



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

0117724

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO
FACULTAD DE INGENIERÍA

**“DETERMINACION DE LA CAPACIDAD DE REMOCION
DE NITROGENO AMONIAICAL CON ZEOLITA NATURAL
TIPO CLINOPTILOLITA”**

TESIS

para obtener el título de

M. en I. Ambiental

presenta

Alma Chávez Mejía
Coahuila

Director de tesis

Dr. Angovon Kuppasamy

México, 1997



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

CONTENIDO

	Página
RESUMEN	1
1.0 Introducción	3
1.1 Objetivos	7
1.1.1 Metas específicas	7
1.2 Justificación del trabajo	9
2.0 Antecedentes	11
2.1 El nitrógeno como contaminante	11
2.1.1 Demanda de oxígeno como contaminante	13
2.1.2 Amoniaco	14
2.1.3 Eutroficación	14
2.1.4 Metahemoglobinemia	16
2.2 Remoción de nitrógeno de amonio	17
2.3 Procesos de tratamiento	18
2.3.1 Efluentes con alta concentración de nitrógeno amoniacal	19
2.3.2 Efluentes con medianas concentraciones de nitrógeno amoniacal	19
2.3.3 Efluentes con bajas concentraciones de nitrógeno amoniacal	20
2.3.3.1 Procesos para la eliminación específica del nitrógeno amoniacal	20
2.4 Proceso de Intercambio Iónico	20
2.4.1 Propiedades de un material intercambiador	25
2.4.2 Zeolitas (del griego zein-lithos: piedra hirviente)	25
2.4.3 Origen	26
2.4.4 Mecanismos de intercambio ionico de las zeolitas	29
2.5 Zeolitas en México	33
2.5.1 Origen y geoquímica	33
2.5.2 Clasificación	34
2.5.3 Capacidad	36
2.5.4 Selectividad	36

	Página
2.5.5 Estabilidad	37
3.0 Metodología experimental	38
3.1 Origen de las zeolitas	38
3.1.1 Preparación	39
3.1.1.1 Determinación de la curva granulométrica	39
3.1.2 Acondicionamiento	39
3.1.3 Caracterización de la densidad y composición química	40
3.1.3.1 Densidad aparente	40
3.1.3.2 Composición química	40
3.2 Estudios en lote	41
3.2.1 Influencia de los aniones durante el intercambio iónico	41
3.2.2 Remoción de nitrógeno amoniacal en función de la concentración y tiempo de contacto	42
3.3 estudios en flujo continuo	42
3.3.1 Estudio de remoción del amonio en función de la velocidad de flujo	42
3.3.1.1 Muestreo	43
3.3.1.2 Métodos analíticos empleados	43
3.3.1.3 Condiciones de operación	45
3.3.2 Estudios de regeneración	45
3.3.2.1 Evaluación del volumen de agua y reactivo necesario	45
3.3.2.1 Evaluación de la velocidad de flujo	46
4.0 Resultados y discusión	50
4.1 Sitios de muestreo	50
4.2 Curvas granulométricas	50
4.3 Estudios en lote	52
4.3.1 Influencia de aniones en el intercambio iónico con potasio (K^+)	52
4.3.2 Remoción del nitrógeno amoniacal en función de la concentración y tiempo de contacto	55
4.3.3 Composición interna de la estructura de zeolita bajo 3 condiciones	62
4.4 Estudios en continuo	68

	Página
4.4.1 Remoción de amonio en función de la velocidad de flujo	68
4.4.2 Estudios de regeneración	83
4.4.2.1 Evaluación del volumen de agua y reactivo necesario	83
4.4.2.2 Evaluación de la velocidad de flujo	88
5.0 Conclusiones	90
6.0 Referencias	94

ANEXOS

ANALISIS ESTADISTICOS

Anexo 1	Influencia de aniones durante el intercambio ionico
Anexo 2	Influencia de nitrógeno amoniacal en función de la concentración y tiempo de contacto
Anexo 3	Evaluación del volumen de agua y reactivo necesario
Anexo 4	Análisis Estadístico: Evaluación de la velocidad de flujo

