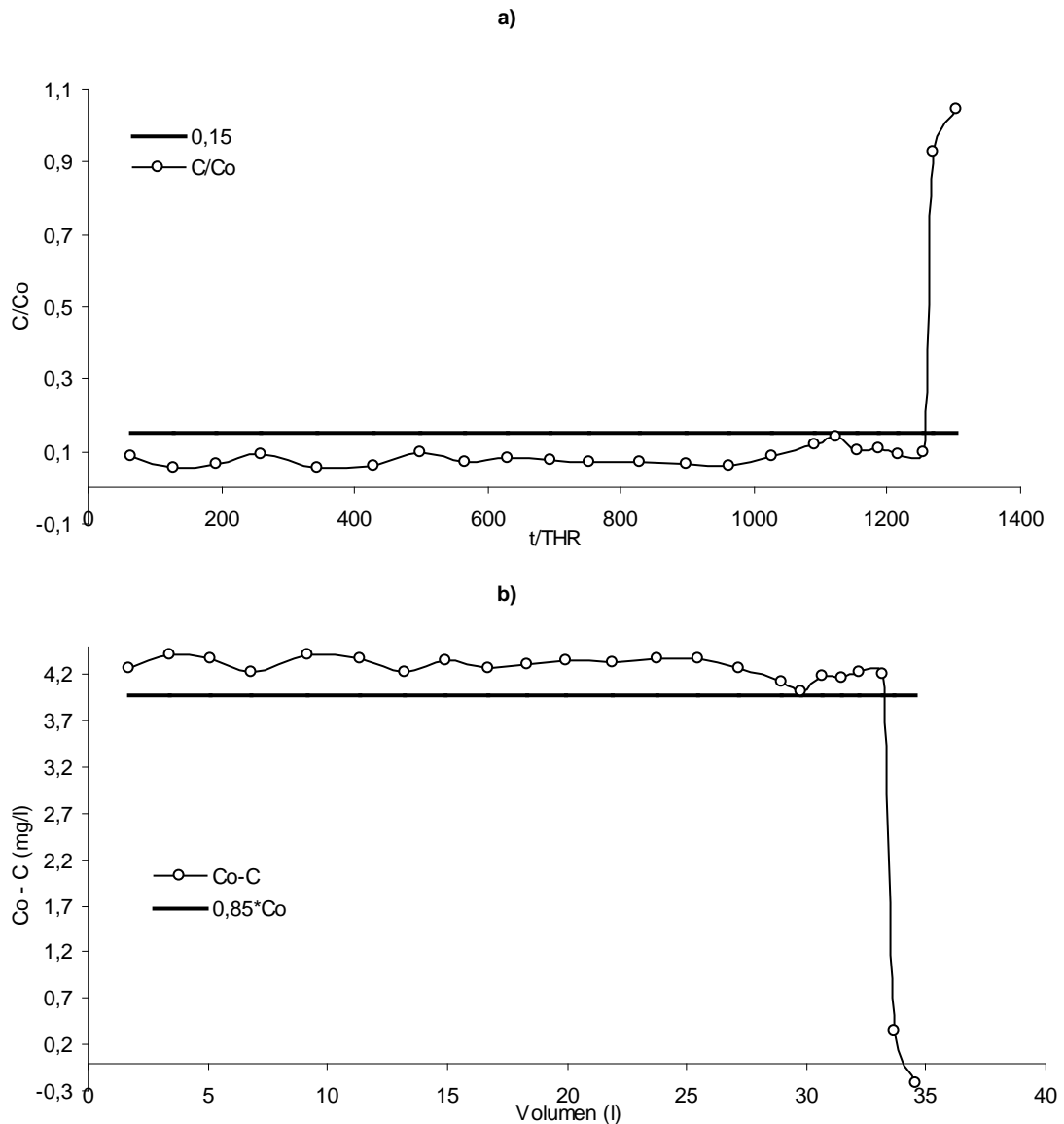


Figura 53: Curvas de ruptura calculadas de la columna 2A: a) en función de la unida de THR; b) en función del volumen de agua correspondiente al tiempo de ruptura.

Por otro lado, en la columna 2B, podemos apreciar que el tiempo de ruptura alcanzado se encuentra entre 800 y 900 unidades de THR, siendo el volumen correspondiente de agua depurada hasta este momento de 10,6 litros (Figura 54)

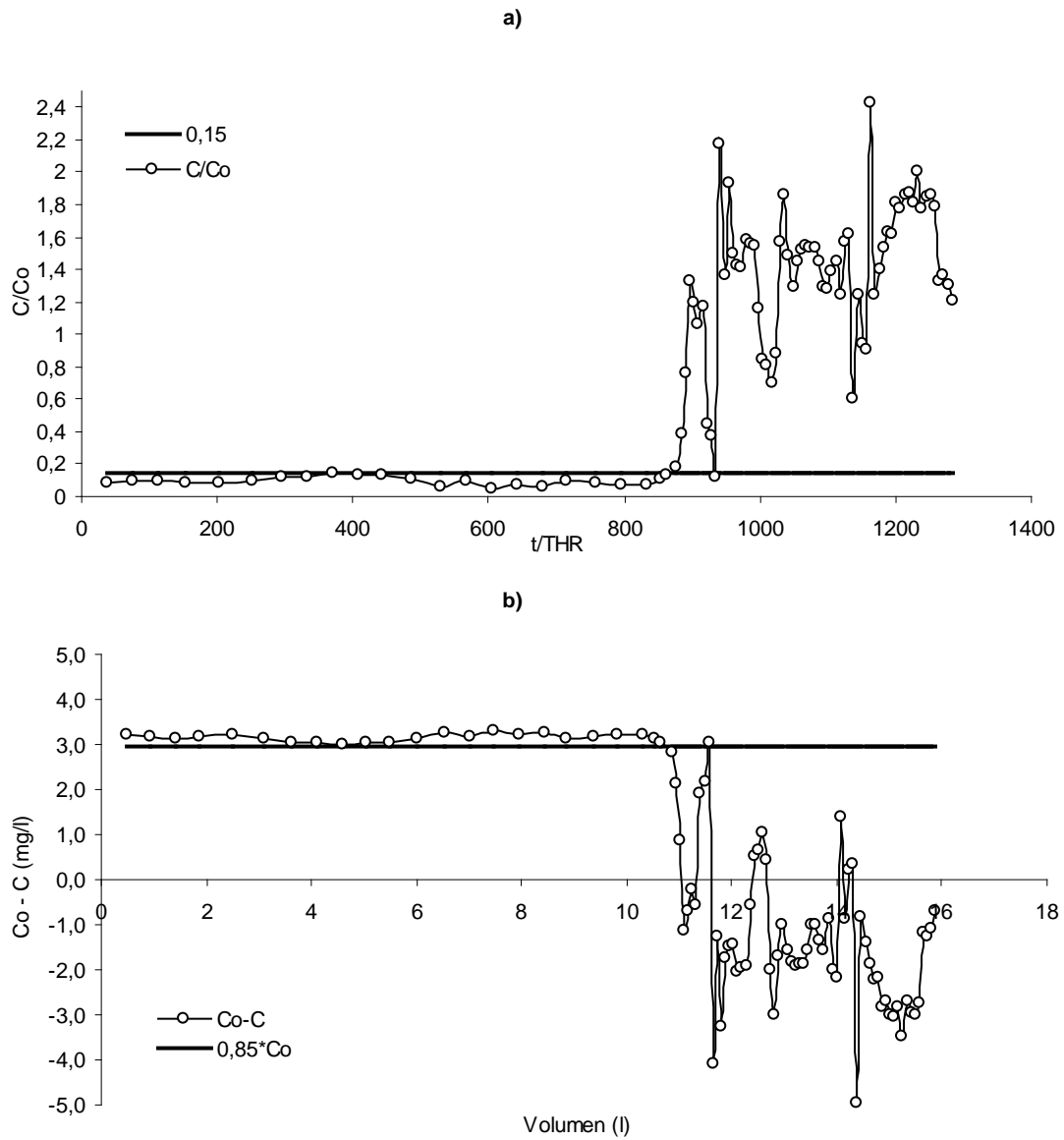


Figura 54: Curvas de ruptura calculadas de la columna 2B: a) en función de la unida de THR; b) en función del volumen de agua correspondiente al tiempo de ruptura.

Al realizar los cálculos de capacidad del óxido de magnesio en ambas experiencias obtenemos los siguientes resultados:

Tabla 34: Capacidades obtenidas en las experiencias 2A y 2B

	2A	2B
q_m (mg Pb /g MgO)	3,6612	1,5277
q_v (mg Pb / cm ³ MgO)	5,3591	2,7158

3.1.5.3.2. SULFATOS

En la gráfica representada en la figura 55, vemos la evolución de los sulfatos en ambas experiencias (columna 2A y 2B), a lo largo del tiempo. Como se puede apreciar en la columna 2B, en un principio existe un aumento de los sulfatos que a lo largo del tiempo disminuye nuevamente alcanzando las concentraciones de entrada. En la columna 2A, inicialmente se mantienen las concentraciones de salida del efluente igualadas prácticamente a el valor de entrada. A lo largo de la experiencia vemos que aumenta levemente volviendo nuevamente a los valores iniciales de 1500 mg/l.

En ambas columnas se aprecia al final de la experiencia un aumento de los sulfatos que puede ser debido al arrastre de material del lecho que se produce en estos momentos.

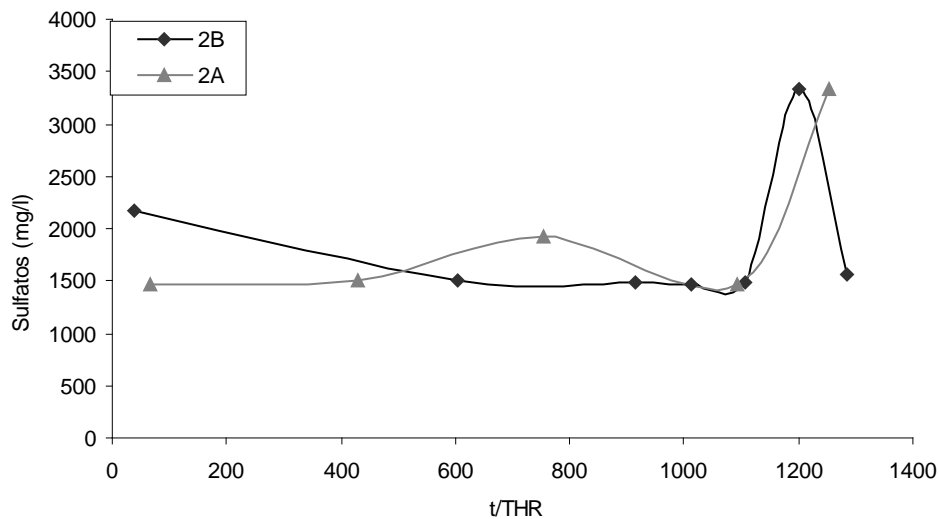


Figura 55: Evolución de la concentración de sulfatos en la experiencia 2A y 2B a lo largo del tiempo

3.1.6. LIXIMAG®: FLUJO DESCENDENTE

3.1.6.1. Objetivo:

En este caso utilizando un flujo descendente en las columnas y con el reactivo Liximag® en ambas columnas, se va a estudiar al capacidad de neutralización y eliminación de plomo en el efluente a tratar aplicando condiciones experimentales diferentes.

3.1.6.2. Descripción de las características del experimento: condiciones experimentales

Esta experiencia se va a realizar con flujo descendente aplicando las siguientes condiciones experimentales:

Tabla 35: Condiciones experimentales. Experiencia 3

CARACTERÍSTICAS COLUMNA 3A			
Altura del lecho (cm)	15	Concentración inicial de Plomo (ppm)	3.688
Radio(cm)	0,75	Concentración inicial de Sulfatos (ppm)	1200
Masa de Reactivo (g)	42,62	Caudal (ml / min)	8,63
Volumen del Lecho (cm ³)	26,51	THR (min)	3,07
CARACTERÍSTICAS COLUMNA 3B			
Altura del lecho (cm)	7	Concentración inicial de Plomo (ppm)	3,5399
Radio(cm)	0,75	Concentración inicial de Sulfatos (ppm)	1200
Masa de Reactivo (g)	23,06	Caudal (ml / min)	11,11
Volumen del Lecho (cm ³)	12,37	THR (min)	1,11

En este caso la experiencia se ha realizado a partir de un flujo descendente intentando conseguir así que el lecho no sea fluilizado. En este caso se ha apreciado con el tiempo una expansión del lecho.



Figura 56: Columnas 3A y 3B, al comienzo de la experiencia.

3.1.6.3. Resultados y Discusión

A continuación se muestran los resultados obtenidos en las columnas 3A y 3B:

Tabla 36: Resultados de las experiencias 3A y 3B

COLUMNA 3A					
Nº Muestra	Tiempo (min)	pH	Plomo (mg/l)	% Eliminación Plomo	Sulfatos (mg/l)
1	30	12,39	0,2479	93,28	1772,42
2	60	10,99	0,24793	93,28	-
3	90	10,36	0,2169	94,12	-
4	120	10,32	0,2169	94,12	1138,7
5	150	10,32	0,2273	93,84	-
6	180	10,26	0,2479	93,28	-
7	210	10,31	0,2376	93,56	1386,29
8	240	10,35	0,2376	93,56	-
9	270	10,25	0,2583	93,00	-
10	300	10,28	0,2479	93,28	-
11	330	10,31	0,2583	93,00	1102,21
12	360	10,14	0,2479	93,28	-
13	390	10,16	0,2479	93,28	-
14	420	9,85	0,2169	94,12	-
15	450	10,19	0,2686	92,72	-
16	480	10,33	0,2273	93,84	-
17	510	10,1	0,1963	94,68	-
18	540	10,13	0,2479	93,28	-
19	570	10,14	0,2479	93,28	-
20	600	10,25	0,2583	93,00	-
21	630	10,25	0,2479	93,28	1065,93
22	660	10,13	0,2479	93,28	-
23	690	10,24	0,2479	93,28	-
24	720	10,2	0,2583	93,00	-
25	750	10,24	0,2169	94,12	-
26	780	10,3	0,2893	92,16	-
27	810	10,15	0,2273	93,84	-
28	840	10,23	0,2376	93,56	-
29	870	10,32	0,3306	91,04	-
30	900	10,35	0,2583	93,00	-
31	930	10,38	0,2583	93,00	1022,23
32	960	10,41	0,2686	92,72	-
33	990	10,44	0,2686	92,72	-
34	1020	10,47	0,2583	93,00	-
35	1050	10,41	0,31	91,59	-
36	1080	10,44	0,2583	93,00	-
37	1110	10,4	0,4132	88,80	-
38	1140	8,13	0,7438	79,83	-
39	1170	2,49	4,1839	-13,45	-
40	1185	2,24	3,3884	8,12	-
41	1200	2,18	3,75	-1,68	799,993
42	1215	2,18	3,4711	5,88	-
43	1230	2,14	3,3988	7,84	-
44	1245	2,1	3,4504	6,44	-
45	1260	2,1	3,5847	2,80	-
46	1290	2,1	3,8017	-3,08	-
47	1320	2,08	3,6777	0,28	-
48	1350	2,04	3,5331	4,20	-
49	1380	2,01	3,8946	-5,60	-
50	1410	2	3,8946	-5,60	-
51	1440	2,1	3,8017	-3,08	-
52	1470	2,09	3,9256	-6,44	978,526

COLUMNA 3B					
Nº Muestra	Tiempo (min)	pH	Plomo (mg/l)	% Eliminación Plomo	Sulfatos (mg/l)
1	30	10,3	0,2092	94,09	2493,54
2	60	10,27	0,2092	94,09	-
3	90	10,25	0,2291	93,53	2231,31
4	120	10,28	0,2291	93,53	-
5	150	10,36	0,259	92,68	1816,12
6	180	10,31	0,249	92,97	-
7	210	10,32	0,259	92,68	1160,55
8	240	10,33	0,249	92,97	-
9	270	10,36	0,249	92,97	-
10	300	10,31	0,239	93,25	-
11	330	10,33	0,2291	93,53	-
12	360	10,37	0,2291	93,53	-
13	390	10,28	0,2191	93,81	1116,85
14	420	7,49	0,7072	80,02	-
15	450	2,32	3,7649	-6,36	-
16	480	2,23	3,6753	-3,82	-
17	510	2,1	3,8654	-9,20	-
18	540	2,1	3,6753	-3,82	-
19	570	2,04	3,6355	-2,70	1116,85
20	600	1,98	3,6454	-2,98	-
21	630	1,97	3,5956	-1,57	-
22	660	1,96	3,5458	-0,17	-
23	690	1,94	3,1972	9,68	-
24	720	1,93	3,5159	0,68	-
25	750	1,89	3,4761	1,80	1051,29
26	780	1,88	3,496	1,24	-
27	810	1,89	2,7291	22,90	-
28	840	1,85	2,4502	30,78	-
29	870	1,9	2,4602	30,50	1175,200

3.1.6.3.1. ANÁLISIS DE PLOMO Y pH

Tras analizar la evolución de la concentración de plomo y el pH obtenidos en el efluente a lo largo del tiempo en la columna 3A, vemos que inicialmente se alcanzan valores de pH de 12, este valor desciende en poco tiempo para mantenerse próximo a 10, a lo largo de este periodo, observamos que la concentración de plomo en el efluente se mantiene constante e inferior a 0,5 ppm hasta que alcanza el punto de ruptura, a partir del cual el pH disminuye y la concentración aumenta alcanzando valores próximos a las concentraciones iniciales. (Figura 57)

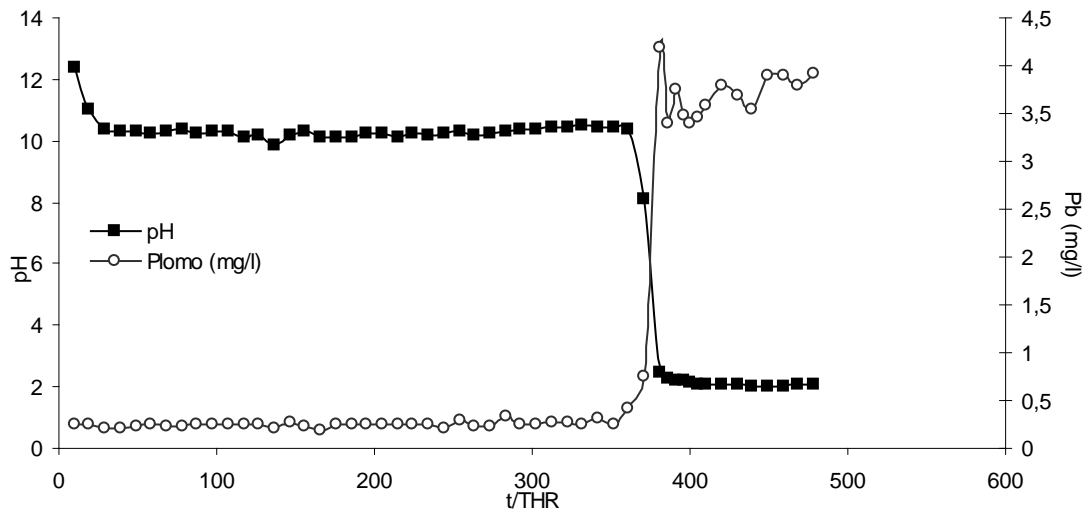
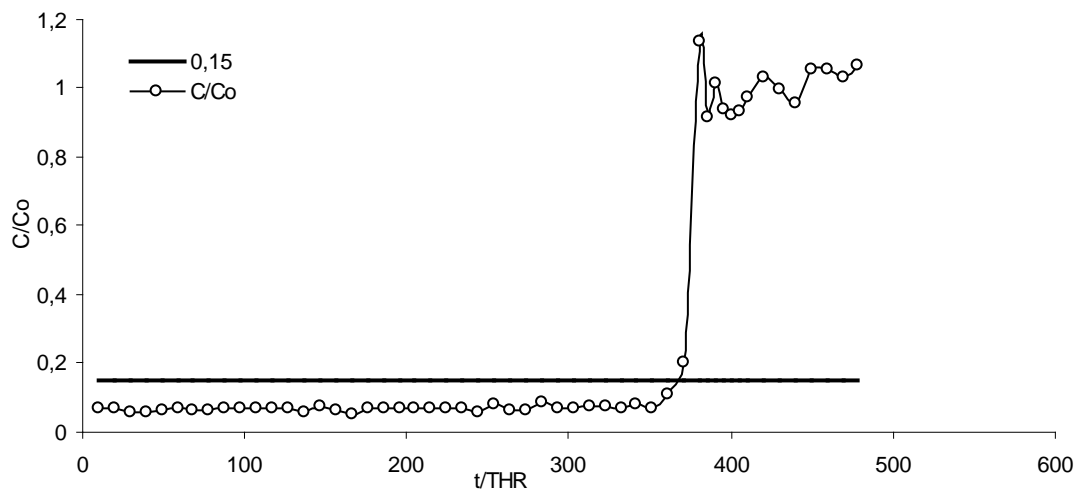


Figura 57: Evolución de la concentración de plomo y del pH en el efluente de la columna 3A.

Al realizar la curva de ruptura en esta experiencia (columna 3A) observamos que el tiempo de ruptura se produce a 361 unidades de THR, habiendo tratado hasta este punto 9,5 litros de agua residual. (Figura 58)

a)



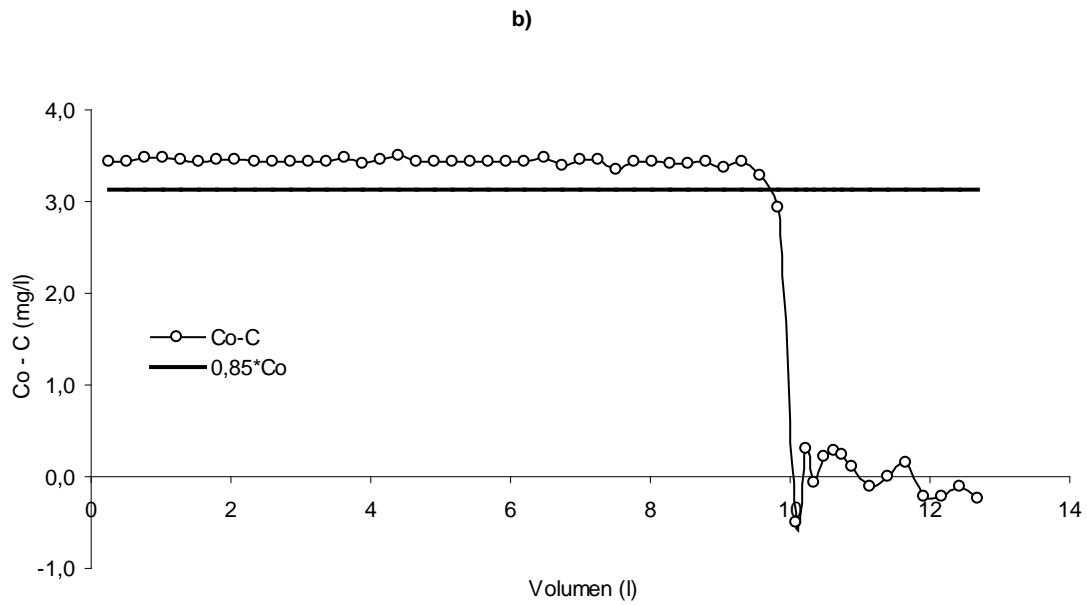


Figura 58: Curvas de ruptura calculadas de la columna 3A: a) en función de la unida de THR; b) en función del volumen de agua correspondiente al tiempo de ruptura.

En el caso de la columna 3B, al realizar en analisis de la evolución del pH y de la concentración de plomo obtenida en el efluente en a lo largo del tiempo observamos que inicialmente los valores de pH que se alcanzan son de 10 siendo bajo este pH las concentraciones de plomo obtenidas inferiores a 0,5 ppm. Por otro lado, en el momento en el que se produce la ruptura, el pH desciende a la par que la concentración de plomo aumenta, en ambos casos bruscamente alcanzando valores próximos a los que presenta el agua de entrada. (Figura 59)

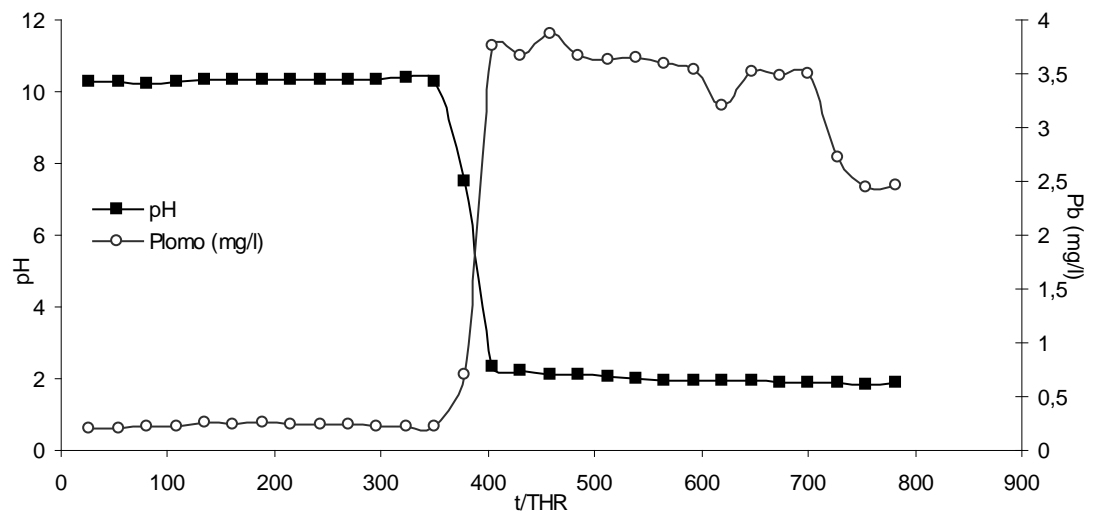


Figura 59: Evolución de la concentración de plomo y del pH en el efluente de la columna 3B.

Al realizar las curvas de ruptura, se observa que el tiempo de ruptura en esta columna 3B, se produce próximo a 350 unidades de THR. Hasta este momento, el volumen de agua que ha sido tratada con los óxidos de magnesio que conforman el lecho de la columna ha sido de 4,33 litros. (Figura 60)

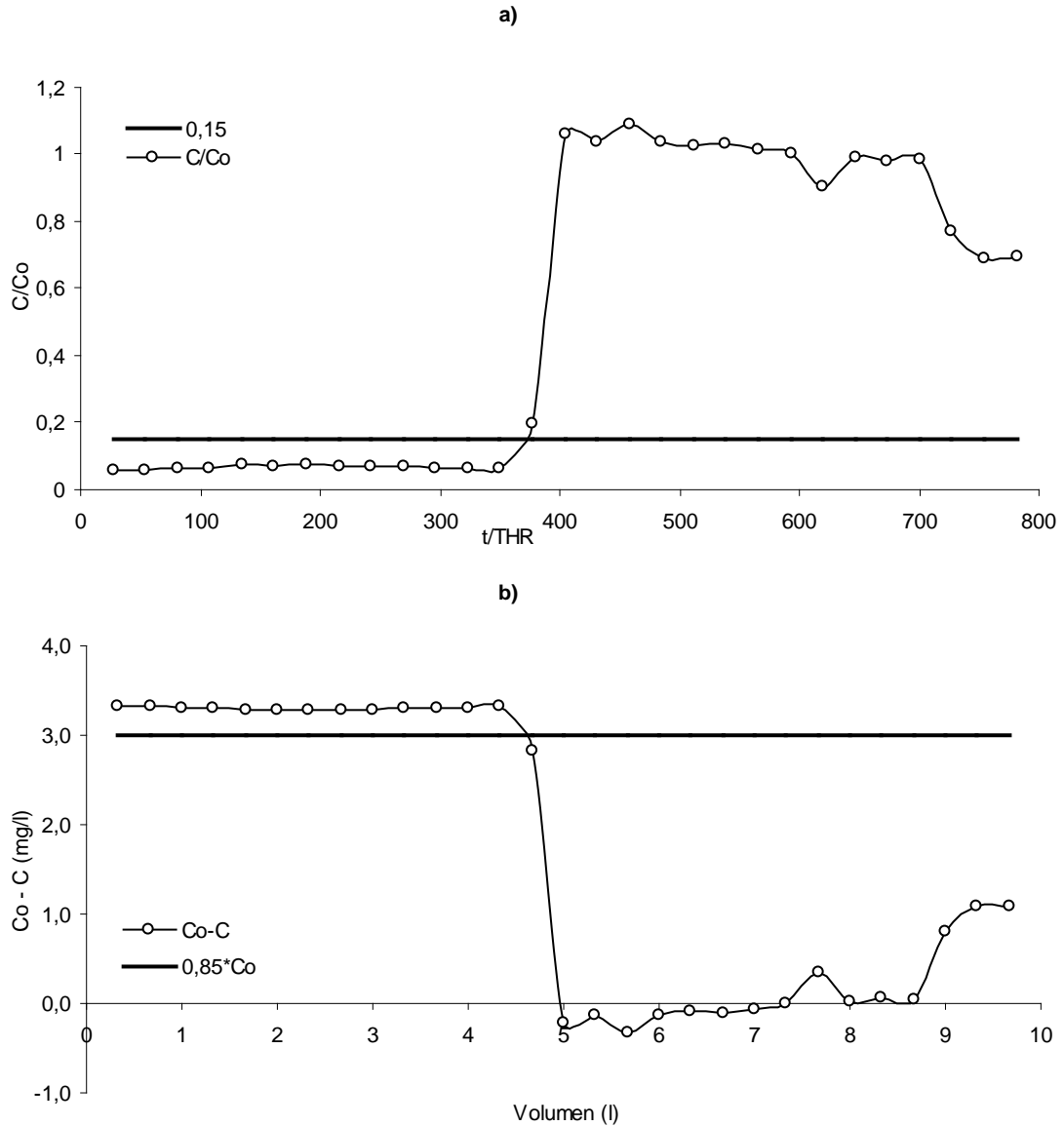


Figura 60: Curvas de ruptura calculadas de la columna 3B: a) en función de la unida de THR; b) en función del volumen de agua correspondiente al tiempo de ruptura.

La capacidades resultantes para cada una de las columnas (3A y 3B) tanto másica como volumétrica son las siguientes:

Tabla 37: Capacidades obtenidas en las experiencias 3A y 3B

	3A	3B
q_m (mg Pb /g MgO)	0,7718	0,6209
q_v (mg Pb / cm ³ MgO)	1,2409	1,1575

3.1.6.3.2. ANÁLISIS DE SULFATOS

Se puede apreciar en el análisis de los sulfatos a lo largo del tiempo, tanto de la columna 3A como de la columna 3B, un aumento inicial de la concentración, para volver en un espacio breve de tiempo a concentraciones iniciales de sulfatos (1200 ppm) (Figura 61)

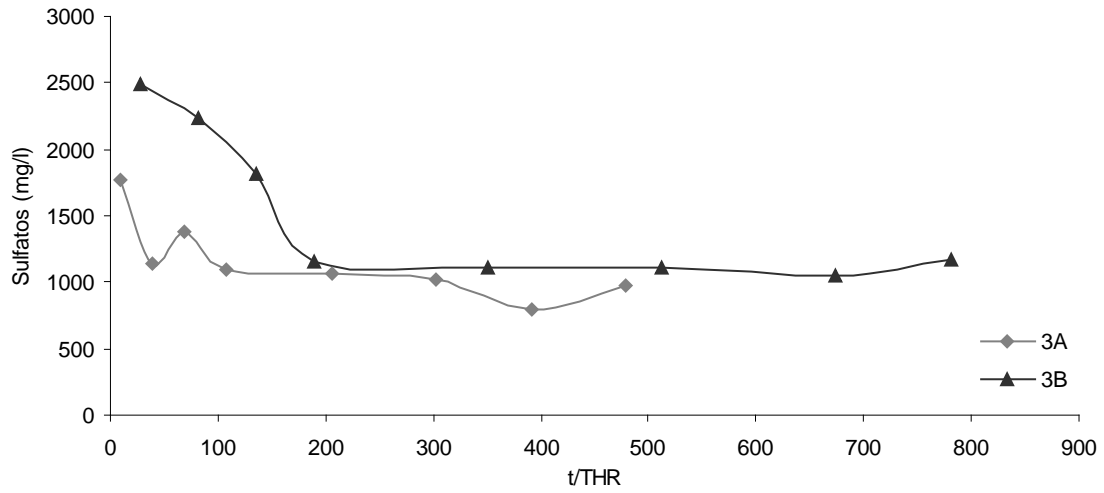


Figura 61: Evolución de la concentración de sulfatos en la experiencia 3A y 3B a lo largo del tiempo

3.1.7. ANÁLISIS COMPARATIVO DE LAS EXPERIENCIAS EN CONTINUO

En la siguiente tabla podemos observar una comparativa entre los distintos resultados obtenidos en las experiencias realizadas en continuo:

Tabla 38: comparativa de las experiencias en continuo

	1A	1B	2A	2B	3A	3B
Producto	Liximag®	Envimag®	Liximag®	Liximag®	Liximag®	Liximag®
Tipo de flujo	Ascendente	Ascendente	Ascendente	Ascendente	Descendente	Descendente
Altura columna (cm)	15.3	15	15	7	15	7
THR (min)	1,6	1,6	0,9	1,5	3	1
THR ruptura	1047	293	1253	862	361	350
velocidad lineal (cm / s)	4,598	4,669	8,081	2,221	2,442	3,143
v. carga volumétrica (g / m ³ h)	130,437	117,644	301,822	132,748	72,043	190,759
v. carga másica (g / Kg h)	0,086	0,081	0,206	0,075	0,045	0,102
q volumétrica (g Pb / l MgO)	3,348	0,804	5,359	2,716	1,241	1,156
q másica (g Pb / Kg MgO)	2,218	0,551	3,661	1,528	0,772	0,621

Si comparamos inicialmente los resultados de las capacidades obtenidas en los ensayos en continuo con las que alcanzados en las experiencias en discontinuo (ver tabla 26), deducimos que los resultados en continuo del reactivo liximag con flujo descendente, son muy similares a los obtenidos en discontinuo con el mismo reactivo. Por el contrario, con este mismo reactivo utilizando flujo ascendente, la capacidad del reactivo es de 2 a 5 veces superior. Capacidades similares en obtenidas en estudios realizados por otros autores. (Dimitrova, S.V.)

Si realizamos la misma comparación con el reactivo Envimag estudiado inicialmente en continuo con flujo ascendente, vemos que no existe variación en la capacidad alcanzada para el reactivo en continuo y en discontinuo.

Al comparar la experiencia 1 entre sí, es decir el experimento 1A y el 1B, que con condiciones experimentales de tipo de flujo, altura de columna y tiempos de residencia se aprecian diferencias notorias en la capacidad de retención de plomo entre los productos utilizados Liximag (1A) y

Envimag (1B) presentando el Liximag una capacidad aproximadamente cuatro veces mayor que el Envimag.

En la experiencia 2 tomamos el mismo reactivo (Liximag) en flujo ascendente, modificando las condiciones de ensayo siendo la altura en 2A el doble que la utilizada en la columna 2B. Por otro lado el tiempo de residencia en la columna 2A es menor que el aplicado en la columna 2B. Pese a estas diferencias, vemos que la columna 2A presenta capacidades que aproximadamente duplican las obtenidas en la columna 2B, llegando a la conclusión que la altura y el THR son factores de gran influencia en esta experiencia con flujo ascendente. Resultados similares han sido obtenidos por otros autores (Dimitrova, S.V.)

Por otro lado en la experiencia 3A y 3B se trabaja con el producto Liximag, y en este caso se modifica a parte de la altura y el THR el flujo aplicando un flujo descendente. La columna 3A, se trabaja con mayor altura a la par que con un THR superior que los utilizados en la columna 3B. En esta experiencia pese a las diferencias, no se observan unas diferencias notorias de capacidades siendo ligeramente superiores en la columna 3A.

Si comparamos las experiencias 1A, 2A y 3A, en las cuales el producto utilizado es el mismo (Liximag), al igual que la altura utilizada y en la que únicamente modificamos el THR y en el caso de la columna 3A trabajamos con flujo descendente podemos observar que en este último caso (columna 3A) obtenemos una capacidad notablemente inferior que en los otros dos casos en los cuales se trabaja con flujo ascendente. Esta diferencia es debido a que en el flujo descendente en la columna se trabaja con un lecho poroso y con el flujo ascendente se ha producido un lecho fluidizado expandido, en el cual el contacto que se produce del material que forma el lecho con el efluente es mayor que en el lecho poroso.

3.1.7.1. CONCLUSIONES

- El punto de ruptura en la eliminación de plomo se corresponde en todos los casos con un descenso brusco del pH, desde valores de pH ligeramente superiores a 10 hasta el valor del pH del agua residual (en torno a 2)
- Los valores de plomo residual obtenidos se sitúan en torno a 0,5 mg/l antes del tiempo de ruptura no observándose variaciones bruscas en su concentración.
- La concentración de sulfato fue superior en todas las experiencias al inicio de la experiencia, disminuyendo antes de los tiempos de ruptura hasta valores similares a los del agua residual de alimentación, indicando que en los periodos iniciales se produce la solubilización de sulfatos contenidos en el propio reactivo, al igual que ocurría en los ensayos en discontinuo.
- Los tiempos de ruptura son mayores al emplear Liximag frente a Envimag trabajando con flujo ascendente (1047 y 293 minutos respectivamente), también la capacidad específica fue del orden de cuatro veces superior con el liximag frente al envimag (2,22 y 0,55 g Pb/kg).
- En el caso del liximag trabajando con flujo ascendente se obtuvieron mayores capacidades específicas y tiempos de ruptura a velocidades ascensionales mayores, que implican un mayor grado de expansión del lecho. También se comprobó como la capacidad específica y el tiempo de ruptura disminuye con la altura inicial del lecho.
- En el caso de flujo descendente empleando Liximag como reactivo los tiempos de ruptura son muy inferiores a los obtenidos con flujo ascendente, debido principalmente a que en este caso se trabaja con una situación de lecho poroso. Se comprueba como la capacidad disminuye también con la altura del lecho. Los valores de capacidad obtenidos en este caso son similares a los obtenidos en los ensayos en discontinuo

3.2. BIBLIOGRAFÍA

Bañares M.; Cortina J.L.; 2003, *Estudio de alternativas de reciclaje de baterías fuera de uso*. Tesis Doctoral

Cenoz, S.; Diego, I.; Erice, J.; Chimenos, J.M.; Hernandez, J.; Ganguitia, N.,. *INTERMAG, hidróxido de magnesio de bajo contenido: una nueva solución en el tratamiento de residuos y acondicionamiento de vertederos*. Experiencia: Celdas de Seguridad de Sta. Lucía.

Chimenos, J.M.; Fernández, A.I.; García, M.A.; Miralles, L.; Segarra, M., 2003. *Estabilización de suelos contaminados con metales pesados mediante la utilización de óxido de magnesio de bajo contenido*. I Congreso Ibérico sobre residuos peligrosos generados en la industria, pp. 493-504.

Chimenos, J.M.; Fernandez, A.I.; Miralles, L.; Segarra, M.; Espiell, F., 2000. *Utilización de magnesia para la estabilización de tierras contaminadas*. Revista Técnica: Residuos. Vol. 55, pp. 70-72.

Chimenos, J.M.; Fernandez, A.I.; Segarra, M.; Aldariz, J.; Erice, J.; Diego, J.I.; Hernandez, J., 2002. *Control de las aguas de lixiviado de una celda de seguridad de tierras contaminadas estabilizadas con óxido de magnesio de baja ley*. Revista Técnica: Residuos. Vol. 68. pp. 44-49

Chimenos, J.M.; Fernández, A.I.; Villalba, G.; Segarra, M.; Urrutiocoechea, A.; Artaza, B.; Espiell, F., 2002. *Removal of ammonium and phosphates from wastewater resulting from the process of cocónela extraction using MgO-containing by product*. Water Research. N° 37, pp 1601-1607

Cortina, J.L.; Holtermann, I.; De Pablo J.; Cama, J.; Ayora, C., 2003. *Passive In Situ Remediation of Metal-Polluted Water with Caustic Magnesia: Evidence from Column Experiments*. Environ. SCI. & Technol. ISSN:0013-936X, Vol. 37. pp. 1971-1977

Cortina, J.L.; Holtermann, I.; Ruiz-Oriol, C.; De Pablo, J.; Cama, J.; Ayora, C., 2003. *Laboratory evaluation of passive insitu remediation of metal-polluted groundwater with caustic magnesia*. ConSoli 2003 Proceedings. pp. 1631-1640

Dimitrova, S.V., 2002. *Use of granular slag columns for lead removal*. Water Research. N°36, pp. 4001-4008.

Gacía, M.A.; Chimenos, J.M.; Fernandez, A.I.; Miralles, L.; Segarra, M.; Espiell, F. 2004. *Low-grade MgO used to stabilize heavy metals in highly contaminated soils*. Chemosphere. N°56, pp. 481-491.

Volesky, B., 2001. *Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century*. Hydrometallurgy. N° 59. pp. 203-216

CAPÍTULO 4

4. PROCESOS BIOLÓGICOS DE SULFATORREDUCCIÓN APLICADOS A LA ELIMINACIÓN DE METALES

4.1. EL PROCESO BIOLÓGICO DE SULFATO-REDUCCIÓN

La sulfatoreducción es una respiración anaerobia con presencia de SO_4^{-2} como aceptor final de electrones obteniendo como producto final H_2S . Es una reducción desasimilativa realizada por bacterias sulfato reductoras (BSR).

Este proceso es llevado a cabo por estos grupos de bacterias bajo condiciones anaerobias, se basa en la oxidación de un sustrato orgánico utilizando al sulfato como aceptor de electrones oxidando así la fuente de carbono y a su vez el sulfato es reducido hasta sulfuro, por esta razón este proceso es conocido como reducción no asimilativa del sulfato, ya que el H_2S producido por la reducción del sulfato no es incorporado a la biomasa.

La reacción química que representa el proceso de reducción no asimilativa del sulfato es la siguiente:



Las bacterias sulfato reductoras (BSR), son organismos que realizan un proceso de degradación del sulfato que ocurre de forma natural dentro del ciclo del azufre.

4.1.1. Ciclo del Azufre

Este elemento se encuentra en sulfuros y sulfatos e incluso en su forma nativa especialmente en regiones volcánicas. El azufre, es uno de los elementos más abundantes en la biosfera, y puede ser transformado química y biológicamente.

El azufre es un nutriente secundario utilizado por las plantas y animales para realizar diversas funciones, pero cobra su principal importancia debido a que es imprescindible para formar las proteínas, por lo que se convierte en un elemento esencial para todos los seres vivos. Como ya hemos comentado existe un proceso no asimilativo del sulfato formado por reacciones de oxidación y reducción para la generación de energía metabólica realizada por las bacterias sulfato reductoras (BSR). Sin embargo, dentro del ciclo del azufre nos podemos encontrar un segundo proceso en el cual el sulfato es tomado como nutriente, reducido a sulfuro e incorporado en aminoácidos y enzimas, en este caso no se libera sulfuro, a excepción de la putrefacción de los organismos muertos (Rabus et al, 2006)

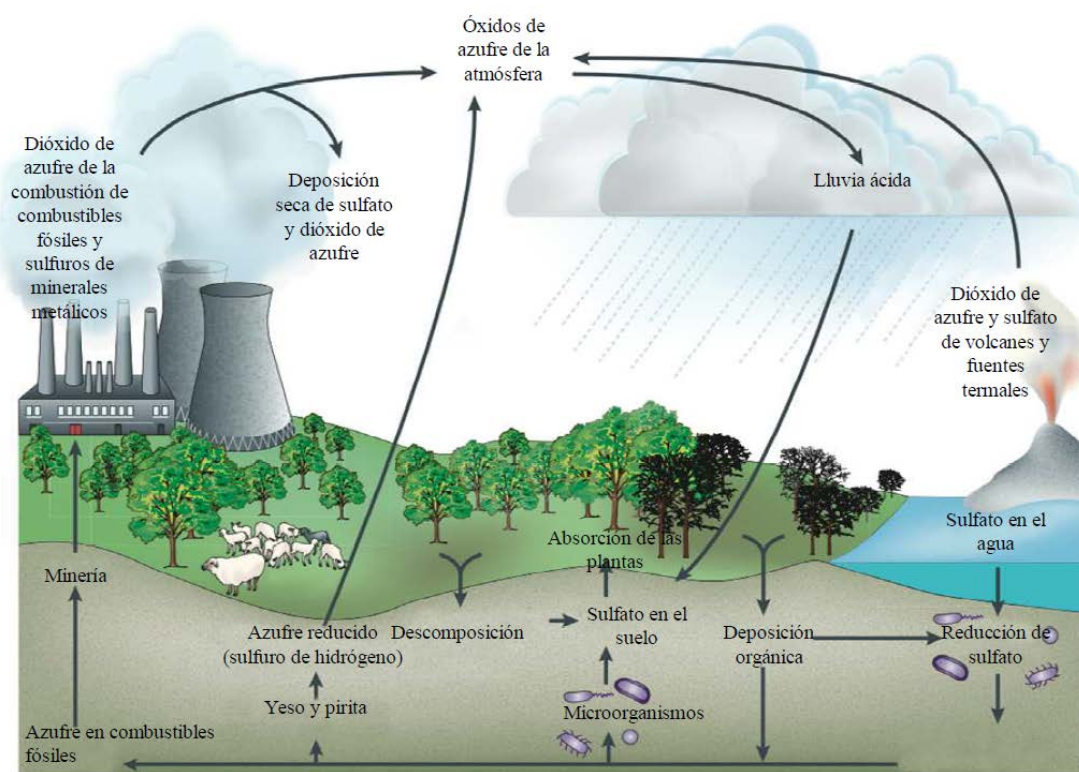


Figura 62: Ciclo del azufre (Muyzer y Stams, 2008).

En la figura 62., se presenta un esquema del ciclo natural del azufre. Se parte de que los mayores depósitos de azufre son los sulfuros de hierro (pirita: FeS_2) y el yeso (CaSO_4) en sedimentos y rocas y el sulfato disuelto en el agua del mar. El azufre es un elemento químico esencial para la vida constituyente de los aminoácidos (cisteína y metionina) y por consiguiente necesario para la síntesis de proteínas presentes en los organismos vivos. Es consumido como sulfato por los microorganismos y las plantas, y subsecuentemente por los animales en un proceso de reducción asimilatoria.

Las BSR son responsables de la reducción no asimilatoria del sulfato, que libera sulfuro al medio. La descomposición de la materia orgánica en ausencia de oxígeno libera azufre en forma de sulfuro de hidrógeno. La combustión de compuestos fósiles y las emisiones volcánicas desechan dióxido de azufre en la atmósfera, que al interactuar con el agua forma ácido sulfúrico dando como resultado la lluvia ácida. Los microorganismos desarrollan un papel muy importante en la transformación de estos compuestos de azufre favoreciendo su ciclo (Muyzer y Stams, 2008.).

4.1.2. Bacterias sulfatorreductoras (BSR)

Las Bacterias Sulfato Reductoras (BSR), son organismos anaerobios obligados y requieren de potencial redox en torno a -200 mV para realizar sus funciones metabólicas (Church et al., 2007). Utilizan sulfato y/u otros compuestos oxidados de azufre como agentes oxidantes, produciendo H₂S formando vital importancia en el proceso no asimilatorio del ciclo azufre. Pueden desarrollarse como organismos heterotróficos (usando moléculas orgánicas de bajo peso molecular) y como organismos autotróficos (utilizando hidrógeno y dióxido de carbono) (Nagpal et al. 2000, Lens y Kuenen, 2001).

Las BSR son organismos versátiles por la capacidad que muestran al adaptarse con facilidad y rapidez, tanto por mostrarse como dadores y/o aceptores de electrones, como por el amplio espectro de condiciones ambientales en las que son capaces de sobrevivir. Por ejemplo, se han encontrado en situaciones de pH extremos como los drenajes ácidos de mina con valores de pH de hasta 2 (Sen, 2001; Kolmert y Johnson, 2001) o en lagos alcalinos con pH superior a 10 (Geets et al., 2006).

No obstante, aunque han sido descubiertas en distintos ecosistemas, tanto terrestres como acuáticos (suelos, lodos de estuarios, en aguas dulces, marinas, salobres, de alcantarillado y termales, áreas geotermales, pozos de petróleo y de gas entre otros) e incluso en el intestino de mamíferos e insectos (Postgate, 1984), podemos definir que se encuentran principalmente en ambiente anóxicos ricos en sulfatos tomando como fuente de carbono bien la producida por la actividad de microorganismos heterótrofos o de una fuente directa si estamos hablando de hábitats contaminados por nutrientes (como aguas residuales por ejemplo) (Gibson, 1990; Oude Elferink et al., 1994; Dar et al., 2005, 2007a; Hernández-Eugenio et al., 2000; Nanninga y Gottschal, 1987; Kjeldsen et al., 2009)

Al igual que existe un amplio espectro dónde nos podemos encontrar que se desarrollan este tipo de microorganismos, podemos hallar distintos géneros separados por diferentes clasificaciones atendiendo a sus características morfológicas, fisiológicas y bioquímicas. Los avances en el análisis de la secuencia de ARNr 16S permitieron realizar una clasificación más exhaustiva y sistemática de las BRS. Basado en el análisis comparativo de secuencias del gen ARNr 16S, las BRS conocidas se pueden agrupar en siete linajes filogenéticos, cinco en *Bactariae* y dos en *Archaea* (Figura 63). La mayoría de los microorganismos reductores de sulfato corresponden a los 23 géneros pertenecientes al grupo de las *Deltaproteobacterias*, seguido por las BRS Gram-positivas dentro de las *Clostridias* (*Desulfotomaculum*, *Desulfosporosinus* y *Desulfosporomusa*). Existen tres linajes que contienen BRS termófilas, *Nitrospirae* (*Thermodesulfobivrio*), *Thermodesulfobacteria* (*Thermodesulfobacterium*) y *Thermodesulfobiaceae* (*Thermodesulfobium*).

Dentro de las Arqueas, existen BRS del género *Archaeoglobus* dentro del grupo *Euryarchaeota*, y el género *Thermocladium* y *Caldivirga* en *Crenarchaeota*. (Muyzer y Stams, 2008).

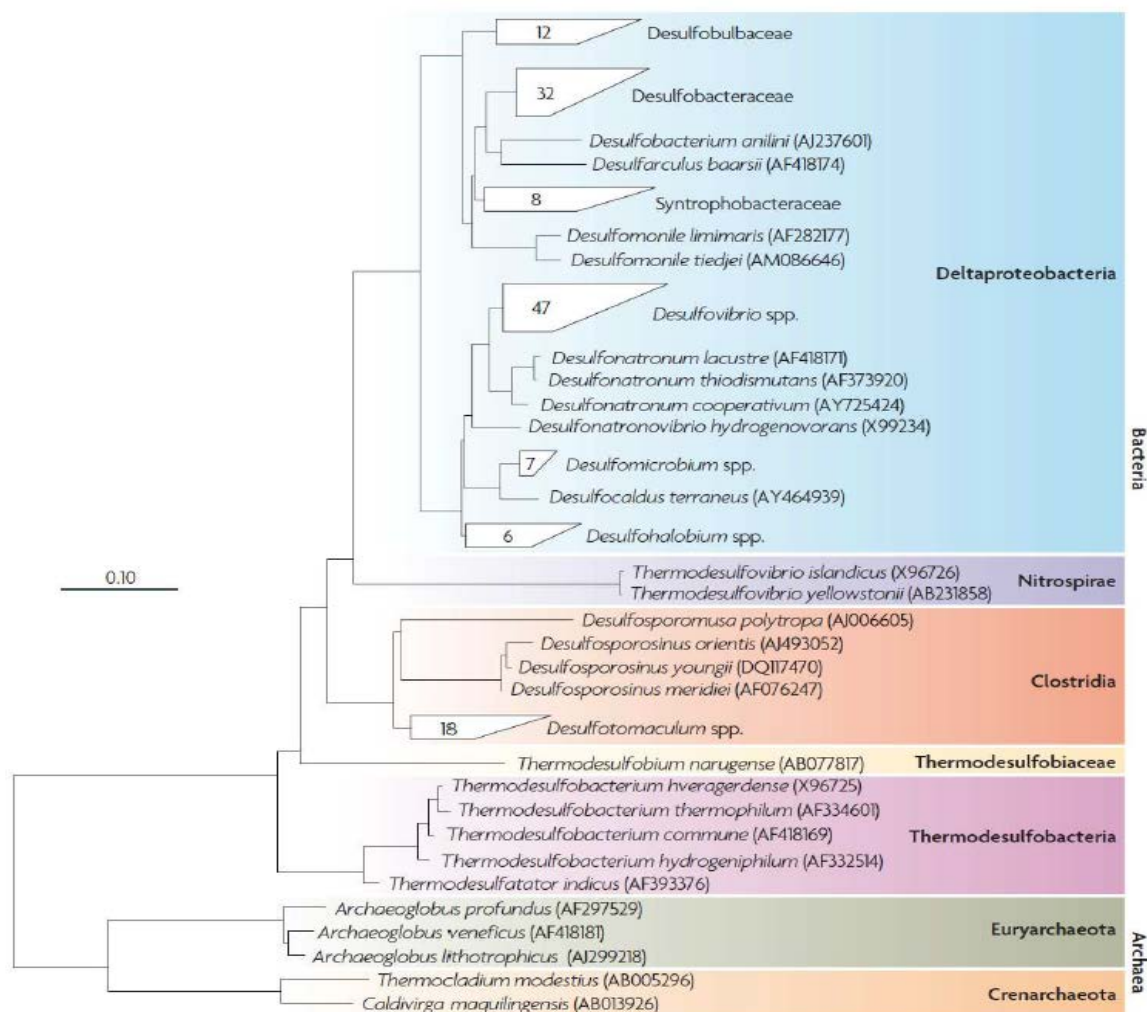


Figura 63: Árbol filogenético basado en la secuencia parcial del gen ARNr 16S de especies descritas de BRS (Muyzer y Stams, 2008). Siete linajes filogenéticos de organismos reductores de sulfato, dos en el dominio Archaea y cinco en Bacteriae. El número dentro de las ramas colapsadas indica la cantidad de especies dentro de un grupo. La barra de escala indica un 10% de diferencia en las secuencias

Por otro lado, atendiendo a una clasificación más tradicional y más sencilla de clasificación, podemos realizar dos grandes grupos en función de su capacidad para degradar la materia orgánica de forma parcial o total. (Widdel, 1998; Visser, 1995; Nagpal et al, 2000)

1. BSR – OC (Oxidación completa), las cuales oxidan el substrato a CO_2 , obteniendo su energía directamente del acetato. Este grupo está compuesto por *Desulfobacter*, *Desulfococcus*, *Desulfosarcina*, *Desulfonema* y *Desulfobacterium*. Estos grupos tienen un crecimiento lento con tiempos de duplicación mayores a 20 horas.
2. BSR – OI (Oxidación incompleta), que generan como producto final acetato, muchas veces con la producción simultánea de CO_2 (Rabus et al. 2006). Este grupo está constituido por los géneros *Desulfovibrio*, *Desulfomona*, *Sedulfotomaculum*, *Desulfobulbus* y *Thermodesulfobacterium* (Madigan et al 1997). En este caso el crecimiento es más rápido que las anteriores teniendo tiempos de duplicación en condiciones ideales de 3 o 4 horas.

Tabla 39: Propiedades fisiológicas y morfológicas de las BRS (Rabus et al., 2006)

Género	Morfología ^D	Temp. óptima (°C)	Desulfoviridina ^A	Aceptores de electrones (además del sulfato)	Oxidación de dadores electrónicos orgánicos ^B	H ₂	Acetato	Propionato	Ácidos grasos mayores	Etanol	Lactato	Succinato, fumarato y/o malato	Fructosa y/o glucosa	Ácidos orgánicos sustituidos con grupos fenilo	Otros utilizados por algunas especies
Bacteria															
Desulfovibrio	v	30-38	+	SO ₃ ²⁻ /S ₂ O ₃ ²⁻ /Fumarato	i	+	-	-	-	+	+	±	±	-	Metanol; glicerol; glicina; alanina; colina; furfural
Desulfomicrobium	o / b	28-37	-	SO ₃ ²⁻ /S ₂ O ₃ ²⁻	i	+	-	-	-	±	+	+	-	-	-
Desulfobulbus	o	28-39	-	SO ₃ ²⁻ /S ₂ O ₃ ²⁻ /NO ₃ ⁻	i	+	-	+	-	+	+	-	-	-	-
Desulfobacter	o / v	28-32	-	SO ₃ ²⁻ /S ₂ O ₃ ²⁻	cac	±	+	-	-	±	-	-	-	-	-
Desulfobacterium	o	20-35	-	S ₂ O ₃ ²⁻	co	±	(+)	(±)	±	±	±	±	-	±	Metanol; glutamato; glutarato; fenol; anilina; indol; nicotinato
Desulfococcus	e	28-36	+	SO ₃ ²⁻ /S ₂ O ₃ ²⁻	co	-	(+)	+	+	+	+	-	-	+	Acetona
Desulfosarcina	o (forma agregados)	33	-	SO ₃ ²⁻ /S ₂ O ₃ ²⁻	co	+	(+)	+	+	+	+	±	-	+	-
Desulfomonile	b	37	+	S ₂ O ₃ ²⁻ /β-Cloro benzoato	c	+	F	na	na	-	-	-	-	+	3-o-4-anisato
Desulfonema	Filamento multicelular	30-32	±	SO ₃ ²⁻ /S ₂ O ₃ ²⁻	c	±	(+)	+	+	-	±	+	-	±	-
Desulfobotulus		34	-	S ₂ O ₃ ²⁻	i	-	-	-	+	-	+	-	-	-	-
Desulfoarculus		35-39	-	SO ₃ ²⁻ /S ₂ O ₃ ²⁻	co	-	(+)	(+)	+	-	-	-	-	-	-
Desulfotomaculum	b rectos	30-38	-	S ₂ O ₃ ²⁻ /Fumarato	i/co	±	±	±	±	+	±	±	±	±	Metanol; alanina
Desulfosporosinus	b rectos o curvados, esporulante	30-37	-	S ₂ O ₃ ²⁻	i	+	-	-	na	+	+	na	-	+	3,4,5-trimetoxibenzoato
Thermodesulfovibrio		65	-	SO ₃ ²⁻ /S ₂ O ₃ ²⁻	i	+	-	-	-	-	+	-	-	-	-
Thermodesulfobacterium	b	65-70	-	S ₂ O ₃ ²⁻	i	+	-	-	-	-	+	-	na	na	-
Thermodesulforhabdus	b	60	-	S ₂ O ₃ ²⁻	c	-	+	-	+	+	+	+	-	-	-
Desulfacinum	o	60	-	SO ₃ ²⁻ /S ₂ O ₃ ²⁻	na	+	+	+	+	+	+	+	-	-	Hexanol
Desulforhopalus	o	18-19	-	SO ₃ ²⁻ /S ₂ O ₃ ²⁻	i	+	-	+	na	+	+	-	-	-	-
Desulforhabdus		37	-	SO ₃ ²⁻ /S ₂ O ₃ ²⁻	c	+	+	+	na	+	+	-	-	-	-
Desulfonatronovibrio		37	-	SO ₃ ²⁻ /S ₂ O ₃ ²⁻	na	+	-	-	na	-	-	-	-	na	-
Desulfonatronum		37-40	-	SO ₃ ²⁻ /S ₂ O ₃ ²⁻	i	+	-	-	na	+	-	-	-	na	-
Desulfohalobium		37-40	-	SO ₃ ²⁻ /S ₂ O ₃ ²⁻ /SO	i	+	-	-	na	+	+	-	-	na	-
Desulfofustis		28	-	S ₂ O ₃ ²⁻ /SO	i	+	+	+	+	+	+	+	+	+	Glicolato, betaina, colina, trietanolamina, indol
Desulfocella		34	-	-	i	-	-	-	+	-	-	-	-	-	1-alanina; 2-metilbutirato
Desulfocapsa	b	20-30	-	-	i	-	-	-	na	+	-	-	-	-	-
Desulfobacca	o	37	-	SO ₃ ²⁻ /S ₂ O ₃ ²⁻	c	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-
Desulfuromusa	b	30	na	SO/NO ₃ ⁻ /DMSO ⁺ /Fumarato/Fe(III)-citrato	c	na	+	+	±	-	+	+	-	na	-
Desulfospira	b curvo	26-30	na	SO ₃ ²⁻ /S ₂ O ₃ ²⁻ /SO	c	+	-	-	+	-	+	+	-	±	Betaina, prolina
Desulfobacula	b	28	-	na	c	-	+	-	-	+	-	+	na	+	Tolueno; p-cresol, benzaldehido; benzoato; fenilacetato; p-hidroxibenzaldehido; p-hidroxibenzoato
Desulfofrigus	b	10	-	SO ₃ ²⁻ /S ₂ O ₃ ²⁻ /Fe(III)-cittrato	c	±	+	-	+	+	+	+	-	-	-
Desulfofaba	b	7	-	SO ₃ ²⁻ /S ₂ O ₃ ²⁻	i	-	-	+	-	+	+	+	-	-	-
Desulfotalea	b	10	-	SO ₃ ²⁻ /S ₂ O ₃ ²⁻ /Fe(III)-cittrato	i	+	-	-	-	+	+	+	-	-	-
Arquea															
Archaeoglobus	e	82-83	-	-	co	+	-	na	na	na	+	na	+	na	Péptidos, almidón

A B+: presente, ± presente o ausente, -: ausente; c: oxidación completa a CO₂ mediante una vía desconocida, cac: completa por el ciclo del ácido cítrico, co: completa por la vía de monóxido de carbono deshidrogenasa C1, i: oxidación incompleta a acetato como producto final; C+: utilizado, (+): escasamente utilizado, ±: utilizado o no utilizado, -: no utilizado, na: no analizado o no reportado; D y: vibrio, e: esférica, b: bacilo, o: ovalada; E Utilizado por algunas cepas sin nombre, pero no por las especies validadas publicadas; F Utilizado quizá con tiosulfato como aceptor electrónico; G Especies termofílicas.

En la Tabla 39 se listan algunos de los aceptores de electrones alternativos, las fuentes de carbono y energía y el tipo de oxidación (completa o incompleta) de la fuente de carbono para diferentes géneros de BRS. (Rabus et al, 2006)

4.1.3. Digestión anaerobia y sulfatorreducción

Tal y como se ha descrito el proceso de sulfatorreducción es llevado a cabo por bacterias que utilizan el sulfato como aceptor de electrones en condiciones anaerobias. Este proceso biológico natural, que forma parte del ciclo del azufre en la fase no asimilativa de sulfato se divide en varias etapas:

1. Hidrólisis: Desintegración de la materia orgánica compleja e insoluble. En este paso los carbohidratos, proteínas y lípidos son hidrolizados a azúcares monoméricos, aminoácidos y ácidos grasos de cadena larga.
2. Acidogénesis: En esta etapa las bacterias acidogénicas convierten las moléculas orgánicas en ácidos grasos volátiles (AGV) tales como butírico, propiónico y acético, aunque etanol y láctico también pueden ser producidos.
3. Acetogénesis: consiste en la conversión de AGV a acetato e hidrógeno.
4. Metanogénesis: es la formación de metano por la descarboxilación de acetato por microorganismos metanogénicos acetotróficos y por la hidrogenación de dióxido de carbono por microorganismos hidrogenotróficos.
5. Sulfatorreducción: Se lleva a cabo en presencia de sulfato. En esta etapa ocurren las reacciones de oxidación de ácidos grasos volátiles con más de dos átomos de carbono, así como la oxidación de acetato por BSR acetotróficas y de hidrógeno por BSR hidrogenotróficas. (Visser, 1995)

Durante el proceso de sulfatorreducción las BSR rivalizan con las acidogénicas y las fermentativas por los productos de la hidrólisis, con las acetogénicas por los sustratos intermedios (ácidos grasos volátiles) y con las metanogénicas con los simples como hidrógeno y acetato. La importancia de esta competencia radica en los productos finales: sulfuro y metano. (Lens et al., 2000)

En la figura 64 se muestra la degradación anaerobia de la materia orgánica en presencia (A) y en ausencia (B) de sulfuro. Las macromoléculas son degradadas por bacterias hidrolíticas y los monómeros son fermentados por bacterias fermentativas. En presencia de sulfato (A) las BSR consumen los productos fermentativos. En ausencia de sulfato (B) el hidrógeno y el acetato (generado por las bacterias fermentativas o indirectamente por acetogénicas) son consumidos por metanógenos. (Muyzer y Stams, 2008)

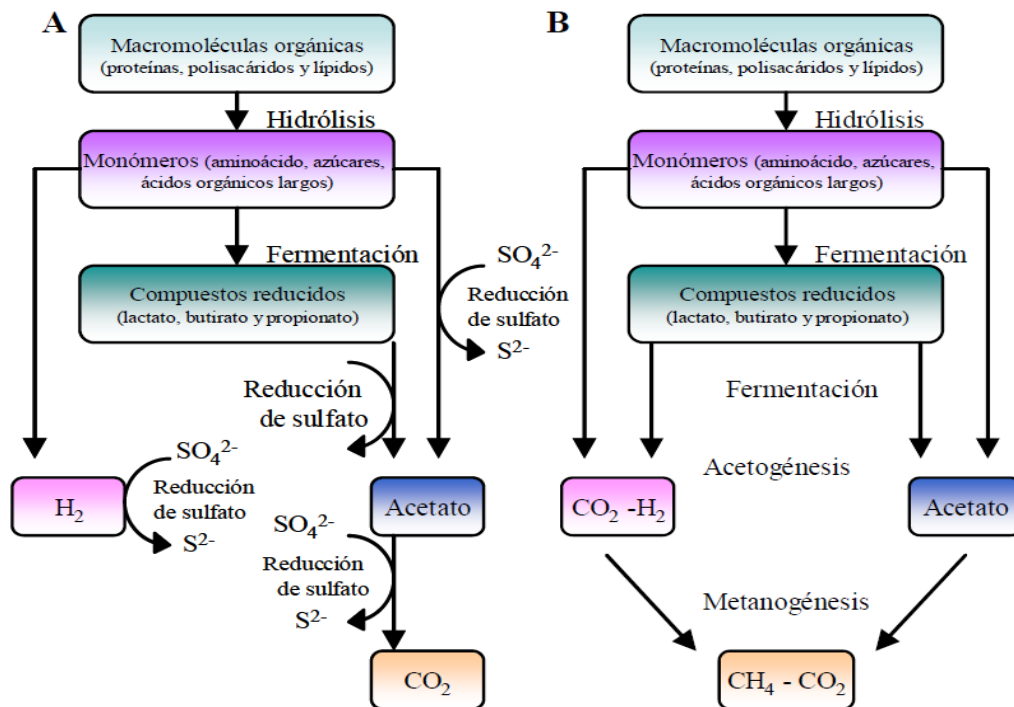


Figura 64: Degradación de materia orgánica en ambientes anaerobios en presencia y ausencia de sulfato (Muyzer y Stams, 2008)

En la figura 64 se muestra la degradación anaerobia de la materia orgánica en presencia (A) y en ausencia (B) de sulfuro. Las macromoléculas son degradadas por bacterias hidrolíticas y los monómeros son fermentados por bacterias fermentativas. En presencia de sulfato (A) las BSR consumen los productos fermentativos. En ausencia de sulfato (B) el hidrógeno y el acetato (generado por las bacterias fermentativas o indirectamente por acetogénicas) son consumidos por metanógenos. (Muyzer y Stams, 2008)

Tenemos que tener en cuenta que el principal factor que afecta a la actividad de las BSR es la disponibilidad de sulfato (Espinosa-Chávez, 2007) pero a través de los estudios realizados por numerosos autores se ha observado que en esta competición, además de influir las condiciones termodinámica y cinéticas (Collerane et al. 1995; Oude-Elferink et al., 1994), otras variables como el pH, el tipo de sustrato del que se obtiene la materia orgánica, la relación entre la concentración materia orgánica y sulfato (relación DQO/SO₄²⁻), el tipo de inóculo, las propiedades de inmovilización y adhesión, la presencia de otros metales traza y otros nutrientes o limitaciones en los mismos, la inhibición por sulfuros, la duración del experimento, estructura del lodo (floculento o granular), el régimen hidráulico y/o el tiempo de retención celular influyen en el resultado de esta competición, (Patidar & Tare, 2005; Visser et al., 1992; Hulshoff Pol et al., 1998) tal y como podemos ver en la tabla 40 que se recogen algunos factores estudiados por diferentes autores.

Tabla 40: Autores que han estudiado distintos factores determinantes en la competencia entre las metanogénicas y las BSR en reactores de alta tasa (Lens et al., 2000)

Factor estudiado	Autor/referencia	
Composición del inóculo	Tipo de lodo (inóculo)	McCartney y Oleszkiewicz, 1991
	Composición Bacteriana	Harada et al., 1994; Omil et al, 1998
	Tipo de unión de bacterias	Isa et al., 1986 a,b
	Tiempo de experimentación	Harada et al., 1994; Omil et al, 1998
	Inoculación con nuevas especies bacterianas	Omil et al, 1997a
Composición de afluente	Tipo de DQO	Poprasert y Hass, 1995
	Concentración de acetato	Yoda et al., 1987
	Concentración de sulfato	Overmeire et al., 1994
	Concentración de sulfuro	Omil et al., 1996
	Concentración de Ca ²⁺ y Mg ²⁺	De Smul y Verstraete, 1999
Condiciones de operación	pH, Licor mezclado	Visser et al., 1996; De Smul y Verstraete, 1999
	Temperatura	Visser et al., 1992; Weijma et al., 2000

4.1.4. Aplicaciones biotecnológicas sulfato-reducción en el tratamiento de aguas residuales

Las aplicaciones biotecnológicas se basan en la integración de la tecnología y el aprovechamiento de los mecanismos e interacciones biológicas comentadas anteriormente.

El proceso de sulfato-reducción es una herramienta biotecnológica para la eliminación de metales tanto a nivel industrial como en los lixiviados producidos en las minas. Su eficiencia radica en la versatilidad a la hora de producir alcalinidad y neutralizar el pH de aguas ácidas como por su facultad para la disminución en el agua residual de materia orgánica, sulfatos y metales pesados de manera simultánea. (Tuppurainen et al., 2002; Kaksonen et al., 2006; Alvarez et al, 2007; Kaksonen & Puhakka, 2007)



Aprovechando la característica de la mayoría los sulfuros metálicos, los cuales son altamente insolubles en agua a un pH neutro, se realizan procesos de bioprecipitación aplicados a la separación selectiva de sulfuros metálicos ya que se ha estudiado que cada metal precipita a una concentración única de sulfuro. Además el pH es un factor importante ya que influye tanto en la solubilidad de los sulfuros como en la cinética de los procesos de precipitación para la recuperación selectiva de metales.

Esta cualidad de precipitación selectiva (potencial S^{2-}), se ha aplicado como parámetro de control para conseguir sulfuros metálicos puros, y así favorecer la remediación de los mismos. (Lens et al., 2008)

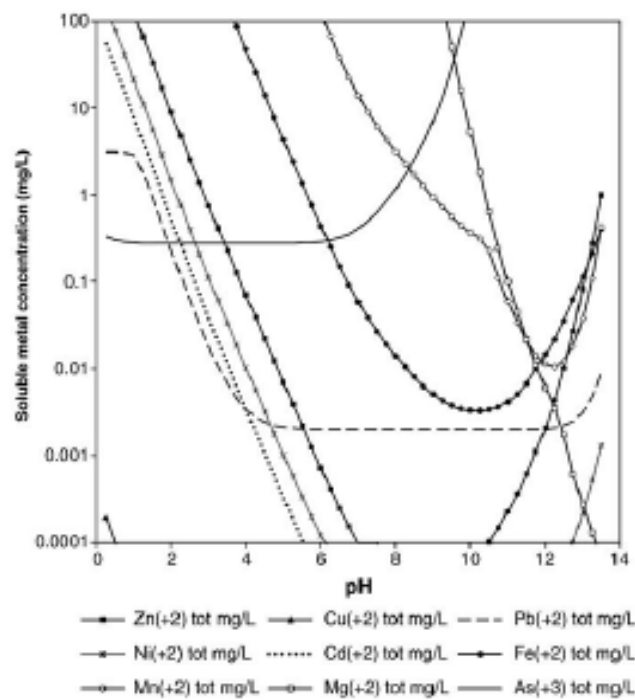


Figura 65: Producto de solubilidad del metal vs pH (Lewis, 2010)

En la figura 65 se presenta el diagrama de solubilidad de los diferentes sulfuros metálicos en función del pH.

4.2. FACTORES QUE AFECTAN AL PROCESO

Tal y como se ha descrito anteriormente, en el desarrollo y supervivencia de las BSR influyen diversos factores, a parte de precisar un medio anaerobio, se precisan de condiciones que favorezcan su actividad en los procesos biotecnológicos tales como un proceso de aclimatación de los lodos con sulfato y materia orgánica, así como condiciones de pH y temperatura adecuados. (Visser et al., 1993).

4.2.1. Físico-químicos

4.2.1.1. pH

Prioritariamente las BSR se desarrollan satisfactoriamente en un pH entre 7.5 y 8.0, produciéndose una inhibición a valores de pH menores de 5.5 o mayores de 9.0 (Widdel y hansen, 1992). En la tabla 41 se muestran distintos estudios de rangos y valores óptimos de desarrollo de distintas bacterias en función de su género.

Tabla 41: Rangos de valores óptimos de pH y temperatura de crecimiento de algunas especies de BRS.

Género / Especie	pH		Temp. CC)		Referencia
	Rango	Óptimo	Rango	Óptimo	
<i>Desulfobacter</i>	6,2 - 8,5	7,3	28 - 32	-	Widdel, 1988
<i>Desulfobulbus</i>	6,0 - 8,6	7,2	28 - 39	-	
<i>Desulfococcus</i>	-	-	30 - 36	-	
<i>Desulfomonas</i>	6,5 - 8,5	7,2	-	30	
<i>Desulfosarcina</i>	6,9 - 8,0	7,4	33 - 38	-	
<i>Desulfovibrio</i>	-	7,5	25 - 35	-	
<i>Desulfovibrio desulfuricans</i>	-	7	25 - 43	43	Okabe y Characklis, 1992
<i>Thermodesulforhabdus norvegicus</i>	6,1 - 7,7	6,9	44 - 74	60	Beeder <i>et al.</i> , 1995
<i>Desulfotomaculum solfataricum</i>	6,4 - 7,9	7,3	48 - 65	60	Goorissen <i>et al.</i> , 2003
<i>Desulfotomaculum thermobenzoicum susp. thermosyntrophicum</i>	6,0 - 8,0	7,0 - 7,5	45 - 62	55	Plugge <i>et al.</i> , 2002
<i>Desulfotomaculum thermocisternum</i>	6,2 - 8,9	6,7	41 - 75	62	Nilsen <i>et al.</i> , 1996a
<i>Desulfotomaculum thermosapovorans</i>	-	7,2 - 7,5	35 - 60	50	Fardeau <i>et al.</i> , 1995
<i>Desulfosarcinum infernum</i>	-	7,1 - 7,5	-	64	Rees <i>et al.</i> , 1995

En general se observa que los valores óptimos de crecimiento se sitúan en valores próximos a la neutralidad, situándose el intermedio en valores superiores a 6 e inferiores a 8,5.

Se plantean con esta situación distintas cuestiones sobre las BSR y su desarrollo en un pH ácido, pero hay estudios que avalan que el que el proceso de sulfatorreducción es llevado a cabo a pH menores de 5.0 (Koschorreck 2008), así como la viabilidad en reactores sulfato reductores a pH cercanos a 3.0 (Kaksonen *et al.*, 2003^a; Kimura *et al.*, 2006 y Parry 2006), si bien se observa que a medida que disminuye el pH la velocidad de reducción de sulfato se reduce.

Existen diferencias entre cultivos puros y mixtos de lodos anaerobios ya que hay estudios que demuestran que BSR aisladas con pH inferiores a 5.5 no obteniendo resultados óptimos de desarrollo, y por otro lado se ha concluido que cultivos puros no pueden crecer en pH de entre 3 y 5 pero que cultivos mixtos pueden ser mantenidos a un pH de 3.8. (Gyure *et al.*, 1990)

La literatura indica que las BSR no son acidófilas sino ácido tolerantes, de cualquier forma, en el tratamiento de aguas por sulfato-reducción el pH es incrementado por la producción de alcalinidad. Diferentes autores han realizado estudios a pH ácidos extremos (tabla 42) concluyendo que el efluente de estos reactores fue siempre mayor de 5.5.

Tabla 42: Aplicación de BSR en condiciones ácidas.

Autor	pH	Descripción
Kolmert y Johnson (2001)	3.0	Cultivo mixto de BRS acidófilas capaz de crecer a un pH de 3,0. aportando que los cultivos mixtos de BRS son más tolerantes a condiciones extremas que los cultivos puros
(Koschorreck et al., 2003)	<3	Reducción de sulfato a pH menor de 3 en sedimentos ácidos del lago neuquino Caviahue.
Elliott et al. (1998)	3-4.5	Reducción de sulfato en biorreactores con valores de pH entre 4.5 y 3.
(Jong y Parry, 2006)	<3	Reducción de sulfato en reactores a pH 3 con inóculos de BRS enriquecidos de sitios mineros.
(Tsukamoto et al., 2004)	<3	Reducción de sulfato en reactores a pH 3 con inóculos de BRS enriquecidos con estiércol de caballo.

4.2.1.2. Temperatura

Un factor importante a estudiar es la temperatura, tal y como podemos apreciar en la tabla 3. Si clasificamos las BSR en función de las temperatura óptima de crecimiento, como psicofílicas (0-25°C), mesofílicas (23-35/40°C), termofílicas moderadas (40 – 60°C) y termofílicas extremas (60°C – 80°C), (Widdel, 1992; Stetter et al. 1993; Isaksen & Jorgensen, 1996; Liamleam & Annachhatre, 2007). Aunque las podemos encontrar en ambientes extremos, en contraposición con las metanogénicas que son más sensibles a los incrementos de temperatura (Rintala & Lettinga, 1992), las temperaturas óptimas de crecimiento varían en función del género, podemos decir que la mayoría de las BSR son mesófilas.

La mayoría de los reactores operan en condiciones mesófilas (25-45 ° C), y en menor medida en termofílicas (> 45 ° C) (Madigan et al., 2000). A la hora de valorar la temperatura a la que se va a trabajar en los biorreactores hay que tener en cuenta el gasto energético asociado al proceso, ya que esto incrementa los costes del proceso (especialmente en aguas diluídas), por lo que es razonable operar con una temperatura cercana al agua a tratar (Bijmans, 2008).

4.2.2. Materia orgánica

Ya hemos comentado la importancia de la materia orgánica dentro del proceso de sulfatorreducción. Por otra parte en muchas ocasiones la falta de compuestos orgánicos en aguas residuales ricas en azufre, hace necesario la incorporación de una fuente de carbono.

En el proceso de selección de la fuente de carbono más adecuada se deben considerar los siguientes aspectos: (Kaksonen y Puhakka, 2007; Bijmans, 2008).

1. La capacidad de las BSR a utilizar el sustrato aportado.
2. Si se precisa de un pretratamiento (por ejemplo hidrólisis...) para su uso en el proceso de sulfatorreducción
3. La biodegradabilidad del sustrato
4. La conveniencia para el tratamiento en función de su volumen, composición, temperatura, pH y salinidad.
5. Las legislaciones relativas a seguridad ambiental. Por ejemplo: la posible contaminación por el sustrato residual (como es el acetato) por la degradación incompleta del sustrato (Van Houten et al., 1994; Dries et al., 1998)
6. El coste del sustrato añadido (bien sea de compra o por costes indirectos asociados)
7. Su disponibilidad: tanto en cantidad como en tiempo de espera

En la tabla 43 se recopilan las fuentes de materia orgánica más ampliamente utilizadas en los procesos de sulfatorreducción.

Tabla 43: Ventajas y desventajas de la fuente de carbono y donadores de electrones para la reducción biológica del sulfuro (Kaksonen y Puhakka, 2007)

Fuente de carbono	Ventajas (+) y desventajas (-)
H₂ + CO₂	<ul style="list-style-type: none"> + Un gran numero de BSR pueden crecer en H₂ + Termodinámicamente, las BSR crecen mejor con H₂ que con acetato u otros compuestos reducidos de 2, 3 ó 4-C + Las BSR pueden competir con los organismos metanogénicos por hidrógeno + Más económicos para altas cargas de sulfato - Incrementa los costos de inversión - La transferencia de masa puede ser la etapa limitante por que el H₂ es poco soluble en solución acuosa - Su disponibilidad puede ser limitada
Gás de síntesis (H₂+CO₂+CO)	<ul style="list-style-type: none"> + Bajo costo - El CO puede inhibir algunas BSR

	<ul style="list-style-type: none"> - Su disponibilidad puede ser limitada
Acetato	<ul style="list-style-type: none"> - Solo algunas BSR son capaz de oxidar el acetato - Baja producción de biomasa - Los organismos metanogénicos pueden competir con las BSR
Lactato	<ul style="list-style-type: none"> + Buena fuente de carbono para muchas BSR + Alta producción de biomasa + Alta producción de alcalinidad - Alto costo - La oxidación incompleta puede causar acumulación de acetato en el efluente
Etanol	<ul style="list-style-type: none"> + La habilidad de utilizar etanol es común entre Las BSR + Fácilmente oxidado por las BSR + Bajo costo - Los costos son mas altos que operando con H₂
Glucosa	<ul style="list-style-type: none"> - Alto costo comparado a materiales vegetales - Pude causar una caída en el pH debido a la acumulación de ácidos orgánicos
Metanol	<ul style="list-style-type: none"> + Bajo costo +Las BSR pueden competir con los organismos metanogénicos a altas temperaturas - Solo algunas BSR pueden utilizar metanol
Material vegetal*	<ul style="list-style-type: none"> + Bajo costo - Uso limitado - La posible competitividad por bioconversión - Pude causar una caída en el pH debido a la acumulación de ácidos orgánicos
Productos de desechos**	<ul style="list-style-type: none"> + Bajo costo - Su disponibilidad puede ser limitada - La posible competitividad por bioconversión - La oxidación incompleta del sustrato genera DQO remanente en el efluente

*Material vegetal = alfalfa, centeno, paja, arroz, musgo de pantano, compost de hojas, malezas, lodos de aguas residuales, etc.; **Productos de desechos= productos del papel, hidrolizante de plantas, celulosa, estiércol, serrín y madera, etc.

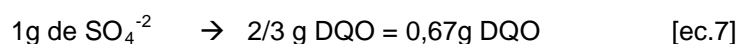
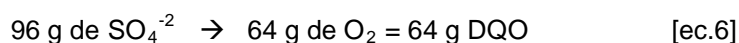
4.2.3. Relación DQO/SO₄

La demanda química de oxígeno (DQO) es una medida aproximada del contenido total de materia orgánica presente en una muestra de agua bajo el punto de vista ambiental (Romero-Aguilar et al., 2009). Repetimos el inconveniente que presentan las aguas ácidas ricas en sulfato, apreciándose habitualmente que la presencia de materia orgánica es escasa, siendo este parámetro elemental en el proceso de sulfato-reducción por lo que hay que adicionarla (Liamleam & Annachatre, 2007).

Por otro lado, tal y como hemos expuesto en el punto 1.3 del presente trabajo, en los distintos procesos las BSR se encuentran en competencia con otros microorganismos como por ejemplo las metanogénicas, no obstante en estos casos la presencia de sulfato es predominante para que la balanza se incline hacia un lado u otro, ayudada por el resto de factores operacionales (pH, temperatura, tiempo de retención), inhibitorios (concentración de sulfuros y metales pesados), concentración y tipo de sustrato.

La dependencia de las BSR de la disponibilidad de sulfato es debida a que actúa como aceptor final de electrones y la necesidad de la materia orgánica dentro del proceso, determinan que la relación de ambos factores conforman el parámetro (DQO/SO₄⁻²) importante de control dentro de la sulfatorreducción.

Si partimos de las ecuaciones estequiométricas [ec. 1-4], se requieren 64 gramos de materia orgánica expresada como DQO para oxidar 96 gramos de SO₄⁻². De esta manera se define que la relación DQO/SO₄⁻² para los procesos de sulfatorreducción es de 0,67 [ec.5-7] (Speece, 1996) :



A través de esta relación podemos extraer que un valor estequiométrico de la relación DQO/SO₄⁻² mayor de 0,67 favorece la coexistencia de BSR y metanogénicas y por lo tanto la competencia de estos microorganismos aumenta según disminuye esta relación. (Rinzema y Lettinga, 1988; Alpheraar et al., 1993; Omil et al., 1997b) lo que nos sugiere la importancia de trabajar con una relación DQO/SO₄⁻² óptima en cada caso. La relación óptima dependerá de las características de las aguas residuales y de los objetivos de tratamiento de las mismas en cuanto a eliminación de DQO, SO₄⁻² y metales.

Tabla 44: Influencia de la relación DQO/SO₄ en el proceso de sulfatorreducción.

Tipo de reactor	Biomasa	Fuente de carbono	DQO /SO ₄ ²⁻	F/M	Hallazgo o Aportación	Referencia
UASB	Lodo de un digestor anaerobio municipal	Glucosa	nr	1,2	72 – 89% de SO ₄ ²⁻ removido y 20% de DQO degradada.	Erdirencelebrí et al., 2007
Lote	Lodo de un digestor anaerobio municipal	Acetato	nr	nr	2% de DQO degradada	
RCTA	Lodo activado residual	Melazas	2,7	0,56	Asociación microbiana. 96% de DQO degradada.	Wang et al., 2008.
			1,6	nr	Enriquecimiento de BSR acetogénicas	
RCTA	Lodo anaerobio acidogénico.	Melazas	5,0-2,0	0,37	Al disminuir la DQO/ SO ₄ ²⁻ de 3,0 a 2,0 aumentaron las BSR, BA y APHs.	Ren et al., 2007
RCTA	Lodo metanogénico acondicionado con lactato.	Lactato	0,34-20,9	nr	Presencia de acetato y propionato a alta DQO/ SO ₄ ²⁻ (Sulfatorreducción y metanogénesis)	Shabir et al., 2008
UASB	Lodo granular (planta piloto UAM)	Etanol	0,67-2,5	nr	Máxima concentración de sulfuro disuelto a DQO/ SO ₄ ²⁻ de 2,5. Conversiones de sulfato y etanol de 94 y 87 %, respectivamente.	Velasco et al., 2008
Lecho empacado	Lodo enriquecido de un efluente de bebida	Lactato	nr	0,96	63 % de remoción de SO ₄ ²⁻	Álvarez et al., 2006
LFFD	Lodo granular de UASB a escala	Acetato o lactato, propionato y butirato	1,67-0,67	0,09	A DQO/ SO ₄ ²⁻ de 1,75 (día 187), la SR fue el proceso principal. A DQO/ SO ₄ ²⁻ de 0,67 (día 369) el consumo de DQO y sulfato fueron 75 y 93%, respectivamente.	Celis-García et al., 2007
LFFD	Biopelícula de un LFFD con etanol-lactato a DQO/ SO ₄ ²⁻ = 0-6.	Etanol-lactato o etanol	0,67	1,78	78 El consumo máximo de DQO y SO ₄ ²⁻ fueron 80 y 42%, respectivamente.	Gallegos-García et al., 2009

CSTR = Reactor completamente mezclado, UASB = Reactor anaerobio de lecho granular de flujo ascendente, LFFD = Reactor de lecho fluidificado de flujo descendente, BA = Bacterias acetogénicas, APHs = Acetogénicas productoras de hidrógeno, nr = no reportado, SR = Sulfato-reducción.

Como se puede observar en la tabla 44, se presentan estudios realizados en distintos reactores sulfato reductores y con una relación DQO/ SO₄²⁻ diferente. Según se aprecia a valores DQO/ SO₄²⁻ estequiométricos (0,67), la eliminación de sulfato es menor que si trabajamos con relaciones superiores (entre 1,67 y 3).

4.2.4. Factores que influyen en la inhibición

4.2.4.1. Metales Pesados (inhibición)

Se han realizado numerosos estudios que han comprobado que concentraciones bajas de metales pesados pueden llegar a promover la actividad de las BSR pero altas concentraciones de metales pesados pueden ser inhibitorias (Neculita et al., 2007) se ha comprobado la toxicidad y poder inhibitorio tanto en los iones metálicos solubles como en los compuestos insolubles de metal que al precipitar forman una capa de precipitados sobre el lecho bacteriano dificultando el acceso de estas a los nutrientes. (Utgikar et al., 2002; Utgikar et al., 2004)

Por otra parte, no todos los metales pesados realizan el mismo efecto sobre todas las especies de BSR, originándose especies más tolerantes a determinadas concentraciones de determinados metales pesados. (Sani et al., 2001^a, 2001^b; Poulson et al., 1997)

En la tabla 45, se muestran algunos estudios realizados obteniendo diferentes concentraciones inhibitorias de metales pesados según algunas especies y en función del tipo de cultivo empleado, llegando a la conclusión que comunidades de microorganismos son más resistentes a los metales pesados que los cultivos aislados bacterianos, en especial si estos se han recogido de lugares contaminados con esos metales.

Tabla 45: Concentración Inhibitoria de Metales Pesados

Microorganismo	Concentración de metal (mg/L)											
	<i>Desulfovibrio vulgaris</i>	<i>Desulfovibrio spp</i>	<i>Desulfotomaculum nigrificans</i>	Aislado BRS	Cultivo mixto de BRS		Consorcio de BRS	Consorcio de BRS	Consorcio de BRS	Consorcio de BRS	Consorcio de BRS	Cultivo mixto de BRS
Cr(III)	15	15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	60
Cu(II)	4	4	-	-	10,5	12	100	80	150	80	-	2
Mn(II)	10	10	-	20	-	-	-	-	-	-	-	-
Ni(II)	8,5	8,5	-	-	-	-	-	-	150	-	-	10
Zn(II)	20	20	12	-	16,5	20	-	150	150	200	150	13
Co(II)	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe(II)	-	-	-	-	-	-	30	400	-	750	-	-
Cr(VI)	-	-	-	-	-	-	-	-	150	-	-	-
Cd(II)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4
Pb(II)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	125
Hg(II)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	74
Inhibición	100% ^A		100% ^{A,B}	c	CI05 ^a %BB	100% ^B	SI	SI	SI	SI	100% ^A	100% ^B
Referencia	Cabrera et al., 2006		Radhika et al., 2006	Medirco et al., 2007	Utgikar et al., 2001		García et al., 2001	Martins et al., 2009	Kieu et al., 2011	Alexandri no et al., 2011	Azabou et al., 2007	Utgikar et al., 2003

SI: sin inhibición; 100%: inhibición total; CI50: concentración inhibitoria 50%; ^A: inhibición del crecimiento celular; ^B: inhibición de la reducción sulfato; ^C: disminución de la $\mu_{máx.}$ mayor en el caso del Co(II).

El problema es que normalmente las aguas a tratar contienen altas concentraciones de metales pesados. Para solventar el problema que esto causa sobre las BSR, se pueden seguir tres vías:

1. Utilizar BSR tolerantes: que se encuentran en zonas con presencia de estos metales en altas concentraciones.
2. Reactores que eviten el contacto de las BSR con estos metales: por ejemplo recirculación (Glombitza, 2001) o reactores de lecho fluidizado o de membrana extractiva (Chiuchulcherm, 2001)
3. Realizar un proceso en dos etapas en el cual se separe el proceso de precipitación de metales del proceso biológico (Esposito et al. 2006).

4.2.4.2. Sulfuro

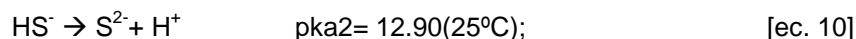
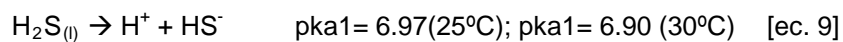
El sulfuro es un producto del proceso de sulfato-reducción y puede estar presente como H_2S , HS^- y S^{2-} en solución y como H_2S en fase gaseosa. El sulfuro de hidrógeno es un compuesto tóxico para la mayoría de las bacterias (Rinzema & Lettinga, 1998), siendo su forma más tóxica el H_2S (González-Silva, 2007). No obstante, pese a que se ha analizado que las BSR tienen mayor tolerancia hacia el sulfuro que la mayoría de las bacterias, el sulfuro inhibe el desarrollo de los microorganismos, esto incluye las BSR. Existen varios estudios que aportan datos sobre el efecto de las diferentes especies de sulfuro, pero se demuestra que el sulfuro generalmente no disociado (H_2S) es el más contribuye a la inhibición de las especies en valores de pH inferiores a 7,5 (Moisés y Harrison, 2006; O'Flaherty et al., 1998)

La relación entre las concentraciones de H_2S en ambas fases (líquida y gaseosa) se basa en la ley Henry (Hulshoff Pol et al., 1998):

$$[H_2S]_{(l)} = \alpha [H_2S]_{(g)} \quad [\text{ec. 8}]$$

dónde α es el coeficiente de distribución, a 30°C es igual a 1,99.

El proceso de disociación en solución depende del equilibrio químico expresado en las siguientes ecuaciones (Kaksonen et al, 2007):



Tal y como podemos apreciar en la figura 5, el estado del sulfuro depende directamente del pH. La forma no disociada del sulfuro la podemos apreciar en pH ácidos mientras que según aumenta se produce una disminución de la misma disociándose en HS^- y S^{2-} . (Lens et al, 1998; Moosa y Harrison, 2006)

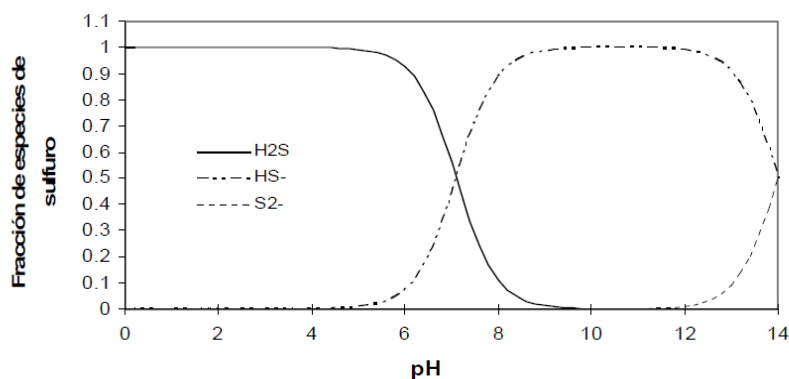


Figura 66: Relación entre las especies de sulfuro de hidrógeno y Ph ($T^{\circ}= 25^{\circ}\text{C}$). (Moosa y Harrison, 2006)

Existen distintas teorías sobre el efecto inhibitor del sulfuro apoyándose principalmente en la absorción por la célula del mismo y destrucción de las proteínas. Este proceso se produce cuando estas sustancias son presentes compuestos desionizados porque sólo las moléculas neutras permean la membrana celular (Oleszkiewicz et al 1989;. Hulshoff et al 2001; Kimura et al 2006). Estos ácidos no disociados penetran en la célula bacteriana, acidifican el citoplasma y producen la muerte de las bacterias (Kimura et al 2006; Celis-García et al., 2007). De manera contradictoria, estudios realizados tanto en cultivos puros como mixtos, han demostrado que la inhibición por sulfuro es del tipo no competitivo y puede ser reversible (Okabe et al., 1995; Kaksonen et al., 2004).

Lo que está claro es que algunos géneros de especies de BSR son más vulnerables al sulfuro que otros (tal y como podemos ver en la tabla 46) no obstante, se aprecia que la inhibición se ve influenciada por el tipo de sustrato que se utilice.

Icgen y Harrison (2006a) estudiaron, en un biorreactor continuo alimentado con sulfuro hasta un máximo de 1,5 g/l, el cambio en la estructura de un cultivo mixto de bacterias sulfatorreductoras, y obtuvieron toxicidad para *Desulfonema*, *Desulfobulbus spp.* y *Desulfobacteriaceae*, para *Desulfococcus* únicamente con el máximo, y no siendo tóxico para *Desulfobacter*, *Desulfotomaculum*, *Desulfobacterium spp.* y *Desulfovibrionaceae*.

Celis García- et al. (2007), mostraron que, aunque la concentración de sulfuro alcanzó un valor alto, tanto la disminución de la materia orgánica y la reducción del SO_4^{2-} no fueron afectados por la alta producción de sulfuro manteniéndose estable la eficiencia de eliminación en torno al 90% y 75%, respectivamente. Esto lo atribuyen a la alta tasa de recirculación, pudiendo haber contribuido a la formación de una biopelícula capaz de tolerar concentraciones altas de sulfuro disuelto total sin ningún efecto tóxico evidente.

Tabla 46: Concentraciones inhibitorias de sulfuro para diferentes especies de BSR.

Inóculo	Sustrato	Temp (°C)	pH	SDT (mg/l)	H ₂ S (mg/l)	Inhibición	Referencia
<i>Desulfovibrio desulfuricans</i>	Lactato	35	7	500	-	CI50 ^A	Okabe <i>et al.</i> , 1992
			7	250	-	CI50 ^B	Okabe <i>et al.</i> , 1995
			7,2-7,6	82	-	CI50 ^D	McCartney y Oleszkiewicz, 1991
<i>Desulfovibrio spp.</i>	Lactato	37	6,2-6,6	-	547	100% ^C	Reis <i>et al.</i> , 1992
<i>Desulfotomaculum magnum</i>	Acetato	37	6,8	443	239	CI50 ^C	O'Flaherty <i>et al.</i> , 1998
UASB	Etanol	35	7,1-8,0	1700 - 9951	570- 610	100% ^D	Kalyuzhnyi <i>et al.</i> , 1997
	Acetato	30	7	521	217	CI50 ^C	Visser <i>et al.</i> , 1996
		35	7,2-7,4	615	161		
Lodo suspendido	H ₂	35	7	380	-	CI50 ^D	Yamaguchi <i>et al.</i> , 1999
	Acetato			270	-		
Cultivo mixto BRS	Lactato	35	7,1-7,3	-	300	CI50 ^D	McCartney y Oleszkiewicz, 1993
			8	-	185		
Biopelícula	Acetato	35	7,5-8,5	50	-	100%	Stucki <i>et al.</i> , 1993
	Acetato - etanol	35	7	1300	-	CI50 ^D	Isa <i>et al.</i> , 1986a
	H ₂ /CO ₂	30	7	450	-	SI	Van Houten <i>et al.</i> , 1994
	H ₂ /CO ₂	55	7	250	-	100%	van Houten <i>et al.</i> , 1997
Lodo granular	Acetato - propionato	35	7,5	-	860	CI50 ^D	Celis-García <i>et al.</i> , 2004
				-	750		
	Acetato	30	7,2-7,4	171	615	CI50 ^D	Visser, 1995
		8,1-8,3	57	1125			
Lodo de un digestor	Azúcar - etanol	20-25	>7,5		500-1500	SI	Greben <i>et al.</i> , 2005
Lodo floculento	Acetato; Etanol; Butirato	35	8	70	1000	100% ^A	O'Flaherty y Colleran, 1999

SI: sin inhibición; 100%: inhibición total; CI50: concentración inhibitoria 50%; ^A: inhibición de la oxidación de la fuente de carbono; ^B: inhibición del rendimiento celular; ^C: inhibición del crecimiento celular; ^D: inhibición de la reducción sulfato; UASB: Reactor de lodo de flujo ascendente.

En conclusión aportar que la información referente a la tolerancia de las BSR al sulfuro en ocasiones es contradictoria, ya que las condiciones que se han tenido en cuenta en los distintos estudios no mantienen constantes el resto de variables y factores por lo que la comparación de resultados no es concluyente. (González-Silva, 2007).

4.3. REACTORES BIOLÓGICOS

4.3.1. Conceptos

Debido a la generación de aguas residuales originadas por distintas vías antropogénicas, éstas son sometidas a tratamientos con la finalidad de eliminar los contaminantes presentes en el efluente con el objetivo principal de producir agua reutilizable en el ambiente. Estos tratamientos se basan en una serie de procesos físicos, químicos y/o biológicos utilizando distintas técnicas en función de las características que presenta el efluente a tratar. Una de estos procesos consiste en la depuración del efluente utilizando un proceso biológico a través de reactores.

Los reactores biológicos o biorreactores se basan en la utilización de un cultivo biológicamente activo el cuál se reproducen en unas condiciones ambientales óptimas en función de las características del tipo de microorganismos que conformen el cultivo, precisando para su proceso de nutrición consumir las sustancias consideradas contaminantes del efluente a tratar llevando a cabo determinados procesos metabólicos.

En el caso que nos ocupa estamos tratando con un cultivo conformado principalmente por BSR con el objetivo de conseguir simultáneamente la eliminación biológica del sulfato, materia orgánica y la precipitación de los metales pesados contenidos en el agua a tratar.

4.3.2. Adaptaciones biomasa (arranque)

Cómo ya hemos comentado, la biomasa es sensible a los cambios y precisa de un periodo de adaptación para conseguir las condiciones idóneas de funcionamiento del biorreactor a los diferentes parámetros, proporcionando un proceso de aclimatación de la biomasa al influente y a las condiciones de trabajo del reactor. Una característica particular de los microorganismos anaerobios es su baja tasa de crecimiento; por lo tanto, al iniciar el proceso de arranque del reactor se requiere de un periodo de tiempo que dependerá del inóculo utilizado, buscando alcanzar una estabilización en el medio. De esta forma la etapa de arranque se convierte en un paso crítico en el cuál se ajustan los distintos parámetros de diseño del reactor, como las

velocidades de carga, tanto orgánica (VCO) como de sulfato (VCS), y la proporcionalidad de ambas ajustadas con el tiempo de retención hidráulico (THR).

4.3.3. THR

Tiempo de retención hidráulico (THR) en el proceso continuo, se define como el cociente entre volumen total de reacción y el caudal a tratar: $THR = V / Q$. Donde V es el volumen a total a tratar y Q el caudal (m³/día).

Existen diferentes estudios que evalúan el efecto del THR en reactores de lecho fluidizado (FBR) utilizando procesos de sulfato reducción para la precipitación de metales pesados. En casi todos los estudios se aplica un THR más alto al principio de los experimentos para aumentar el tiempo el contacto entre los microorganismos y el fluido a tratar (Celis et al. 2009). No obstante este parámetro estará condicionado al tipo de reactor que se utilice y las características de la biomasa utilizada, ya que el THR debe coincidir con el tiempo de retención celular, es decir el de la biomasa. Esto significa que el THR deberá ser el suficiente para que se permita el desarrollo de los microorganismos siendo necesario determinar para cada tipo de reactor e inóculo el THR que optimiza el proceso.

Kaksonen et al. (2004) demostraron que un reactor de lecho fluidizado puede operar con éxito a THR bajos (6,5 h) si este es reducido gradualmente. Sin embargo, una disminución repentina del THR de 9,7 h a 7,3 h produjo una disminución de la actuación reactor sobre la precipitación del metal (Zinc en este caso de estudio). Por el contrario, Villa-Gómez et al. (2011) no observaron una variación relevante en la precipitación de metal realizando un cambio repentino en el TRH (de 24 a 9 horas).

En términos de rendimiento de reducción de sulfato, Nagpal et al. (2000) observaron que una disminución gradual del TRH de 35 h a 5 h condujo a una disminución de la reducción de la eficiencia del sulfato (de 90% a 65%) en el reactor con la mayor concentración de sulfato de influente (2,5 g / L). En un TRH de 5 h se alcanzó la tasa máxima reducción del sulfato (6,33 g / L · día) que muestra que el proceso de lecho fluidizado líquido-sólido respondiendo correctamente a los intencionales y graduales cambios THR eliminando una cantidad de sulfato mayor que durante el período experimental anterior. En THR bajas, la oxidación de etanol incompleto resultó en un aumento de la concentración del efluente, especialmente cuando se disminuyó la TRH por debajo de 12 h (Kaksonen et al. 2004).

Dunsmore et al., (2002) comprobaron que la velocidad del flujo influye en la estructura y propiedades de una biopelícula sulfato-reductora. Biopelículas crecidas a velocidades superficiales altas (0,1 m/s) lograron un desarrollo más compacto pero activas que las desarrolladas a flujos más bajos de este valor.

Cresson et al (2006) en su estudio del impacto de la presencia de nutrientes en el crecimiento de la biopelícula con el objetivo de reducir el tiempo de colonización durante la fase de arranque en un reactor metanogénico determinaron que la limitación de nutrientes no afecta el crecimiento de la biopelícula pero es importante para su desarrollo adecuado. Por otro lado, obtuvieron en un estudio posterior que el crecimiento de carga orgánica en los reactores metanogénicas durante la fase inicial a un THR corto (24h) y con bajas restricciones hidrodinámicas favorecía el crecimiento de la biopelícula y acorta el período inicial de acondicionamiento. (Cresson et al, 2006 y 2007).

El cálculo de las velocidades de carga está directamente relacionado con el THR marcado y la relación DQO/SO_4^{-2} establecida. Ya se ha comentado, que la relación idónea estequiométricamente hablando de DQO/SO_4^{-2} es de 0,67, no obstante tras la etapa de arranque y adaptación de la biomasa, se tiende a establecer condiciones extremas en estos parámetros para conseguir optimizar el proceso en tratamiento del influente intentando establecer tiempos de retención más bajos.

4.3.4. Tipos de reactores biológicos

Se han estudiado numerosos diseños de reactores para la aplicación del proceso de sulfato reducción en el tratamiento de aguas residuales industriales con altos contenidos de sulfatos y metales pesados. En cada estudio se han adaptado el diseño del reactor y las condiciones de operabilidad a las necesidades que se precisaban por las características del influente. No obstante, teniendo en cuenta el procedimiento de alimentación del reactor, es decir, el flujo de entrada y salida del efluente existen tres tipos de reactores:

- **Discontinuo o batch:** Es un proceso cerrado, en el que se coloca dentro del depósito la carga total a tratar y se deja un tiempo para que se lleven a cabo los procesos. En este caso están controladas las condiciones iniciales tanto ambientales como de alimentación y el volumen de la carga permanece constante.
- **Semi-continuo o fed – batch:** Siendo también un proceso cerrado, en este caso la alimentación se realiza de forma periódica con la finalidad de intentar mantener baja la concentración del lecho biológico. La utilización de este proceso está limitada a la capacidad del depósito del reactor, ya que no existe efluente constante, sino que se realiza una descarga total.

- **Continuo:** En este tipo de reactor se realiza una alimentación constante, eliminando a la misma velocidad el efluente, favoreciendo a que el crecimiento del lecho biológico se produzca de forma constante. Para conseguir que la mezcla entre el lecho biológico y la alimentación sea lo más homogénea posible y así asegurar unos valores constantes en el efluente consiguiendo un flujo ideal, se pueden aplicar dos sistemas

En función al tipo de crecimiento microbiano podemos diferenciar dos grandes grupos:

- **De lecho de lecho fijo, formando biopelículas:** la biomasa se encuentra inmovilizada o soportada, es decir, formando una película sobre un soporte inerte.
- **De crecimiento libre o suspendido:** Los microorganismos forman gránulos o flóculos en el reactor, en este caso la biomasa no se encuentra soportada por lo que las bacterias que crecen en suspensión deben de formar estructuras que las permitan permanecer en el reactor y no ser lavadas con el efluente, y la eficiencia del proceso depende en buena parte de la capacidad del inóculo (lodos/residuos) para formarlas.

Atendiendo a esta clasificación nos podemos encontrar los siguientes diseños en los reactores anaeróbicos utilizados en procesos de sulfato reducción en función de la carga orgánica que se quiera tratar y las condiciones de operabilidad (tabla 9). Como ya hemos comentado, existen más tipologías ya que se realizan variaciones y adaptación en los diseños según las necesidades de cada influente, de las características de la biomasa a tratar o de la tipología de estudio que se esté realizando, modificando en consecuencia la reducción de sulfato en los efluentes, tal y como se aprecia en la tabla 1.10 por lo general, las menores reducciones de sulfato se aprecian a con temperaturas inferiores a 30°C. Las fuentes de materia orgánica más utilizadas son el acetato y el lactato, este último utilizado en reactores RLE y RLF. Si comparamos estudios con parámetros de tipo de reactor, fuente de materia orgánica y temperatura similares, obtenemos distintos resultados en la la reducción de sulfato. Esto es debido a que no se han comparado otros factores que ya hemos comentado que influyen en proceso.

En consecuencia se puede extraer, que para cada tipo de reactor y lodo utilizado, se debe realizar previamente un trabajo para parametrizar el resto de variables a tener en cuenta en el proceso de trabajo.

Tabla 47: Características de las condiciones de operabilidad de distintos reactores anaeróbicos.

BIOMASA	SOPORTADA	FA: Filtro Anaerobio	<ul style="list-style-type: none"> Se debe considerar la rugosidad del material de soporte, su grado de porosidad, así como el tamaño del poro, afecta a la tasa de colonización de la población microbiana. Aconsejable para aguas residuales con carga orgánica moderada soluble o que se degrade fácilmente en compuestos solubles y, también, para aguas con elevada carga orgánica soluble que pueda ser diluida con recirculación de efluente. No se recomienda para tratar aguas con sólidos en suspensión apreciables, producen atascos.
		ARBC: Contactores Biológicos Rotativos	<ul style="list-style-type: none"> La biomasa bacteriana se encuentra soportada sobre un material inerte. En función de la configuración tendremos: Biodiscos (discos paralelos) jaulas cilíndricas (biocilindros) o tambores recorridos internamente por canales (biorrotos). Su uso no está muy extendido.
		CASBER: Reactores de Contacto con Soporte	<ul style="list-style-type: none"> La cantidad de material soporte y dimensiones son pequeñas. Trabajan con baja velocidad de sedimentación Este proceso es extraordinariamente adecuado para aguas residuales con alta carga de residuos fácilmente hidrolizables, como las de la industria alimentaria
		LF/EGSB: Lecho fluidizado / Reactor de lodo granular expandido.	<ul style="list-style-type: none"> La velocidad ascendente es la que determina el grado de expansión del lecho. Trabajan con alta concentración de biomasa activa sobre las partículas de soporte y a elevadas tasas de recirculación
	NO SOPORTADA	RCTA: Reactor de Mezcla Continua	<ul style="list-style-type: none"> THR = TRS Requiere TRH largos Aplicación preferente en tratamiento de fangos de aguas residuales urbanas y de influentes con estiércoles y provenientes de actividades agrícolas o agroindustriales.
		ACP: Reactor de Contacto	<ul style="list-style-type: none"> TRH separado del TRH. Menores TRH en comparación con CSTR. Se trata de un reactor de mezcla completa y un posterior decantador para separar sólidos de líquidos, lo que permite reciclado de parte de la biomasa.
		UASB: Reactor de Flujo Suspendido	<ul style="list-style-type: none"> Permite trabajar con TRH bajos y altas cargas orgánicas. Sistema de separación de los sólidos, líquidos y gases. Es el más extendido a escala industrial, especialmente la alimentaria.
		ABR: Reactor con Deflectores	<ul style="list-style-type: none"> Su característica es que aumentan el tiempo de contacto con la biomasa activa. Altas tasas de eliminación de DQO. Presenta una acumulación de lodos que produce atascos en los conductos por lo que requiere desazolves.

En la tabla 47 podemos ver estudios realizados a partir de distintos reactores anaeróbicos por distintos autores. Salvo excepciones en las cuales se está trabajando con temperaturas de 55 A 65°C, la mayoría utilizan una temperatura entre 30 y 35 °C. Por otro lado las fuentes de carbono utilizadas son principalmente el Acetato y el Lactato, sintetizándose en el laboratorio y por consecuencia teniendo unos contenidos en materia orgánica que aportan al reactor, trabajando en pocas ocasiones con fuentes de origen residual siendo esta principalmente melazas. Los valores de eliminación de SO_4^{-2} medidos como velocidad volumétrica de reducción de sulfato ($r\text{SO}_4^{-2}$, g/lh), varían de unas circunstancias a otras, y aunque esta comparativa no es muy precisa ya que no tenemos en cuenta otros factores, observamos que los valores más altos de $r\text{SO}_4^{-2}$ (superiores a 1 g/lh) se observan en reactores EGSB, GLI y RLE trabajando con distintas fuentes de materia orgánica, siendo este último el que mayores valores de $r\text{SO}_4^{-2}$ presenta, llegando a obtener un valor de 2.7 g/lh, a trabajando a 35°C y usando acetato como fuente de materia orgánica.

Tabla 48: Velocidad volumétrica de reducción de sulfato (rSO_4^{2-} , g/L.h) obtenida para diferentes biorreactores sulfidogénicos estudiados. Los valores de rSO_4^{2-} son los máximos obtenidos en cada publicación.

Reactor	Sustrato	Temp. (°C)	rSO_4^{2-} (g/Lh)	Referencia
EGSB	Acetato	33	0,368	Dries <i>et al.</i> , 1998
	Acetato	33	1,19	de Smul y Verstraete, 1999
	Etanol	33	0,524	de Smul <i>et al.</i> , 1999
	Etanol	33	0,875	de Smul y Verstraete, 1999
	Metanol	65	0,625	Weijma <i>et al.</i> , 2000
FA	Lixiviado	19-25	0,008	Henry y Prasad, 2000
	Glucosa		0,101	Kuo y Shu, 2004
GLI	CO ₂ , CO, H ₂	35	0,416	van Houten <i>et al.</i> , 1996
	CO ₂ , H ₂	55	0,464	van Houten <i>et al.</i> , 1997
	CO ₂ , H ₂	30	1,08	van Houten <i>et al.</i> , 1995a, 1995b
	CO ₂ , H ₂	30	1,25	van Houten <i>et al.</i> , 1994
RCTA	Efluente de una curtiembre	-	0,012	Boshoff <i>et al.</i> , 2004
	H ₂	30	0,02	Lens <i>et al.</i> , 2003a
	Melaza	27	0,035	Maree y Hill, 1987
	Acetato	35	0,076	Moosa <i>et al.</i> , 2005
	Acetato	35	0,172	Moosa <i>et al.</i> , 2002
RCTA con recirculación	Agua residual	30	0,2	Selvaraj <i>et al.</i> , 1997
RD	Ácidos grasos volátiles	30	0,625	Vallero <i>et al.</i> , 2003
	Sacarosa, peptona	35	0,98	Barber y Stuckey, 2000
Reactor en zanja	Efluente de una curtiembre	-	0,016	Boshoff <i>et al.</i> , 2004
RLE	Acetato	35	0,013	Lin y Lee, 2001
	Acetato	35	2,7	Stucki <i>et al.</i> , 1993
	Desechos de una planta recicladora de papel	25	0,005	Chang <i>et al.</i> , 2000
	CO ₂ , acetato	30	0,2	Foucher <i>et al.</i> , 2001
	Etanol, lactato, glicerol	-	0,021	Kolmert y Johnson, 2001
	Etanol, tolueno	30	0,028	Cattony <i>et al.</i> , 2005
	Metanol	23-26	0,067	Tsukamoto y Miller, 1999

	Metanol	Amb	0,13	Glombitza, 2001
	Glucosa, metanol, acetato	26	0,044	Cadavid <i>et al.</i> , 1999
	Lactato	-	0,004	Jong y Parry, 2006
	Lactato	Amb	0,017	Hammack <i>et al.</i> , 1994
	Lactato	25	0,02	Jong y Parry, 2003
	Lactato	-	0,031	Elliot <i>et al.</i> , 1998
	Lactato	22	1,7	Baskaran y Nemat, 2006
	Lactato, desechos orgánicos	-	0,005	Waybrant <i>et al.</i> , 2002
	CO, H ₂	35	0,05	du Preez y Maree, 1995
	CO	35	0,1	du Preez y Maree, 1995
	Melaza	35	1,3	Gasiorek, 1994
	Melaza	31	0,271	Maree y Strydom, 1985
	Suero de queso	35	0,144	Deswaef <i>et al.</i> , 1996
	Suero de queso	35	0,256	Hiligsmann <i>et al.</i> , 1996
	Extracto de carne, almidón, sacarosa, soja, detergente	30	0,03	Silva <i>et al.</i> , 2006
	Aguas residuales de producción de peróxido orgánico, etanol		0,783	Silva <i>et al.</i> , 2002
	Agua residual	30	1,8	Selvaraj <i>et al.</i> , 1997
	Etanol	25	0,008	Celis <i>et al.</i> , 2009
	Etanol	Amb.	0,264	Nagpal <i>et al.</i> , 2000
	Lactato	25	0,015	Chen <i>et al.</i> , 1993
RLF	Lactato	35	0,108	Sahinkaya y Gungor, 2010
	Lactato	35	0,144	Sahinkaya y Gungor, 2010
	Lactato	35	0,179	Kaksonen <i>et al.</i> , 2004a
	Melaza, agua de mina	-	0,057	Maree <i>et al.</i> , 1991
	CO ₂ , H ₂	25	0,025	Tabak y Govind, 2003
RM	CO ₂ , H ₂	30	0,036	Fedorovich <i>et al.</i> , 2000
	Acetato, etanol	33	0,276	Vallero <i>et al.</i> , 2005
		28	0,004	Hien Hoa <i>et al.</i> , 2007
UASB	Metanol	30	0,016	Weijma <i>et al.</i> , 2003
	Etanol	30	0,375	Dar <i>et al.</i> , 2007b

	Acetato	32	0,584	Muthumbi <i>et al.</i> , 2001
	Acetato, propionato, butirato	30	0,376	Omil <i>et al.</i> , 1996
	Lactato	35	0,096	Kaksonen <i>et al.</i> , 2003b
	Almidón, sacarosa, lactato, propionato y acetato	55	0,166	Lens <i>et al.</i> , 2003b
	Sacarosa	55	0,95	Lopes <i>et al.</i> , 2007
	Melaza	30	0,18	Annachhatre y Suktrakoolvait, 200a, 2001b
	Efluente de una curtiembre	-	0,024	Boshoff <i>et al.</i> , 2004
UASB burbujeado N2	Almidón, sacarosa, lactato, propionato y acetato	55	0,069	Lens <i>et al.</i> , 2003b

Tabla 49: Desempeño de reactores sulfato-reductores en general, para tratamiento de efluentes que contienen metales

Referencia	Tipo de Reactor	Fuente de Carbono	Tipo de Efluente	Relación DQO/so ₄ ²⁻	DQO (g/l)	so ₄ ²⁻ (g/l)	s ₂ - (mg/l)	Ión Metálico		Eficiencia de Remoción			
								Espd	M(m g/L)	M ²⁺ (%)	DQO %	SO ₄ ²⁻ %	
De Lima et al. (2001)	UASB	Aguas Negras	ARS ^a	1,5	0,12	0,08	240		15,9	96	57	91	
									Ni ²⁺	22,4	97	34	71
La et al. (2003)	AFR	Estiércol	DAM ^{a,b}	>0,54	>0,97	1,52	482		Fe ²⁺	56,2	>98	ND	>95
									Al ³⁺	2,66	>62		
									Cu ²⁺	17,3	>94		
									Cd ²⁺	28,6	>96		
									Mn ²⁺	7,50	>94		
	Zn ²⁺	7,56	>91										
Kaksonen et al. (2004)	FBR	Etanol	ARS ^a	0,73	1,50	2,00	370		Zn ²⁺	200	100	61	96
									Fe ²⁺	100	99,9		
Kaksonen et al. (2006)	FBR	Etanol	ARS ^a	0,72	1,50	2,08	400		Zn ²⁺	176	99,9	ND	57
									Fe ²⁺	87	99,9		
Sierra-Alvarez et al. (2006)	UASB	Etanol	DAM ^{a,b}	0,43	0,90	2,10	283		C ²⁺	100	100	86	40
									Ni ²⁺	15	99,5		
									Zn ²⁺	15	99,6		
Sahinkaya et al. (2007)	FBR	Etanol	ARS ^a	0,66	0,66	1,00	50	Fe ²⁺	40-60	100	50	35	
				0,67	1,01	1,50	70		40-90	100	71	60	
Velasco et al. (2007)	UASB	Etanol	ARS ^a	0,67-2,5	1,0-3,7	1,5	145-470	Pb ²⁺	20-200	>99	Aae	38-94	

^a agua residual sintética; ^b drenaje ácido de mina artificial; ^c datos calculados teóricamente; ^d especie del ión metálico; ^e acumulación de acetato.

4.4. CONFIGURACIONES EN LOS PROCESOS

La reducción biológica del sulfato a la par que de la DQO y la precipitación de metales pesados a través de la acción de microorganismos se puede llevar a cabo en procesos unitarios individuales o separados.

4.4.1. Una etapa

Un ejemplo de reducción de sulfato y precipitación de metales en una sola etapa (Figura 67) es el de la planta piloto instalada en Palmerton, Pensilvania utilizada para tratar el drenaje contaminado con metales obtenido de residuos de fundición extraídos de la antigua planta de New Jersey Zinc Company. Este sistema consistía en la utilización de un composta de champiñón triturado/empaquetado pasado (packed spent) con dos reactores FA con flujo descendente independientes.

Otro ejemplo es el utilizado en la refinería de zinc Budelco en Budel – Dorplein, Países Bajos, utilizado para tratar el agua subterránea que contiene metales. Esta tecnología ha sido comercializada bajo el nombre de Thiopaq y consta de dos procesos biológicos complementados con etapas de separación de sólidos. En la primera etapa se utilizan BSR en un reactor UASB alimentado con etanol con la finalidad de generar alcalinidad y producir H_2S , promoviendo así la precipitación de metales en forma de sulfuros dentro del reactor. La segunda etapa, es un proceso biológico aeróbico la cual se depura el exceso de sulfuro se oxida por las bacterias aeróbicas de azufre. (by aerobic colorless sulfur bacteria.) Los sólidos son eliminados a través de una placa inclinada y un filtro de arena limpia se utiliza para perfilar la eliminación de sólidos antes de la descarga. El azufre elemental puede ser utilizado para aplicaciones agrícolas o para producir ácido sulfúrico. La tecnología Thiopaq también se ha utilizado para el tratamiento de los drenajes ácidos de mina (DAM) en la antigua mina de Wheal Jane en Cornwall, Reino Unido.

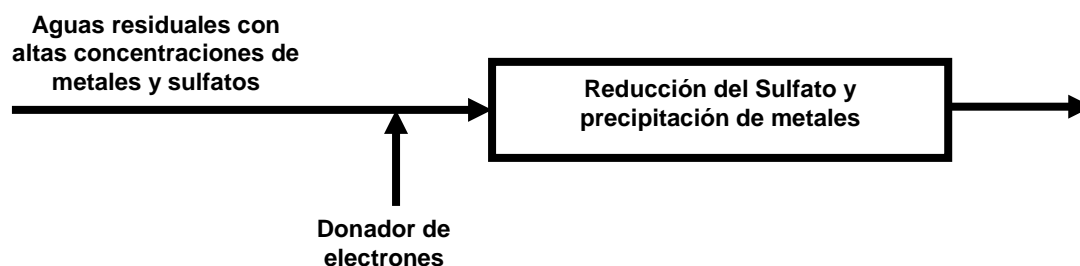


Figura 67: Esquema de una etapa para la reducción del sulfato y la precipitación de metales.

El proceso de tratamiento de una sola etapa (Figura 1) es una solución de bajo costo para el tratamiento de DAM, pero puede que no sea viable si el agua residual a tratar es muy ácida o contiene altas concentraciones de metales pesados. Muchos sistemas de tratamiento de una sola etapa han utilizado materiales alcalinos para generar alcalinidad adicional. En algunos casos en varios biorreactores se han utilizado en serie para mejorar la reducción de sulfato y la precipitación de metal. Otro enfoque es recircular parte del agua tratada para diluir el influente (Figura 68).

La recirculación del agua requiere bombas adicionales y por lo tanto aumenta la inversión y los costes operativos. En los procesos de un solo paso la concentración de sulfuro disuelto tiene que mantenerse en un nivel relativamente alto para tamponar el sistema contra las altas cargas de metal. Por otro lado, sulfuro disuelto es tóxico para SRB, y por lo tanto, puede provocarse en los procesos de una sola etapa la inhibición causada por el sulfuro producido.

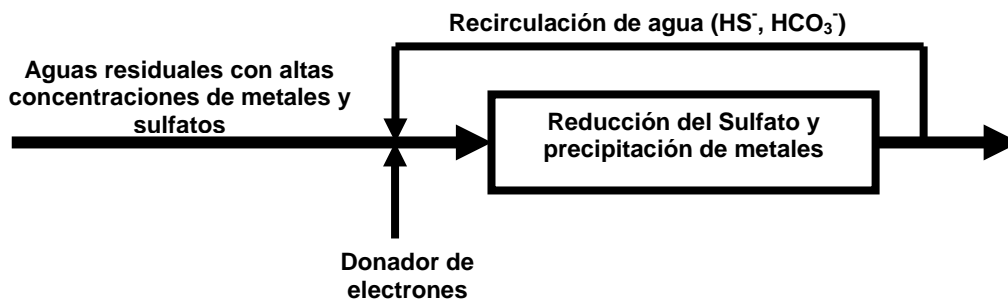


Figura 68: Esquema de una etapa para la reducción del sulfato y la precipitación de metal con la recirculación de agua.

4.4.2. Dos etapas

Los metales pueden ser precipitados previamente (antes de la etapa biológica) mediante el reciclaje de agua por que contiene sulfuro (Figura 68) o a través de inyección de H_2S en forma gaseosa (Figura 69).

La separación de la precipitación química del sulfuro de química y de la producción biológica de H_2S es la base del proceso patentado como BioSulphide. La tecnología BioSulphide se demostró en la mina de cobre de Britania en Canadá. El cobre y el zinc se precipitaron selectivamente, a partir de dos biorreactores, en pasos consecutivos mediante el uso de un efluente rico en sulfuro y otro que contiene alcalinidad. Parte del agua tratada desde este circuito fue utilizada para alimentar a los biorreactores y así proporcionar sulfato para las SRB.

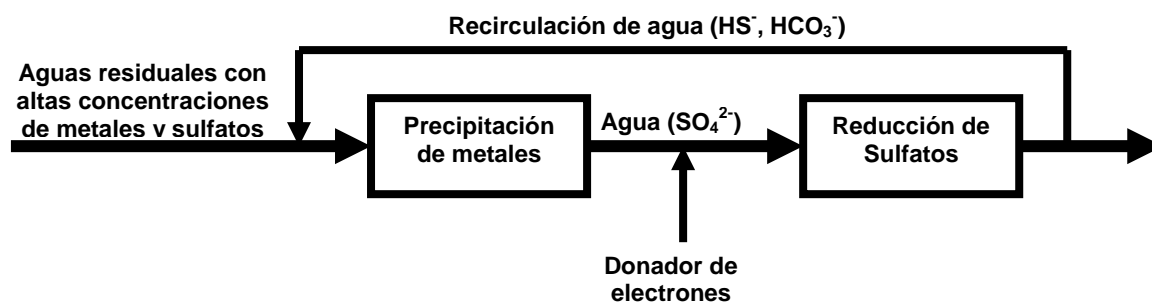


Figura 69: Esquema de dos etapas para la reducción del sulfato y la precipitación de metal con el reciclaje de agua.

La reutilización de H_2S en forma gaseosa (Figura 69) ayuda a la precipitación selectiva de los metales valiosos (por ejemplo el cobre que precipita como sulfuro a un pH bajo), ya que la alcalinidad no se produce en la etapa de precipitación. Sin embargo, la precipitación de sulfuro de metal produce protones suman acidez que a su vez influye en el biorreactor por lo que, este proceso a menudo se ha utilizado en combinación con neutralización química o de reciclaje de agua. El reciclaje de ambos H_2S gas y agua que contiene bicarbonato se ha aplicado en un tratamiento de agua planta piloto de la Berkeley Pit, una mina de cobre a cielo abierto abandonada en Butte Montana, EE.UU..

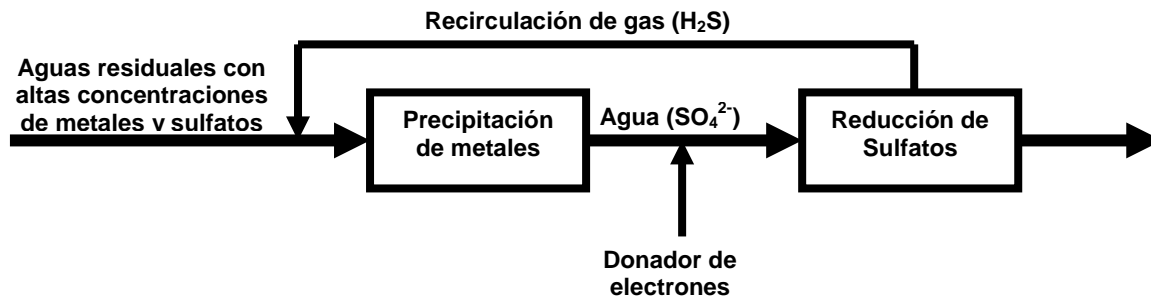


Figura 70: Esquema de dos etapas para la reducción del sulfato y la precipitación de metal con el reciclaje de gas.

En el caso de que dispongamos de dos efluentes uno con Sulfato y otro con metales, se puede aplicar el esquema de la Figura 5. Esta idea ha sido aplicada en la planta de piloto en la mina de cobre a cielo abierto de Kennecott en Bingham Canyon, Utah, EE.UU. Parte de los H_2S en forma gaseosa producidos en el biorreactor se utilizan para la recuperación selectiva de cobre que contiene agua procedente de la lixiviación. El efluente que se obtiene del biorreactor es alcalino y rico en sulfuro y se utiliza para precipitar metales a partir de agua que contiene sulfato, y para producir azufre elemental.

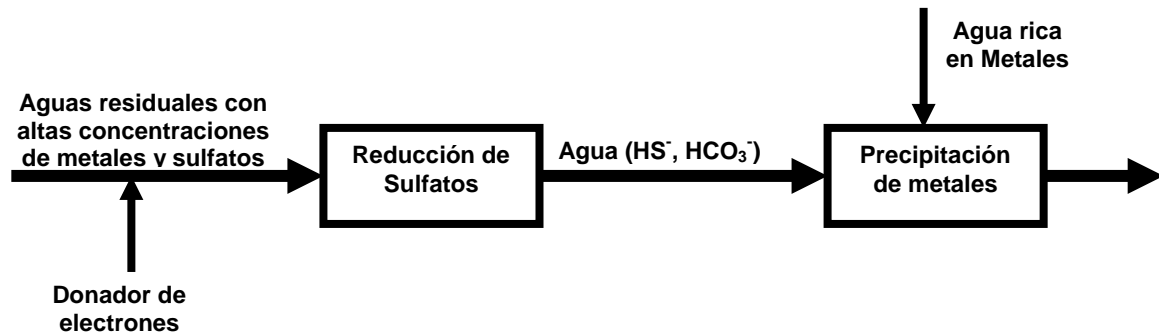


Figura 71: Esquema de dos etapas para la reducción del sulfato y la precipitación de metales cuando sulfato y metales se encuentran en diferentes efluentes de agua.

La separación de la reducción del sulfato biológica y la precipitación de los sulfuros metálicos con el sulfuro biogénico alivia la toxicidad en el proceso de sulfatorreducción para las SRB, permite la precipitación selectiva de metal ya que se puede controlar el pH y la dosificación de H_2S , por otro lado, reduce la cantidad de biomasa y sustratos orgánicos en el lodo de los sulfuros metálicos. Los inconvenientes son el aumento de la inversión y los costes operativos.

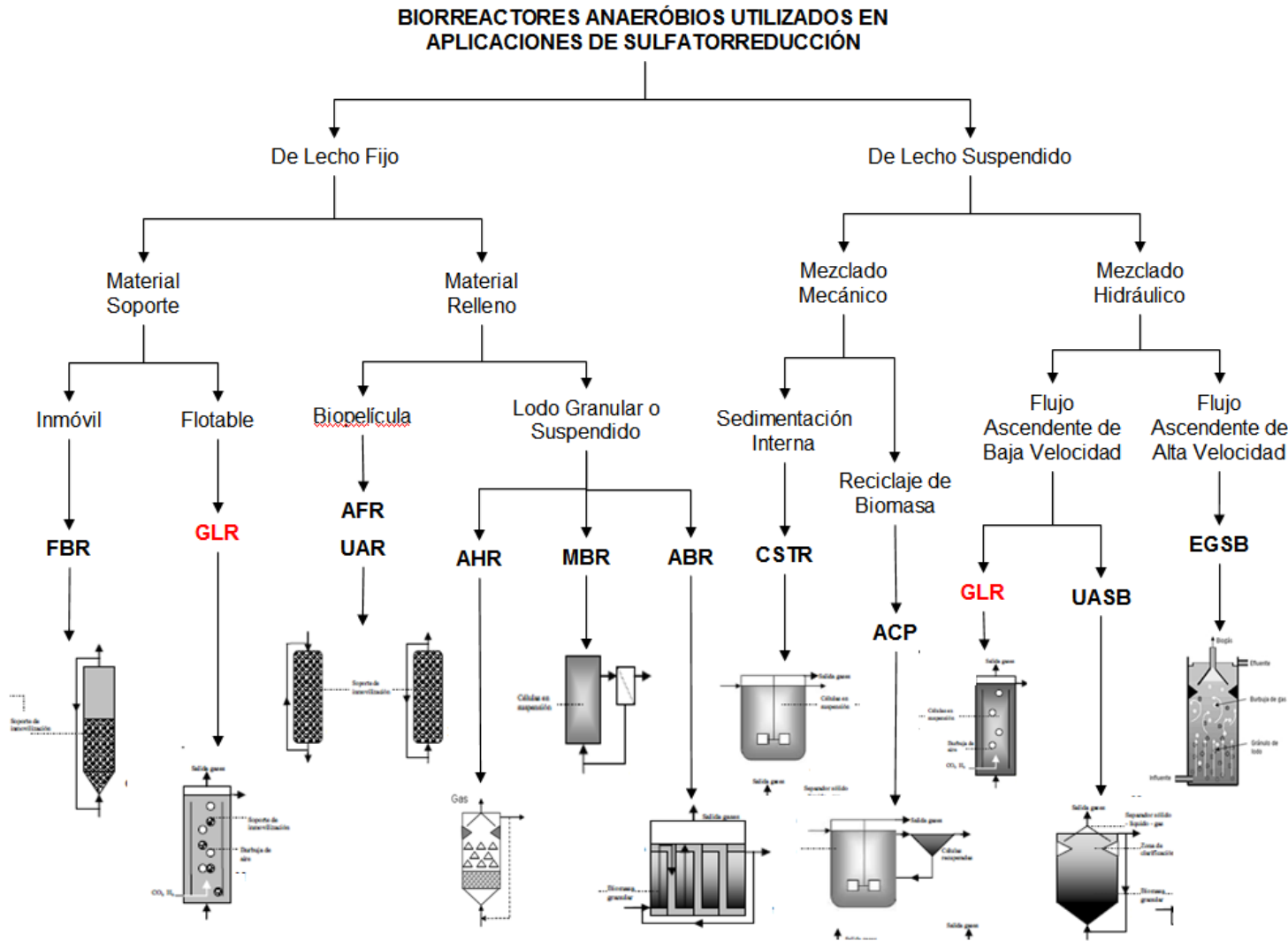


Figura 72: Esquema de clasificación de biorreactores en función de las características del lecho.

4.5. BIBLIOGRAFÍA

Alexandrino M., Macías F., Costa R., Gomes N.C.M., Canário A.V.M., Costa M.C., 2011. *A bacterial consortium isolated from an Icelandic fumarole displays exceptionally high levels of sulfate reduction and metals resistance*. Journal of Hazardous Materials 187, 362-370.

Alphenaar, P.A., Visser, A., Lettinga, G. 1993. *Effect of liquid upward velocity and hydraulic retention time on granulation in UASB reactors treating wastewater with a high sulphate content*. Bioresource Technol 43, 249 - 258.

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), pp. 1677-1683.

Alvarez, M.A., Pozzo, T. y Mattiasson, B. 2006. *Enhancement of sulphide production in anaerobic packed bed bench-scale biofilm reactors by sulphate reducing bacteria*. Biotechnol. Len. 28, 175-181.

Annachatre A.P., Suktrakoolvait S., 2001a. *Biological sulfate reduction using molasses as a carbon source*. Water Environ. Res. 73, 118-126.

Annachatre A.P., Suktrakoolvait S., 2001b. *Biological sulfide oxidation in a fluidized bed reactor*. Environ. Technol. 22, 661-672.

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, 173-178.

Barber W.P., Stuckey D.C., 2000. *Effect of sulfate reduction on chemical oxygen demand removal in an anaerobic baffled reactor*. Water Environ. Res. 72, 593-601.

Baskaran V., Nemati M., 2006. *Anaerobic reduction of sulfate in immobilized cell bioreactors, using a microbial culture originated from an oil reservoir*. Biochemical Engineering Journal 31, 148-159.

Beeder J., Nilsen R.K., Rosnes J.T., Torsvik T., Lien T., 1995. *Archaeoglobus fulgidus Isolated from Hot North Sea Oil Field Waters*. Appl. Environ. Microbiol. 60 (4), 1227-1231.

Bijmans M.F.M. (2008). *Sulfate reduction under acidic conditions for selective metal recovery*. Ph.D. Thesis. Wageningen University, Wageningen, The Netherlands. 156p.

Boshoff G., Duncan J., Rose P.D., 2004. *Tannery effluent as a carbon source for biological sulphate reduction*. Water Research. 38 (11), 2651-2658.

Cabrera G., Pérez R., Gómez J.M., Ábalo A., Cantero D., 2006. *Toxic effects of dissolved heavy metals on Desulfovibrio vulgaris and Desulfovibrio sp. strains*. Journal of Hazardous Materials A135, 40-46.

Cadavid D.L., Zaiat M., Foresti E., 1999. *Performance of horizontal-flow anaerobic immobilized sludge (HAIS) reactor treating synthetic substrate subjected to decreasing COD to sulfate ratios*. Water Science and Technology 39 (10-11), 99-106.

Cattony E.B.M., Chinalia F.A., Ribeiro R., Zaiat M., Foresti E., Varesche M.B.A., 2005. *Ethanol and toluene removal in a horizontal-flow anaerobic immobilized biomass reactor in the presence of sulfate*. Biotechnology and Bioengineering 91(2), 244-253.

Celis L., Villa-Gómez D., Alpuche-Solís A., Ortega-Morales B., Razo-Flores E., 2009. *Characterization of sulfate-reducing bacteria dominated surface communities during start-up of a down-flow fluidized bed reactor*. J. Ind. Microbiol. Biotechnol. 36, 111-121.

Celis L.B., Villa-Gómez D., Alpuche-Solís A.G., Ortega-Morales B.O., Razo-Flores E., 2009. *Characterization of sulfate-reducing bacteria dominated surface communities during start-up of a down-flow fluidized bed reactor*. J. Ind. Microbiol. Biotechnol. 36, 111-121.

Celis-García M.L.B., Ramirez F., Revah S., Razo-Flores E., Monroy O., 2004. *Sulphide and oxygen inhibition over the anaerobic digestion of organic matter: influence of microbial immobilization type*. Environ. Technol. 25 (11), 1265-1275.

Celis-García LB, Razo-Flores E, Monroy O, 2007. *Performance of a down-flow fluidized bed reactor under sulfate reduction conditions using volatile fatty acids as electron donors*. Biotechnology and Bioengineering 97 (4):771-779

Celis-García, L.B., Razo-Flores, E. y Monroy, O., 2007. *Performance of a down-flow fluidized-bed reactor under sulfate reduction conditions using volatile fatty acids as electron donors*. Biotechnol. Bioeng 97, 771-779.

Chang S. I., Shin P. K., Kim B. H., 2000. *Biological treatment of acid mine drainage under sulphate-reducing conditions with solid waste materials as substrate*. Water Research 34 (4), 1269-1277.

Chuichulcherm S., Nagpal S., Peeva L., Livingston A., 2001. *Treatment of metalcontaining wastewaters with a novel extractive membrane reactor using sulfate-reducing bacteria*. Journal of Chemical Technology and Biotechnology 76, 61-68.

Church, C., Wilkin, R., Alpers, C., O-Rye, R. y McCleskey, B., 2007. *Microbial sulfate reduction and metal attenuation in pH 4 acid mine water*. Geochem. Transac. 8(10).
<http://www.geochemicaltransactions.com/content/8/1/10>.

Colleran E., Finnegan S. & Lens P., 1995. *Anaerobic treatment of sulphate-containing waste streams*. *Antonie Leeuwenhoek*. 67(1), pp. 29-46.

Cresson, R., Escudie, R., Delgenès, J.P. y Bernet, N., 2007. *Key-factors to shorten the start-up of methanogenic biofilm* En: Proceedings 11th IWA World Congress on Anaerobic Digestion, 23-27 septiembre, Brisbane, Australia.

Dar S.A., Stams A.J.M., Kuenen J.G., Muyzer G., 2005. *Nested PCR-denaturing gradient gel electrophoresis approach to determine the diversity of sulfate-reducing bacteria in complex microbial communities*. *Applied and Environmental Microbiology* 71 (5), 2325-2330.

Dar S.A., Yao L., van Dongen U., Kuenen J.G., Muyzer G., 2007a. *Analysis of diversity and activity of sulfatereducing bacterial communities in sulfidogenic bioreactors using 16S rRNA and dsrB genes as molecular markers*. *Appl. Environ. Microbiol.* 73, 594-604.

Dar S.A., Stams A.J.M., Kuenen J.G., Muyzer G., 2007b. *Co-existence of physiologically similar sulfate-reducing bacteria in a full-scale sulfidogenic bioreactor fed with a single organic electron donor*. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 75, 1463-1472.

De Lima A.C.F., Gonçalves M.M.M., Granato M. & Leite S.G.F., 2001. *Anaerobic sulphate-reducing microbial process using UASB reactor for heavy metals decontamination*. *Environmental Technology*. (22), pp. 261-270.

de Smul A., Verstraete W., 1999. *Retention of sulfate-reducing bacteria in expanded granular-sludge-blanket reactors*. *Water Environ. Res.* 71, 427-31.

de Smul A., Goethals L., Verstraete W., 1999. *Effect of COD to sulphate ratio and temperature in expanded granular- sludge-blanket reactors for sulphate reduction*. *Process Biochemistry* 34 (4), 407-416.

De Smul, A., Verstraete, W., 1999. *Retention of sulfate - reducing bacteria in expanded granular - sludge - blanket reactors*. *Water Environ. Res.* 71, 427- 431.

Deswaef S., Salmon T., Hilgsmann S., Taillieu X., Milande N., Thonart P., 1996. *Treatment of gypsum waste in a two stage anaerobic reactor*. *Water Science and Technology* 34 (5-6), 367-374.

Dries J., De Smul A., Goethals L., Grootaerd H., Verstraete W., 1998. *High rate biological treatment of sulphaterich wastewater in an acetate-fed EGSB reactor*. *Biodegradation* 9, 103-111.

Dries, J.A., De Smil, L., Goethals H., Grootaerd W., Verstraete, 1998. *High rate biological treatment of sulfate-rich wastewater in an acetate-fed EGSB reactor*, *Biodegradation*, 9, 103-111

du Preez L.A., Maree J.P., 1995. *Pilot-scale biological sulphate and nitrate removal utilizing producer gas as energy source*. *Water Sci. Technol.* 30, 275-85.

du Preez L.A., Maree J.P., 1995. *Pilot-scale biological sulphate and nitrate removal utilizing producer gas as energy source*. *Water Sci. Technol.* 30, 275-85.

Dunsmore, B.C., Jacobsen, A., Hall-Stoodley, L., Bass, C.J., Lappin-Scott, H.M. y Stoodley, P., 2002. *The influence of fluid shear on the structure and material properties of sulphate-reducing bacterial biofilms*. *J. Ind. Microbiol Biotechnol.* 29, 347-353.

Elliott P., Ragusa S., Catcheside D., 1998. *Growth of sulfate-reducing bacteria under acidic conditions in an upflow anaerobic bioreactor as a treatment system for acid mine drainage*. *Water Research.* 32 (12), 3724-3730.

Erdirencelebi, D., Ozturk, I., Ubay-Cokgor, E. y Ubay-Tonuk ,G., 2007. *Degree of sulfate-reducing activities on COD removal in various reactor configurations in anaerobic glucose and acetate-fed reactors*. *Clean* 35(2), 178-182.

Espinosa-Chávez B., 2007. *Evaluación del desarrollo de la actividad sulfatorreductora en un lodo granular metanogénico de diferentes tamaños*. Tesis de maestría en ciencias aplicadas. División de ciencias ambientales. Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C. San Luis Potosí, S.L.P. 101p.

Esposito G., Veeken A., Weijma J. & Lens P.N.L., 2006. *Effect of the use of biogenic sulphide on ZnS precipitation under different process conditions*. *Sep. Purif. Technol.* (51), pp. 31-39.

Fardeau M.L., Ollivier B., Patel B.K.C., Dwivedi P., Ragot M., Garcia J.L., 1995. *Isolation and characterization of a thermophilic sulfate-reducing bacterium, Desulfotomaculum thermosapovorans sp. nov.* *International Journal of Systematic Bacteriology* 45 (2), 218-221.

Fedorovich V., Greben M., Kalyuzhnyi S., Lens P., Hulshoff Pol L., 2000. *Use of hydrophobic membranes to supply hydrogen to sulphate reducing bioreactors*. *Biodegradation* 11 (5), 295-303.

Foucher S., Battaglia-Brunet F., Ignatiadis I., Morin D., 2001. *Treatment by sulfatereducing bacteria of Chessy acid-mine drainage and metals recovery*. *Chemical Engineering Science* 56, 1639-1645.

Gallegos-Garcia, M., Celis, L.B., Rangel-Mendez, R., y Razo-Flores, E., 2009. *Precipitation and recovery of metal sulfides from metal containing acid wastewater in a sulfidogenic down-flow fluidized bed reactor*. *Biotechnol Bioeng.* 102,91-99.

García C., Moreno D.A., Ballester A., Belazquez M.L., Gonzalez F., 2001. *Biorremediation of an industrial acid mine water by metal-tolerant sulphate-reducing bacteria*. *Minerals Engineering* 14 (9), 997-1008.

Geets J., Borremans B., Diels L., Springael D., Vangronsveld J., van der Lelie D., Vanbroekhoven K., 2006. *DsrB gene-based DGGE for community and diversity surveys of sulphate-reducing bacteria*. J. Microbiol. Methods 66, 194-205.

Gibson G.R., 1990. *Physiology and ecology of the sulphate-reducing bacteria*. Journal of Applied Bacteriology 69, 769-797.

Glombitza F., 2001. *Treatment of acid lignite mine flooding water by means of microbial sulfate reduction*. Waste Management. 21, 197-203.

González-Silva B.M., 2007. *Determinación de parámetros cinéticos y de inhibición por sulfuro en un reactor UASB sulfato-reductor*. Tesis de maestría en ciencias aplicadas. División de ciencias ambientales. Instituto Potosino De Investigación Científica Y Tecnológica, A.C. San Luis Potosí, S.L.P. 61p.

González-Silva B.M., 2007. *Determinación de parámetros cinéticos y de inhibición por sulfuro en un reactor UASB sulfato-reductor*. Tesis de maestría en ciencias aplicadas. División de ciencias ambientales. Instituto Potosino De Investigación Científica Y Tecnológica, A.C. San Luis Potosí, S.L.P. 61p.

Goorissen H.P., Boschker H.T.S., Stams A.J.M., Hansen T.A., 2003. *Isolation of thermophilic Desulfotomaculum strains with methanol and sulfite from solfataric mud pools, and characterization of Desulfotomaculum solfataricum sp. nov.* International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology 53, 1223-1229.

Greben H.A., Maree J.P., Eloff E., Murray K., 2005. *Improved sulphate removal rates at increased sulphide concentration in the sulphidogenic bioreactor*. Water SA 31 (3), 351- 368.

Hammack R.W., Edenborn H.M., Dvorak D.H., 1994. *Treatment of water from an open pit copper mine using biogenic sulfide and limestone: a feasibility study*. Water Resources 28, 2321-2329.

Harada, H., Uemura, S., Momonoi, K., 1994. *Interactions between sulphatereducing bacteria and methane producing bacteria in UASB reactors fed with low strength wastes containing different levels of sulfate*. Water Res. 28, 355 - 367.

Henry J.G., Prasad D., 2000. *Anaerobic treatment of landfill leachate by sulfate reduction*. Water Sci Technol 41 (3):239-246.

Hernandez E.G., Fardeau M.L., Patel B.K.C., Macarie H., Garcia J.L., Ollivier B., 2000. *Desulfovibrio mexicanus sp. nov., a sulfate-reducing bacterium isolated from an up flow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor treating cheese wastewaters*. Anaerobe 6, 305-312.

Hien Hoa T.T., Liamleam W., Annachhatre A.P., 2007. *Lead removal through biological sulfate reduction process*. *Bioresource Technology* 98, 2538-2548.

Hiligsmann S., Deswaef S., Taillieu X., Crine M., Milande N., Thonart P., 1996. *Production of sulfur from gypsum as an industrial byproduct*. *Applied Biochemistry and Biotechnology* 57/58, 959-969.

Hulshoff LWP, Lens PNL, Weijma J, Stams AJM, 2001 *New developments in reactor and process technology for sulfate reduction*. *Water Science and Technology* 44 (8):67-76

Hulshoff Pol L.W., Lens P.N.L., Stams A.J.M., Lettinga G., 1998. *Anaerobic treatment of sulphate-rich wastewaters*. *Biodegradation* 9, 213-224.

Icgen B., Harrison S., 2006a. *Exposure to sulfide causes populations shifts in sulfate-reducing consortia*. *Research in Microbiology* 157, 784-791.

Isa, Z., Grusenmeyer, S., Verstraete, W., 1986a. *Sulfate reduction relative to methane production in high-rate anaerobic digestion: Technical aspects*. *Appl. Environ. Microbiol.* 51, 572 - 579.

Isa, Z., Grusenmeyer, S., Verstraete, W., 1986b. *Sulfate reduction relative to methane production in high-rate anaerobic digestion: Microbiological aspects*. *Appl. Environ. Microbiol.* 51, 580 - 587.

Isa, Z., Grusenmeyer, S. and Verstraete, W., 1986a. *Sulfate reduction relative to methane production in high-rate anaerobic digestion: technical aspects*. *Appl. Environ. Microbiol.* 51 (3), 572-579.

Isaksen M.F. & Jørgensen B.B., 1996. *Adaptation of psychrophilic and psychrotrophic sulfate- Reducing bacteria to permanently cold marine environments*. *Applied and Environmental Microbiology*. 62(2), pp. 408-414.

Jong T., Parry D.L., 2003. *Removal of sulfate and heavy metals by sulfate reducing bacteria in short-term bench scale upflow anaerobic packed bed reactor runs*. *Water Research* 37, 3379-3389.

Jong T., Parry D.L., 2006. *Microbial sulfate reduction under sequentially acidic conditions in an upflow anaerobic packed bed bioreactor*. *Water Res.* 40 (13), 2561.

Kaksonen A.H., Franzmann P.D., Puhakka J.A., 2003. *Performance and ethanol oxidation kinetics of a sulfatereducing fluidized-bed reactor treating acidic metal-containing wastewater*. *Biodegradation* 14, 207-217.

Kaksonen A.H., Puhakka J.A., 2007. *Sulfate Reduction Based Bioprocesses for the Treatment of Acid Mine Drainage and the Recovery of Metals*. *Eng. Life Sci.* 2007, 7, No. 6, 541–564

Kaksonen A.H., Franzmann P.D. & Puhakka, J.A., 2004. *Effects of hydraulic retention time and sulfide toxicity on ethanol and acetate oxidation in sulfate-reducing metal-precipitating fluidized bed reactor*. Biotechnol. Bioeng. 86(3), pp. 332-343.

Kaksonen AH, Franzmann PD, Puhakka JA, 2004 *Effects of hydraulic retention time and sulfide toxicity on ethanol and acetate oxidation in sulfate-reducing metal-precipitating fluidized-bed reactor*. Biotechnology and Bioengineering 86 (3):332-343

Kaksonen, A.H., Riekkola-Vanhanen, M.L. y Puhakka, J.A., 2003a. *Performance and ethanol oxidation kinetics on sulfate reducing fluidized-bed reactor treating acidic metal-containing wastewater*. Biodegradation 14, 207-217.

Kaksonen A.H., Franzmann P.D., Puhakka J.A., 2004. *Effects of hydraulic retention time and sulfide toxicity on ethanol and acetate oxidation in sulfate-reducing metal-precipitating fluidized-bed reactor*. Biotechnology and Bioengineering 86 (3), 332-343.

Kaksonen AH, Franzmann PD, Puhakka JA, 2004 *Effects of hydraulic retention time and sulfide toxicity on ethanol and acetate oxidation in sulfate-reducing metal-precipitating fluidized-bed reactor*. Biotechnology and Bioengineering 86 (3):332-343

Kaksonen, A.H., Puhakka, J.A., 2007. *Sulfate reduction based bioprocesses for the treatment of acid mine drainage and the recovery of metals*. Eng Life Sci. 7, 541-564

Kalyuzhnyi S.V., de Fragoso L.C., Martinez R.J., 1997. *Biological sulfate reduction in a UASB reactor using ethanol as electron donor*. Mikrobiologiya 66 (5), 687-693.

Kieu H.T.Q., 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, 3863-3870.

Kimura S, Hallberg K, Johnson D, 2006 *Sulfidogenesis in Low pH (3.8–4.2) Media by a Mixed Population of Acidophilic Bacteria*. Biodegradation 17 (2):57-65. doi:10.1007/s10532-005-3050-4

Kjeldsen K.U., Tang L., Jørgensen M.G., Ingvorsen K., 2009. *Enumeration and identification of dominant types of sulfate-reducing bacteria in pulp from a paper-recycling plant: a multiphasic approach*. FEMS Microbiol. Ecol. 69, 481-493.

Kolmert A., Johnson D.B., 2001. *Remediation of acidic waste waters using immobilised, acidophilic sulphatereducing bacteria*. Journal of Chemical Technology and Biotechnology 76, 836-843.

Kolmert A., Johnson D.B., 2001. *Remediation of acidic waste waters using immobilised, acidophilic sulphatereducing bacteria*. Journal of Chemical Technology and Biotechnology 76, 836-843.

- Koschorreck, M., 2008. *Microbial sulphate reduction at a low pH FEMS Microbiol. Ecol* 64, 329-342
- Koschorreck M., Wendt-Potthoff K., Geller W., 2003. *Microbial sulfate reduction at low pH in sediments of an acidic lake in Argentina. Environ. Sci. Technol.* 37 (6), 1159-1162.
- Kuo W.C., Shu T.Y., 2004. *Biological pre-treatment of wastewater containing sulfate using anaerobic immobilized cells. Journal of Hazardous Materials B*113, 147-155.
- La H-J., Kim K-H., Quan Z-X., Cho Y-G. & Lee S-T., 2003. *Enhancement of sulfate reduction activity using granular sludge in anaerobic treatment of acid mine drainage. Biotechnology Letters.* (25), pp. 503-508.
- Lens P.N.L., Visser A., Jansen A.J.H., Hulshoff Pol L.W., Lettinga G., 1998. *Biotechnological treatment of organic sulphate-rich wastewaters. Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 28, 41-88.
- 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.
- Lens, P.N.L., Omil, F., Lema, J.M., Hulshoff Pol, L.W., 2000. *Biological treatment of organic sulfate - rich wastewaters. Environmental Technologies to treat Sulfur Pollution Principles and Engineering.* Lens, P.N.L. y Hulshoff Pol, L.W. (Eds.) International Water Association. Londres. pp. 153 - 168.
- Lens P.N.L., Gastesi R., Lettinga G., 2003a. *Use of sulfate reducing cell suspension bioreactors for the reatment of SO2 rich flue gases. Biodegradation* 14(3), 229-240.
- Lens P.N.L., Klijn R., van Lier J.B., Lettinga G., 2003b. *Effect of specific gas loading rate on thermophilic (55 °C) acidifying (pH 6) and sulfate reducing granular sludge reactors. Water Research* 37, 1033-1047.
- Lens P.N.L. & Kuenen J.G., 2001. *The biological sulfur cycle: novel opportunities for environmental biotechnology. Water Science and Technology.* 44(8), pp. 57-66.
- Lewis AE , 2010 *Review of metal sulphide precipitation. Hydrometallurgy* 104 (2):222-234
- Liamleam W. & Annachatre A.P., 2007. *Electron donors for biological sulfate reduction. Research review paper. Biotechnology Advances.* 25(5), pp. 452-463.
- Lin Y.H., Lee K., 2001. *Verification of anaerobic biofilm model for phenol degradation with sulfate reduction, J. Environ. Eng.* 127 (2), 119–125.
- Lopes S.I.C., Sulistyawati I., Capela M.I., Lens P.N.L., 2007. *Low pH (6,5 and 4) sulfate reduction during the acidification of sucrose under thermophilic (55 °C) conditions. Process Biochemistry* 42, 580-591.

Madigan, M., Martinko, J. y Parker J., 1997. *Brock. Biología de los microorganismos*. Prentice Hall, New Jersey USA. 10ªed. pp. 321-624.

Madigan, M., Martinko, J. and Parker, J. 2000. *Biology of microorganisms*. Prentice Hall Inc., New Jersey.

Maree J.P., Hulse G., Dods D., Schutte C.E., 1991. *Pilot plant studies on biological sulphate removal from industrial effluent*. Water Sci. Technol. 23, 1293-1300.

Maree J.P., Hill G.E., 1987. *An integrated process for biological treatment of sulfate-containing industrial effluents*. Journal Water Pollution Control Federation 59 (12), 1069-1074.

Maree J.P., Strydom W.F., 1985. *Biological sulphate removal in an upflow packed bed reactor*. Water Res. 19, 1101–1106.

Martins M., Faleiro M.L., Barros R.J., Veríssimo A.R., Barreiros M.A., Costa M.C., 2009. *Characterization and activity studies of highly heavy metal resistant sulphate-reducing bacteria to be used in acid mine drainage decontamination*. Journal of Hazardous Materials 166, 706-713.

McCartney D.M., Oleszkiewicz J.A., 1991. *Sulfide inhibition of anaerobic degradation of lactate and acetate*. Water Research 25, 203-209.

McCartney, D.M. y Oleszkiewicz, J.A., 1991. *Sulfide inhibition of anaerobic degradation of lactate and acetate*. Water Res. 25, 203 - 209.

McCartney D.M., Oleszkiewicz J.A., 1993. *Competition between methanogens and sulphate reducers: effect of COD: sulphate ratio and acclimation*. Water Environment Research 65, 655-664.

Medírcio S., Leão V.A., Teixeira M., 2007. *Specific growth rate of sulfate reducing bacteria in the presence of manganese and cadmium*. Journal of Hazardous Materials 143, 593-596.

Moosa, S. and Harrison, S.T.L., 2006. *Product inhibition by sulphide species on biological sulphate reduction for the treatment of acid mine drainage*. Hydrometallurgy 83, pp.214

Moosa S., Nemati M., Harrison S.T.L., 2002. *A kinetic study on aerobic reduction of sulphate, part I: Effect of sulphate concentration*. Chemical Engineering Science 57, 2773-2780.

Moosa S., Nemati M., Harrison S.T.L., 2005. *A kinetic study on aerobic reduction of sulphate, part II: Incorporation of temperature effects in the kinetic model*. Chemical Engineering Science 60, 3517-3524.

Moosa S., Harrison S.T.L., 2006. *Product inhibition by sulphide species on biological sulphate reduction for treatment of acid mine drainage*. Hydrometallurgy. 86, 214- 222.

Muthumbi W., Boon N., Boterdaele R., De Vreese I., Top E.M., Verstraete W., 2001. *Microbial sulfate reduction with acetate: process performance and composition of the bacterial communities in the reactor at different salinity levels*. Applied Microbiology and Biotechnology 55 (6), 787-793.

Muyzer G., Stams A.J.M., 2008. *The ecology and biotechnology of sulphate-reducing bacteria*. Nature Reviews Microbiology 6, 441-454.

Nagpal S., Chichulcherm S., Livingston A. & Peeva L., 2000. *Ethanol utilization by sulphate reducing bacteria: An experimental and modeling study*. Biotechnol.Bioeng. (70), pp. 534-543.

Nagpal S, Chuichulcherm S, Peeva L, Livingston A, 2000 *Microbial sulfate reduction in a liquid–solid fluidized bed reactor*. *Biotechnology and Bioengineering* 70 (4):370-380. doi:10.1002/1097-0290(20001120)70:4<370::aid-bit2>3.0.co;2-7

Nagpal S., Chuichulcherm S., Peeva L., Livingston A., 2000. *Microbial sulfate reduction in a liquid–solid fluidized bed reactor*. Biotechnol. Bioeng. 70, 370-380.

Nanninga H.J., Gottschal J.C., 1987. *Properties of Desulfovibrio carbinolicus sp. nov. and other sulfate-reducing bacteria isolated from an anaerobic-purification plant*. Applied and Environmental Microbiology 53 (4), 802-809.

Neculita C.M., Zagury G. J., Bussi re B., 2007. *Passive treatment of acid mine drainage in bioreactors using sulfate-reducing bacteria: Critical review and research needs*. J. Environ. Qual. 36, 1-16.

O'Flaherty, V., Mahony, T., O'Kennedy, R. and Colleran, E., 1998. *Effect of pH on growth kinetics and sulphide toxicity thresholds of a range of methanogenic, syntrophic and sulphate-reducing bacteria*. Process Biochemistry 33, pp. 555-569.

O'Flaherty V., Mahony T., O'Kennedy R., Colleran E., 1998. *Effect of pH on growth kinetics and sulphide toxicity thresholds of a range of methanogenic, syntrophic and sulphate-reducing bacteria*. Process Biochem. 33 (5), 555-569.

O'Flaherty V., Colleran E., 1999. *Effect of sulphate addition on volatile fatty acid and ethanol degradation in an anaerobic hybrid reactor. I: process disturbance and remediation*. Bioresour. Technol. 68 (2), 101-107.

Okabe S., Nielsen P.H., Jones W.L., Characklis W.G., 1992. *Factors affecting microbial sulfate reduction by Desulfovibrio desulfuricans continuous culture: Limiting nutrients and sulfide concentration*. Biotechnology and Bioengineering 40, 725-734.

Okabe S., Nielsen P.H., Jones W.L. & Characklis W.G., 1995. *Sulfide product inhibition of Desulfovibrio desulfuricans in batch and continuous cultures*. Water Res. (29), pp. 571-578.

Okabe S., Nielsen P.H., Jones W.L., Characklis W.G., 1995. *Sulfide product inhibition of Desulfovibrio desulfuricans in batch and continuous cultures*. *Water Res.* 29 (2), 571-578.

Okabe S., Characklis W.G., 1992. *Effects of temperature and phosphorous concentration on microbial sulfate reduction by Desulfovibrio desulfuricans*. *Biotechnology and Bioengineering* 39 (10), 1031-1042.

Oleszkiewicz JA, Marstaller T, McCartney DM , 1989 *Effects of pH on sulfide toxicity to anaerobic processes*. *Environmental Technology Letters* 10 (9):815-822. doi:10.1080/09593338909384801

Omil, F., Oude Elferink, S.J.W.H., Lens, P., Hulshoff Pol, L. y Lettinga, G., 1997a. *Effect of the inoculation with Desulforhabdus amnigenus and pH or O₂ shocks on the competition between sulfate reducing and methanogenic bacteria in an acetate fed UASB reactor*. *Bioresource Technol.* 60, 113 - 122.

Omil, F., Lens, P., Visser, A., Hulshoff Pol, L.W. y Lettinga, G., 1998. *Long term competition between sulfate reducing and methanogenic bacteria in UASB reactors treating volatile fatty acids*. *Biotechnol. Bioeng.* 57, 676 - 685.

Omil, F., Lens, P., Hulshoff Pol, L. y Lettinga, G., 1996. *Effect of upward velocity and sulphide concentration on volatile fatty acid degradation in a sulphidogenic granular sludge reactor*. *Process Biochem.* 31, 699 - 710.

Omil, F., Lens, P., Hulshoff Pol, L.W. y Lettinga, G., 1997b. *Characterization of biomass from a sulfidogenic, volatile fatty acid - degrading granular sludge reactor*. *Enzyme Microb. Tech.* 20, 229 - 236.

Oude-Elferink, S.J.W.H., Visser, A., Hulshoff Pol, L.W., Stams, A.J.M., 1994. *Sulfate reduction in methanogenic bioreactors*. *FEMS. Microbiol. Rev.* 15, 119 - 136.

Overmeire, A., Lens, P. y Verstraete, W. 1994. *Mass transfer limitation of sulfate in methanogenic aggregates*. *Biotechnol. Bioeng.* 44, 387-392

Patidar S.K. & Tare V., 2005. *Anaerobic degradation of sulfate laden organics employing different reactor system configurations*. *J. Environ. Eng.* 131(2), pp. 216-224.

Plugge M.C., Balk M., Stams A.J.M., 2002. *Desulfotomaculum thermobenzoicum subsp. Thermosyntrophicum subsp. nov., a thermophilic, syntrophic, propionateoxidizing, spore-forming bacterium*. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology* 52, 391-399.

Polprasert, C., Haas, C.N., 1995. *Effect of sulfate on anaerobic processes fed with dual substrates*. *Water Sci. Technol.* 31(9), 101 - 107.

Postgate J.R., 1984. *The sulphate-reducing bacteria*. London: Cambridge University Press.

- Poulson S.R., Colberg P.J.S., Drever J.I., 1997. *Toxicity of heavy metals (Ni, Zn) to Desulfovibrio desulfuricans*. *Geomicrobiol. J.* 14, 41-49.
- Rabus R., Hansen T.A., Widdel F., 2006. *Dissimilatory sulfate- and sulfur-reducing prokaryotes*. *Prokaryotes* 2, 659-768.
- Radhika V., Subramanian S., Natarajan K.A., 2006. *Bioremediation of zinc using Desulfotomaculum nigrificans: Bioprecipitation and characterization studies*. *Water Research* 40, 3628-3636.
- Rabus, R. Hansen, T.A. y Widdel F., 2006 *Dissimilatory sulphate and sulfur-reducing prokaryotes*. En: *The Prokaryotes. A handbook on the biology bacteria: ecophysiology and biochemistry*. Springer-Verlag. New York. pp. 659-768.
- Rajbir S., Debarati P., Rakesh K.J., 2006. *Biofilms: implications in bioremediation*. *TRENDS in Microbiology* 14 (9), 389-397.
- Rees G.N., Grassia G.S., Sheehy A.J., Dwivedi P.P., Patel B.K.C., 1995. *Desulfacinum infernum gen. nov., sp. nov., a thermophilic sulfate-reducing bacterium from a petroleum reservoir*. *International Journal of Systematic Bacteriology* 45, 85-89.
- Reis M.A.M., Almeida J.S., Lemos P.C., Carrondo M.J.T., 1992. *Effect of hydrogen sulphide on growth of sulphate reducing bacteria*. *Biotechnology and Bioengineering* 40 (5), 593-600.
- Ren, N.Q. R., Chua, H., Chan, S.Y. C., Tsang, Y.F. y Sin N., 2007. *Effects of COD/SO₄-2 ratios on an acidogenic sulfate-reducing reactor*. *Ind. Eng. Chem. Res.* 46, 1661-1666.
- Rintala J. & Lettinga G., 1992. *Effects of temperature elevation from 37 to 55°C on anaerobic treatment of sulfate rich acidified wastewaters*. *Environ. Technol.* (43), pp. 249-258.
- Rinzema A. & Lettinga G., 1998. *Anaerobic treatment of sulphate-containing wastewater*. En: *Biotreatment Systems*. (D.L. Wise, Ed.) CRC Press, Boca Ratón. (3), pp. 65-109.
- Romero-Aguilar M., Colín-Cruz A., Sánchez-Salinas E. & Ortiz-Hernández M.L., 2009. *Tratamiento de aguas residuales por un sistema piloto de humedales artificiales: evaluación de la remoción de la carga orgánica*. *Universidad Autónoma del Estado de México. Rev. Int. Contam. Ambient.* 25(3), pp. 157-167.
- Sahinkaya E., Özkaya B., Kaksonen A.H. & Puhakka J.A., 2007. *Sulfidogenic fluidized-bed treatment of metal-containing wastewater at low and high temperatures*. *Biotechnol. Bioeng.* (96), pp. 1064–1072.
- Sahinkaya E., Gungor M., 2010. *Comparison of sulfidogenic up-flow and down-flow fluidized-bed reactors for the biotreatment of acidic metal-containing wastewater*. *Bioresource Technology* 101, 9508-9514.

Sani R.K., Geesey G., Peyton B.M., 2001a. *Assessment of lead toxicity to Desulfovibrio desulfuricans G20: influence of components of Lactate C medium*. Adv. Environ. Res. 5, 269-276.

Sani R.K., Peyton B.M., Brown L.T., 2001b. *Copper-induced inhibition of growth on Desulfovibrio desulfuricans G20: assessment of its toxicity and correlation with those of zinc and lead*. Appl. Environ. Microbiol. 67, 4765-4772.

Selvaraj P.T., Little M.H., Kaufman E.N., 1997. *Biodesulfurization of flue gases and other sulfate/sulfite waste streams using immobilized mixed sulfate-reducing bacteria*. Biotechnol. Prog. 13, 583-589.

Sen A.M., 2001. *Acidophilic sulphate reducing bacteria: Candidates for bioremediation of acid mine drainage pollution*. Tesis doctoral. University of Wales.

Shabir, A., Kleerebezem, R., Sterns, A., Kuenen, J.G. y Muyzer, G., 2008. *Competition and coexistence of sulfate-reducing bacteria, acetogens and methanogens in a lab-scale anaerobic bioreactor as affected by changing substrate to sulfate ratio*. Appl. Microbiol. Biotechnol. 78, 1045-1055.

Sierra-Alvarez R., Karri S., Freeman S. & Field J.A., 2006. *Biological treatment of heavy metals in acid mine drainage using sulfate reducing bioreactors*. Water Science & Technology. 54(2), pp. 179-185.

Silva A.J., Varesche M.B., Zaiat M., 2002. *Sulphate removal from industrial wastewater using a pack-bed anaerobic reactor*. Process Biochem. 37 (9), 927-35.

Silva A.J., Hirasawa J.S., Varesche M.B., Foresti E., Zaiat M., 2006. *Evaluation of support materials for the immobilization of sulfate-reducing bacteria and methanogenic archaea*. Anaerobe 12, 93-98.

Speece, R.E., 1996. *Anaerobic Biothecnology for Industrial Waste-Waters*. Archae Press. Nashville. T.N. pp. 287 - 318.

Stetter K.O., Huber R., Blöchl E., Kurr M., Eden R.D., Fielder M., Cash H., Vance I., 1993. *Hyperthermophilic archea are thriving in the deep north sea and Alaskan oil reservoirs*. Nature 365, 743-745.

Stucki G., Hanselmann K.W., Hurzeler, 1993. *Biological sulfuric acid transformation: Reactor design and process optimization*. Biotechnol Bioeng 41, 303-315.

Tabak H.H., Govind R., 2003. *Advances in biotreatment of acid mine drainage and biorecovery of metals: 2. Membrane bioreactor system for sulfate reduction*. Biodegradation 14, 437-452.

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.

Tsukamoto T.K., Miller G.C., 1999. *Methanol as a carbon source for microbiological treatment of acid mine drainage*. Water Research 33 (6), 1365-1370.

Tuppurainen K.O., Väisänen A.O. & Rintala J.A., 2002. *Zinc removal in anaerobic sulphate-reducing liquid substrate process*. Minerals Engineering. 15(11), pp. 847-852.

Utgikar V.P., Chen B.Y., Chaudhary N., Tabak H.H., Haines J.R., Govind R., 2001. *Acute toxicity of heavy metals to acetate-utilizing mixed cultures of sulfatereducing bacteria: EC100 and EC50*. Environmental Toxicology and Chemistry 20 (12), 2662-2669.

Utgikar V.P., Harmon S.M., Chaudhary N., Tabak H.H., Govind R., Haines J.R., 2002. *Inhibition of sulfatereducing bacteria by metal sulfide formation in bioremediation of acid mine drainage*. Environmental Toxicology 17, 40-48.

Utgikar V.P., H.H. Tabak, J.R. Haines, R. Govind, 2003. *Quantification of toxic inhibitory impact of copper and zinc on mixed cultures of sulfate-reducing bacteria*. Biotechnol. Bioeng. 82, 306-312.

Utgikar V.P., Chaudhary N., Koeniger A., Tabak H.H., Haines J.R., Govind. R. 2004. *Toxicity of metals and metal mixtures: Analysis of concentration and time dependence for zinc and copper*. Water Research 38, 3651-3658.

Vallero M.V.G., Hulshoff Pol L.W., Lettinga G., Lens P.N.L., 2003. *Effect of NaCl on thermophilic (55 °C) methanol degradation in sulfate reducing granular sludge reactor*. Water Research 37, 2269-2280.

Vallero M.V.G., Lettinga G., Lens P.N.L., 2005. *High rate sulfate reduction in a submerged anaerobic membrane bioreactor (SAMBaR) at high salinity*. Journal of Membrane Science 253 (1-2), 217-32.

van Houten R.T., Hulshoff Pol L.W., Lettinga G., 1994. *Biological sulphate reduction using gas-lift reactors fed with hydrogen and carbon dioxide as energy and carbon source*. Biotechnol. Bioeng. 44, 586-594.

van Houten R.T., Oude Elferink S.J.W.H., van Hamel S.E., Hulshoff Pol L.W., Lettinga G., 1995a. *Sulfate reduction by aggregates of sulfate reducing bacteria and homo-acetogenic bacteria in a lab-scale gas-lift reactor*. Bioresource Technology 54, 73-79.

van Houten R.T., van Aelst A.C., Lettinga G., 1995b. *Aggregation of sulphatereducing bacteria in a homoacetogenic bacteria in a lab-scale gaslift reactor*. Water Sci. Technol. 32 (8), 85-90.

van Houten R.T., van der Spoel H., van Aelst A.C., Hulshoff Pol L.W., Lettinga G., 1996. *Biological sulfate reduction using synthesis gas as energy and carbon source*. Biotechnology and Bioengineering 50 (2), 136-144.

van Houten R.T., Yun S.Y., Lettinga G., 1997. *Thermophilic sulphate and sulphite reduction in lab-scale gas-lift reactors using H₂ and CO₂ as energy and carbon source*. Biotechnology and Bioengineering 55 (5), 807-814.

Velasco A., Ramírez M., Volke-Sepúlveda T., González-Sánchez A. & Revah S., 2007. *Evaluation of COD/sulfate ratio as a control criterion for the biological sulfide production and lead precipitation*. Manuscript draft in review. Journal of Hazardous Materials. 24 p.

Velasco, A., Ramirez, M., Volke-Sepulveda T., Gonzalez-Sanchez, A. y Revah, S., 2008. *Evaluation of feed COD/sulfate ratio as a control criterion for the biological hydrogen sulfide production and lead precipitation*. J. Haz. Mater. 151, 407-413.

Villa-Gomez D, Ababneh H, Papirio S, Rousseau DPL, Lens PNL., 2011 *Effect of sulphide concentration on the location of the metal precipitates in inversed fluidized bed reactors*. Journal of Hazardous Materials 192 (1):200-207. doi:10.1016/j.jhazmat.2011.05.002

Visser, A., Gao, Y., Lettinga, G., 1992. *The anaerobic treatment of a synthetic sulfate containing wastewaters under thermophilic (55°C) conditions*. Water Sci. Technol. 25(7), 193 - 202.

Visser, A., Gao, Y., Lettinga, G., 1993 *Effects of short-term temperature increases on the mesophilic anaerobic*

Visser, A., Hulshoff Pol, L.W., Lettinga, G., 1996. *Competition of methanogenic and sulfidogenic bacteria*. Water Sci. Technol. 33(3), 99 - 110.

Visser A., 1995. *The anaerobic treatment of sulfate containing wastewater*. Ph.D. Thesis. Wageningen Agricultural University, Wageningen, Holanda.

Wang, A., Ren, N., Wang, X. y Lee, D., 2008. *Enhanced sulfate reduction with acidogenic sulfate-reducing bacteria*. J. Haz. Mat. 154, 1060-1065.

Waybrant K.R., Ptacek C.J., Blowes D.W., 2002. *Treatment of mine drainage using permeable reactive barriers: Column experiments*. Environmental Science and Technology 36, 1349-1356.

Weijma J., Stams A.J.M., Hulshoff Pol L.W., Lettinga G., 2000. *Thermophilic sulphate reduction and methanogenesis with methanol in a high rate anaerobic reactor*. Biotechnology and Bioengineering 67 (3), 354-363.

Weijma J., Chi T.M., Hulshoff Pol L.W., Stams A.J.M., Lettinga G., 2003. *The effect of sulphate on metanol conversion in mesophilic upflow anaerobic sludge bed reactors*. Process Biochemistry 38 (9), 1259-1266

Widdel, F. y Hansen, T.A., 1992. *The dissimilatory sulfate and sulphur bacteria*. En: The Prokaryotes. A handbook on the biology of bacteria: ecophysiology, isolation, identification, applications. Balows, A., Truper, H.G., Dworkin, M., Harder, W. y Schleifer, K.H., Springer-Verlag. pp.583-624.

Widdel F., 1988. *Microbiology and ecology of sulphate and sulphur reducing bacteria*. *Biology of anaerobic microorganisms*. Zehnder A.J.B., (Ed). Wiley Interscience, New York, USA. 469-586.

Widdel F., 1992. *The genus Desulfotomaculum*. The Prokaryotes (segunda edición). Balows A., Trüper H.G., Dworkin M., Harder W. y Schleifer K.H. (Ed). Springer Verlag, New York, USA. 1793-1799.

Widdel F., 1998. *Microbiology and ecology of sulphate- and sulphur- reducing bacteria*. In: *Biology of anaerobic microorganisms*. Zehnder, A.J.B. (Ed.). Wiley & Sons Inc. New York. pp. 469-585.

Yoda, M., Kitagawa, M., Miyayi, Y., 1987. *Long term competition between sulfatereducing and methane - producing bacteria in anaerobic biofilm*. Water Res. 21, 1547- 1556

CAPÍTULO 5

5. ELIMINACIÓN DE PLOMO Y SU EFECTO EN LA ACTIVIDAD SULFATORREDUCTORA EN LODOS ANAEROBIOS

5.1. INTRODUCCIÓN

La contaminación ambiental por metales tóxicos sigue siendo una gran preocupación para la salud pública y los impactos ecológicos. Varios sectores industriales generan vertidos líquidos que contienen altos niveles de metales pesados (minería, fundición, semiconductores, industria metalúrgica, galvanización) y entre estos se incluyen las aguas residuales de fabricación de baterías plomo-ácido (ARFB).

Dos son los procesos biológicos que se pueden llevar a cabo para la inmovilización de los metales: la biosorción y la bioprecipitación (Veglio y Beolchini, 1997)

La biosorción implica un incremento de la concentración de IOs metales sobre la superficie o el interior de la célula a través de diferentes mecanismos como es el intercambio iónico (Davis et al, 2003; Veglio y Beolchini, 1997; Vullo, 2003; Whiteley y Lee, 2006).

Por otro lado en la bioprecipitación, se utilizan capaces de generar metabolitos que precipitan con muchos metales pesados (Malik, 2004). Estos microorganismos son las denominadas Bacterias Reductoras de Sulfato (BRS), dependiendo de la actividad de dichos microorganismos (White y Gadd, 1996, White et al., 1997; Moosa et al, 2005; Jong y Parry, 2003)

Estas bacterias son microorganismos anaerobios que son capaces de formar sulfuros a partir de la reducción de los sulfatos. El sulfuro precipita en forma de complejos insolubles con los metales pesados formando sulfuros metálicos. Los metales pesados son inhibidoras de microorganismos anaerobios incluyendo metanógenos y SRB. Por lo tanto, los metales pesados potencialmente podrían afectar negativamente microorganismos anaerobios y dificultar el rendimiento de eliminación de metal biológica (Utgikar et al, 2001).

Una gran cantidad de estudios han informado sobre la toxicidad de los metales pesados para las bacterias tanto metanogénica y como sulfatorreductoras produciendo su inhibición. Las grandes diferencias en las concentraciones inhibitorias se deben en parte a las diferencias en la precipitación y adsorción de metales solubles durante el ensayo.

5.2. OBJETIVO

Estudiar los mecanismos de eliminación del plomo a través de procesos de sulfatorreducción en un lodo granular y la toxicidad del plomo sobre la actividad sulfato reductora (ASR).

5.3. MATERIALES Y MÉTODO

La experiencia se ha realizado utilizando una metodología tipo batch, para ello se han introducido cada uno de los ensayos en fase anaeróbica en baño termostático. Los bioensayos se realizan por triplicado en unos frascos de 500ml sellados y con una concentración de lodos de 1,5 gSSV/l incubándose a 35°C (Figura 73 b).

El proceso de toma de muestras se realiza a través de extracción por jeringuilla mediante de un mecanismo habilitado por el que se evita la alteración del medio. (Figura 73a)

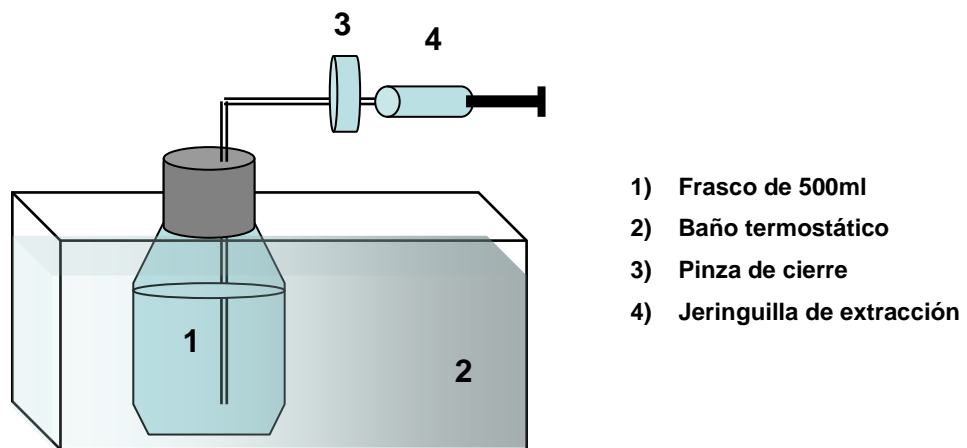


Figura 73 a): Esquema del baño termostático.



Figura 74 b): Imagen de las experiencias en discontinuo.

5.3.1. Lodo

El lodo es un lodo granular sulfatorreductor, se obtuvo de la circulación interna de un reactor a gran escala utilizado para el tratamiento de aguas residuales de la fabricación de cartón (Europac, Dueñas, España). Su contenido en SSV fue de 1,98%.

Tabla 50: Caracterización del lodo utilizado

ST	0,02438 g/ml	0,02318 g/g
SV	0,021095 g/ml	0,02006 g/g
SST	0,02217 g/ml	
SSV	0,01983 g/ml	

5.3.2. Medio Basal

El medio basal anaeróbico utilizado fue el propuesto por Karri et al (2006), y se utilizó un inhibidor específico de la actividad metanogénica: 2 – bromoetano sulfonato.

Como fuente de carbono fue utilizado el acetato y se añadió sulfato de sodio para obtener la relación DQO/SO₄⁻² de 5.

La concentración inicial de sulfatos ha sido de 2000mg/l y está ha sido controlada calculando la Actividad sulfato reductora a partir de la pendiente de sulfato en función del tiempo.

Tabla 51: Composición del medio basal utilizado.

Compuesto	Cantidad	Compuesto	Cantidad
NH₄	0,28	MgCl₂·6H₂O	0,1
K₂HPO₄	0,6	Na₂SO₄	2,96
NaHPO₄·1H₂O	0,704	Levadura	0,02
CaCl₂·2H₂O	0,0075		

Por otorgado se añade al medio una solución de elementos traza en la siguiente proporción:

Tabla 52: Composición de la solución de elementos traza.

Compuesto	Cantidad	Compuesto	Cantidad
H₃BO₃	0,05 g/l	CoCl₂·6H₂O	1,092 g/l
FeCl₂·4H₂O	2,796	NiCl₂·6H₂O	12,354 ml/l
ZnCl₂	18,5419 ml/l	CuCl₂·2H₂O	0,0439 g/l
MnCl₂·4H₂O	13,8842 ml/l	NaSeO₃·5H₂O	0,329 g/l
(NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O	0,05 g/l	EDTA	1,00 g/l
AlCl₃·6H₂O	0,09 g/l	HCl 36%	1,0277 ml/l

5.3.3. Actividad Reductora del Sulfato (SRA)

5.3.3.1. Efecto de la relación DQO/SO_4^{-2}

En este caso la variable que se va a estudiar es el la relación DQO/SO_4 , actuando bajo las mismas condiciones de cantidad de bromoetano añadido y utilizando el mismo medio basal siendo la variable la concentración de “solución de acetato” añadida. Este aporte nos marca la cantidad de materia orgánica en relación al sulfato que posee cada ensayo. Se trabaja con una relación DQO/SO_4^{-2} entre 1 y 5 realizando réplicas de cada experiencia.

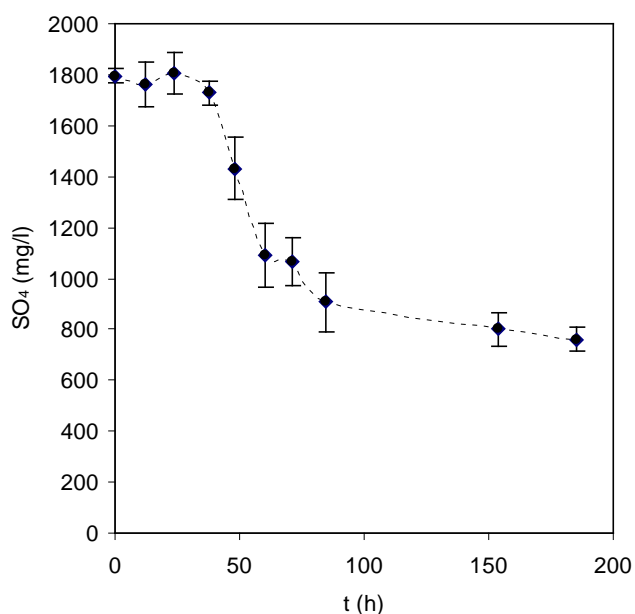


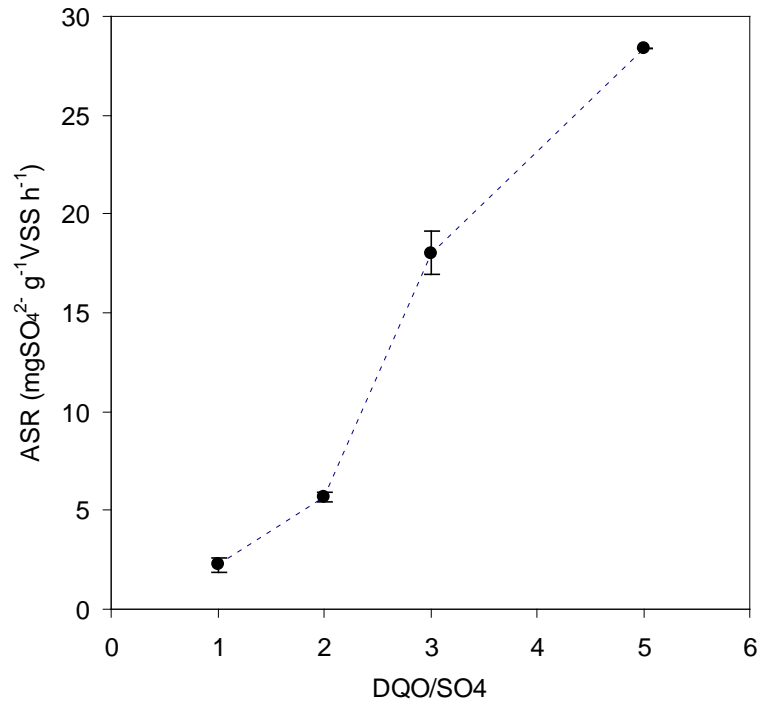
Figura 75: Evolución de la concentración de sulfato bajo una relación $DQO/SO_4^{-2}=5$, respecto al tiempo en ensayo de actividad sulfatorreductora

En la figura 74 podemos ver la representación de los resultados obtenidos en el estudio de la evolución del sulfato en función del tiempo de permanencia para una relación DQO/SO_4^{-2} de 5, observándose la buena reproducibilidad de los ensayos.

Los valores obtenidos de ASR para las distintas relaciones DQO/SO_4 se recogen en la tabla 53 y se representan en la figura 75. Puede observarse la buena reproducibilidad de los ensayos y la dependencia cinética de orden 1 de la ASR con la relación DQO/SO_4^{-2} cuando la actividad metanogénica ha sido inhibida.

Tabla 53: Resultados de actividad sulfatorreductora a diferentes relaciones DQO/SO₄⁻² (n= 6)

DQO/S-SO ₄	ASR (mgSO ₄ ²⁻ g ⁻¹ SSV h ⁻¹)	S _{n-1}	R ²
1	2,24	0,39	0,970
2	5,68	0,22	0,998
3	18,03	1,11	0,996
5	28,36	0,02	0,999

Figura 76: Actividades sulfatorreductoras a distintas relaciones DQO/SO₄

Para los ensayos de toxicidad de plomo se selecciona el valor de la relación DQO/SO₄⁻² de 5, con el fin de obtener valores lo mas grandes posibles que permitan cuantificar mejor las posibles diferencias de ASR a distintas concentraciones de plomo.

5.3.3.2. Effecto del Plomo sobre la actividad sulfato reductora (SRA)

Los metales pesados son bioacumulativos y tóxicos influyendo en la actividad del lodo. Para ver la influencia que tiene el plomo en la SRA se han realizado varias experiencias con distintas concentraciones de plomo en el medio, con la finalidad de estudiar por un lado la reducción de sulfatos y plomo del medio y por otro la influencia de la toxicidad del plomo en la actividad del lodo.

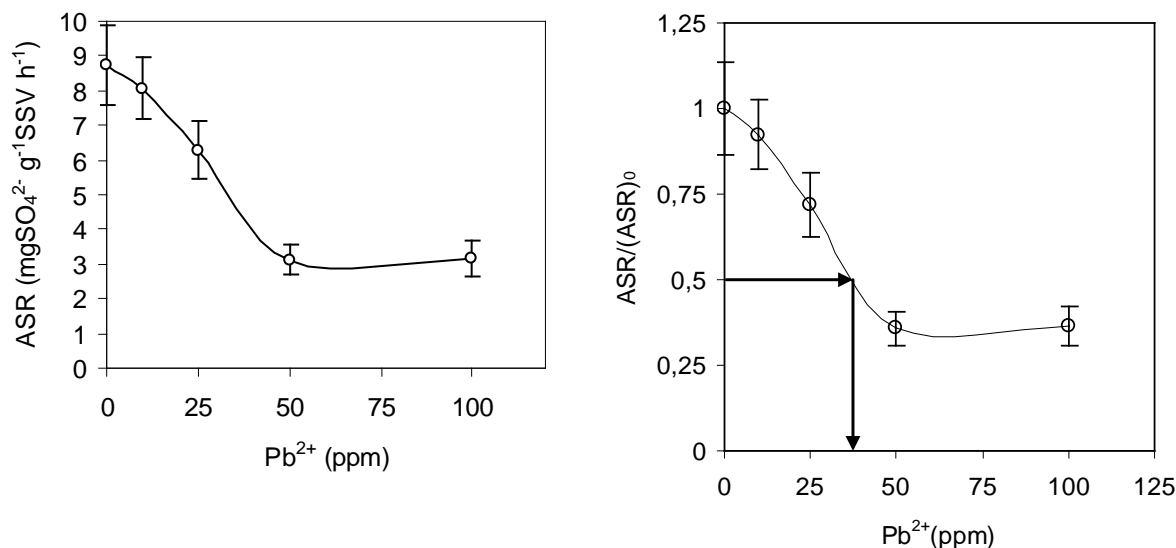


Figura 77: Influencia de plomo inicial en la Actividad Sulfato Reductora. En el gráfico derecho, vemos representados los DL₅₀ y DL₂₀

Observamos que debido a las condiciones de almacenamiento del lodo, la ASR es inferior que en los ensayos anteriormente realizados.

Se aprecia como a bajas concentraciones de plomo, la ASR no se ve muy afectada, y que a concentraciones superiores a 50 ppm de plomo la ASR no muestra variaciones, encontrando la DL₅₀ en una concentración de plomo próxima a 35 ppm. La ASR mínima conseguida por el análisis es de un 35 % con respecto al ensayo sin plomo.

Tal y como podemos observar en la figura 77, en todos los ensayos se produce un comportamiento similar en del plomo a lo largo del tiempo, llegando incluso a obtenerse valores similares de concentración a tiempos altos en todos los casos. Como se puede observar, el plomo desciende bruscamente inicialmente llegando a estabilizarse alcanzando concentraciones inferiores a 4 ppm. Además se observa una pendiente muy pronunciada en los instantes estabilizándose posteriormente.

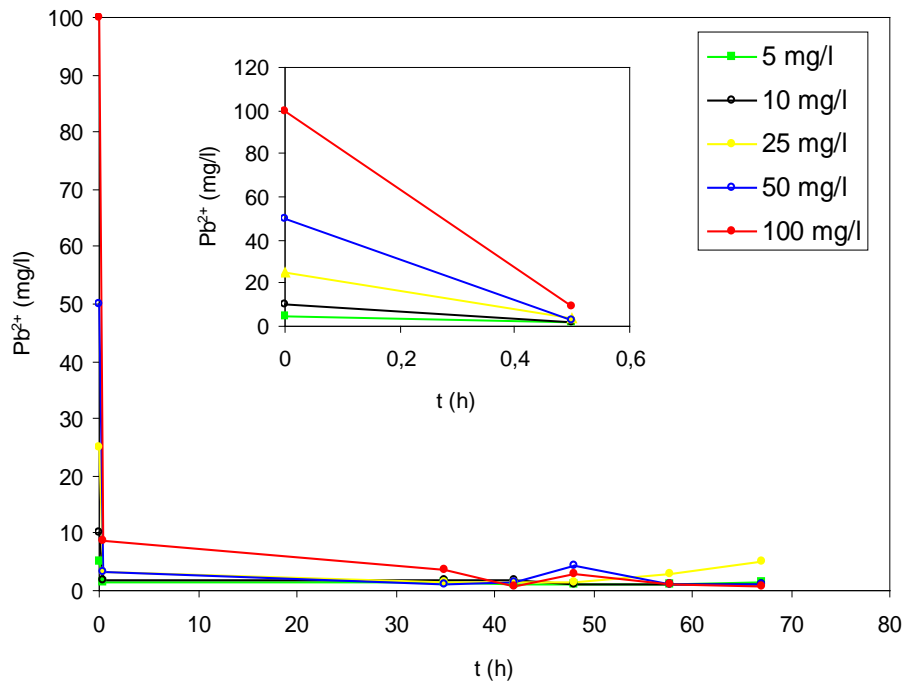


Figura 78: Evolución de la concentración de plomo en el medio a lo largo del tiempo a partir de distintas concentraciones iniciales.

5.3.4. Eliminación de Plomo

Debido a la brusca eliminación inicial de plomo se analiza el efecto de eliminar el bicarbonato y la actividad biológica en los ensayos teniendo así en cuenta la capacidad de absorción del plomo por parte del lodo bajo distintas concentraciones de plomo. Para la eliminación de la actividad biológica se trató el lodo con una disolución de glutaraldehído y se comprobó la ausencia de actividad sulfatorreductora y metanogénica en ensayos en discontinuo utilizando el medio basal descrito anteriormente. En la figura 78 se muestran los perfiles de concentración obtenidos para los ensayos de bioadsorción.

Tras esta experiencia se aprecia como la concentración de plomo desciende más suavemente, siempre en función de la concentración de plomo inicial. Por otro lado transcurridas las primeras 50 horas en todos los casos se estabiliza descendiendo levemente la concentración a lo largo del tiempo.

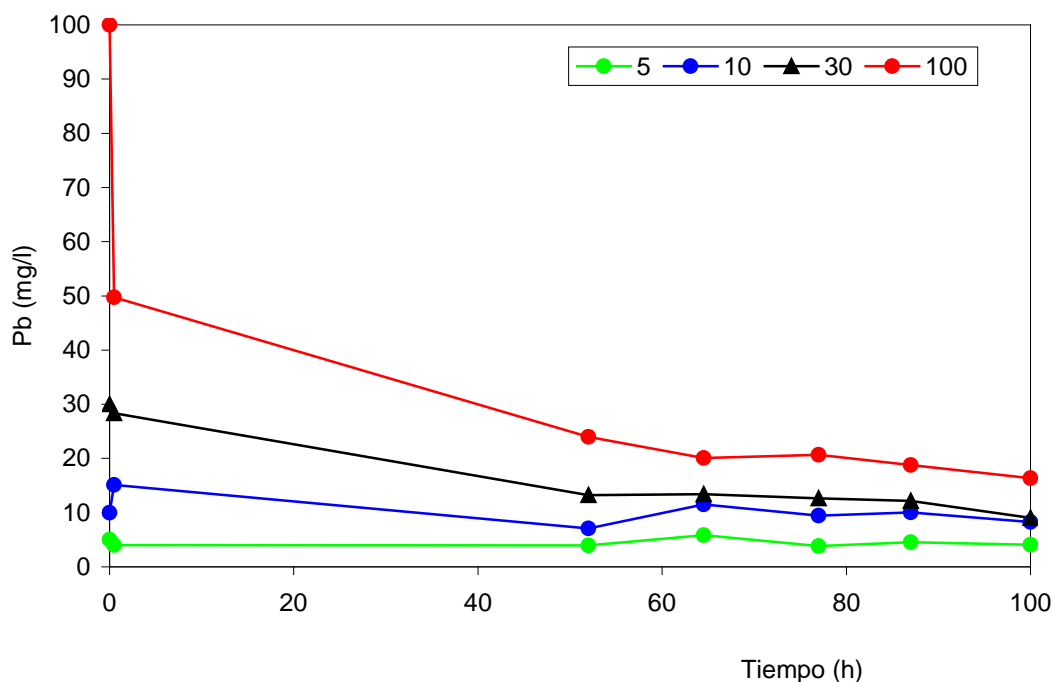


Figura 79: Resultados del ensayo de bioabsorción del plomo por parte del lodo inactivo biológicamente a distintas concentraciones de plomo inicial.

Al observar que la bioabsorción parece tener un efecto significativo en la eliminación de plomo se planteó realizar un estudio inicial que analice la capacidad que tiene el lodo para adsorber el plomo, empleando distintos medios. Para ello se realizan ensayos con lodo inactivo, bajo una concentración de plomo fija de 50 ppm, y distintos medios: Agua destilada, Medio Basal sin fuente de materia orgánica y Medio Basal con una relación $DQO/SO_4^{-2} = 5$. En la figura 79 están representados tanto los valores que se han obtenido del análisis de la capacidad de bioabsorción del lodo bajo distintos medios.

En la figura 79 se puede observar como las tres curvas descienden bruscamente inicialmente tendiendo después a estabilizarse. Los resultados obtenidos en las experiencias realizadas con medio basal con y sin materia orgánica, se observan resultados muy similares a lo largo del ensayo llegando a alcanzar concentraciones en torno a 5 ppm, a diferencia del ensayo realizado con agua destilada que aunque la curva presenta un comportamiento similar los valores finales de plomo están en torno a los 8 ppm.

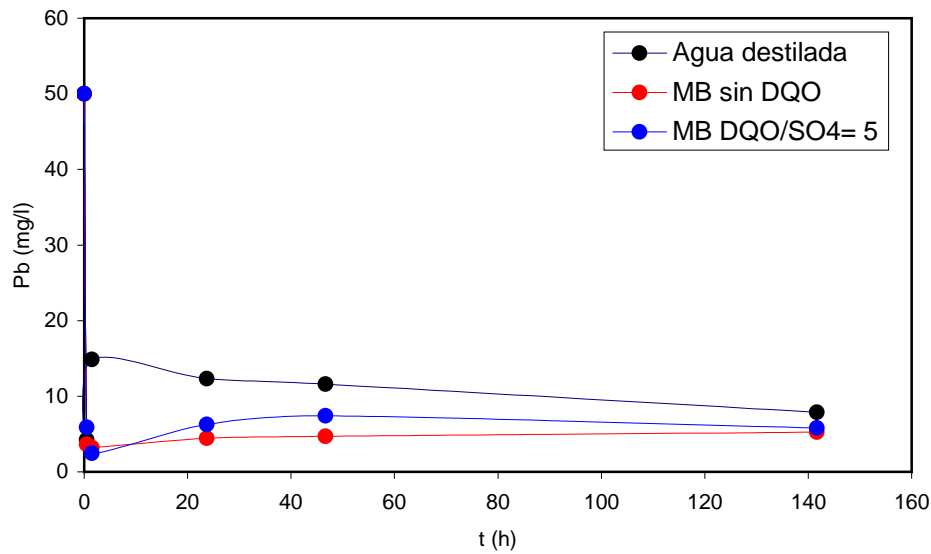


Figura 80: Resultados del ensayo de bioabsorción bajo distintos medios basales con una concentración inicial de plomo de 50 ppm.

5.3.4.1. Mecanismos de eliminación de Plomo: Precipitación, bioadsorción.

Observamos que la absorción parece tener un efecto significativo en la eliminación de plomo y consideramos necesario realizar un estudio más amplio de este efecto y el originado por la precipitación y la actividad sulfato reductora.

Para ello se realizan ensayos bajo distintas condiciones y concentraciones iniciales de plomo la finalidad de estudiar la bioadsorción ejercida por el lodo, la precipitación ejercida por el medio basal y la eliminación del plomo teniendo en cuenta el conjunto de la absorción, la precipitación y la actividad sulfato reductora de las bacterias.

En la tabla 54 se muestran los resultados de eliminación de plomo en cada uno de los mecanismos detectados y anteriormente nombrados:

Tabla 54: Resultados de eliminación de plomo expresados en mg/l y en porcentaje de las experiencias realizadas bajo distintas concentraciones iniciales de plomo y distintas condiciones de medio basal y RSA.

ppm	SRA+BIOADS+PRECI		BIOADS		SRA+ PRECI	
	ppm	%	ppm	%	ppm	%
5	3,75	75,00	2,926	58,52	0,824	16,48
10	8,5	85,00	5,468	54,68	3,032	30,32
30	28,3	94,33	16,404	54,68	11,896	39,65
50	47,5	95,00	42,128	84,26	5,372	10,74
100	98	98,00	84,894	84,89	13,106	13,11

Observamos una gran importancia de la adsorción (BIOADS) teniendo una influencia menos significativa de la precipitación (SRA+PRECI) que esta ocasionada tanto por la composición del medio basal como por la precipitación en forma de sulfuros generados.

La actividad sulfato reductora no parece importante en el porcentaje de eliminación aunque si permite bajar la concentración a niveles más bajos de plomo (Figura 80).

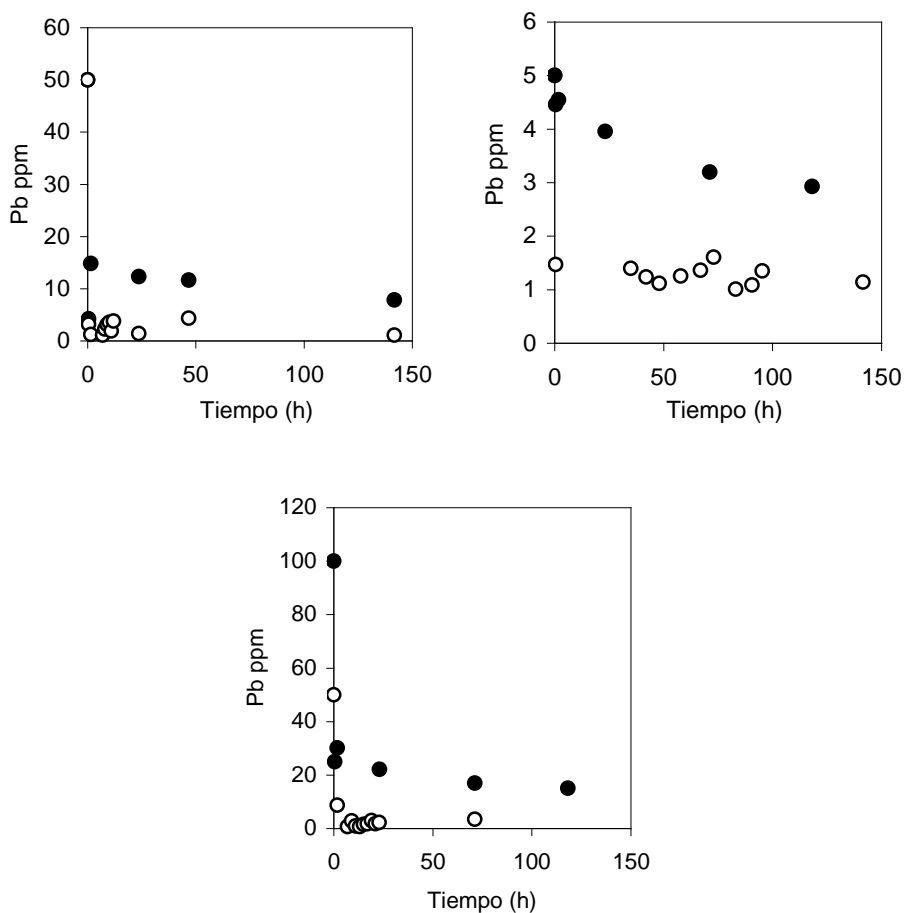


Figura 81: Concentración de plomo con el tiempo en ensayos de adsorción y sulfatorreducción

Con el fin de analizar los mecanismos de eliminación de plomo se representan los valores de plomo eliminado por cada uno de los mecanismos frente a la concentración inicial de plomo. Los resultados se muestran en la figura 11. Para la eliminación total se observa una tendencia lineal de cuya pendiente se obtuvo que el porcentaje de eliminación se situó en el 97,1 %. La adsorción muestra también una dependencia lineal y supuso un porcentaje de eliminación del 82,5 %, mientras que la precipitación supuso del orden del 14,6 %.

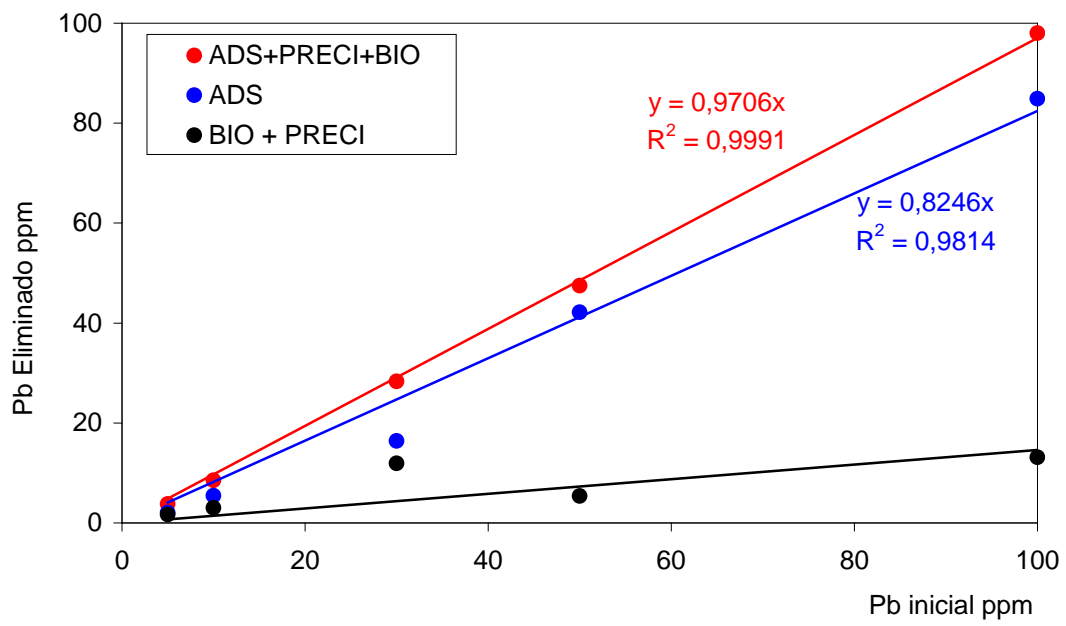


Figura 82: Cinética de eliminación de plomo para los diferentes mecanismos detectados

5.4. CONCLUSIONES

- La evaluación de la actividad sulfatorreductora en lodos anaerobios es posible en ensayos en discontinuo utilizando bromoetano como inhibidor de la metanogénesis. La actividad sulfatorreductora presenta una cinética de orden uno con respecto a la relación DQO/SO_4^{-2} en ausencia de metanogénesis.
- El plomo tiene efecto tóxico sobre la actividad sulfatorreductora obteniéndose un valor de DL_{50} de 35 mgPb/l (equivalente a 23,3 mgPb/gSSV). La máxima reducción de la actividad redujo la misma en un 35 %.
- La concentración de plomo baja rápidamente fenómeno que está relacionado con la adsorción de plomo en el lodo. El plomo adsorbido es el responsable de la inhibición más que la concentración de plomo libre en el medio.
- Los ensayos con actividad sulfatorreductora permiten obtener concentraciones de plomo menores que las que resultan solamente de procesos de adsorción.
- La contribución de los procesos de adsorción es mucho mayor que los procesos de precipitación en la eliminación de plomo. De cara a un proceso en continuo será importante que la actividad sulfatorreductora sea elevada para evitar la rápida adsorción de plomo en el lodo.

5.5. BIBLIOGRAFÍA

APHA, 1998. In: Clesceri, L.S. et al. (Eds.), *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20th ed.

Davis T. A., Volesky B., Mucci A., 2003. *A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae*. *Water Research* 37: 4311–4330.

Jong T., Parry D.L., 2003. *Removal of sulphate and heavy metal by sulphate reducing bacteria in short-term beach scale upflow anaerobic packed bed reactor runs*. *Water Research* 37: 3379-3389.

Kerri S., Sierra-Alvarez R. and Field J. 2006 *Toxicity of copper to acetoclastic and hydrogenotrophic activities of methanogens and sulfate reducers in anaerobic sludge*. *Chemosphere* 62, pp121-127

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: 3517-3524.

Utgikar, V.P., Chen, B.Y., Chaudhary, N., Tabak, H.H., Haines, J.R., Govind, R., 2001. *Acute toxicity of heavy metals to acetate-utilizing mixed cultures of sulfate-reducing bacteria: EC100 and EC50*. *Environ. Toxicol. Chem.* 20, 2662–2669.

Veglio F., Beolchini F., 1997. *Removal of metals by biosorption: a review*. *Hydrometallurgy* 44: 301- 316.

Vullo D.L. 2003. *Microorganismos y metales pesados: una interacción en beneficio del medio ambiente*. *Química Viva* 2.

White C., Gadd G.M., 1996 *A comparison of carbon/energy and complex nitrogen sources for bacterial sulphate-reduction: potential applications to bioprecipitation of toxic metals as sulphides*. *Journal of Industrial Microbiology* 17:116-123.

White, C., Sayer, J.A., Gadd, G.M., 1997. *Microbial solubilisation and immobilization of toxic metals: key biogeochemical processes for treatment of contamination*. *FEMS Microbiol. Rev.* 20, 503–516.

Whiteley C.G., Lee D.-J., 2006. *Enzyme technology and biological remediation*. *Enzyme and Microbial Technology* 38: 291–316.

CAPÍTULO 6

6. TRATAMIENTO ANAEROBIO DE AGUA RESIDUAL DE FABRICACIÓN DE BATERÍAS CON AGUA RESIDUAL DE MATADERO: ENSAYOS EN DISCONTINUO

6.1. ANTECEDENTES

La biorremediación consiste principalmente en la aplicación de estrategias de remediación biológica, basadas en la capacidad de los microorganismos de degradar, concentrar o minimizar los desechos transformándolos en productos menos tóxicos. (Whiteley y Lee, 2006)

Uno de los usos principales en el que se aplica la biorremediación ha sido para el tratamiento de contaminantes orgánicos (Tomotada y Masao, 2001), no obstante, a diferencia de los compuestos orgánicos los metales pesados no pueden ser degradados, los diferentes estudios han testado que las posibilidades para la eliminación de estos contaminantes son la inmovilización, si se encuentran en una fase líquida o gaseosa, o movilizarlos si por el contrario están en un medio sólido. (Ledín, 2000; Nagpal et al., 2000; Tsukamoto et al, 2003; Viera y Donati, 2004)

La inmovilización con bacterias es una alternativa a los métodos fisicoquímicos tradicionales (Moosa y col. 2002). Ya hemos comentado que las BRS tienen la capacidad de utilizar el sulfato como aceptor final de electrones en su proceso metabólico (Mudryk et al., 2000).

Recordamos que el tipo de efluente que queremos tratar ARFB, presenta un pH ácido (en torno a 2) contiene una concentración de sulfatos (1000 mg/l) y plomo (6 mg/l). En el proceso de sulfatorreducción, las BSR digieren el sulfato y producen sulfuros elevando el pH del efluente y los metales pesados son precipitados en forma de sulfuros metálicos.

Para que se pueda llevar a cabo este proceso tal y como hemos comentado se precisa de una fuente de materia orgánica. En el capítulo 4 ya se nombran las ventajas y desventajas de las distintas fuentes de carbono utilizadas por diferentes autores para los procesos de sulfatorreducción, siendo el acetato y el lactato unas de las más estudiadas. Por otro lado estos productos suponen un elevado coste en el tratamiento de los efluentes además de tener que disponer de unos sistemas de almacenamiento. Por otro lado la oxidación incompleta del lactato puede provocar acumulación de acetato en el efluente y por consecuencia de la DQO del vertido. (Kaksonen y Puhakka, 2007)

En el presente trabajo se pretende implementar metodologías ecológicas y menos agresivas para la salud de tratamiento de efluentes ácidos, más concretamente de ARFB, por ello para la elección de la fuente de materia orgánica se ha tenido en cuenta los siguientes criterios:

- Las características del recurso:
 - El estado: que sea líquido, para facilitar la mezcla con el ARFB, y que facilite la fluidez en el reactor.
 - Composición: Que tenga un alto contenido en materia orgánica, de tal forma que al diluirse con una proporción considerable del ARFB siga conteniendo la mezcla una concentración adecuada de DQO.

- El acceso al recurso:
 - La disponibilidad: que se pueda acceder al recurso las veces que se precise para proceder a la alimentación del reactor sin que implique el almacenamiento del mismo en las instalaciones del laboratorio.
 - La cercanía: que se encuentre cercano a las instalaciones del laboratorio, de tal forma que se pueda trasladar cómodamente y no sea un factor limitante en el desarrollo del trabajo.

- La viabilidad a gran escala, de tal forma que las aportaciones del presente trabajo de investigación, en el cuál se pretende obtener un sistema de tratamiento que sea efectivo y que pueda ejecutarse como alternativa de tratamiento.

La empresa donde se obtiene el ARFB se ubica en el polígono industrial de Villalonquejar en Burgos (figura 82). Es un polígono dónde se ubican varias empresas agroalimentarias que pudieran generar un efluente de las características que buscamos y además, es cercano a los laboratorios por lo que facilita el transporte del efluente de manera frecuente.

La empresa INCARSA, es el matadero municipal que a parte de estar colindante a la empresa de fabricación de baterías (figura 83), reúne las condiciones de acceso al recurso (disponibilidad y cercanía), por otro lado, anteriormente ya se han realizado estudios con este vertido concluyendo que manifiestan que tienen una contaminación orgánica elevada y una proporción de nutrientes, fosfotoy nitrógeno suficiente para el crecimiento de los microorganismos en un proceso biológico de tratamiento. (Núñez, L.A., 1999).

Finalmente, su ubicación en una parcela contigua a la de Varta Autobaterías, hace posible la viabilidad de extrapolar a gran escala los resultados del presente proyecto.

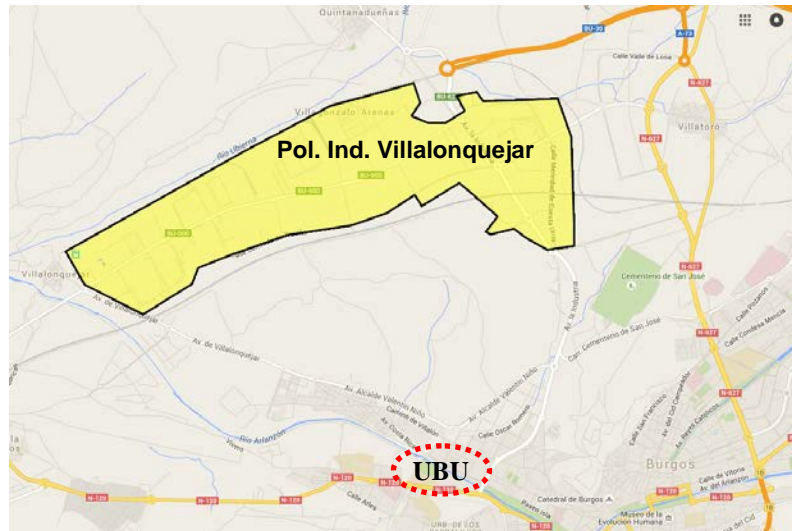


Figura 83: Mapa de ubicación del polígono de villalonquejar con respecto de la Universidad de Burgos.



Figura 84: Mapa dónde se muestran la empresa dónde se recoge el ARFB (VARTA) y dónde se recoge el ARM (INCARSA).

6.2. OBJETIVO GENERAL

Estudiar la eliminación de sulfatos, materia orgánica y plomo en el co-tratamiento de aguas residuales de fabricación de baterías plomo-ácido en ensayos en discontinuo

6.3. MATERIALES Y MÉTODOS

Para la realización de estas experiencias se ha procedido a trabajar en discontinuo realizando un diseño experimental específico para cada estudio.

Los ensayos se han realizado siguiendo la metodología y los materiales descritos para los trabajos en discontinuo definidos en el capítulo anterior (capítulo 5)

6.3.1. Lodo

El lodo utilizado para esta experiencia procede de un reactor anaerobio de circulación interna (IC) que trata aguas residuales de la papelera Europac en Dueñas, Palencia y cuyas características se muestran en la tabla:

Tabla 55: Características del lod

ST	0,07650 g/ml	0,07510 g/g
SV	0,14512 g/ml	0,14250 g/g
SST	0,05643 g/ml	0,12090g/g
SSV	0,04713 g/ml	0,10104 g/g

6.3.2. Agua residual

El agua a tratar será agua procedente de la fabricación de baterías ARFB, y como fuente de carbono en el proceso de sulfatorreducción se va a utilizar el agua residual procedente del matadero INCARSA (Burgos)

El fluido utilizado como fuente de materia orgánica se recoge del matadero municipal. Obtenemos dos puntos de recogida de las agua, ambas aguas utilizadas en el estudio:

1. **Aguas Residual del Matadero** previamente a su paso por la depuradora de la empresa (ARM), son recogidas después de haberse sometido a un tratamiento de desbaste con la finalidad de liminar sólidos gruesos (pelos, restos de pieles, huesos...).

2. ***Aguas Residual del Matadero tras el proceso de depuración*** de la empresa (ARMD), dónde se somete a un tratamiento primario que consiste en la separación de una cantidad importante de sólidos suspendidos contenidos en las aguas residuales a través de un tratamiento físico-químico de coagulación-floculación añadiendo reactivos químicos (sales de hierro y aluminio)

Para cada experiencia se realizará una caracterización de las mismas.

6.3.3. Métodos analíticos

Los análisis de **Plomo, pH y Sulfatos** se realizarán según lo descrito en el punto 2.5 de la presente tesis.

6.3.3.1. Análisis de DQO

Demanda química de Oxígeno, que determina la cantidad de oxígeno requerido para oxidar la materia orgánica en una muestra de agua residual, bajo condiciones específicas de agente oxidante, temperatura y tiempo.

Para la realización de este análisis se ha seguido el método de dicromato potásico descrito en el Standard Test Methods para el análisis de la DQO en aguas residuales.

6.4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.4.1. Efecto de la fuente de carbono

El objetivo es estudiar la viabilidad de agua residual de matadero y efluente depurado del mismo como fuente de carbono para la sulfatorreducción biológica de agua residual de fabricación de baterías plomo ácido, con el fin de seleccionar la fuente de carbono mas adecuada

En esta experiencia, como medio basal y fuente de carbono se ha utilizado agua residual procedente del matadero municipal.

Tenemos dos tipos de aguas residuales de matadero: Una antes de entrar en la depuradora y otra a la salida de la misma. Por otro lado como fuente de sulfato se utilizará agua procedente de una fabrica de baterías ácido-plomo antes de someterse al proceso de depuración.

Tabla 56: Características de las aguas residuales

Tipo de Agua Residual	DQO (mg/l)	SO ₄ ⁻² (mg/l)
Agua de Matadero (ARM)	2440,70	321,47
Agua de Matadero Depurada (ARMD)	406,80	423,58
Agua de fabricación de Baterías (ARFB)	40,67	651,53

El diseño de experimentos vamos a tener en cuenta un factor común en todos los ensayos: conseguir tener la misma relación sulfato/masa lodo y que esta sea de 2. Por otro lado, la relación DQO/SO₄⁻², estará comprendida entre valores de 2 y 6.

A partir de estos datos, se trabaja con distintas proporciones en el medio calculando a partir de aquí, entre otros, los gramos de lodo que hay que añadir en cada caso para que las relaciones se cumplan. En la tabla 57 se detallan las características de las experiencias.

Tabla 57: Diseño experimental para el estudio en discontinuo de la fuente de carbono

DISEÑO EXPERIMENTAL										
ENSAYO	Entrada Dep. (%)	Salida Dep. (%)	Varta	SO ₄ ⁻² Plus (g)	DQO (mg/l)	SO ₄ ⁻² (mg/l)	S- SO ₄ ⁻²	DQO/SO ₄ ⁻²	Masa Lodo (mg)	SO ₄ ⁻² /mlodo
ARM	–	100 %	–	–	406,8	423,582	141,194	2,8811	211,791	2
ARMD	100 %	–	–	0,676	2440,7	1464	488	5,0014	732	2
ARMD+ ARFB	–	75 %	25 %	–	315,2675	480,56775	160,1892	1,968	240,2839	2
ARM+ ARFB	40 %	–	60 %	–	1000,682	519,5038	173,1679	5,7787	259,7519	2

Los ensayos se realizaron por triplicado y se utilizaron técnicas de análisis robusto de regresión con el fin de eliminar puntos anómalos en el ajuste lineal utilizando los valores iniciales de máxima pendiente (entre 4 u 6 dependiendo las experiencias) para el tratamiento estadístico se ha utilizado el software Centurión XI

En las figura 84 y 85 pueden observarse los perfiles de concentración normalizada de sulfato obtenidos para las distintas experiencias

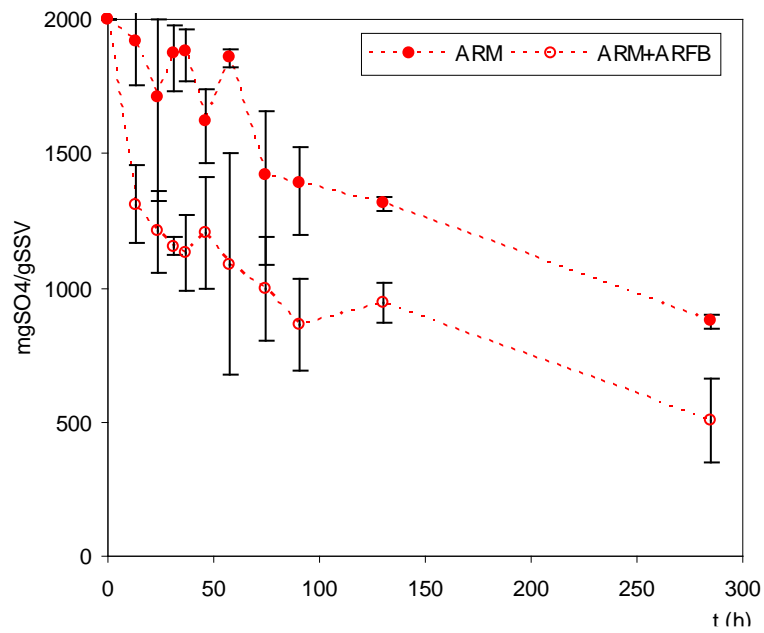


Figura 85: Evolución de la concentración de sulfatos en ensayos en discontinuo con agua residual de matadero (ARM) como fuente de carbono

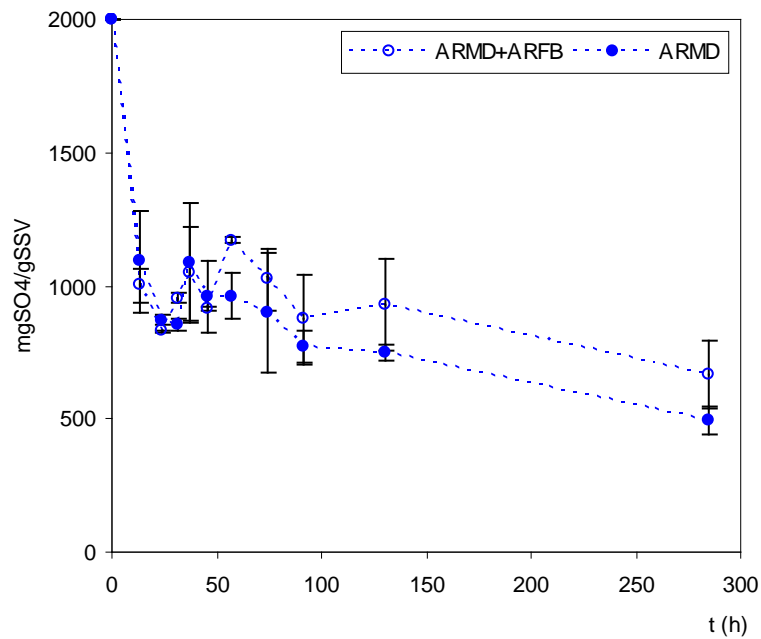


Figura 86: Evolución de la concentración de sulfatos en ensayos en discontinuo con agua residual de matadero depurada (ARMD) como fuente de carbono

Los valores de las pendientes máximas se recogen en la tabla 58

Tabla 58: Actividad Sulfatorreductora en ensayos en discontinuo para ARM y ARMD

ENSAYO	mgSO ₄ /(gSSV h)	s _{n-1}	R ²
ARM	11,86	2,31	0,95
ARMD	49,03	1,78	0,99
ARM+ARFB (60%)	34,53	2,67	0,96
ARMD+ARFB (25 %)	51,33	1,98	0,99

A partir de los valores obtenidos se observa que la actividad sulfatorreductora de ARMD es del orden de cuatro veces superior a la del ARM debido a la presencia de menor cantidad de materia orgánica en suspensión. Sin embargo en las mezcla con ARFB, aunque existen diferencias, estas son menores que en el caso anterior. Se puede concluir que la sulfatorreducción es posible con ambas fuentes de materia orgánica si bien es preferible emplear efluente depurado ya que se consigue una mayor velocidad inicial de reacción.

Se analizó también la evolución del pH y los resultados se muestran en la figura 86. Para mezclas con ARFB los valores de pH son lógicamente inferiores, especialmente con ARM al tener menor alcalinidad que el efluente depurado (ARMD) relacionado con el propio proceso de depuración. Aun así el proceso biológico es capaz de generar alcalinidad a suficiente velocidad como para elevar el pH hasta valores cercanos a la neutralidad. Si bien los menores valores iniciales de pH para ARM+ARFB pueden ser en parte responsables de la menor velocidad inicial de reacción obtenida.

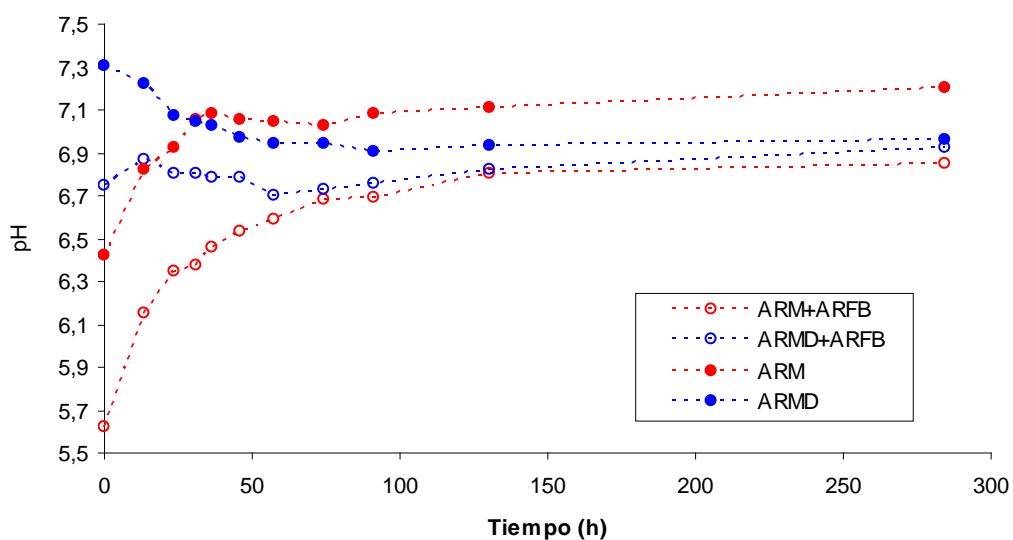


Figura 87: Evolución de pH para experiencias en discontinuo con agua residual de matadero como fuente de carbono

Al inicio y final de las experiencias se analizó el contenido en DQO con el fin de investigar el consumo específico de DQO y relacionarlo con el consumo específico de sulfatos. Los resultados se muestran en la tabla 58. Para los ensayos con ARMD los valores están más próximos al valor teórico de consumo de DQO para sulfatorreductoras mientras que los valores obtenidos con ARM son claramente superiores indicando que en este caso la actividad metanogénica es elevada. Existe mayor competencia por la materia orgánica de metanogénicas lo que explicaría la menor actividad sulfatorreductora. También se observa que no existe influencia clara de la relación $\text{DQO}/\text{SO}_4^{-2}$ en cuanto a la actividad sulfatorreductora evaluada en términos de consumo durante el total de las experiencias.

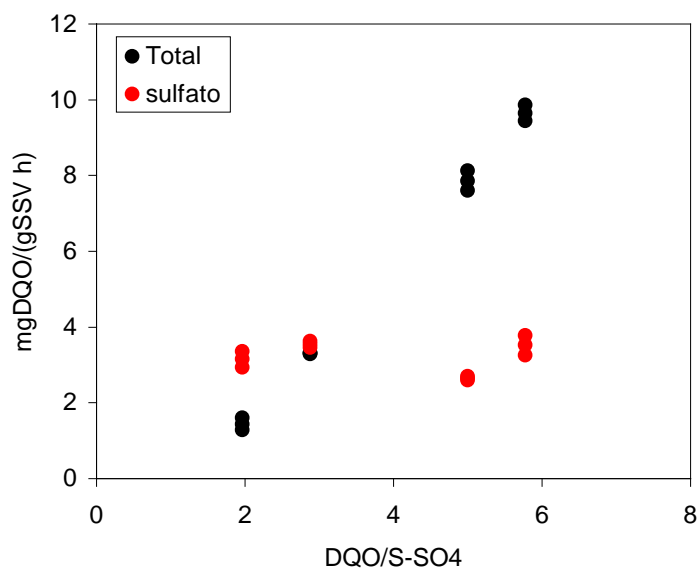


Figura 88: efecto de la relación $\text{DQO}/\text{SO}_4^{-2}$ sobre el consumo total y por sulfatorreducción en ensayos en discontinuo

Los resultados apuntan a que es posible la coexistencia de ambos procesos, manteniéndose prácticamente constante la actividad sulfatorreductora e incrementándose la actividad metanogénica a medida que aumenta la relación $\text{DQO}/\text{SO}_4^{-2}$. Para comprobar esta hipótesis se realizó otra experiencia con un lodo diferente que provenía de la reinoculación del reactor anteriormente mencionado (procedente de una empresa azucarera) obteniéndose los resultados que aparecen representados en la figura 87. En esta experiencia se realizó también ensayos con acetato como fuente de carbono con el fin de comparar los resultados con una fuente de carbono sintética. En este caso la presencia de BSR es mucho menor que en el caso anterior como indican los bajos valores obtenidos de actividad sulfatorreductora, incluso cuando se utilizó acetato como fuente de carbono. Además la actividad sulfatorreductora no se vio afectada por la relación $\text{DQO}/\text{SO}_4^{-2}$ al igual que en el ensayo anterior. En cuanto a la actividad metanogénica fue mucho mayor que en el caso de la experiencia anterior y nuevamente proporcional a la relación $\text{DQO}/\text{SO}_4^{-2}$ siendo superior la actividad metanogénica obtenida para el acetato como fuente de carbono.

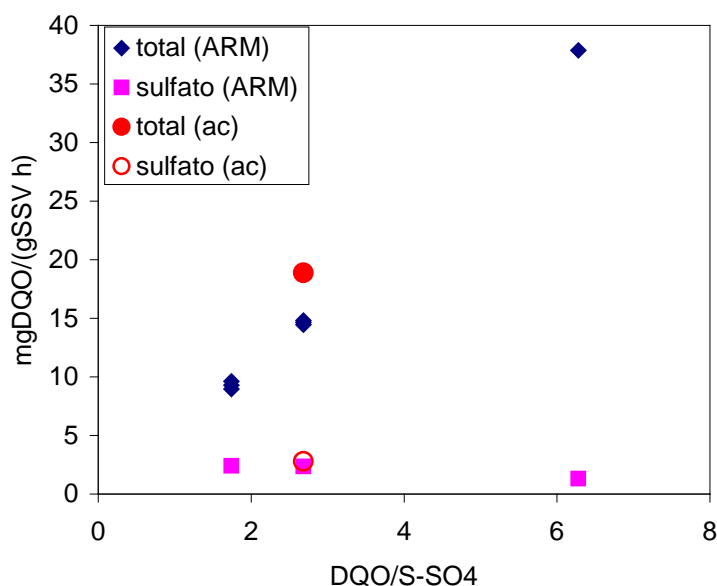


Figura 89: Efecto de la relación DQO/SO₄⁻² sobre el consumo total y por sulfatorreducción en ensayos en discontinuo para lodo de baja actividad sulfatorreductora

6.4.2. Efecto de la proporción de aguas residuales ARMD con ARFB: relaciones DQO/SO₄⁻² entre 2 y 6

A partir de los resultados de la experiencia anterior parece más adecuado emplear el efluente depurado (ARMD). De cara a optimizar la proporción entre esta fuente de carbono y el ARFB se realizaron ensayos en discontinuo de cara a evaluar la viabilidad y el efecto sobre los procesos biológicos de sulfatorreducción y metanogénesis.

Se ha empleado lodo aclimatado durante varios días con medio basal conteniendo sulfato y acetato como fuente de carbono. La concentración de SSV de 0,1061 gSSV/g equivalente a 74,2 kg/m³. Las características de las aguas residuales utilizadas en estos ensayos se recogen en la tabla 59

Tabla 59: Características aguas residuales empleadas en ensayos de ARMD y ARFB con distintas proporciones

Tipo de Agua Residual	DQO (mg/l)	SO ₄ ⁻² (mg/l)
ARM	4860	523,63
ARMD	1126	439,05
ARFB	40,67	651,53

En la tabla 60 se recogen las características principales de las experiencias, se ha trabajado con distintas proporciones de ARMD y ARFB entre el 35% y 80 % referido a ARMD, también se realizaron ensayos con ARM y acetato como fuente de carbono con el fin de comparar los resultados. La proporción sulfato lodo se mantuvo constante para todos los ensayos en una relación de 2 g SO_4^{-2} /gSSV.

Tabla 60: Características de las experiencias con distintas proporciones de ARMD Y ARFB

Nº ENSAYO	DQO/S- SO_4^{-2}	Masa Lodo (mg)
ARMD 50%	3,2	272,645
ARMD 35%	2,2	288,581
ARMD 80%	5,7	240,773
ARMD 65 %	4,4	256,709
ARM 25 %	6	309,7775
AC	2,7	1000

En la figura 89 se recogen los resultados obtenidos para las distintas experiencias, en todas ellas se ha empleado ARMD a excepción del punto con el valor de la relación $\text{DQO}/\text{SO}_4^{-2}$ mas alta. Los valores de la actividad sulfatorreductora permanecen prácticamente constantes para el intervalo de la relación $\text{DQO}/\text{SO}_4^{-2}$ y son claramente inferiores a los obtenidos al emplear acetato como fuente de carbono. Por otra parte la actividad de eliminación de materia orgánica aumenta significativamente con la relación $\text{DQO}/\text{SO}_4^{-2}$ siendo también su valor menor al obtenido al emplear acetato como fuente de carbono. Por lo tanto la actividad sulfatorreductora no parece verse afectada por la relación $\text{DQO}/\text{SO}_4^{-2}$ para valores entre 2 y 6, mientras que la actividad metanogénica aumenta claramente con la relación $\text{DQO}/\text{SO}_4^{-2}$. De cara a un proceso real en donde las variaciones de la concentración de materia orgánica y sulfatos son significativas, el lodo sería capaz de mantener una actividad sulfatorreductora suficiente para eliminar las concentraciones de plomo presentes en el ARFB, y ser capaz de eliminar eficientemente materia orgánica en el caso de un aumento en la concentración de la misma en el ARMD. También se observa que para el ARM la actividad sulfatorreductora disminuye solo ligeramente frente a cuando se trabaja con ARMD.

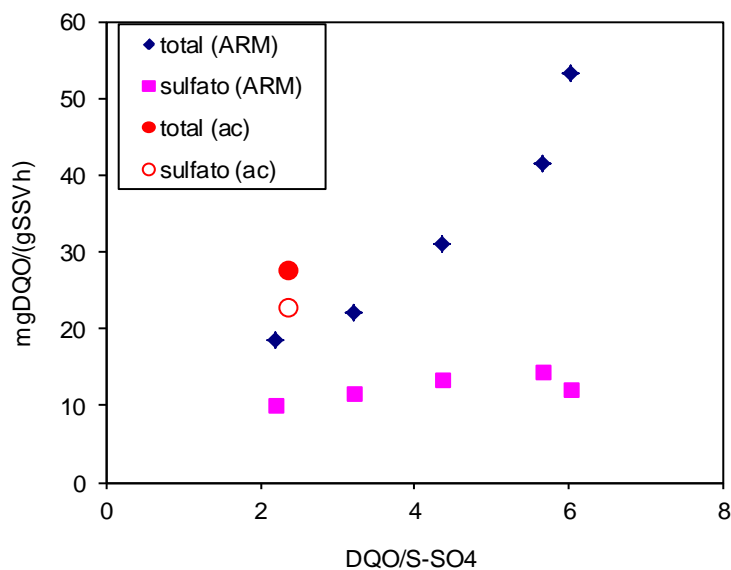


Figura 90: Efecto de la relación DQO/SO_4^{-2} sobre el consumo total y por sulfatorreducción en ensayos en discontinuo para distintas proporciones ARM/ARFB

6.4.3. Efecto de la proporción de aguas residuales ARMD con ARFB: relaciones DQO/SO_4^{-2} inferiores a 2

En las experiencias anteriores se ha trabajado con relaciones DQO/SO_4^{-2} entre 2 y 6 observándose la poca influencia de dicha relación en la actividad sulfatorreductora tanto en lodos anaerobios con baja o alta actividad sulfatorreductora. Además se observó como la actividad metanogénica aumentó significativamente y directamente proporcional a esta relación. Dadas las características de los microorganismos implicados el proceso de sulfatorreducción se ve favorecido por relaciones DQO/SO_4^{-2} bajas y próximas al valor teórico de 0,64, hecho constatado por numerosos autores, aunque principalmente en experiencias en continuo, y son menos los estudios en experiencias en discontinuo.

Se planteó en consecuencia la realización de ensayos en discontinuo a relaciones DQO/SO_4^{-2} inferiores a 2 y con distintas relaciones sustrato/biomasa. El lodo utilizado fue aclimatado con medio basal, conteniendo sulfato y acetato como fuente de carbono, durante varios días y tiene una composición de 86 gSV/l equivalentes a 76,1 gSV/g. Las características de las aguas residuales empleadas en estas experiencias se muestran en la tabla 61

Tabla 61: Características aguas residuales empleadas en ensayos con DQO/SO_4 inferiores a dos

Tipo de Agua Residual	DQO (mg/l)	pH	SO4 (mg/l)
ARMD	721	7,44	89
ARFB	41	2,36	1967

El diseño experimental se muestra en la tabla 62, cada ensayo se ha realizado por triplicado y se determinó la pendiente máxima inicial de consumo de materia orgánica (AMO) y la actividad sulfatorreductora (ASR), está última se expresó también en términos de consumo de materia orgánica asociado a la sulfatorreducción.

Tabla 62: Características de los ensayos con DQO/SO₄⁻² inferiores a dos

ENSAYO	%ARFB	DQO/S-SO ₄ ⁻²	Masa Lodo (mg)	SO ₄ ⁻² /mlodo
A	50	1,11	4112,00	0,25
B	50	1,11	685,33	1,50
C	50	1,11	342,67	3,00
D	65	0,64	5238,80	0,25
E	65	0,64	873,13	1,50
F	65	0,64	436,57	3,00
G	25	2,96	2234,00	0,25
H	25	2,96	372,33	1,50

Los resultados de las pendientes máximas de eliminación de sulfatos y DQO se recogen en la tabla 63.

Tabla 63: Resultados de actividades máximas de eliminación de materia orgánica (AMO) y sulfatorreductora (ASR) para relaciones inferiores a 2

ENSAYO	%ARFB	AMO mgDQO/(gSSVd)	s _{n-1}	R ²	ASR (mg SO ₄ ⁻² /(gSSVd))	s _{n-1}	R ²	ASR mgDQO/(gSSVd)
A	50	8,5	0,3	0,97	2,3	0,8	0,95	1,5
B	50	62,4	1,8	0,93	24,1	3,1	0,97	15,4
C	50	138,1	6,9	0,98	140,6	10,9	0,94	80
D	65	11,4	4,3	0,95	6,6	1,5	0,99	4,2
E	65	59,7	1,9	0,96	58,3	4,7	0,93	37,3
F	65	89,4	4,7	0,98	121,1	19,8	0,99	77,5
G	25	22,7	4,9	0,98	1,1	0,3	0,99	0,7
H	25	216,4	2	0,93	6,4	0,5	0,97	4,1

En las figuras 90 se muestra la relación entre la actividad de eliminación de materia orgánica (AMO) y la actividad sulfatorreductora para las distintas relaciones DQO/SO_4^{-2} ensayadas. Puede observarse la dependencia cinética prácticamente lineal de los valores de AMO para las relaciones DQO/SO_4^{-2} de 0,64 y 1,11. Para la relación DQO/SO_4^{-2} de 2,96 la actividad sulfatorreductora es claramente mucho menor que la obtenida trabajando a relaciones mas bajas, por el contrario los valores de AMO son mayores a medida que aumenta la relación DQO/SO_4^{-2}

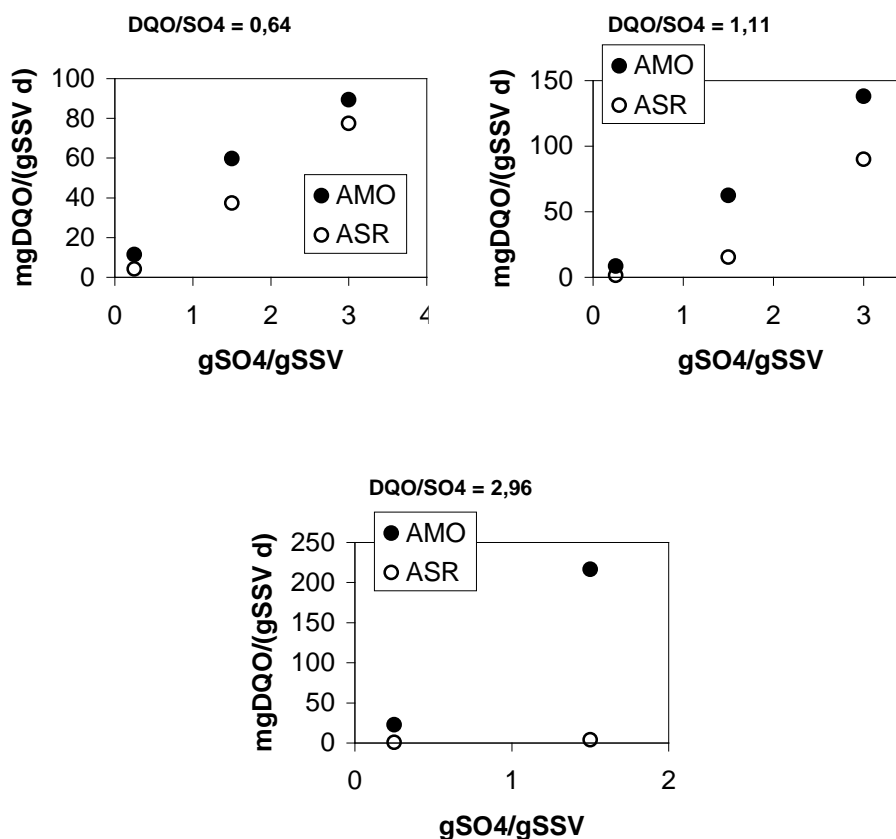


Figura 91:. Actividades máximas de eliminación de materia orgánica (AMO) y sulfatorreducción (ASR) para ensayos a bajas relaciones DQO/SO_4^{-2}

Si tenemos en cuenta los valores de ASR y de la actividad metanogénica AME, obtenida por diferencia entre AMO y ASR, se observa claramente como varían en función de la relación DQO/SO_4^{-2} (figuras 91 y 92). La ASR disminuye a medida que aumenta la relación DQO/SO_4^{-2} mientras que las AME aumenta. La tendencia de la ASR no se observó en su momento para relaciones DQO/SO_4^{-2} entre 2 y 6. Es evidente que trabajar en valores bajos de esta relación favorece la actividad sulfatorreductora.

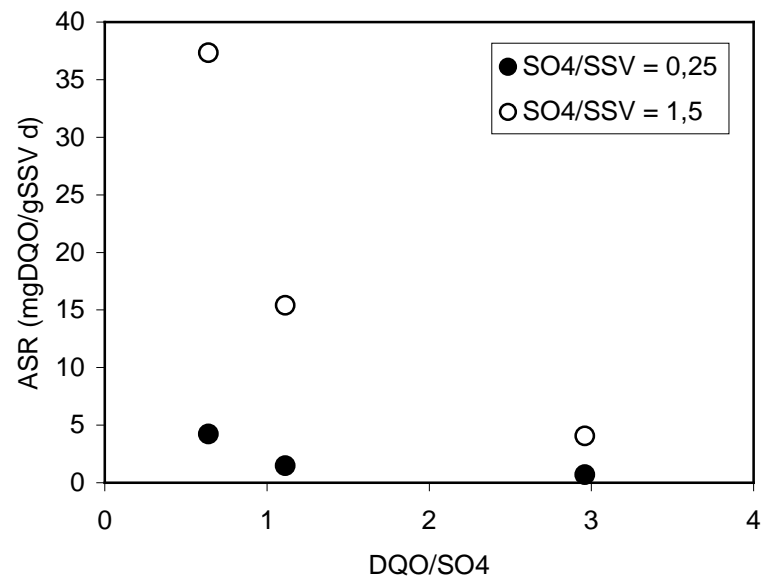


Figura 92: Efecto de la relación DQO/SO_4^{-2} sobre actividad sulfatorreductora a bajas relaciones

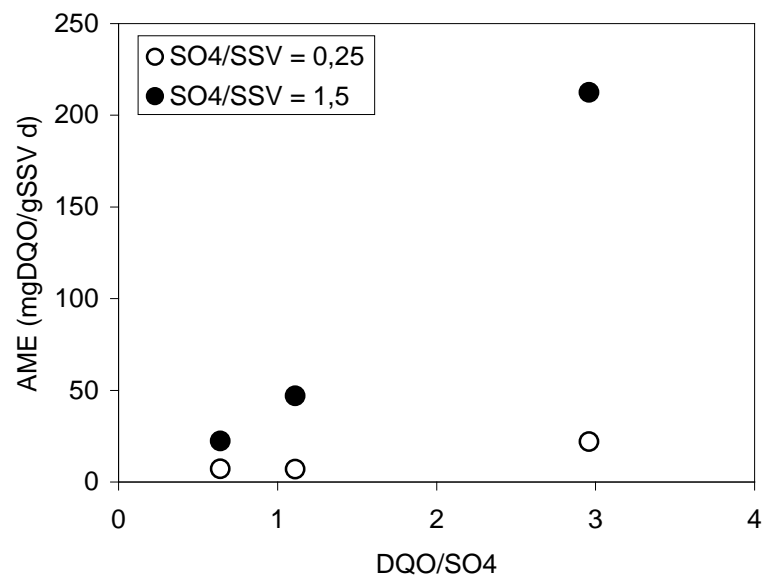


Figura 93: Efecto de la relación DQO/SO_4^{-2} sobre actividad sulfatorreductora a bajas relaciones

6.5. CONCLUSIONES

- Las aguas residuales de matadero, depuradas o no, son una fuente viable para la sulfatorreducción de aguas residuales de fabricación de baterías plomo-acido.
- Los procesos de sulfatorreducción y metanogénesis transcurren de manera simultánea complementándose en la eliminación de materia orgánica.
- La actividad sulfatorreductora y metanogénica empleando agua residual de matadero como fuente de carbono es ligeramente inferior referente a un sustrato sintético como el acetato.
- La actividad sulfatorreductora es prácticamente constante, tanto para lodos de alta como de baja actividad sulfatorreductora, para relaciones DQO/SO_4^{-2} entre 2 y 6. La actividad metanogénica aumenta proporcionalmente.
- Para relaciones de DQO/SO_4^{-2} bajas la actividad sulfatorreductora aumenta exponencialmente al acercarnos al valor estequiométrico óptimo para la sulfatorreducción de 0,64. La actividad metanogénica disminuye de manera lineal al acercarnos a dicho valor.
- De cara al tratamiento en continuo de ARFB con estas fuentes de carbono se recomienda trabajar con ARMD ya que permite obtener proporciones DQO/SO_4^{-2} más cercanas a este valor óptimo. Aparte de otras ventajas como: baja concentración de sólidos en suspensión, mayor alcalinidad.
- La variabilidad esperada en las características de las aguas residuales, en cuanto a contenido en DQO y SO_4^{-2} principalmente, y en consecuencia en sus mezclas no afectarán al tratamiento en cuanto a la eliminación simultánea de materia orgánica, sulfatos y plomo.

6.6. BIBLIOGRAFÍA

Kaksonen A.H., Puhakka J.A., 2007. *Sulfate Reduction Based Bioprocesses for the Treatment of Acid Mine Drainage and the Recovery of Metals*. Eng. Life Sci. 2007, 7, No. 6, 541–564

Núñez L.A., 1999. *Eliminación biológica de Carbono y Nitrógeno en Aguas Residuales de Matadero mediante Biorreactores UASB, EGSB Y FA*. Tesis Doctoral. Universidad de Burgos. Facultad de Ciencias. Área de Ingeniería Química.

Ledin M. 2000, *Accumulation of metals by microorganisms-processes and importante for soil Systems*. Earth Science Reviews 51: 1-31.

Moosa S., Nemati M., Harrison S.T.L. 2002. *A kinetic study on anaerobic reduction of sulphate, part I: Effects of sulphate concentration*. Chemical Engineering Science 57: 2773-2780.

Mudryk Z. J., Podgórska B., Ameryk A., Boletek J. 2000. *The occurrence and activity of sulphatereducing bacteria in the bottom sediments of the Gulf of Gdańsk*. Oceanología 42: 105–117.

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.

Tomotada I., Masao N. 2001. *Current bioremediation practice and perspective*. Journal of Bioscience and Bioengineering 92: 1-8.

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: 1405- 1418.

Viera M., Donati E.R. 2004. *Microbial processes for metal recovery from waste products*. Current Topics in Biotechnology 1: 117-127.

Whiteley C.G., Lee D.-J. 2006. *Enzyme technology and biological remediation*. Enzyme and Microbial Technology 38: 291–316.

CAPÍTULO 7

7. TRATAMIENTO CONJUNTO DE ARFB Y ARM EN REACTOR ANAEROBIO DE LODO EXPANDIDO (EGSB)

7.1. INTRODUCCIÓN

El uso de reactor anaerobio granular de lodo expandido EGSB está catalogado como un sistema de tratamiento anaerobio de alta tasa. Siendo una modificación del reactor de lodo de lodos con flujo ascendente (UASB) hace uso de velocidades ascensionales altas (4-10m/h) y se ve mejorado el contacto del lodo con el agua residual (Lettinga, 1995; Lettinga, 2001).

El EGSB utiliza biomasa granular (lodos granulares) expandido o fluidizado por la alta velocidad ascendente del líquido y el gas producido que a su vez debido a la alta capacidad de sedimentar ayuda a la separación de gas-sólido-líquido en el sistema.

Varios autores han indicado que el EGSB puede mostrar ciertas ventajas en aplicaciones de Sulfatorreducción debido a su diseño, permite una mejor distribución del influente a través del lodo granular (Rebac et al. 1998; Dries et al. 1998). Por otro lado, debido a la recirculación puede favorecer las siguientes circunstancias en el tratamiento de aguas residuales ricas en sulfatos:

- Favorece el tratamiento de compuestos tóxicos como metales pesados y sustancias ácidas (Seghezzi et al, 1998)
- Favorece extracción del gas disminuyendo la toxicidad por sulfuro (Pizarro et al. 2005)
- Formación de granulos densos y firmes (Shayegan et al., 2005) e incremento de segregación y el lavado de partículas suspendidas (Colussi et al., 2009) favorece la eliminación de sulfuros metálicos.

Por otro lado, a parte de tratar un agua residual ácida con alto contenido en sulfatos y metales pesados (ARFB), la fuente de materia orgánica utilizada será el agua residual del matadero (ARM), teniendo que tener en cuenta las características que aporta esta agua en el influente existiendo estudios que indican que con este mismo aporte (ARM) el EGSB se muestra eficaz alcanzando velocidades de carga de 15 kg DQO/m³·d, obteniendo porcentajes de eliminación de entre el 65% y el 80% en función del THR (5,2 y 16 horas respectivamente) (Nuñez, L.A., 1999)

7.2. OBJETIVO

Estudiar la eliminación simultánea de DQO, sulfato y metales (Fe y Plomo), así como la neutralización del efluente formado por el ARFB y ARM utilizando un EGSB a nivel laboratorio.

7.3. MATERIALES Y MÉTODOS

7.3.1. Reactor EGSB

El reactor EGSB a escala de laboratorio con el que se ha trabajado (figura 93) está construido en metacrilato, que permite trabajar con volumen de $2,8 \text{ m}^3$. Presenta un encamisado por el que circula el agua procedente de un baño termostático que permite controlar la temperatura de operación.

Figura 94: Foto del reactor.



En la parte superior del mismo está colocado un sistema de separación gas-sólido-líquido siendo el diámetro del separador mayor que el diámetro del propio reactor con la finalidad de disminuir el líquido en la parte superior, actuando una campana invertida como sedimentador interno. El caudal de biogas se mide con un dispositivo electromecánico.

El reactor presenta en la parte inferior un sistema de distribución formado por un tubo que atraviesa transversalmente el reactor, dejando un orificio en el centro y orientado hacia abajo con la base cónica.

La alimentación se realiza a través de dos bombas peristálticas que controlan los caudales de entrada del ARM y del ARFB. La recirculación del efluente se realiza desde la zona de separación utilizando otra bomba peristáltica mezclándose el efluente y la alimentación antes de la entrada al reactor. (Figura 95)

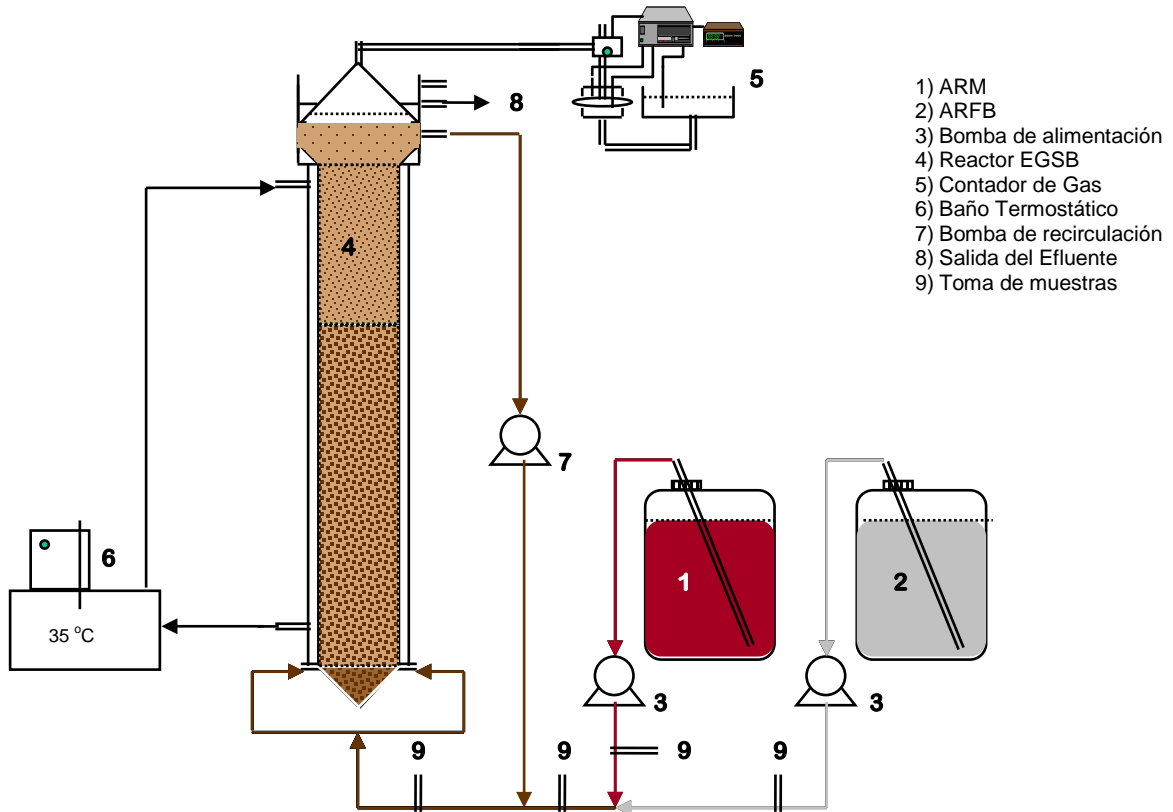


Figura 95: Esquema del reactor

7.3.2. Métodos analíticos

Los análisis de Plomo, pH y Sulfatos se realizarán según lo descrito en el punto 2.5 de la presente tesis.

Los análisis de DQO, Sulfuros y Alcalinidad se realizan a través de los métodos descritos en el Standard Test Methods para realizar los respectivos análisis en aguas residuales.

7.4. TRATAMIENTO DE ARFB CON ARMD COMO FUENTE DE CARBONO EN UN REACTOR EGSB

Tras los análisis realizados en discontinuo verificando que el ARM se puede utilizar como fuente de carbono en los procesos biológicos de sulfato reducción de ARFB, se procede a plantear el funcionamiento en un reactor a escala de laboratorio procediendo a realizar en un reactor EGSB análisis de viabilidad del sistema: reactor – lodo/inóculo – alimentación, eligiendo como fuente de carbono el ARMD, planteando como objetivo obtener resultados sobre la aclimatación y comportamiento del lodo

Para ello se ha tenido en funcionamiento el reactor durante 93 días, en los cuales se ha ido ajustando progresivamente distintos parámetros en función de los resultados obtenidos en el proceso.

Se decide trabajar con agua procedente de la salida de la depuradora del matadero (ARMD) frente a la de entrada a la depuradora del matadero (ARM) porque ha pasado por un proceso de filtrado y tratamiento de sólidos a la par que presenta la suficiente carga orgánica para el proceso.

Se ha dejado un período de aclimatación y posteriormente se ha introducido progresivamente el ARFB (agua con un pH ácido y con alta concentración de sulfatos y plomo).

En el proceso se pueden distinguir tres fases, (tabla 64 y figura 96), en la primera (A) es una fase de arranque se comienza trabajando con THR promedio de 1,09 d, y únicamente se trabaja con ARMD. En la segunda (B), se mantiene el THR (1,00 d) y se introduce el ARFB manteniendo una proporción de ARMD y ARFB en torno al 87,03% y 12,93% de promedio respectivamente. Finalmente en la tercera (C) se aumenta el THR a 0,60 d, no modificando sustancialmente las proporciones de ARMD y ARFB en torno al 87% y 12% respectivamente.

Tabla 64: Datos promedio de operación utilizados en cada fase en el EGSB.

Fase	Días		Duración de la fase (d)	THR (d)	Caudal (l/d)	Q (l/d) ARMD	Q (l/d) ARFB	% ARMD	% ARFB
	Inicio	Fin							
A	0	24	24	1,09	2,61	2,61	0,00	100,00	0,00
B	24	60	36	1,00	2,81	2,43	0,36	87,03	12,97
C	60	93	33	0,60	4,70	3,98	0,72	84,89	15,11

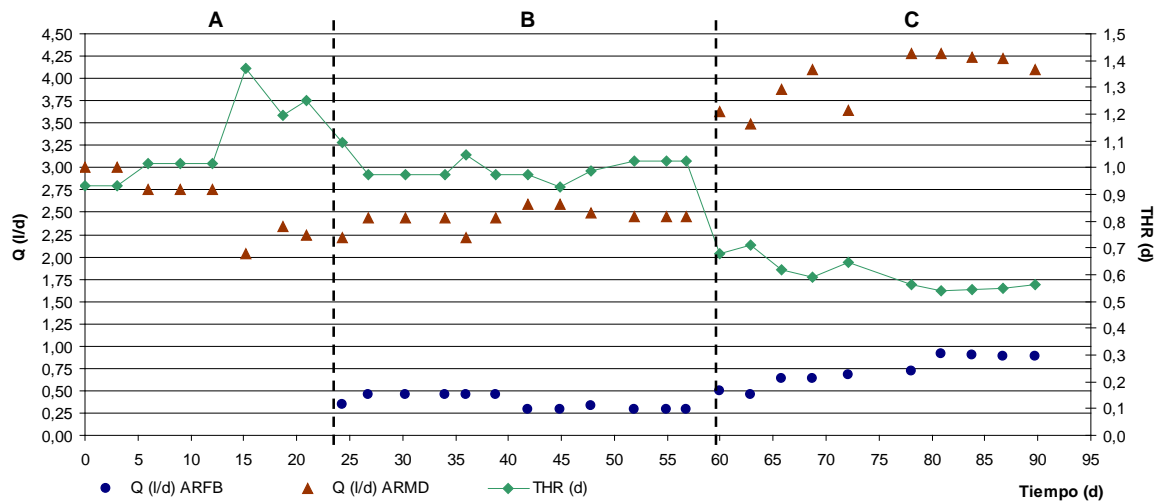


Figura 96: Condiciones de trabajo en el EGSB en cada fase.

7.4.1. Análisis de Resultados

7.4.1.1. Efecto sobre el pH

A lo largo de este período se ha apreciado que se produce un efecto sobre el pH esperado según los resultados obtenidos en los análisis en discontinuo. Tal y como observamos en la figura 97, el pH de a lo largo de todo el proceso alcanza valores superiores a 7 incluso al introducir el ARFB de baterías en la alimentación (B y C), observando que se alcanzan estos valores en el efluente incluso cuando los valores de pH en la entrada son inferiores a 4 (C) consiguiendo el efecto buffer deseable.

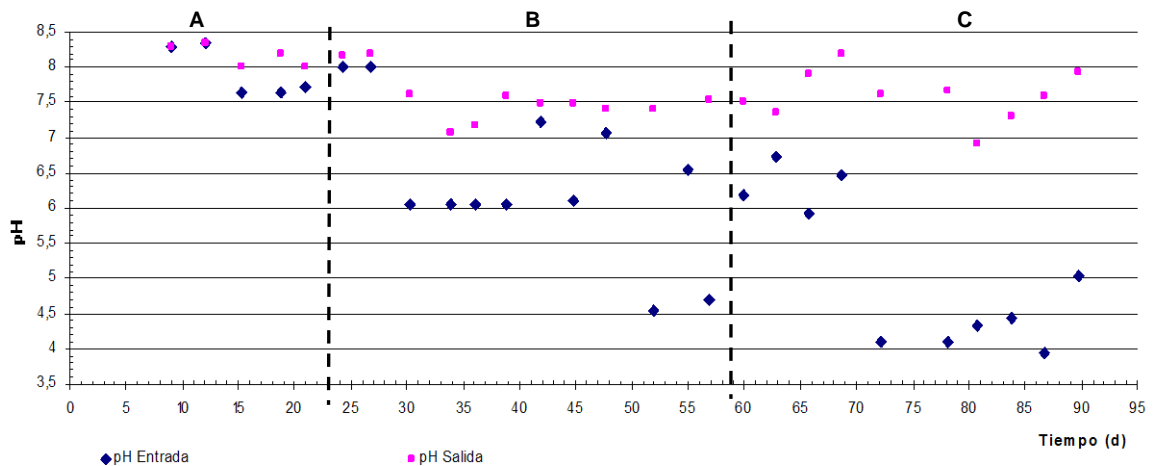


Figura 97: Evolución del pH a lo largo del tiempo de operación.

7.4.1.2. DQO

Al trabajar con agua procedente de un matadero, donde el flujo y procesos de trabajo es variable nos encontramos con que la carga orgánica no es constante como pudiera ser en el caso de tener una alimentación preparada en el laboratorio.

La figura 98 nos muestra las concentraciones de DQO del influente y del efluente en el reactor a lo largo de la fase I. Se aprecia, como se ha comentado con anterioridad, que existen variaciones en las concentraciones de DQO en el influente, aspecto que podemos ver que no influye ni supone una situación de estrés para el reactor en los procesos biológicos por los cuales se produce la eliminación de la materia orgánica en el efluente consiguiendo un promedio de eliminación en torno al 75%, llegando a obtener porcentajes del 80-90% cuando se presentan las concentraciones altas de DQO en la alimentación.

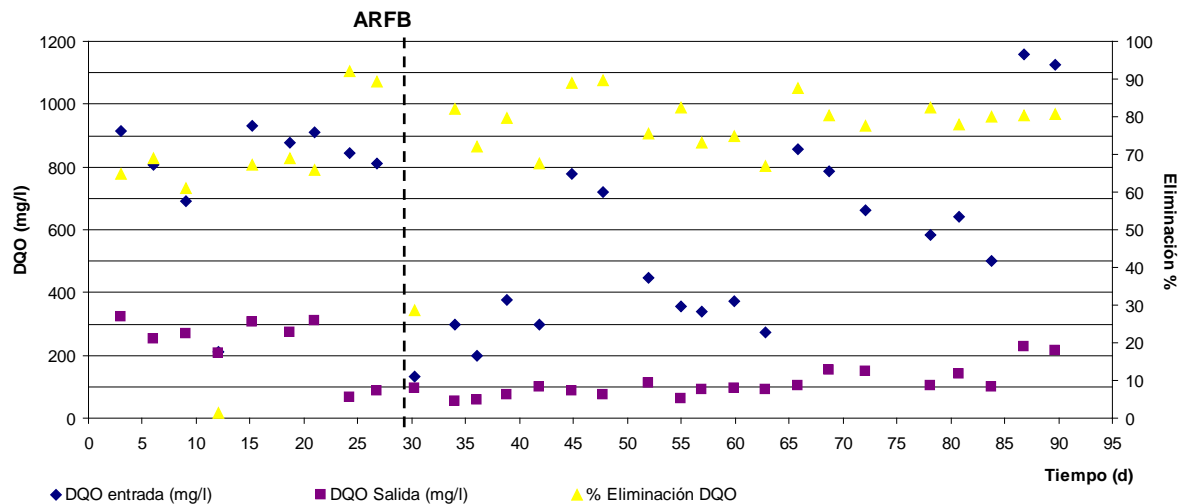


Figura 98: Evolución de la DQO a lo largo del tiempo de operación.

Se muestran las concentraciones de entrada y salida de DQO y el porcentaje de eliminación que se produce entre ambas pudiendo observar que la introducción en la alimentación del reactor del agua residual procedente de la fabricación de baterías (ARFB) no influye en los procesos biológicos que consumen la materia orgánica. Por el contrario se aprecia una estabilización en los resultados consiguiendo incluso valores inferiores a los obtenidos antes del aumento del sulfato en el proceso. Este aspecto puede ser consecuencia del aumento de la sulfatoreducción y en consecuencia el consumo de DQO en el proceso.

7.4.1.3. Análisis de la velocidad de carga orgánica

En la figura 99 vemos que se comenzó a trabajar con un caudal de entrada de la alimentación de 3 l/d procediéndose a ajustar por funcionamiento del reactor a un caudal en torno a 2,7 l/d. Posteriormente tras haber conseguido una estabilidad en el reactor se procedió a aumentarle hasta 5 l/d (C), observando que la velocidad de eliminación orgánica ($VCO_{eliminada}$) no se muestra afectada.

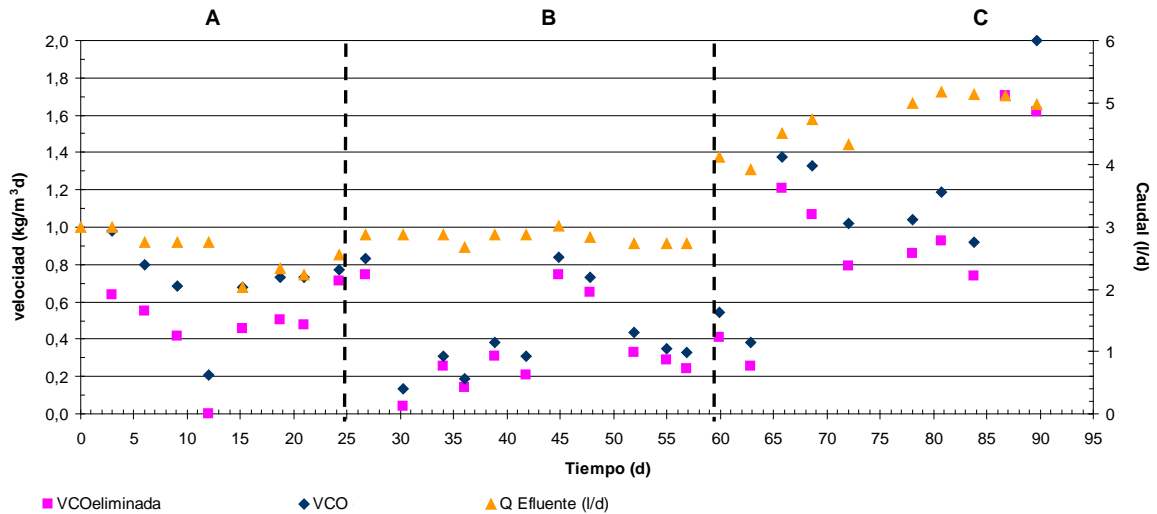


Figura 99: Relación entre el caudal y las VCO (velocidad de carga orgánica) y $VCO_{eliminada}$ (velocidad de eliminación orgánica)

Por otro lado, a través de la relación entre la VCO y la $VCO_{eliminada}$ se puede observar que no se han alcanzado los valores límites de capacidad celular, por lo tanto bajo estas condiciones observamos que no se alcanza el límite cinético (figura 100).

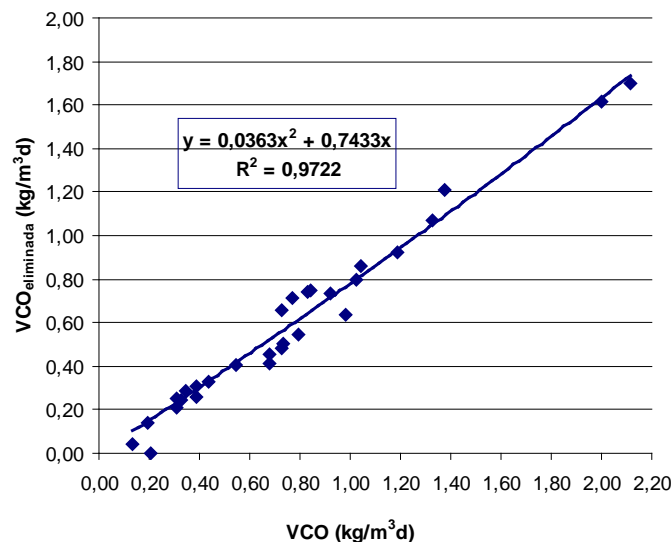


Figura 100: Análisis cinético de la evolución de la carga orgánica.

7.4.1.4. Análisis de la velocidad de eliminación de sulfatos

Tras analizar el progreso de la velocidad de eliminación de sulfatos ($VCS_{\text{eliminada}}$) en relación con la velocidad de carga de entrada de los mismos (VCS), podemos ver la clara competencia que ha existido entre las bacterias metanogénicas y sulfatorreductoras, siendo estas últimas más sensibles a los cambios que se producen en el reactor por agentes externos.

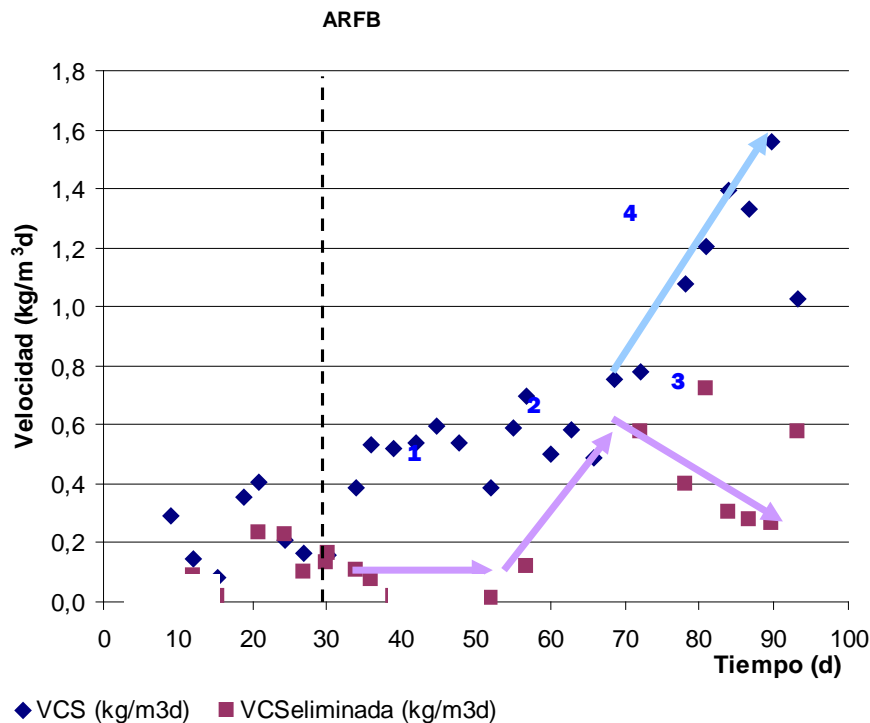


Figura 101: Análisis del progreso de la $VCS_{\text{eliminada}}$ en comparación con la VCS.

Tras analizar el progreso de la velocidad de eliminación de sulfatos a velocidad de carga de entrada (figura 101) se distingue claramente que inicialmente (1) pese a tener un proceso de aclimatación y el aumento de la carga de sulfatos en la entrada, la velocidad de eliminación no es progresiva a dicho aumento, existiendo una mejora en la síntesis celular de las bacterias sulfatorreductoras a lo largo del tiempo (2), y en consecuencia el proceso de eliminación de sulfatos. No obstante, en el momento en el que se producen alteraciones en la alimentación (disminución del THR), la $VCS_{\text{eliminación}}$ disminuye (3) en relación con la VCS (4) no llegándose a conseguir la estabilidad celular con respecto al proceso de sulfatorreducción. No obstante, la explicación a este fenómeno puede estar relacionada con el comportamiento del lodo ya que se observa un proceso de floculación y fragmentación del mismo.

7.4.1.5. Análisis de la eliminación de metales

Los metales pesados que nos encontramos en el influente a tratar son Pb y Fe. La presencia de plomo es debido al agua de la fabricación de baterías, por otro lado el agua procedente del matadero aporta altas concentraciones de Fe.

Las fluctuaciones de las concentraciones de estos parámetros en el influente están originadas por las condiciones que presenta el agua recogida en ese momento y por las variaciones en las proporciones de la mezcla de ambas aguas para formar nuestro influente.

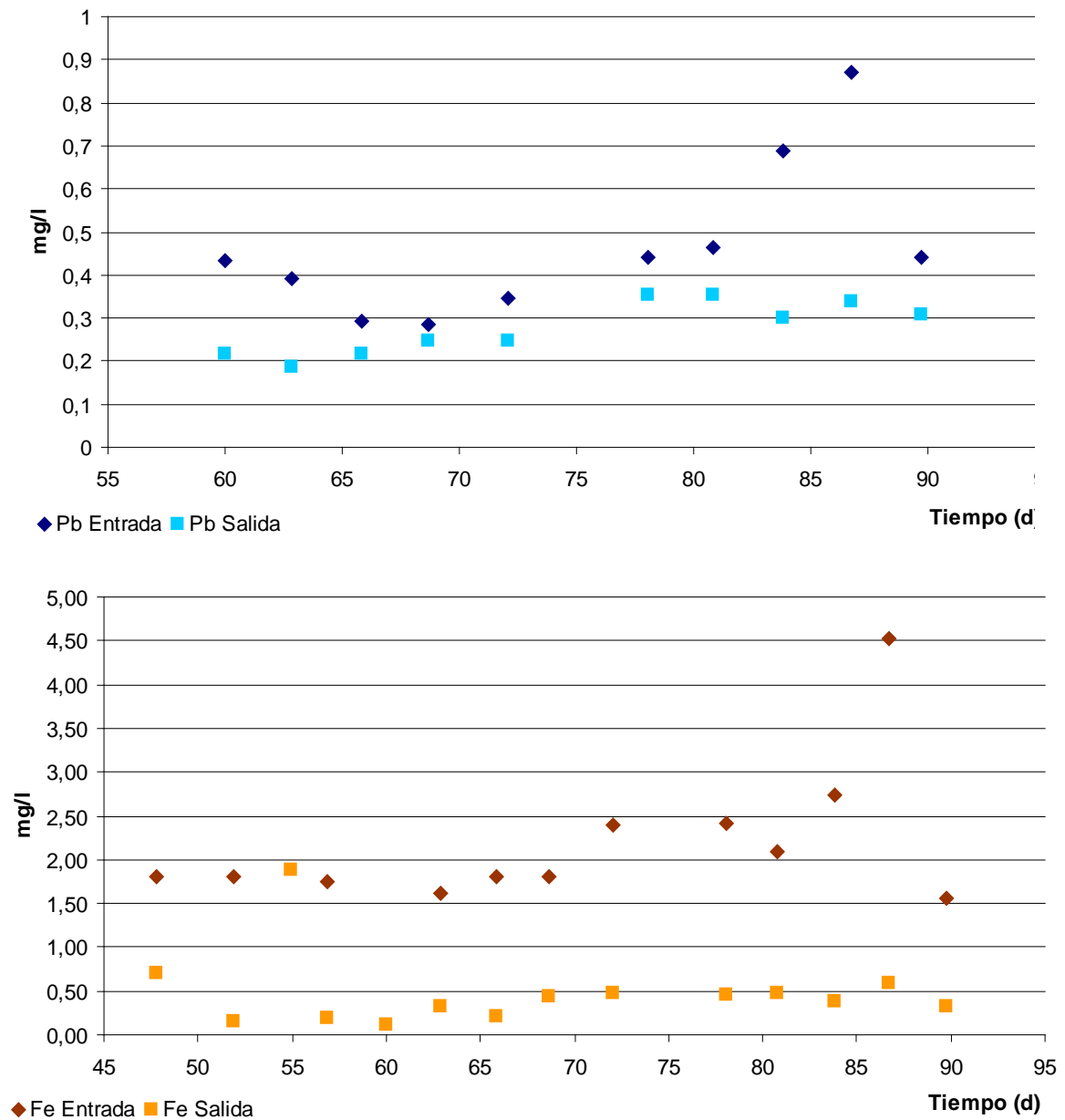


Figura 102: Análisis de la evolución de las concentraciones de plomo (a) y de Hierro (b) en el influente y efluente del reactor.

Las concentraciones de plomo (figura 102) en el influente del reactor son menores que las de hierro. No obstante los valores que obtenemos en el efluente son inferiores a 0.4 mg/l mostrando pequeñas fluctuaciones en estos (entre 0.187 y 0.355 mg/l) posiblemente causadas por el límite de detección que presenta el procedimiento empleado para el análisis. Al tener concentraciones bajas de plomo las variaciones de los porcentajes de eliminación de plomo (figura 103) se ven muy afectadas por el límite de detección del procedimiento, no obstante se puede apreciar en las últimas muestras como también se ve influenciada por la actividad sulfato reductora (figura 103).

En el caso del hierro (figura 102b) vemos pese a las concentraciones de entrada, nos encontramos unos valores en el efluente de salida que son inferiores a 0.5mg/l, aunque el influente de entrada presenta fluctuaciones que varían de 1.5 a 6 mg/l.

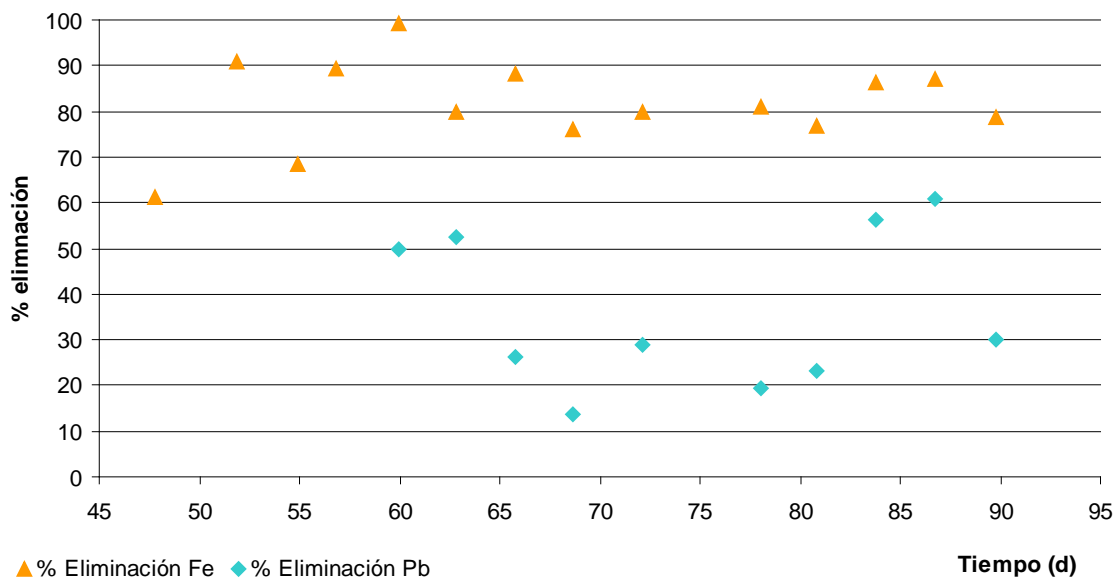


Figura 103: Evolución de los porcentajes de eliminación de plomo y hierro.

7.4.2. Conclusiones del proceso

7.4.2.1. Dificultades encontradas

Inicialmente, como se ha descrito anteriormente, se conecta el reactor con un caudal en torno a 3l/día utilizando como alimentación el agua de salida de la depuradora del matadero. Este vertido tiene carga orgánica y se elige frente al de entrada a la depuradora del matadero porque está filtrado y tratado de sólidos a la par que presenta la suficiente carga orgánica para poder alimentar nuestro inóculo a la par que trabajar a distintas concentraciones y proporciones con el agua procedente de la fabricación de baterías.

Debido a la fragmentación del lodo producida el día 15 se produce una alteración en el funcionamiento del reactor, realizando un efecto tapón y produciendo un aumento en el THR (aumenta hasta 5l/d). Para corregirlo se aumenta la velocidad de recirculación.

En el día 24 se empieza a trabajar con agua de la fabricación de baterías utilizando una baja proporción de esta en la mezcla de alimentación. (10% ARFB, 90% ARM) no observando problemas en el proceso del reactor ni alteraciones en el lodo. En el día 60 se disminuye el THR.

A lo largo del proceso, se aprecia que se producen atascos en las gomas, un proceso de floculación y fragmentaciones del lodo (figura 104)



Figura 104: Imágenes del proceso de floculación producido en el EGSB.

7.4.2.2. Conclusiones

Intentando encontrar la solución a los problemas que se originan en el reactor y tras analizar la evolución del miso en este proceso, se ha llegado a la conclusión de que si que es viable la utilización de ARM como fuente de carbono para el proceso de sulfatorreducción y tratamiento de ARFB, no obstante:

1. Con respecto a la alimentación: El agua de la salida de la depuradora del matadero ARMD contiene aditivos floculantes del tratamiento al que se somete, estos producen flóculos en nuestro reactor, los cuales dificultan el funcionamiento del EGSB.
2. En la siguiente fase procederemos a utilizar agua del matadero previamente a ser tratada en la depuradora (ARM). En este caso se someterá a un filtrado para evitar los sólidos.

7.5. TRATAMIENTO DE ARFB CON ARM COMO FUENTE DE CARBONO EN UN REACTOR EGSB

7.5.1. Introducción

En este estudio se va a trabajar teniendo como objetivo conseguir alcanzar el mayor rendimiento en el reactor intentando disminuir al máximo el THR y equilibrar las proporciones del agua de la alimentación para conseguir depurar el máximo volumen de agua procedente de la fabricación de baterías, consiguiendo un efluente final con un pH óptimo para el vertido y las concentraciones de DQO, SO_4^{-2} y metales lo más bajas posibles.

Volvemos a recordar que el agua que se utiliza en la alimentación es un agua recogida periódicamente de ambas fábricas por lo que nos encontraremos unas condiciones variables en cuanto a sus parámetros (especialmente DQO y SO_4^{-2}).

El agua del matadero que se va a utilizar es recogida antes de ser sometida al proceso de depuración (ARM), para evitar los problemas que origina este vertido después de someterle a sus procesos de depuración, tal y como se ha llegado a la conclusión en el estudio anterior.

A lo largo del trabajo se han ido estableciendo distintos períodos los cuales están marcados por la modificación del THR y/o de las características de la alimentación (proporción de agua de matadero y de fabricación de baterías). Inicialmente se ha comenzado trabajando con agua de matadero exclusivamente, THR en torno a 1,20d, para después ir introduciendo progresivamente en cada uno de los períodos el agua procedente de la fabricación de baterías, y poco a poco ir disminuyendo el THR, llegando a valores del 54,55% de agua de matadero y 45,45 % de agua de fabricación de baterías consiguiendo un tiempo de retención del 0,19 días.

En la tabla 65 se muestran las condiciones de operación del EGSB en cada uno de los periodos y la duración de los mismos. Sin embargo existen ciertos periodos consecutivos que presentan algunas condiciones similares entre si, por lo que se han agrupado por fases para facilitar el análisis e interpretación de los resultados:

- A. Representa el trabajo exclusivo con ARM. No teniendo aporte por parte de ARFB, en este periodo el THR está en torno a 1,19 es el más alto con el que se ha trabajado.
- B. Es la fase más larga en cuanto a tiempo. Abarca los periodos G3 a G5 (del día 30 al 216). En este bloque se trabaja introduciendo progresivamente el ARFB, no modificando cuantitativamente el THR que varía de 1,00 d a 0,93 d.

- C. Abarca los periodos G6 y G7, en este caso se sigue disminuyendo la proporción de la mezcla del efluente trabajando en torno a 40% ARFB y 60% ARFB no siendo significativo las variaciones a lo largo de ambos periodos. El cambio más notorio es la disminución del THR hasta 0.38d.
- D. Se trabaja con las condiciones más extremas, los porcentajes de la mezcla son del 54,55% ARM y 45,45% ARFB, y estableciendo el THR en 0,19d (corresponde al periodo G8). Por otro lado, la mezcla presenta una alta carga tanto de materia orgánica como de plomo.

Tabla 65: Datos de operación utilizados en cada período.

Días		Duración del período (d)	Período	Fase	Caudal (l/d)	THR (d)	% ARM	% ARFB
Inicio	Fin							
1	4	3	G1		ARRANQUE Y ACONDICIONAMIENTO			
4	30	26	G2	A	2,36	1,19	100,00	0,00
30	90	60	G3	B	2,81	1,00	88,93	11,07
90	150	60	G4		2,89	0,97	75,65	24,35
150	216	66	G5		3,03	0,93	67,57	32,43
216	247	31	G6	C	4,48	0,63	58,44	41,56
247	270	23	G7		7,29	0,38	61,14	38,86
270	298	28	G8	D	14,75	0,19	54,55	45,45

Con la finalidad de dotar de una imagen las condiciones y los resultados obtenidos de promedio en cada uno de estos periodos, se realiza una representación gráfica de la información recogida en las tablas. No obstante, tal y como podemos ver en la tabla 65, la duración de los períodos es variable y no está representada en este modelo de gráfica (figura 105).

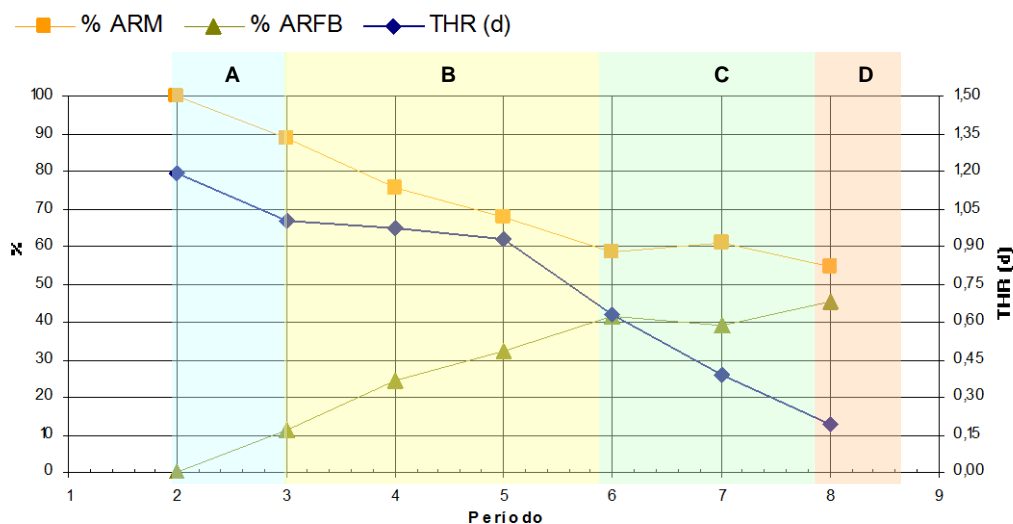


Figura 105: Condiciones de trabajo en cada período y diferenciación de las fases.

7.5.2. Análisis de Resultados

7.5.2.1. Regulación del pH

Como se ha comentado anteriormente, el pH es un factor importante ya que es un parámetro condicionante para el desarrollo microbiano.

La tabla 66 representa los promedios en cada uno de los periodos de pH y alcalinidad. La relación de alcalinidades es un parámetro de control de la estabilidad en el proceso anaerobio frente a la información que nos proporciona el pH del comportamiento del reactor. Conseguir una operatividad eficiente en el reactor implica el control constante de la capacidad buffer del sistema, ya que este debe asegurar el óptimo para el desarrollo de los microorganismos.

Tabla 66: Datos promedio por periodo referentes al pH y la alcalinidad.

Período	pH		Relación de Alcalinidad (α)	Alcalinidad total (mg/l)	Alcalinidad intermedia (mg/l)
	Entrada	Salida			
G1					
G2	7,25	8,10	0,21	994,00	208,00
G3	5,81	7,54	0,22	628,53	136,00
G4	6,94	7,75	0,19	586,63	120,25
G5	6,05	7,72	0,28	612,94	173,18
G6	5,77	7,94	0,25	793,00	207,50
G7	6,06	8,12	0,26	631,33	164,00
G8	4,28	8,12	0,29	840,40	271,20

Los valores de pH en el influente (tabla 66) se ven afectados por las condiciones de las aguas con las que se realiza la mezcla al igual que por las proporciones con las que se trabaja en cada caso. De esta forma los primeros periodos se trabaja con un pH superior en torno a 7, siendo este un pH óptimo para el desarrollo de las BSR, mostrándose como la incorporación en la mezcla del agua procedente de la fabricación de baterías que tiene un carácter ácido modifica estos valores llegando a trabajar en distintos periodos con pH inferior a 6 destacando en el último periodo los valores de pH en la mezcla de entrada entre 4 y 4,5 (figura 106 y107).

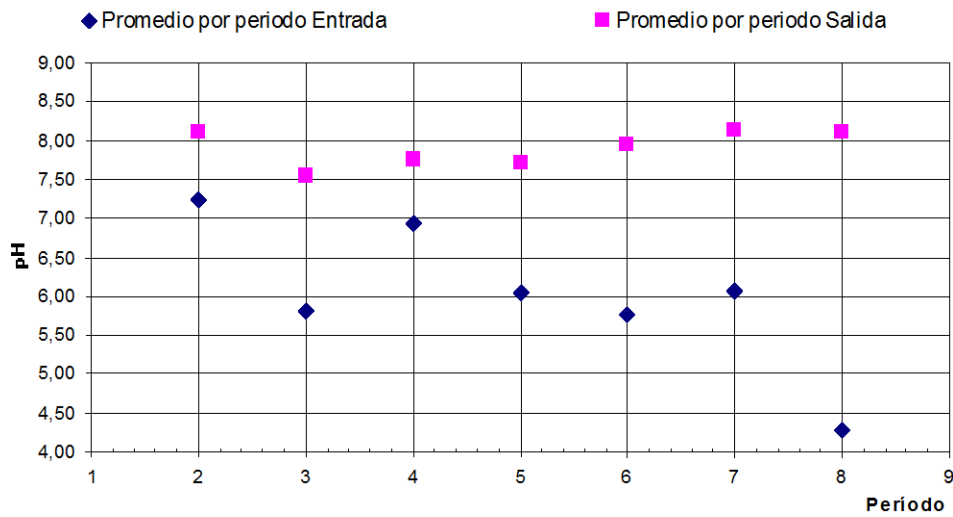


Figura 106: Valores en promedio en cada una de las etapas de trabajo del pH.

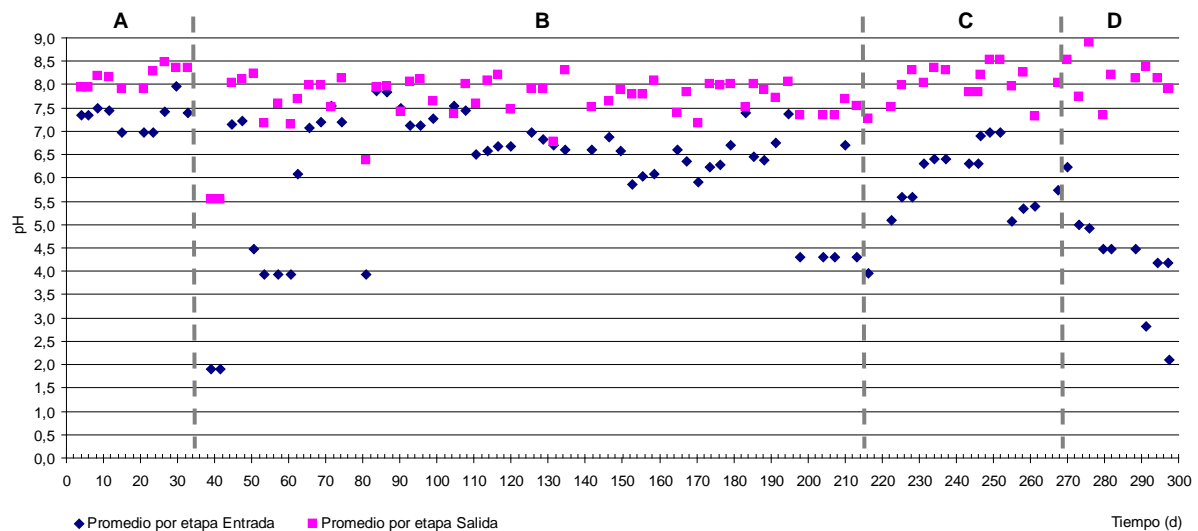


Figura 107: Evolución del pH a lo largo del proceso de tratamiento ARM y ARFB en el EGSB.

Se ha comprobado que el efluente de salida tiene unos valores que se pueden considerar estables a lo largo de todo el proceso, incluso cuando el agua de alimentación del reactor parte de un pH próximo a 4,2, obteniendo en el efluente se mantiene en torno a 8, demostrando la capacidad buffer del reactor y asegurando de esta forma un pH óptimo para el desarrollo microbiano de las BSR entre 6.0 y 9.0 (Zehnder et al., 1982).

Hay que destacar que en el entorno a los días 40-45 se produce una entrada de efluente muy ácido (1,9) reaccionando el sistema y elevándolo a 5,54. En los últimos días se vuelve a presentar estos valores de pH en el influente, y pese a las condiciones hidráulicas de trabajo del reactor (THR 0,19d) se consiguen valores de salida de pH cercanos a 8, considerando que el sistema está en equilibrio.

Por otro lado, se ha obtenido a lo largo del proceso mantener una alcalinidad óptima en el efluente, encontrándonos valores de alcalinidad relativa (α) entre 0,2 y 0,3, considerándose los óptimos para procesos anaerobios.

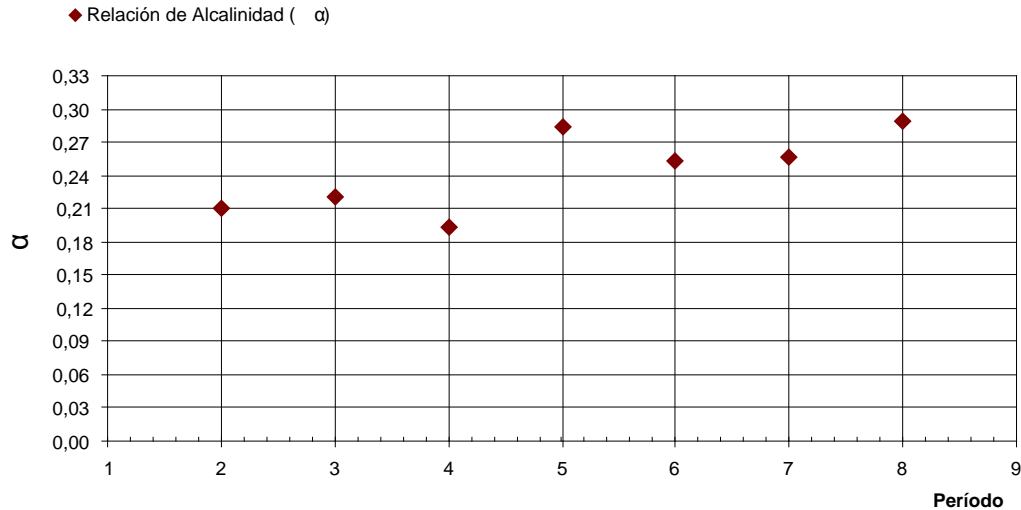


Figura 108: Valores promedio de alcalinidad relativa obtenidos en cada periodo.

7.5.2.2. Eliminación DQO y Sulfatos

La materia orgánica viene aportada por el agua procedente del matadero, esta concentración es variable en función de los procesos que se estén llevado a cabo en el matadero en el momento de recoger el agua, no permitiendo mantener un control sobre la relación DQO/SO_4^{-2} (tabla 67) consiguiendo de esta forma unas condiciones más parejas a la realidad en el trabajo realizado a escala de laboratorio.

Tabla 67: Valores promedio de DQO y SO_4^{-2} del influente y el efluente junto con los porcentajes de eliminación obtenidos en cada periodo y la relación entre ambos parámetros.

Período	Caudal (l/d)	THR (d)	% ARM	% ARFB	DQO Entrada (mg/l)	DQO Efluente (mg/l)	% Elimin. DQO (mg/l)	SO_4^{-2} Entrada (mg/l)	SO_4^{-2} Efluente (mg/l)	% Elimin. SO_4^{-2} (mg/l)	DQO/SO_4^{-2}
G2	2,36	1,19	100,00	0,00	1262,91	259,29	74,50	292,96	94,57	60,42	4,96
G3	2,81	1,00	88,93	11,07	906,63	144,80	72,54	626,86	631,66	10,49	2,88
G4	2,89	0,97	75,65	24,35	964,22	223,28	76,93	448,20	325,03	26,15	2,18
G5	3,03	0,93	67,57	32,43	1169,88	133,77	86,54	373,78	227,10	38,33	3,74
G6	4,48	0,63	58,44	41,56	1640,75	185,83	84,46	410,06	208,10	45,89	4,10
G7	7,29	0,38	61,14	38,86	1398,14	119,67	91,19	410,25	158,33	61,14	3,53
G8	14,75	0,19	54,55	45,45	1613,18	596,39	65,47	611,15	202,64	64,38	3,48

Frente a esto la reacción que han tenido los microorganismos ante esta fuente de carbono y sus variaciones ha sido a lo largo de la fase II satisfactoria según los resultados obtenidos en la fase I, consiguiendo porcentajes de eliminación de DQO entre el 70% y 90% a lo largo de todo el

proceso (figura 109), a excepción del período G8 (65,47%) en el cuál las condiciones de trabajo son más extremas, ya que a parte de que el agua de alimentación presenta de media en el periodo los valores de pH de 4,28, DQO y SO_4^{-2} de 1613,18 y 611,15 mg/l respectivamente, trabajando con el THR más bajo (0,19d), lo que implica que la velocidad de carga orgánica (VCO) de 8,42 kg/ m³d, y una velocidad de carga de sulfatos (VCS) de 3,19 kg/m³d (tabla 66).

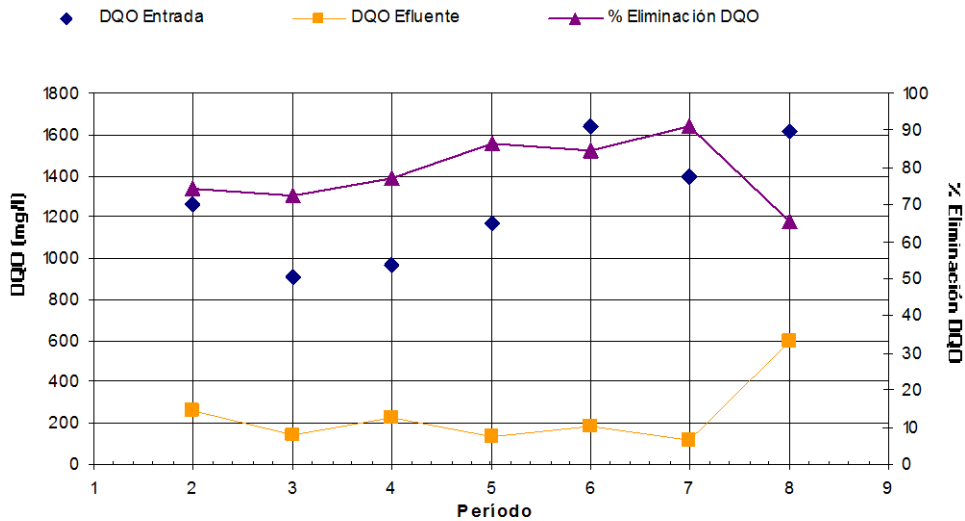


Figura 109: Valores en promedio de DQO en cada una de los períodos de trabajo.

Se puede observar (figura 110) que la capacidad de eliminación de la materia orgánica es óptima a lo largo de todo el proceso manteniendo valores en todo momento inferiores a 500 mg/l, siendo estos parámetros inferiores a 250 mg/l en la mayor parte del proceso. Únicamente en el periodo G8, en el que el THR es de 0,19 d y la carga orgánica de entrada alcanza valores de 3587,74 mg/l obtenemos en el efluente concentraciones de DQO de hasta 647,10 mg/l, manteniéndose en estos puntos porcentajes de eliminación promedio del 65,47%.

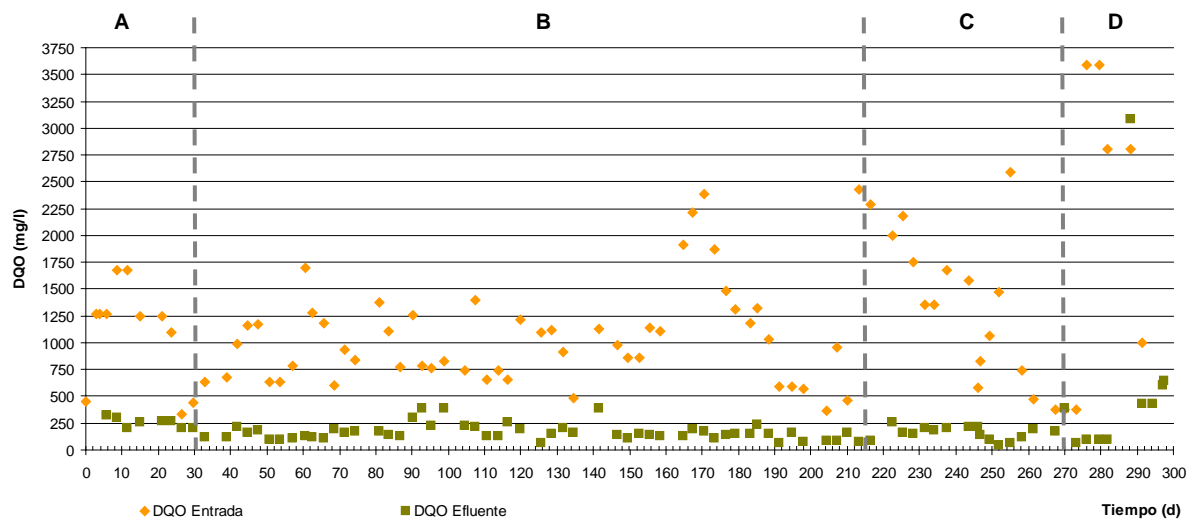


Figura 110: Evolución de la concentración de DQO de entrada y salida a lo largo de todo el proceso.

En los primeros periodos se procede a trabajar únicamente con ARM, sin mezclar el influente con el vertido de la fábrica de baterías (ARFB), esto no significa que la concentración de sulfatos sea nula, ya que el ARM presenta concentraciones bajas de este parámetro.

Al igual que con el ARM, el ARFB se recoge periódicamente de la misma empresa antes del proceso de depuración al que someten el vertido. Aunque los parámetros de esta agua residual son más constantes (tabla 67), existen pequeñas variaciones significativas debido a la línea de producción en la que se este trabajando y las peculiaridades del proceso de cada una.

Tras la introducción en la mezcla de ARFB (G3) se puede observar como los porcentajes de eliminación de SO_4^{-2} van aumentando progresivamente, esto puede ser debido al acondicionamiento que se produce en el reactor de las bacterias sulfatorreductoras favoreciendo la sulfatorreducción y con ello la eliminación del SO_4^{-2} .

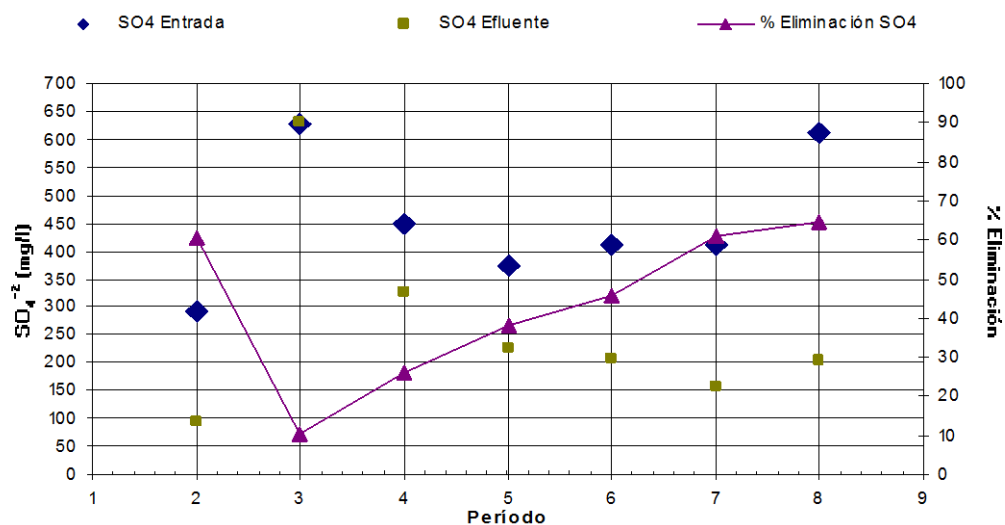


Figura 111: Valores en promedio de sulfato en cada una de los periodos de trabajo.

Pese a que en el proceso de eliminación de sulfatos se alcanza una estabilidad a lo largo del tiempo (figura 112), si analizamos cada periodo de trabajo se puede ver cómo ha ido reaccionando el EGSB ante la modificación de los parámetros.

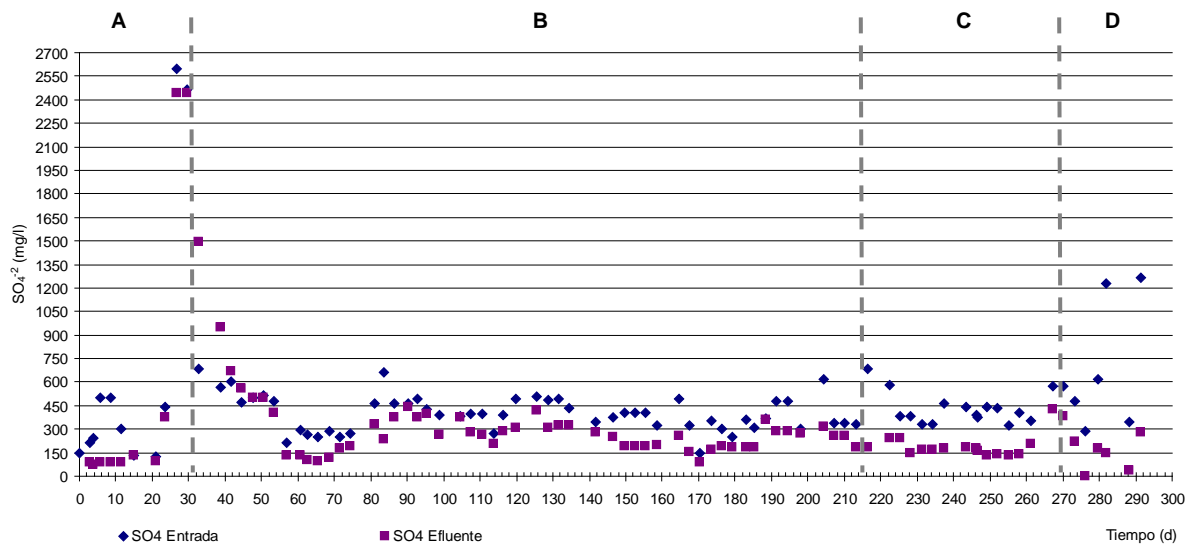


Figura 112: Evolución del sulfato comparando las concentraciones de entrada a lo largo de todo el proceso.

En este punto se juntan varios factores ya que disminuye la carga orgánica en el influente y aumentan los sulfatos produciéndose puntualmente una relación DQO/SO_4^{-2} de 10,06, ocasionando una desestabilización de la capacidad sulfato-reductora del EGSB, la cuál se recupera llegando a obtener un 62,10% de eliminación de SO_4^{-2} .

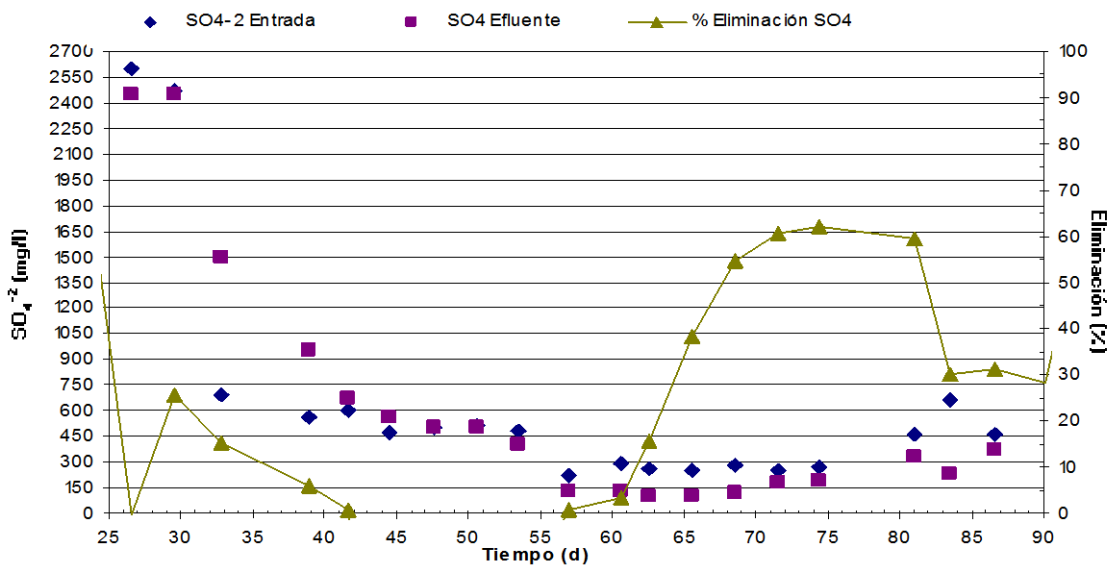


Figura 113: Análisis de los sulfatos en el periodo G3

El porcentaje de agua en la mezcla procedente del matadero y de la fabricación de baterías, se modifica progresivamente hasta alcanzar valores del 45,45 (ARFB) y 54,55 (ARM) en el período G8, no obstante, tras mantener estable el TRH (G4 y G5), este se disminuye en los siguientes periodos de manera significativa en el periodo G6 (día 216; TRH= 0,63d) y en los siguientes hasta trabajar en el periodo G8 (día 270) con un TRH de 0.19d. (Tabla 67).

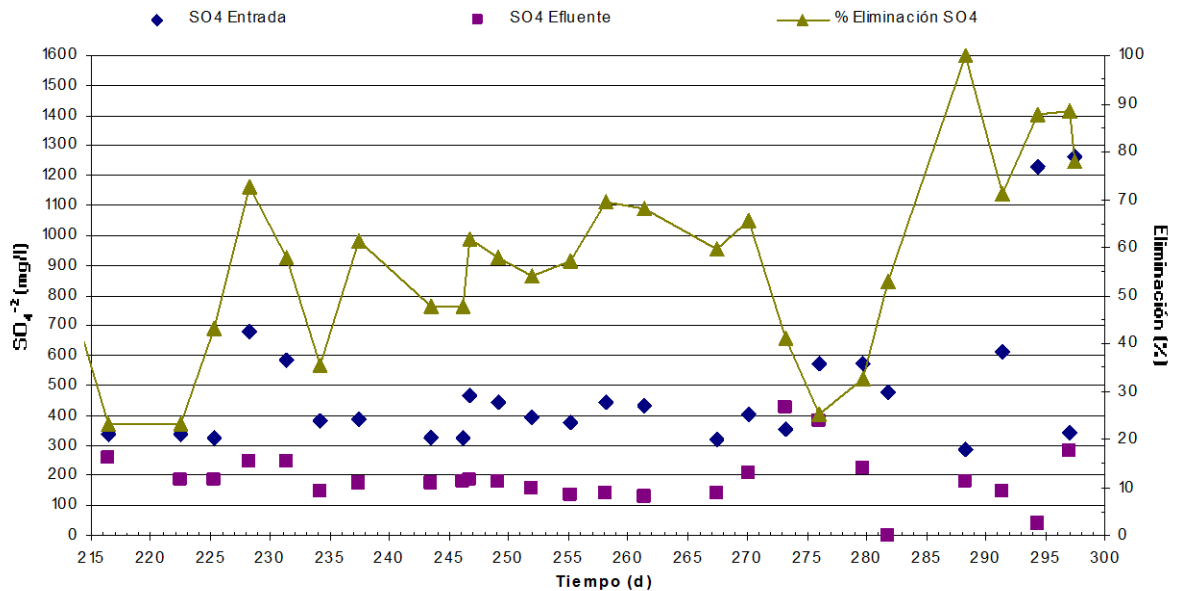


Figura 114: Análisis de los sulfatos en los periodos G8-G11.

A raíz de este proceso se aprecia que en el periodo G6 se produce una leve disminución de la capacidad sulfato-reductora (porcentajes de eliminación de sulfato 23%), estabilizándose posteriormente y manteniéndose en el siguiente periodo pese a disminuir el THR (0.38 d). Volvemos a ver este efecto al comienzo del periodo G8 en el cuál se alteran las condiciones de operación del EGSB, se disminuye significativamente el TRH (0,19d) y en este caso también se modifican los porcentajes de la mezcla, consiguiéndose estabilizar posteriormente el proceso de sulfatorreducción alcanzando en estas condiciones los porcentajes de eliminación de SO_4^{-2} más altos (en torno al 85%). (figura114)

Al trabajar en el periodo G8 con las condiciones más extremas (en cuanto a TRH y cargas), vemos que el lodo reacciona satisfactoriamente obteniéndose los valores de eliminación más elevados de todo el proceso tal y como hemos comentado.

A lo largo de todo proceso se aprecia que cuando se modifica algún parámetro de control de forma abrupta los microorganismos sufren una situación de estrés viéndose afectada principalmente la sulfato-reducción, comprobando que las BSR se muestran más sensibles a los

cambios frente a las metanogénicas. No obstante vemos que el lodo muestra una gran capacidad de recuperación, tal y como se aprecia en los comienzos de los periodos G4 (días 90 – 93), G5 (días 150 – 155), G6 (días 216 – 225) y G8 (días 276 – 280).

7.5.2.3. Estudio de Velocidades de Carga y eliminación

La velocidad de carga está íntimamente relacionada con el TRH. El objetivo principal en un reactor es conseguir el mayor rendimiento posible en cuanto a velocidades de carga de eliminación, y que está sea lo más eficiente a un TRH lo menor posible.

A continuación se va a proceder a realizar un análisis de la velocidad de carga orgánica (VCO) y velocidad de carga de sulfatos (VCS) en relación con las velocidades de carga eliminadas ($VCO_{eliminada}$ y $VCS_{eliminada}$). En la tabla 68 se muestran tanto las condiciones de trabajo utilizadas en el EGSB como los resultados promedio en cada periodo obtenidos de estos parámetros.

Tabla 68: Valores promedio obtenidos en cada período de las VCO, VCS, $VCO_{eliminada}$ y $VCS_{eliminada}$.

Período	THR (d)	% ARM	% ARFB	VCO (kg/m ³ d)	$VCO_{eliminada}$ (kg/m ³ d)	VCS (kg/m ³ d)	$VCS_{eliminada}$ (kg/m ³ d)
G2	1,19	100,00	0,00	1,06	0,84	0,24	0,17
G3	1,00	88,93	11,07	0,91	0,77	0,62	0,09
G4	0,97	75,65	24,35	1,00	0,77	0,46	0,13
G5	0,93	67,57	32,43	1,25	1,11	0,41	0,16
G6	0,63	58,44	41,56	2,60	2,30	0,65	0,32
G7	0,38	61,14	38,86	3,65	3,33	1,07	0,66
G8	0,19	54,55	45,45	8,42	5,22	3,19	2,12

Si analizamos las velocidades de carga orgánica y de sulfatos en la entrada y las comparamos con sus respectivas velocidades de eliminación a lo largo de los distintos periodos (tabla 68 y figura 115), podemos ver cómo mantienen cierta proporcionalidad. No obstante, apreciamos que a partir del periodo G6 pese al aumento de la VCO (2,60 kg/m³d) la $VCO_{eliminada}$ (2,30 kg/m³d) se mantiene alta, mostrándose más diferencia entre estos valores en el periodo G8 cuando la VCO es mucho mayor (8,42 kg/m³d) y obteniendo en proporción una $VCO_{eliminada}$ (5,22 kg/d·m³) menor que en los periodos anteriores. En el caso de las velocidades de carga de los sulfatos vemos que aunque esta diferencia no es tan notoria, se aprecia como el proceso sulfatorreductor va evolucionando de manera progresiva alcanzando en el periodo G8, pese a tener mayor VCS (3,19 kg/m³d) una $VCS_{eliminada}$ (2,12 kg/m³d) proporcionalmente mayores que en periodos anteriores del reactor.

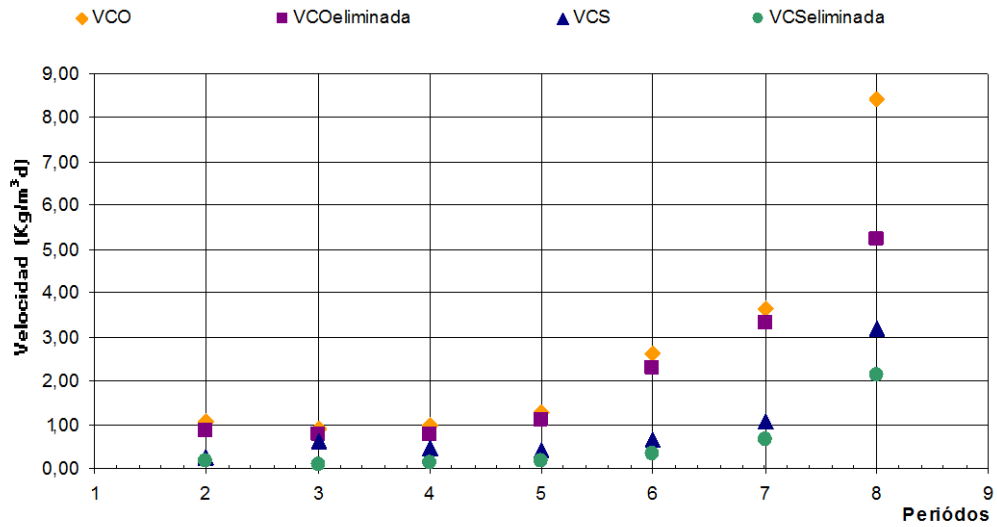
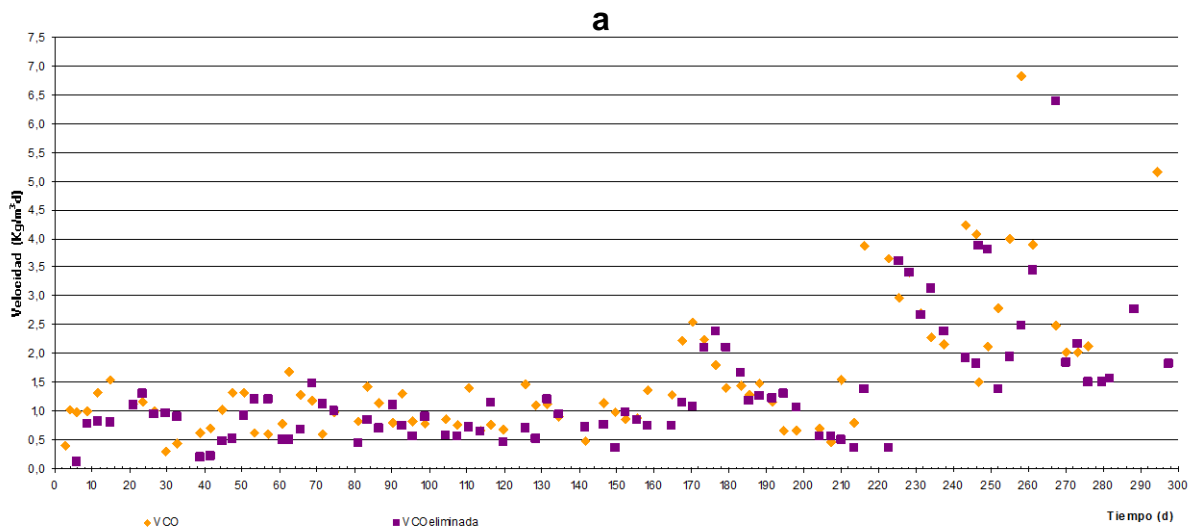


Figura 115: Análisis comparativo de las velocidades de carga y velocidades de carga eliminada (VCO, VCS, VCO_{eliminada} y VCS_{eliminada}.)

En consecuencia con las variaciones ya comentadas que existen en la alimentación en cuanto a materia orgánica, se puede apreciar que la VCO_{eliminada} está directamente relacionada con estas fluctuaciones (figura 116 a). Por otro lado, tras la introducción del ARFB baterías en el proceso y consecuente aumento de sulfatos en la mezcla, se aprecia que pese a las variaciones hidráulicas que se realizan en el EGSB, se aprecia un aumento en la sulfatorreducción progresivo. (figura 116 b).



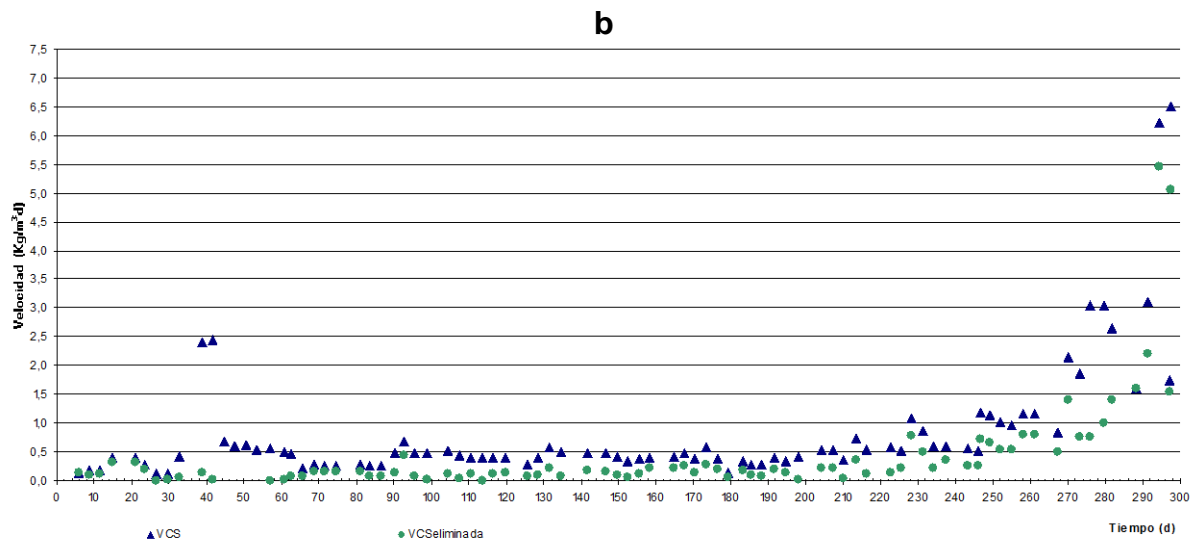


Figura 116: Análisis de la evolución de las velocidades de carga de entrada y de eliminación. a.- materia orgánica (VCO, VCO_{eliminada}); b.- sulfatos (VCS, VCS_{eliminada})

Por otro lado, si analizamos a partir del periodo G6 (figura 117), donde se produce un aumento en la concentración de DQO en la entrada y pese a la disminución significativa del THR, no se muestra una alteración en la capacidad asimilatoria de ambos parámetros. No obstante apreciamos que la DQO es un factor limitante ya que en el último periodo G8, con un TRH bastante inferior (TRH= 0.19d), cuando se produce una VCO inferior a la VCS (días del 273 al 282) se aprecia como se ve afectada la VCS_{eliminada}.

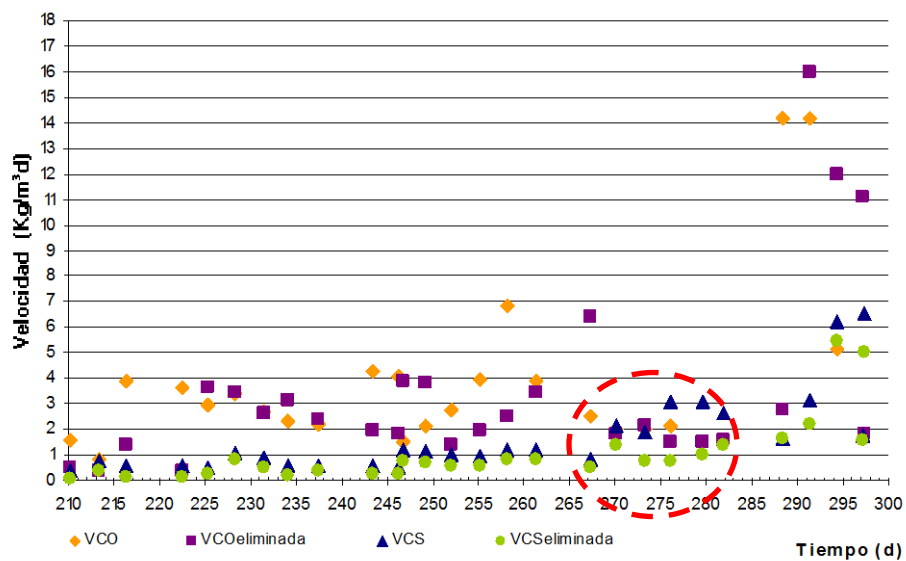


Figura 117: Análisis comparativo de las velocidades de carga de de eliminación orgánica y de sulfatos a partir del periodo G6 (día 210)

Finalmente si comparamos las velocidades de carga en la entrada frente a las velocidades de carga eliminadas comprobamos que existe una proporcionalidad entre las cargas de entrada y eliminación de ambos parámetros obteniéndose unas pendientes de 0.84 (orgánica) y 0.63 (sulfatos) y se ratifica la adaptación del EGSB frente a las variaciones tanto hidráulicas como de concentraciones de DQO y SO_4^{-2} , en la entrada (figura 118).

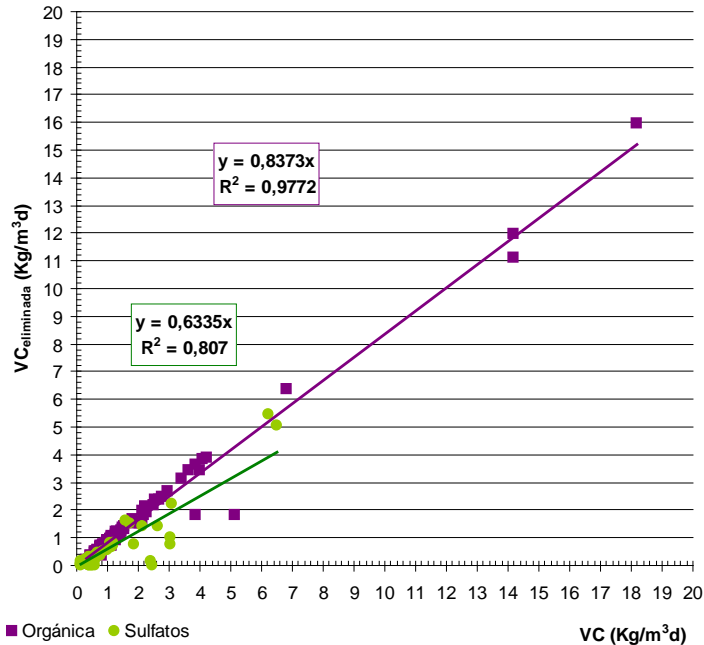


Figura 118: Análisis de las velocidades de carga de entrada (VC) frente a la velocidad de carga eliminada ($VC_{eliminada}$) expresada en $\text{Kg/m}^3\text{d}$ de materia orgánica y sulfatos representando las líneas de tendencia de cada caso.

7.5.2.4. Relación DQO/SO4-2

Tal y como se ha comentado anteriormente, tanto el agua utilizado como aporte de materia orgánica (agua procedente del matadero) como el agua que presenta sulfatos (agua procedente de la fabricación de baterías), es recogida periódicamente de las respectivas industrias, no pudiendo controlar estos parámetros ya que dependen de las líneas de producción que en ese momento se ejecutasen en las respectivas fábricas.

En consecuencia, la relación $\text{DQO}/\text{SO}_4^{-2}$, no ha podido ser una variable de control en esta investigación, obteniendo por otro lado un estudio de la evolución del reactor piloto más acorde con las situaciones que se pueden suceder a escala real (tabla 67 y figura 119).

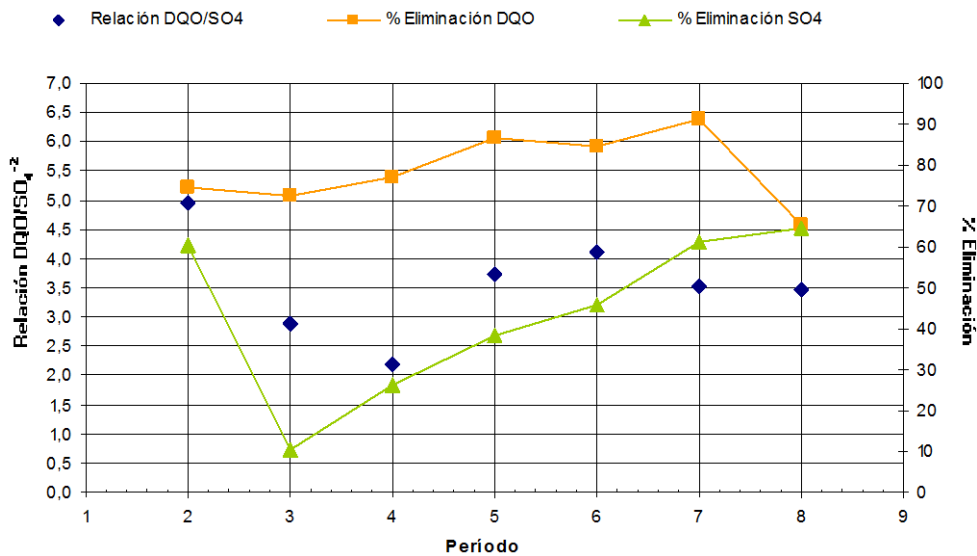


Figura 119: Relación DQO/SO₄⁻² por promedio en cada periodo de la fase II

Debido al análisis de varios parámetros no se pueden sacar conclusiones sobre la proporción más estable, lo que si que vemos es que en el rango en el que trabajamos, (situación real que encontraremos) el EGSB se adapta a estas fluctuaciones y no podemos indicar que afecte sustancialmente al proceso de Sulfatorreducción (figura 120)

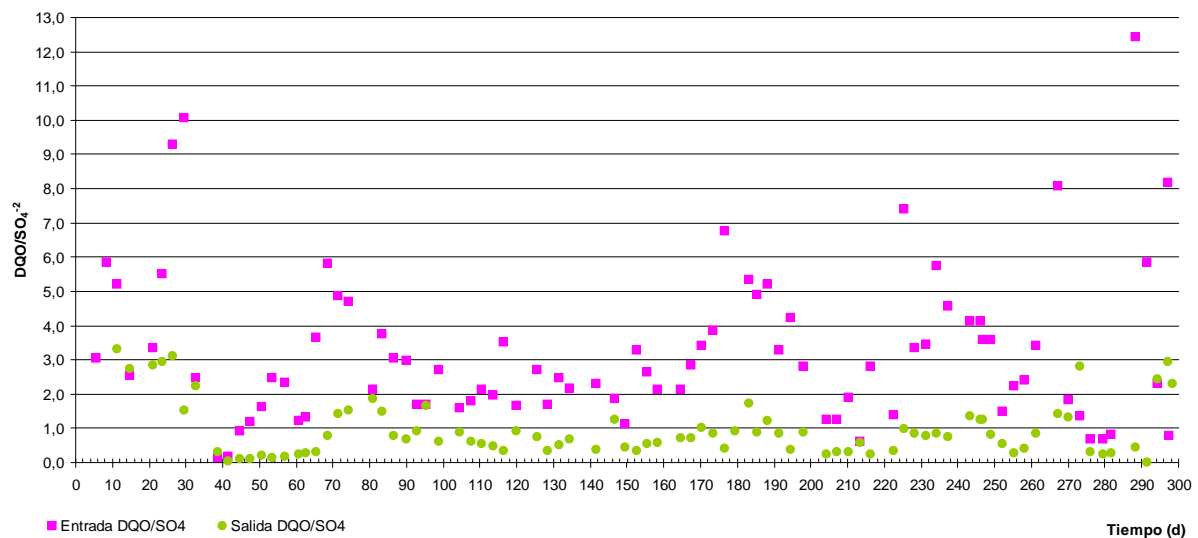


Figura 120: Análisis de la evolución de la relación DQO/SO₄⁻²

7.5.2.5. Metanogénicas vs BSR

En el análisis de los distintos parámetros se han sacado conclusiones del comportamiento de los microorganismos que cohabitan en el lodo. Tanto la existencia y eficiencia de las BRS como de las metanogénicas dependen de la presencia de materia orgánica, pero en el caso de las BRS el sulfato también es un parámetro limitante.

Tabla 69: Consumo teórico de DQO realizado por las BRS y por las metanogénicas, por promedio en cada periodo.

Período	THR (d)	% ARM	% ARFB	% Consumo DQO por BSR	Vconsumo DQO por BSR	% Consumo de DQO por Metanogénicas	Vconsumo DQO por Metanogénicas
G2	1,19	100,00	0,00	34,73	0,12	34,42	0,72
G3	1,00	88,93	11,07	15,03	0,05	58,30	0,72
G4	0,97	75,65	24,35	17,52	0,09	59,41	0,68
G5	0,93	67,57	32,43	25,68	0,11	60,85	1,00
G6	0,63	58,44	41,56	30,75	0,21	53,71	2,09
G7	0,38	61,14	38,86	40,97	0,44	50,23	2,89
G8	0,19	54,55	45,45	43,14	1,42	24,01	3,96

A lo largo de tiempo en el que ha estado trabajando el EGSB, se ha visto como a THR altos, y a concentraciones menores de SO_4^{-2} , la actividad de las bacterias metanogénicas es superior con respecto al consumo de DQO que la de las BRS (periodos G3-G5). A partir del periodo G6 cuando se empieza a disminuir los THR, a la par que se aumenta la concentración de sulfatos en el efluente, la actividad sulfato reductora es mayor y como consecuencia el consumo de DQO por las BSR.

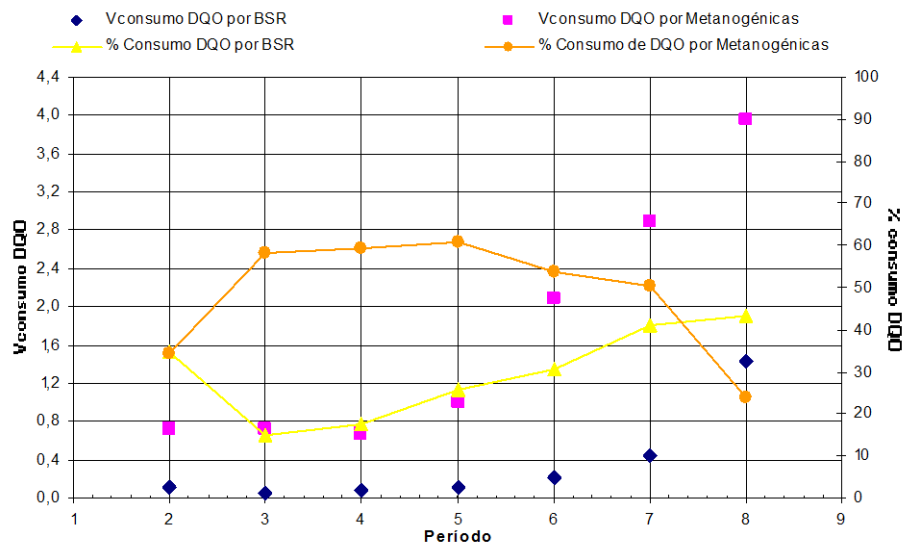


Figura 121: Análisis de la evolución del consumo teórico de DQO realizado por las BRS y por las metanogénicas, por promedio en cada periodo.

Si comparamos los porcentajes de consumo teórico de DQO por cada grupo de microorganismos, se aprecia como conforme aumentan las VCS y la VCO, (periodos G6-G8) la actividad sulfatorreductora prevalece frente a la metanogénicas.

En el figura 122 se muestra la evolución de las velocidades teóricas de consumo de DQO realizadas por las BRS y las metanogénicas viendo estos valores de manera comparativa con las VCO y la VCS en la figura 123, en el cuál se puede apreciar que la velocidad de consumo de DQO de las metanogénicas se mantiene paralela VCO, esto es así hasta mediados del fase C cuando se aumenta la concentración SO_4^{-2} significativamente en la alimentación al EGSB, donde apreciamos que aumenta la sulfatorreducción y con ella la velocidad de consumo de DQO por las BRS y en consecuencia disminuye el consumo por las metanogénicas.

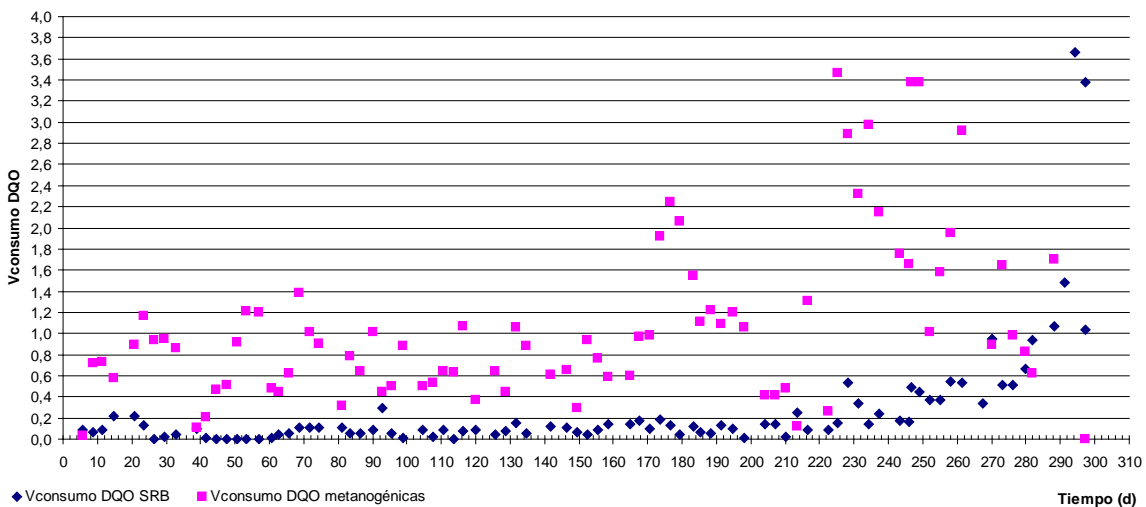


Figura 122: Evolución de las velocidades de consumo de DQO realizadas por BRS y por metanogénicas a lo largo de lodo el proceso.

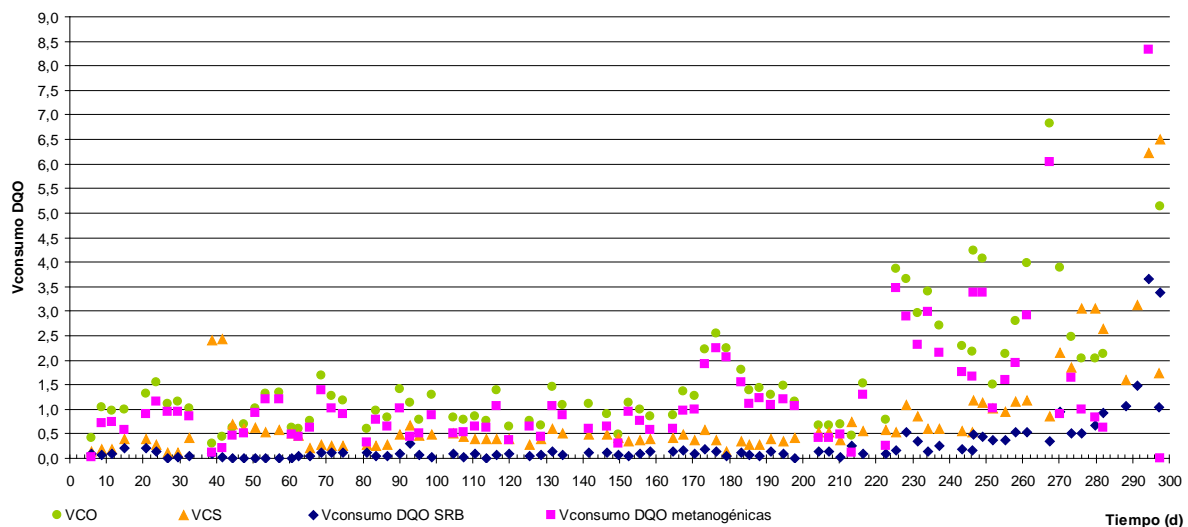


Figura 123: Evolución de las velocidades de consumo de DQO realizadas por BRS y por metanogénicas y de las VCO y la VCS a lo largo de lodo el proceso.

La existencia de ambos microorganismos en el lodo han facilitado el control de las variaciones que se producen en las concentraciones de DQO en el influente, obteniendo valores de eliminación constantes en torno a 250mg/l de DQO, a la par que se ha conseguido una vez que se ha estabilizado el lodo del EGSB, que las BRS sean las dominantes en esta competición, pese a que son más sensibles a los cambios hidráulicos, y que su actividad se ha visto potenciada por la presencia de concentraciones de sulfato más altas.

7.5.2.6. Sulfuros

En la reducción del sulfato se produce sulfuro. Las especies que conforman el sulfuro son Sulfuro Disuelto Total (SDT) o sulfuro en disolución, sulfuro disuelto (SD) o sulfuro que permanece en estado soluble, y el sulfuro precipitado (SP), el que precipita, en este caso por los metales existentes en el medio.

Las concentraciones de sulfuro disuelto dependen de la solubilidad que presente el sulfuro la cuál está relacionada con la temperatura y el pH. El sulfuro disuelto está compuesto por especies solubles disociadas o (sulfuro ionizado) y no disociado (sulfuro no ionizado). Este últimos es importante puesto ya que muchos autores indican que es la forma de sulfuro más inhibitoria para las BSR. (Okabe et al., 1994, Urgikat et al, 2001, Kaksonen et al., 2004, Greben et al., 2005)

El cálculo de las concentraciones de sulfuro no disociado se van a realizar aplicando la ecuación Van't Hoff (Kaksonen et al., 2004)

$$H_2S = \frac{ST}{1 + 10^{(pH - pKa_1)}} \quad [\text{ec. 8}]$$

$pKa_1 = -\log Ka_1$ y tiene un valor de 6.97

Y para calcular la forma de sulfuro gaseosa partimos de la ley de Henry (Celis-García, 2004 y Villa-Gómez, 2006)

$$[H_2S]_{\text{gas}} = (f/\alpha) \cdot ST \quad [\text{ec. 9}]$$

Siendo:

$$f = \{1 + K_{H_2S} \cdot 10^{pH}\}^{-1} \quad [\text{ec. 10}]$$

$$K_{H_2S} = (0.38T + 1.892) \cdot 10^{-8} \quad [\text{ec. 11}]$$

$$\alpha = 3.442 - 0.44T \quad [\text{ec. 12}]$$

En la tabla 70 se muestran los resultados de las distintas especies de sulfuro que se han obtenido en el reactor. Como se puede apreciar que según aumenta la VCS aumenta el sulfuro disuelto total y sus especies en fase líquida. No obstante a lo largo de todo el proceso observamos que un alto porcentaje de este sulfuro se precipita (valores entre un 80 y 97 %).

Tabla 70: Tabla de promedios de las especies de sulfuros obtenidas en la salida del EGSB en cada periodo.

Período	THR (d)	% Eliminación SO_4^{2-} (mg/l)	VCS ($\text{kg/m}^3\text{d}$)	VCS _{eliminada} ($\text{kg/m}^3\text{d}$)	SDT ($\text{mg S}^2/\text{l}$)	SD Reactor ($\text{mg S}^2/\text{l}$)	SP Reactor ($\text{mg S}^2/\text{l}$)	Sulfuro Gaseoso Reactor ($\text{mg S}^2/\text{l}$)
G2	1,19	60,42	0,24	0,17	24,56	0,74	23,82	0,28
G3	1,00	10,49	0,62	0,09	16,07	3,34	12,72	1,52
G4	0,97	26,15	0,46	0,13	39,37	5,61	33,76	2,26
G5	0,93	38,33	0,41	0,16	34,32	5,01	29,31	1,98
G6	0,63	45,89	0,65	0,32	49,52	4,65	44,86	1,81
G7	0,38	61,14	1,07	0,66	53,75	5,18	48,57	2,04
G8	0,19	64,38	3,19	2,12	78,05	5,67	72,38	2,16

No obstante, a lo largo de todo el proceso que la asimilación del sulfato por las BSR está relacionada con las concentraciones de SDT que hay en el medio (figura 124) por otro lado, al disminuir el THR y aumentar considerablemente la VCS, ($3,19 \text{ kg/m}^3\text{d}$) no se aprecia una variación significativa en el sulfuro gaseoso ni en el sulfuro disuelto en la salida del reactor.

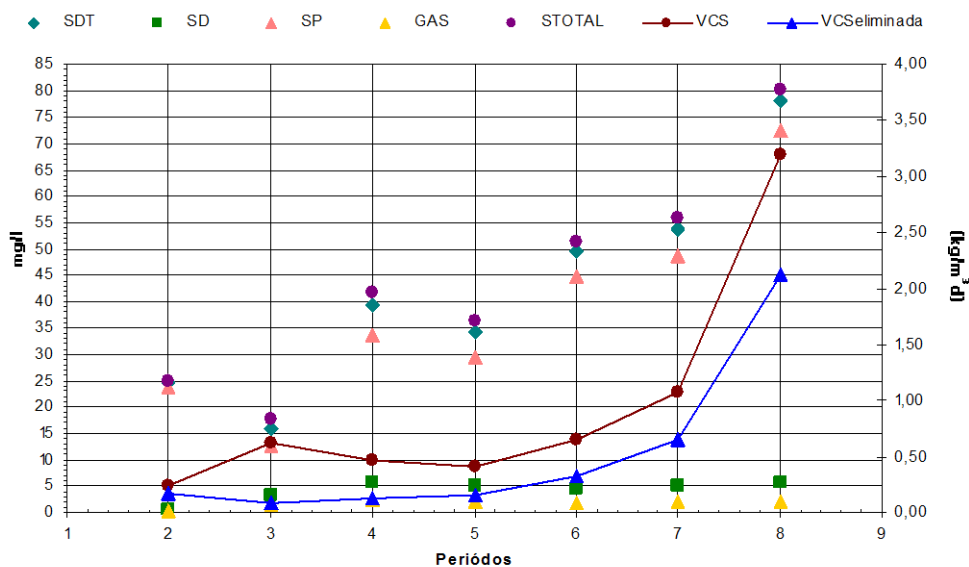


Figura 124: Evolución en cada periodo de las especies de sulfuro en relación con las VCS y la VCS_{eliminada}.

7.5.2.7. Metales Pesados: Hierro y Plomo

Las características del agua residual que vamos a tratar nos encontramos con la presencia de hierro aportado en el ARM y de plomo aportado por el ARFB. En el proceso de sulfatorreducción se forma sulfuro, originándose en condiciones favorables sulfuros metálicos que precipitan.

En la tabla 71 podemos ver la evolución en cada periodo de la eliminación de los metales pesados existentes en el efluente. Los valores de eliminación llegan a alcanzar valores cercanos al límite de detección 0,5 ppm para el Pb y 0,2 ppm para el Fe. Encontrándose por debajo en todo momento de los límites marcados por la ordenanza de vertido (Fe 1,0 mg/l y Pb: 2,0 mg/l).

Tanto en el plomo como en el hierro se hacen referencia a unos valores teóricos tanto de entrada como de porcentaje de eliminación. Esto es así ya que se han realizado mediciones de ambos parámetros en el ARM y ARFB previamente a la mezcla de cada una en las proporciones indicadas en cada periodo y se han calculado los valores que debería haber en la alimentación en función de la proporción de cada agua residual que la conforman. Esto es debido a que en el agua de matadero que se utiliza para la mezcla existen sulfuros que originan una primera precipitación de los sulfuros metálicos previamente a la entrada de la mezcla en el reactor EGSB.

Tabla 71: Tabla de promedios en cada periodo de la evolución de Fe y Pb.

P	THR (d)	% ARM	% ARFB	Fe Entrada Teórica (mg/l)	Fe Entrada (mg/l)	Fe Salida (mg/l)	% Elimin. Teórico Fe	% Elimin. Fe	VCFe (g/m ³ d)	VCFe _{eliminada} (g/m ³ d)
G2	1,19	100,00	0,00	2,70	1,41	0,61	77,57	48,89	1,22	0,69
G3	1,00	88,93	11,07	10,26	1,45	0,41	96,01	75,12	1,44	1,04
G4	0,97	75,65	24,35	2,54	1,74	0,53	79,31	63,12	1,80	1,25
G5	0,93	67,57	32,43	4,11	1,21	0,42	89,27	62,41	1,26	0,82
G6	0,63	58,44	41,56	3,80	0,36	0,17	95,63	46,47	0,57	0,30
G7	0,38	61,14	38,86	4,27	0,47	0,12	97,17	67,81	1,23	0,92
G8	0,19	54,55	45,45	4,66	0,32	0,15	96,85	54,23	1,70	0,92
P	THR (d)	% ARM	% ARFB	Pb Entrada Teórica (mg/l)	Pb Entrada (mg/l)	Pb Salida (mg/l)	% Elimin. Teórico Pb	% Elimin. Pb	VCPb (g/m ³ d)	VCPb _{eliminada} (g/m ³ d)
G2	1,19	100,00	0,00	-	-	-	-	-	-	-
G3	1,00	88,93	11,07	1,11	0,80	0,46	58,45	37,23	0,79	0,33
G4	0,97	75,65	24,35	2,43	0,99	0,58	76,15	36,48	1,02	0,43
G5	0,93	67,57	32,43	3,24	1,08	0,55	82,77	47,67	1,15	0,56
G6	0,63	58,44	41,56	6,23	0,88	0,50	91,87	40,79	1,41	0,60
G7	0,38	61,14	38,86	5,83	1,35	0,64	88,95	50,93	3,50	1,84
G8	0,19	54,55	45,45	6,82	1,49	0,79	88,29	43,32	7,83	3,63

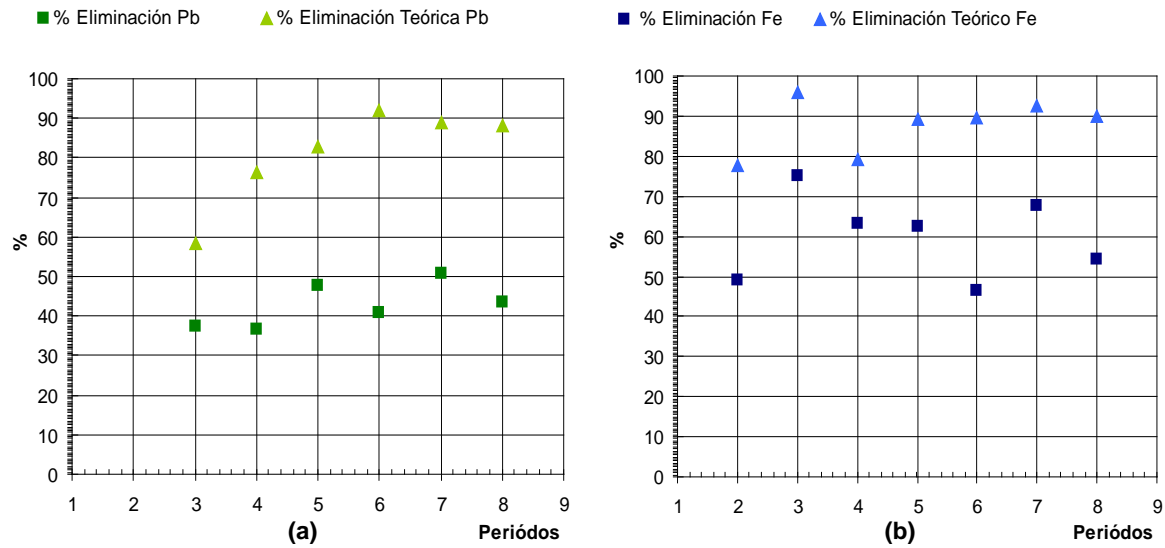
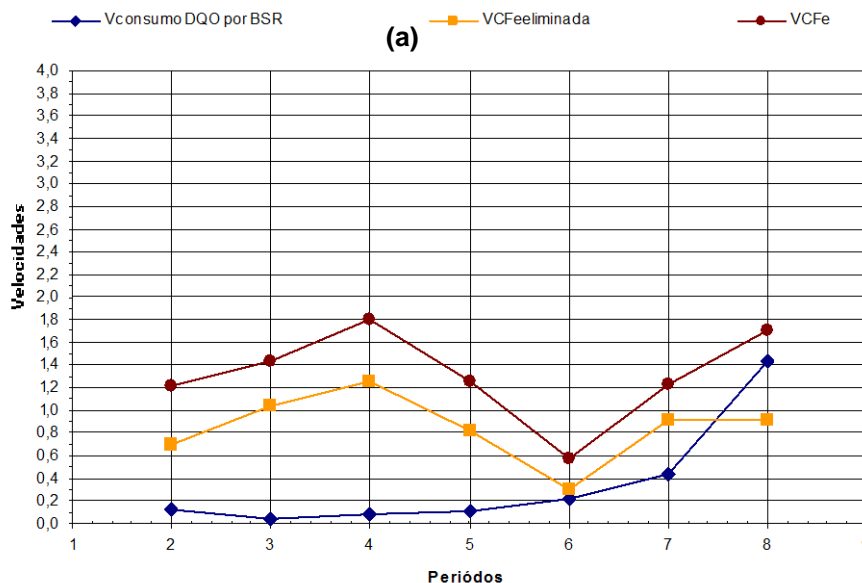


Figura 125: Representación de los porcentajes de eliminación teórico y empírico de Fe (a) y de Pb (b).

En ambos casos los porcentajes de eliminación teóricos son próximos al 90%, siendo los valores de eliminación que se realizan en el EGSB superiores al 50% en el caso del Fe y en torno al 45% en el caso del Pb.

En el caso del Fe, vemos que existen fluctuaciones a partir del periodo G6 dónde la eliminación empírica alcanza el valor más bajo (46,47%). Por otro lado, en el periodo G7 y G8 cuando el pH de entrada alcanza valores de 4 y el THR es menor se comprueba que la velocidad de carga eliminada de hierro ($V_{CFe_{eliminada}}$) es menor ($0,92g/m^3d$). Este aspecto esta relacionado con la velocidad de carga del hierro (V_{CFe}) que ha sufrido la misma fluctuación.



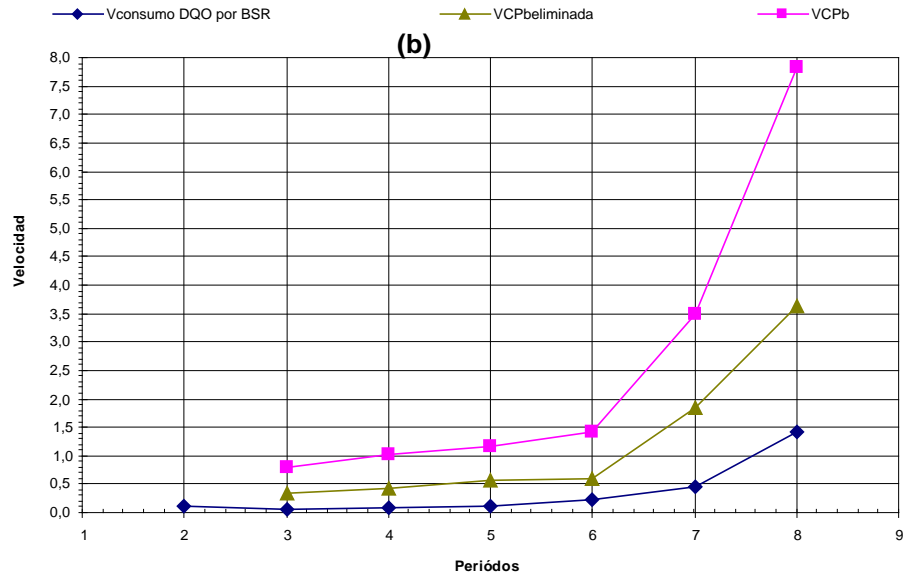


Figura 126: Representación de las VC y VC_{eliminada} de Fe (a) y Pb (b) expresadas en g/m³d en comparación la velocidad de consumo de sulfato por las BSR expresada en kg/m³d.

Por otro lado, en el caso del plomo se observa claramente que la velocidad de carga de plomo eliminada (VCP_{beliminada}) en el EGSB está directamente relacionada con la sulfatorreducción, alcanzando un valor promedio de 3,63 g/m³d en el último (gráfica 126 y 127).

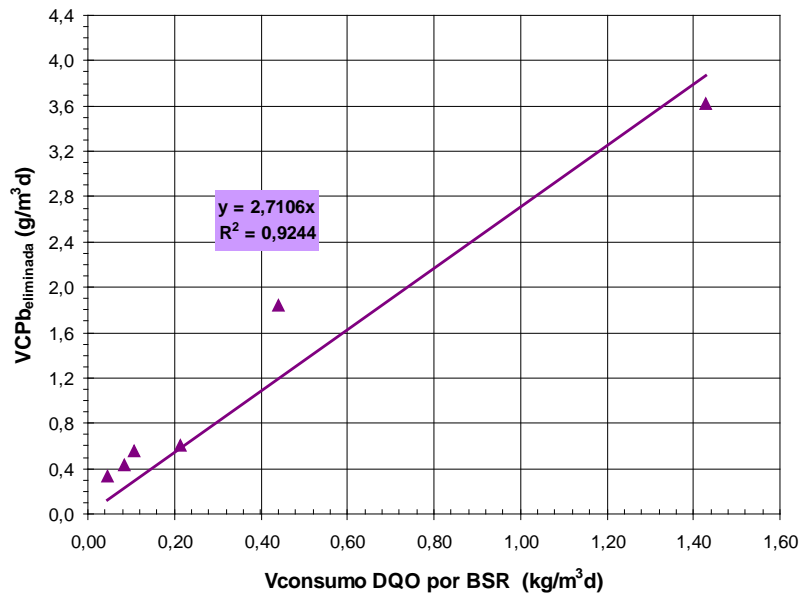


Figura 127: Representación de la velocidad de consumo de sulfato por las BSR vs la VCP_{beliminada}.

7.5.3. Conclusiones

- El agua residual de matadero depurada (ARMD), si bien es una fuente de carbono para el tratamiento de ARFB, no ha sido adecuada en un reactor anaerobio granular de lecho expandido (EGSB) debido a problemas de floculación que provoca fuertes lavados de biomasa activa especialmente de bacterias sulfatorreductoras (BSR)
- El agua residual del matadero (ARM) ha sido una buena elección como fuente de carbono, para el tratamiento de las aguas residuales de fabricación de baterías (ARFB) en un reactor EGSB, hasta una dilución del 54,55 % (ARM) y 45,45 % (ARFB).
- Se ha conseguido eliminar de manera simultánea DQO, sulfatos y metales, así como la neutralización del ARFB hasta obtener valores por debajo de la autorización de vertido. Los valores de DQO se mantuvieron por debajo de 600 mg/l, los de sulfatos por debajo de 210 mg/l y de plomo por debajo de 0,5 mg/l.
- La utilización del reactor anaerobio granular de lecho expandido (EGSB) en el tratamiento de este efluente ha sido eficaz consiguiendo velocidades de carga orgánica (VCO) de 8,4 kg/m³d y de sulfatos (VCS) de 3,2 kg/m³d con THR de 0,19 días (4,6 h), con porcentajes de eliminación entre el 65% y 90% para DQO y del 60% para los sulfatos
- A través del proceso biológico de sulfatorreducción se han obtenido valores de sulfato en el efluente de promedio en las condiciones más extremas en torno a mg/l suponiendo una velocidad e eliminación de 2,1 kg/m³d.
- Por otro lado se ha comprobado que trabajando con un lecho mixto (compuesto por bacterias sulfatorreductoras y metanogénicas), presenta ventajas para la eliminación de la DQO, no originando problemas de competencia por la materia orgánica entre ambas especies. No obstante se ha comprobado que pese a esto, las BSR son más sensibles a los cambios hidráulicos y de composición de la alimentación en el EGSB,
- El sulfuro generado dentro del reactor por el proceso de sulfatorreducción favorece la precipitación de metales Pb y Fe, a parte el contenido en sulfuros que aporta el ARM al mezclarse con el ARFB, produce una adecuada precipitación de los metales (Pb y Fe) que alcanza valores en torno al 90% de Pb y 96% de Fe.

7.6. BIBLIOGRAFÍA

Celis-García M.L.B., 2004. *Bioeliminación de óxidos de azufre de efluentes. Tesis de doctorado en biotecnología*. División de Ciencias Biológicas y de la Salud. Universidad Autónoma Metropolitana. Iztapalapa. México, D.F. 123p.

Colussi, I., Cortesi, A., Della-Vedova, L., Gallo, V., Cano-Robles F.K., 2009. *Start-up procedures and analysis of heavy metals inhibition on methanogenic activity in EGSB reactor*. *Bioresource Technology*. 100. pp.6290-6294.

Dries J., de Smul A., Goethals L., Grootaerd H., Verstraete W., 1998. *High rate biological treatment of sulphate-rich wastewater in an acetate fed EGSB-reactor*. *Biodegradation*. 9(2), pp. 103-111

Greben H.A., Maree J.P., Eloff E., Murray K., 2005. *Improve sulphate removal rates at increased sulphide concentration in the sulphidogenic bioreactor*. *Water S.A.* 31. 351-358

Kaksonen A.H., Franzmann P.D. & Puhakka, J.A., 2004. *Effects of hydraulic retention time and sulfide toxicity on ethanol and acetate oxidation in sulfate-reducing metal-precipitating fluidized bed reactor*. *Biotechnol. Bioeng.* 86(3), pp. 332-343.

Lettinga G., 1995. *Anaerobic digestion and wastewater treatment systems*. Antonie van Leuwenhock. 67, pp. 3-28.

Lettinga G., 2001. *Digestion and degradation, air for life*. *Water Science and Technology* 44(8), PP. 157-176.

Okabe S., Nielsen P.H., Jones W.L. & Characklis W.G. 1995. *Sulfide product inhibition of Desulfovibrio desulfuricans in batch and continuous cultures*. *Water Res.* (29), pp. 571-578.

Pizarro-Torres, C., Larenas-Ramirez, M., Guerrero-Saldes, L., Jeison-Núñez, D., Chamy-M R., 2002. *Evaluación de reactores anaeróbicos granulares en la remoción conjunta de materia orgánica y sulfatos*. <http://www.bvsde.paho.org/bvsAIDIS/PuertoRico29/vivan.pdf>

Rebac S., Van Lier J.B., Lens P., van Cappellen J., Vermeulen M., Stam A.J.M., Dekkers F., Swinkels K.T.M., Lettinga G, 1998. *Psychrophilic (6-15°C) high-rate aerobic treatment of malting wastewater in a two-module expanded granular sludge bed system*. *Biotechnol. Progr.* 14(6), pp. 856-864.

Seghezzi L., Zeeman, G., van-Lier, J.B., Hamelers H.V.M., Lettinga, G., 1998. *A review: the anaerobic treatment of sewage in UASB and EGSB reactors*. *Bioresource Technology*. 65. pp. 175-190

Shayegan, J., Ghavipanjeh, F., Mirjafari, P., 2005. *The effect of influent COD and upward flow velocity on the behaviour of sulphate-reducing bacteria*. *Process Biochem.* 40. pp. 2305-2310.

Utgikar V.P., Harmon S.M., Chaudhary N., Tabak H.H., Govind R., Haines J.R., 2001. *Inhibition of sulfatereducing bacteria by metal sulfide formation in bioremediation of acid mine drainage*. Environmental Toxicology 17, 40-48.

Villa-Gómez D.K. 2006. *Arranque de un reactor de lecho fluidizado inverso (LFI) para la producción biológica de H₂S*. Tesis de Maestría. División de Ingeniería Ambiental y Manejo de Recursos Naturales. Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica. 91p.

Zehnder A.J.B., Ingvorsen K & Marti T. 1982. *Microbiology of methane bacteria*. En:(Anaerobic Digestion 1981, Hughes, D.E., Stafford, D.A., Wheatley, B.I., Baader, W., Lettinga, G., Nyns, E.J., Verstraete, W. and Wentworth, R.L., Eds.). Elsevier Biomedical. New York. pp. 45- 68

CONCLUSIÓN GENERAL

8. CONCLUSIÓN GENERAL

Cada fase del proceso de investigación nos ha permitido avanzar sobre la siguiente.

El estudio en discontinuo ha sido realizado a través de la elaboración de un diseño de experimentos aplicando un análisis “*multi nivel factorial*”, de tal forma que se analiza la interdependencia de un número de variables en relación con unos factores dados, demostrando que con la aplicación de esta técnica se optimiza la experimentación

En esta fase experimental en discontinuo se obtiene que las variables que más influyen en el proceso de neutralización del efluente y eliminación de plomo, utilizando óxidos e hidróxidos de magnesio de baja pureza, son la concentración de reactivo y el tipo de reactivo utilizado, siendo el tiempo de contacto la de menor influencia.

La optimización para cada reactivo utilizado de las variables concentración y el tiempo permiten la neutralización del efluente y elevados porcentajes de eliminación de plomo, consiguiendo valores de plomo residual aptos para su vertido a la red se saneamiento

En el proceso en continuo se obtiene un aumento de la capacidad de los reactivos y una reducción del tiempo de contacto consiguiendo la neutralización del efluente y la eliminación de plomo en las mismas condiciones que en el proceso en discontinuo

Se puede concluir finalmente que el proceso de neutralización del efluente y eliminación de plomo, para aguas residuales procedentes de la fabricación de baterías plomo-ácido para automoción, se puede llevar a cabo utilizando como reactivos óxidos e hidróxidos de magnesio de baja pureza, obtenidos a partir de la calcinación de magnesita.

A través de los ensayos en discontinuo se ha demostrado que la ASR presenta una cinética de orden uno con respecto a la relación DQO/SO_4^{-2} en ausencia de metanogénesis, comprobándose que el plomo tiene un efecto tóxico sobre la ASR (DL 50 de 35 mgPb/l).

Se ha demostrado que la contribución de los procesos de adsorción es mucho mayor que los procesos de precipitación en la eliminación y por consecuencia se deberá mantener una ASR elevada en un proceso en continuo para evitar la rápida absorción de plomo en el lodo.

Se ha comprobado que las aguas residuales de matadero, depuradas o no, son una fuente viable para la sulfatorreducción de aguas residuales de fabricación de baterías plomo-acido, no obstante la ASR y la AM observada en el ARM como fuente de carbono es ligeramente menor que utilizando acetato (sustrato sintético), y se ha demostrado que esta actividad depende de las relación

DQO/SO₄⁻² a la que se trabaje, obteniendo que la ASR es prácticamente constante, tanto para lodos de alta como de baja ASR, para relaciones DQO/SO₄⁻² entre 2 y 6 viendo que la AM metanogénica aumenta proporcionalmente

Inicialmente en los estudios en discontinuo se ha observado que trabajar con ARMD permite obtener proporciones DQO/SO₄⁻² más cercanas a este valor óptimo. Aparte de otras ventajas como: baja concentración de sólidos en suspensión, mayor alcalinidad. Por otro lado se ha demostrado que pese a la variabilidad de las características de las aguas residuales, en cuanto a contenido en DQO y SO₄⁻² principalmente, y en consecuencia en sus mezclas no afectan al tratamiento en cuanto a la eliminación simultánea de materia orgánica, sulfatos y plomo.

Se puede decir que la elección de un reactor anaerobio granular de lecho expandido (EGSB) en el tratamiento de este efluente ha sido eficaz, para la neutralización y eliminación de materia orgánica, sulfatos y metales pesados, consiguiendo velocidades de carga orgánica (VCO_E) de 8,42 kg/d·m³ y de sulfatos (VCS_E) de 3,19 kg/d·m³ con THR de 0,19 días (4,56 h).

Se ha demostrado que se puede llevar a cabo un tratamiento de ARFB en continuo utilizando como fuente de carbono ARM, ya que los valores de DQO que presenta son los óptimos para mantener la alimentación incluso en una dilución del 54,55 % (ARM) y 45,45 % (ARFB).

Por otro lado se ha comprobado que trabajando con un lecho mixto (compuesto por bacterias sulfatorreductoras y metanogénicas), presenta ventajas para la eliminación de la DQO no originando problemas por la competencia entre ambas especies. No obstante se ha comprobado que pese a esto, las BSR son más sensibles a los cambios en el EGSB, consiguiendo la adaptación a los mismos rápidamente.

Y se ha comprobado que el sulfuro generado dentro del reactor por el proceso de sulfatorreducción favorece la precipitación de metales Pb y Fe, a parte el contenido el sulfuros que aporta el ARM al mezclarse con el ARFB produce una precipitación de los metales (Pb y Fe) que consiguiendo alcanzar valores en torno al 90% de Pb y 96% de Fe.

Para concluir se puede decir que tanto el tratamiento físico-químico, con óxidos e hidróxidos de magnesio como el biológico a través de Sulfatorreducción en un reactor EGSB son una buena alternativa para la depuración de las ARFB, favoreciendo el uso de tecnologías más sostenibles

ÍNDICE DE FIGURAS

9. LISTADO DE FIGURAS

Figura 1: Esquema de una batería plomo-ácido.....	28
Figura 2: Proceso de Fabricación de baterías plomo – ácido	29
Figura 3: Producción de magnesio a partir de agua del mar y conchas marinas.....	44
Figura 4: Modelo Ajustado de Calibrado de Plomo	54
Figura 5: Modelo Ajustado de Calibrado de Sulfato	57
Figura 6: Análisis de Evolución del pH en el experimento de Neutralización. (Exper. 01).....	60
Figura 7: Gráfico de Pareto estandarizado para el % de eliminación de Pb. (Exper. 02)	68
Figura 8: Superficie de respuesta estimada para la eliminación de plomo. Exper.02.....	70
Figura 9 (a)-(b)-(c): Gráfico de Contornos de Superficie de Respuesta estimada	71
Figura 10 (a)-(b): Superficie de Respuesta Estimada para la eliminación de plomo.	72
Figura 11: Gráfico de Pareto estandarizado para el pH. (Exper. 02)	72
Figura 12 (a)-(b): Superficie de Respuesta Estimada para el pH.....	73
Figura 13: Gráfico de Pareto estandarizado para el % de aumento de Sulfatos. (Exper.02).....	74
Figura 14: (a)-(b): Superficie de Respuesta Estimada para el aumento de sulfatos.....	75
Figura 15: Gráfico de Pareto estandarizado para el % de eliminación de Pb. (Exper. 03)	78
Figura 16: Superficie de respuesta estimada para la eliminación de plomo. (Exper. 03)	80
Figura 17: Superficie de respuesta estimada para la eliminación de plomo. (Exper. 03)	81
Figura 18: Gráfico de Pareto estandarizado para el pH. (Exper. 03)	81
Figura 19: Superficie de respuesta estimada de neutralización. (Exper. 03)	82
Figura 20: Gráfico de Pareto estandarizado para el % de Aumento de Sulfatos. (Exper. 03)	82
Figura 21: Contorno de superficie de respuesta estimada para el aumento de sulfatos. (Exper. 03).....	83
Figura 22: Gráfico de Pareto estandarizado para el % de eliminación de Pb. (Exper. 04)	86
Figura 23: Superficie de respuesta estimada para el % de eliminación de Pb. (Exper. 04).....	88
Figura 24: Contorno de superficie de respuesta estimada para la eliminación de Pb. (Exper. 04)	88
Figura 25: Gráfico de Pareto estandarizado para el pH. (Exper. 04)	89
Figura 26: Superficie de respuesta estimada de neutralización. (04).....	89
Figura 27: Gráfico de Pareto estandarizado para el % de Aumento de Sulfatos. (Exper. 04)	90
Figura 28: Contorno de superficie de respuesta estimada para el aumento de sulfatos. (Exper. 04).....	90
Figura 29: Gráfico de Pareto estandarizado para el % de eliminación de Pb. (Exper. 05)	94
Figura 30: Superficie de respuesta estimada para el % de eliminación de Pb. (Exper. 05).....	96
Figura 31: Contorno de superficie de respuesta estimada para la eliminación de Pb. (Exper. 05)	96
Figura 32: Gráfico de Pareto estandarizado para el pH. (Exper. 05)	97

Figura 33: Superficie de respuesta estimada de neutralización. (Exper. 05)	97
Figura 34: Gráfico de Pareto estandarizado para el % de Aumento de Sulfatos. (Exper. 05)	98
Figura 35: Gráficas comparativas de los óptimos para la eliminación de Pb en discontinuo.....	100
Figura 36: Sistema completo de columnas.....	106
Figura 37: Bomba utilizada para graduar la alimentación	106
Figura 38: Esquema de las columnas.....	106
Figura 39: Foto de los reactivos Liximag [®] , Inertimag [®] y Envimag [®] (de izquierda a derecha).....	107
Figura 40: Tamizador	107
Figura 41: Curva de ruptura	109
Figura 42: Curva de ruptura: Retención de Plomo – Volumen	109
Figura 43: Columna 1A y 1B tras comenzar a ejecutar la experiencia en discontinuo	110
Figura 44: Evolución de la columna 1A	111
Figura 45: Evolución de la columna 1B	111
Figura 46: Evolución de la concentración de plomo y el pH en función del tiempo en la columna 1A	113
Figura 47: Evolución de la concentración de plomo y el pH en función del tiempo en la columna 1B	113
Figura 48 a)-b): Curva de ruptura calculada de las experiencias 1A y 1B.	114
Figura 49: Evolución de los Sulfatos a lo largo del tiempo en la experiencia 1A	115
Figura 50: Proceso de fluidización del lecho en las experiencias 2A y 2B.....	117
Figura 51: evolución final de las partículas estratificadas de la columna 2 ^a	117
Figura 52 a)-b): Evolución de la concentración de plomo y pH en la columna A y B respectivamente.....	120
Figura 53: Curvas de ruptura calculadas de la columna 2A: a) en función de la unida de THR;.....	121
Figura 54: Curvas de ruptura calculadas de la columna 2B: a) en función de la unida de THR;.....	122
Figura 55: Evolución de la concentración de sulfatos en la experiencia 2A y 2B a lo largo del tiempo.....	123
Figura 56: Columnas 3A y 3B, al comienzo de la experiencia.	124
Figura 57: Evolución de la concentración de plomo y del pH en el efluente de la columna 3A.	127
Figura 58: Curvas de ruptura calculadas de la columna 3A: a) en función de la unida de THR;.....	128
Figura 59: Evolución de la concentración de plomo y del pH en el efluente de la columna 3B.	128
Figura 60: Curvas de ruptura calculadas de la columna 3B: a) en función de la unida de THR;.....	129
Figura 61: Evolución de la concentración de sulfatos en la experiencia 3A y 3B a lo largo del tiempo.....	130
Figura 62: Ciclo del azufre (Muyzer y Stams, 2008).....	138

Figura 63: Árbol filogenético basado en la secuencia parcial del gen ARNr 16S de especies descritas de BRS (Muyzer y Stams, 2008). Siete linajes filogenéticos de organismos reductores de sulfato, dos en el dominio Archaea y cinco en Bactereae. El número dentro de las ramas colapsadas indica la cantidad de especies dentro de un grupo. La barra de escala indica un 10% de diferencia en las secuencias	140
Figura 64: Degradación de materia orgánica en ambientes anaerobios en presencia y ausencia de sulfato (Muyzer y Stams, 2008).....	143
Figura 65: Producto de solubilidad del metal vs pH (Lewis, 2010).....	145
Figura 66: Relación entre las especies de sulfuro de hidrógeno y Ph ($T^a= 25^{\circ}\text{C}$). (Moosa y Harrison, 2006).....	154
Figura 67: Esquema de una etapa para la reducción del sulfato y la precipitación de metales.....	164
Figura 68: Esquema de una etapa para la reducción del sulfato y la precipitación de metal con la recirculación de agua.	165
Figura 69: Esquema de dos etapas para la reducción del sulfato y la precipitación de metal con el reciclaje de agua.	166
Figura 70: Esquema de dos etapas para la reducción del sulfato y la precipitación de metal con el reciclaje de gas.....	166
Figura 71: Esquema de dos etapas para la reducción del sulfato y la precipitación de metales cuando sulfato y metales se encuentran en diferentes efluentes de agua.	167
Figura 72: Esquema de clasificación de biorreactores en función de las características del lecho	168
Figura 73 a): Esquema del baño termostático.	188
Figura 74 b): Imagen de las experiencias en discontinuo.....	188
Figura 75: Evolución de la concentración de sulfato bajo una relación $\text{DQO}/\text{SO}_4^{-2}=5$, respecto al tiempo en ensayo de actividad sulfatorreductora.....	190
Figura 76: Actividades sulfatorreductoras a distintas relaciones DQO/SO_4	191
Figura 77: Influencia de plomo inicial en la Actividad Sulfato Reductora. En el gráfico derecho, vemos representados los DL_{50} y DL_{20}	192
Figura 78: Evolución de la concentración de plomo en el medio a lo largo del tiempo a partir de distintas concentraciones iniciales.	193
Figura 79: Resultados del ensayo de bioabsorción del plomo por parte del lodo inactivo biológicamente a distintas concentraciones de plomo inicial.	194
Figura 80: Resultados del ensayo de bioabsorción bajo distintos medios basales con una concentración inicial de plomo de 50 ppm.	195
Figura 81: Concentración de plomo con el tiempo en ensayos de adsorción y sulfatorreducción	196
Figura 82: Cinética de eliminación de plomo para los diferentes mecanismos detectados	197
Figura 83: Mapa de ubicación del polígono de villalonguejar con respecto de la Universidad de Burgos.	205

Figura 84: Mapa dónde se muestran la empresa dónde se recoge el ARFB (VARTA) y dónde se recoge el ARM (INCARSA).....	205
Figura 85: Evolución de la concentración de sulfatos en ensayos en discontinuo con agua residual de matadero (ARM) como fuente de carbono.....	209
Figura 86: Evolución de la concentración de sulfatos en ensayos en discontinuo con agua residual de matadero depurada (ARMD) como fuente de carbono.....	209
Figura 87: Evolución de pH para experiencias en discontinuo con agua residual de matadero como fuente de carbono.....	210
Figura 88: efecto de la relación DQO/SO_4^{-2} sobre el consumo total y por sulfatorreducción en ensayos en discontinuo.....	211
Figura 89: Efecto de la relación DQO/SO_4^{-2} sobre el consumo total y por sulfatorreducción en ensayos en discontinuo para lodo de baja actividad sulfatorreductora.....	212
Figura 90: Efecto de la relación DQO/SO_4^{-2} sobre el consumo total y por sulfatorreducción en ensayos en discontinuo para distintas proporciones ARMD/ARFB.....	214
Figura 91: Actividades máximas de eliminación de materia orgánica (AMO) y sulfatorreducción (ASR) para ensayos a bajas relaciones DQO/SO_4^{-2}	216
Figura 92: Efecto de la relación DQO/SO_4^{-2} sobre actividad sulfatorreductora a bajas relaciones.....	217
Figura 93: Efecto de la relación DQO/SO_4^{-2} sobre actividad sulfatorreductora a bajas relaciones.....	217
Figura 94: Foto del reactor.....	224
Figura 95: Esquema del reactor.....	225
Figura 96: Condiciones de trabajo en el EGSB en cada fase.....	227
Figura 97: Evolución del pH a lo largo del tiempo de operación.....	227
Figura 98: Evolución de la DQO a lo largo del tiempo de operación.....	228
Figura 99: Relación entre el caudal y las VCO (velocidad de carga orgánica) y VCOeliminada (velocidad de eliminación orgánica).....	229
Figura 100: Análisis cinético de la evolución de la carga orgánica.....	229
Figura 101: Análisis del progreso de la $VCS_{eliminada}$ en comparación con la VCS.....	230
Figura 102: Análisis de la evolución de las concentraciones de plomo (a) y de Hierro (b) en el influente y efluente del reactor.....	231
Figura 103: Evolución de los porcentajes de eliminación de plomo y hierro.....	232
Figura 104: Imágenes del proceso de floculación producido en el EGSB.....	233
Figura 105: Condiciones de trabajo en cada período y diferenciación de las fases.....	236
Figura 106: Valores en promedio en cada una de las etapas de trabajo del pH.....	238
Figura 107: Evolución del pH a lo largo del proceso de tratamiento ARM y ARFB en el EGSB.....	238
Figura 108: Valores promedios de alcalinidad relativa obtenidos en cada periodo.....	239
Figura 109: Valores en promedio de DQO en cada una de los períodos de trabajo.....	240

Figura 110: Evolución de la concentración de DQO de entrada y salida a lo largo de todo el proceso.	240
Figura 111: Valores en promedio de sulfato en cada una de los períodos de trabajo.	241
Figura 112: Evolución del sulfato comparando las concentraciones de entrada a lo largo de todo el proceso.	242
Figura 113: Análisis de los sulfatos en el periodo G3.....	242
Figura 114: Análisis de los sulfatos en los periodos G8-G11.....	243
Figura 115: Análisis comparativo de las velocidades de carga y velocidades de carga eliminada (VCO, VCS, VCO _{eliminada} y VCS _{eliminada} .)	245
Figura 116: Análisis de la evolución de las velocidades de carga de entrada y de eliminación. a.- materia orgánica (VCO, VCO _{eliminada}); b.- sulfatos (VCS, VCS _{eliminada}).....	246
Figura 117: Análisis comparativo de las velocidades de carga de de eliminación orgánica y de sulfatos a partir del periodo G6 (día 210).....	246
Figura 118: Análisis de las velocidades de carga de entrada (VC) frente a la velocidad de carga eliminada (VC _{eliminada}) expresada en Kg/m ³ d de materia orgánica y sulfatos representando las líneas de tendencia de cada caso.....	247
Figura 119: Relación DQO/SO ₄ ⁻² por promedio en cada periodo de la fase II	248
Figura 120: Análisis de la evolución de la relación DQO/SO ₄ ⁻²	248
Figura 121: Análisis de la evolución del consumo teórico de DQO realizado por las BRS y por las metanogénicas, por promedio en cada periodo.....	249
Figura 122: Evolución de las velocidades de consumo de DQO realizadas por BRS y por metanogénicas a lo largo de todo el proceso.....	250
Figura 123: Evolución de las velocidades de consumo de DQO realizadas por BRS y por metanogénicas y de las VCO y la VCS a lo largo de todo el proceso.....	250
Figura 124: Evolución en cada periodo de las especies de sulfuro en relación con las VCS y la VCS _{eliminada}	252
Figura 125: Representación de los porcentajes de eliminación teórico y empírico de Fe (a) y de Pb (b).	254
Figura 126: Representación de las VC y VC _{eliminada} de Fe (a) y Pb (b) expresadas en g/m ³ d en comparación la velocidad de consumo de sulfato por las BSR expresada en kg/m ³ d.....	255
Figura 127: Representación de la velocidad de consumo de sulfato por las BSR vs la VCPb _{eliminada}	255

ÍNDICE DE TABLAS

10.LISTADO DE TABLAS

Tabla 1: Composición de las ARFB.	30
Tabla 2: Límites fijados en distintas ordenanzas de vertido.	32
Tabla 3: Porcentajes de depuración calculados a partir de la comparativa de la tabla 1 y la tabla 2.....	33
Tabla 4: Ranking de los metales de interés prioritario para eliminación y/o recuperar	34
Tabla 5: Comparativa de diferentes métodos para la recuperación de plomo en función de la concentración final de efluente que se puede alcanzar.....	38
Tabla 6: Criterios de clasificación de la magnesita tras su calcinación.	46
Tabla 7: Comparativa entre diferentes alcalis.....	50
Tabla 8: Resultados de los análisis de los distintos parámetros del agua a tratar.....	52
Tabla 9: Composición de los materiales utilizados procedentes de la calcinación de la magnesita.....	52
Tabla 10: Características del agua residual utilizada. (Exper. 01)	58
Tabla 11: Diseño Experimental utilizado para el estudio de Neutralización . (Exper. 01)	58
Tabla 12: Resultados de pH obtenidos por experimento en función del tiempo de permanencia. (Exper. 01).....	59
Tabla 13: Diseño del experimento 02	66
Tabla 14: Características del agua residual utilizada en el experimento 02.....	66
Tabla 15: Resultados obtenidos en el experimento 02.....	67
Tabla 16: Análisis de la Varianza para % Eliminación de Plomo (Exper. 02).....	69
Tabla 17: Diseño del experimento 03	76
Tabla 18: Resultados obtenidos en el experimento 03.....	77
Tabla 19: Análisis de la Varianza para % Eliminación de Plomo. (Exper. 03).....	79
Tabla 20: Diseño del experimento 04	84
Tabla 21: Resultados obtenidos en el experimento 04.....	85
Tabla 22: Análisis de la Varianza para % Eliminación de Plomo. (Exper. 04).....	87
Tabla 23: Diseño del experimento 05	92
Tabla 24: Resultados obtenidos en el experimento 05.....	93
Tabla 25: Análisis de la Varianza para % Eliminación de Plomo. (Exper. 05).....	95
Tabla 26: Tabla comparativa de resultados óptimos en discontinuo.....	99
Tabla 27 : Características experimentales utilizadas en continuo	105
Tabla 28: Parámetros analizados.	108
Tabla 29: Condiciones experimentales. Experiencia 1	110
Tabla 30: Resultados de las experiencias 1A y 1B.....	112
Tabla 31: Capacidades obtenidas en las experiencias 1A y 1B.....	115
Tabla 32: Condiciones experimentales. Experiencia 2	116

Tabla 33: Resultados de las experiencias 2A y 2B	118
Tabla 34: Capacidades obtenidas en las experiencias 2A y 2B.....	122
Tabla 35: Condiciones experimentales. Experiencia 3.....	124
Tabla 36: Resultados de las experiencias 3A y 3B	125
Tabla 37: Capacidades obtenidas en las experiencias 3A y 3B.....	129
Tabla 38: comparativa de las experiencias en continuo.....	131
Tabla 39: Propiedades fisiológicas y morfológicas de las BRS (Rabus et al., 2006).....	141
Tabla 40: Autores que han estudiado distintos factores determinantes en la competencia entre las metanogénicas y las BSR en reactores de alta tasa (Lens et al., 2000)	144
Tabla 41: Rangos de valores óptimos de pH y temperatura de crecimiento de algunas especies de BRS.....	146
Tabla 42: Aplicación de BSR en condiciones ácidas.....	147
Tabla 43: Ventajas y desventajas de la fuente de carbono y donadores de electrones para la reducción biológica del sulfuro (Kaksonen y Puhakka, 2007)	148
Tabla 44: Influencia de la relación DQO/SO ₄ en el proceso de sulfatorreducción.	151
Tabla 45: Concentración Inhibitoria de Metales Pesados	152
Tabla 46: Concentraciones inhibitorias de sulfuro para diferentes especies de BSR.....	155
Tabla 47: Características de las condiciones de operabilidad de distintos reactores anaeróbicos.....	160
Tabla 48: Velocidad volumétrica de reducción de sulfato (rSO_4^{-2} , g/L.h) obtenida para diferentes biorreactores sulfidogénicos estudiados. Los valores de rSO_4^{-2} son los máximos obtenidos en cada publicación.....	161
Tabla 49: Desempeño de reactores sulfato-reductores en general, para tratamiento de efluentes que contienen metales	163
Tabla 50: Caracterización del lodo utilizado	189
Tabla 51: Composición del medio basal utilizado.....	189
Tabla 52: Composición de la solución de elementos traza.	189
Tabla 53: Resultados de actividad sulfatorreductora a diferentes relaciones DQO/SO ₄ ⁻² (n= 6)	191
Tabla 54: Resultados de eliminación de plomo expresados en mg/l y en porcentaje de las experiencias realizadas bajo distintas concentraciones iniciales de plomo y distintas condiciones de medio basal y RSA.	195
Tabla 55: Características del lod	206
Tabla 56: Características de las aguas residuales	208
Tabla 57: Diseño experimental para el estudio en discontinuo de la fuente de carbono	208
Tabla 58: Actividad Sulfatorreductora en ensayos en discontinuo para ARM y ARMD	210
Tabla 59: Características aguas residuales empleadas en ensayos de ARMD y ARFB con distintas proporciones	212
Tabla 60: Características de las experiencias con distintas proporciones de ARMD Y ARFB	213

Tabla 61: Características aguas residuales empleadas en ensayos con DQO/SO ₄ inferiores a dos.....	214
Tabla 62: Características de los ensayos con DQO/SO ₄ ⁻² inferiores a dos	215
Tabla 63: Resultados de actividades máximas de eliminación de materia orgánica (AMO) y sulfatorreductora (ASR) para relaciones inferiores a 2.....	215
Tabla 64: Datos promedio de operación utilizados en cada fase en el EGSB.	226
Tabla 65: Datos de operación utilizados en cada período.....	236
Tabla 66: Datos promedio por periodo referentes al pH y la alcalinidad.	237
Tabla 67: Valores promedio de DQO y SO ₄ ⁻² del influente y el efluente junto con los porcentajes de eliminación obtenidos en cada periodo y la relación entre ambos parámetros.	239
Tabla 68: Valores promedio obtenidos en cada período de las VCO, VCS, VCO _{eliminada} y VCS _{eliminada}	244
Tabla 69: Consumo teórico de DQO realizado por las BRS y por las metanogénicas, por promedio en cada periodo.	249
Tabla 70: Tabla de promedios de las especies de sulfuros obtenidas en la salida del EGSB en cada periodo.....	252
Tabla 71: Tabla de promedios en cada periodo de la evolución de Fe y Pb.....	253

ABREVIATURAS

11. ABREVIATURAS

Simbolo	Significado
ABR	Reactor con Deflectores
ACP	Reactor de Contacto
ADN	Ácido Desoxirribonucleico
AME	Actividad Metanogénica
AMO	Actividad de Eliminación de Materia Orgánica
ARBC	Contactores Biologicos Rotativos
ARFB	Agua Residual de Fabricación de Baterías ácido - plomo
ARM	Agua Residual de Matadero
ARMD	Agua Residual de Matadero tras el proceso de depuración
ARN	Ácido Ribonucleico
ASR	Actividad Sulfato Reductora
ASR	Actividad Sulfato Reductora
ATP	Adenosín Trifosfato
BSR	Bacterias Sulfato-reductoras
CASBER	Reactores de Contacto con Soporte
DAM	Drenajes Ácidos de Mina
DAM	Drenaje Ácido de Mina
DL ₅₀	Dosis Letal Media
DQO	Demanda Química de Oxígeno
EGSB	Reactor de lecho fluidizado
FA	Filtro Anaerobio
IGNE	Instituto Geológico Minero Español
LF	Lecho fluidizado
MAE	Erro Absoluto Medio
MAGNA	Magnesitas de Navarra
RCTA	Reactor de Mezcla Continua
rSO ₄ ⁻²	Reducción de Sulfatos
THR	Tiempo Hidráulico de Residencia
Tr	Tiempo de Ruptura
UASB	Reactor de Flujo Suspendido

Simbolo	Significado
VARTA	Varta Automotive - Jonshon Controls
VCFe	Velocidad de Carga de Hierro
VCFe _{eliminada}	Velocidad de Carga de Hierro eliminada
VCO	Velocidad de Carga Orgánica
VCO _{eliminada}	Velocidad de Carga Orgánica eliminada
VCPb	Velocidad de Carga de Plomo
VCPb _{eliminada}	Velocidad de Carga de Plomo eliminada
VCS	Velocidad de Carga de Sulfatos
VCS _{eliminada}	Velocidad de Carga de Sulfatos eliminada