LISTA DE FIGURAS

		Página
Figura 2.1	Ciclo del nitrógeno	11
Figura 2.1	Secuencia de eutroficación	15
Figura 2.3	Producción de metahemoglobinemia	16
Figura 2.4	Isoterma de reacción en el intercambio iónico	33
Figura 3.1	Localización de los sitios de muestreo	38
Figura 3.2	Diagrama de la columna experimental	44
Figura 3.3	Diagrama de la columna experimental en la etapa de regeneración (A)	48
Figura 3.4	Diagrama de la columna experimental en la etapa de regeneración (B)	49
Figura 4.1	Curva granulométrica: Porcentaje acumulado (malla 8)	51
Figura 4.2	Curva granulométrica: Porcentaje acumulado (malla 16)	51
Figura 4.3	Influencia de aniones en la remoción de potasio con zeolita natural	54
Figura 4.4	Porcentaje de remoción de 1.4 g/l de $N-NH_4^+$ empleando dos tamaños de partícula	58
Figura 4.5	Porcentaje de remoción de 2.5 g/l de $N-NH_4^+$ empleando dos tamaños de partícula	59
Figura 4.6	Porcentaje de remoción de 3.5 g/l de $N-NH_4^+$ empleando dos tamaños de partícula	60
Figura 4.7	Porcentaje de remoción de 7.0 g/l de $N-NH_4^+$ empleando dos tamaños de partícula	61
Figura 4.8 (A)	Estructura general de la zeolita (Esla, 2)	63
Figura 4.8 (B)	Composición de los diferentes iones, (Esla 2)	63
Figura 4.9 (A)	Estructura general de la zeolita, (Esla 3)	64
Figura 4.9 (B)	Estructura general de la zeolita (Esla 4)	64
Figura 4.10	Remoción de $N-NH_4^+$ en la columna 1 (Tasa 9.6 $L/m^2.h$)	70
Figura 4.11	Concentración de Na en el efluente en la columna 1 (9.6 $L/m^2.h$)	70
Figura 4.12	Comportamiento de la concentración de $N-NH_4^+$ respecto al tiempo en Columna 1 (9.6 $L/m^2.h$)	71
Figura 4.13	Comportamiento de la concentración de $N-NH_4^+$ respecto al volumen en Columna 1 (9.6 $L/m^2.h$)	72
Figura 4.14	Porcentaje de remoción de $N-NH_4^+$ en la columna 2 (Tasa 19.98 $L/m^2.h$)	74

	Página	
Figura 4.15	Concentración de Na en el efluente en la columna 2 (19.98 L/m ² .h)	74
Figura 4.16	Comportamiento de la concentración de N-NH ₄ ⁺ respecto al tiempo en Columna 2 (19.98 L/m ² .h)	75
Figura 4.17	Comportamiento de la concentración de N-NH ₄ ⁺ respecto al volumen en Columna 2 (19.98 L/m ² .h)	76
Figura 4.18	Remoción de N-NH ₄ ⁺ en la columna 3 (Tasa 33.75 L/m ² .h)	78
Figura 4.19	Concentración de Na ⁺ en el efluente en la columna 3 (33.75 L/m ² .h)	78
Figura 4.20	Comportamiento de la concentración de N-NH ₄ ⁺ respecto al tiempo en Columna 3 (33.75 L/m ² .h)	79
Figura 4.21	Comportamiento de la concentración de N-NH ₄ ⁺ respecto al volumen en Columna 3 (33.75 L/m ² .h)	80
Figura 4.22	Efecto de las tasas aplicadas (3.6 y 7.2 L/m ² .h) durante la regeneración (NaCl 2M)	84
Figura 4.23	Efecto de las tasas aplicadas (3.6 y 7.2 L/m ² /h) durante la regeneración (NaCl 4M)	84
Figura 4.24	Efecto de la concentración de NaCl (3.6 L/m ² .h)	85
Figura 4.25	Balance de masa de zeolitas en la regeneración (3.60 L/m ² .h)	86
Figura 4.26	Balance de masa de zeolitas en la regeneración (7.2 L/m ² .h)	87
Figura 4.27	Influencia en la regeneración a altas tasas aplicadas	89
Figura 4.28	Balance en la masa de zeolitas aplicando altas tasas	89

LISTA DE TABLAS

	Página
Tabla 2.1	21
Tabla 2.2	23
Tabla 2.3	26
Tabla 2.4	27
Tabla 2.5	28
Tabla 2.6	29
Tabla 3.1	45
Tabla 4.1	50
Tabla 4.2	51
Tabla 4.3	52
Tabla 4.4	56
Tabla 4.5	65
Tabla 4.6	66
Tabla 4.7	68
Tabla 4.8	81
Tabla 4.9	87
Tabla 4.10	90

RESUMEN

El continuo crecimiento de la población, la contaminación de las aguas superficiales y la desigual distribución de los recursos hidráulicos, hace necesaria la búsqueda de nuevas e innovadoras tecnologías de tratamiento que permitan minimizar los problemas de contaminación en el país debidas a descargas de efluentes conteniendo nitrógeno amoniacal donde su concentración normal varía de 10 hasta 20 mg/L, sin embargo, existen industrias con mayor descarga (> 500 mg/L) por lo que es importante considerar un control más riguroso de estos antes de ser descargadas a los diferentes cuerpos receptores, para ello el intercambio iónico como un sistema de tratamiento es una buena alternativa de tratamiento para este tipo de efluentes debido a su alta selectividad presentada para remover $N-NH_4^+$ contenido en las aguas residuales. Por tanto el objetivo de este trabajo experimental fue el de evaluar la capacidad de intercambio iónico que presenta la zeolita natural mexicana (7 en total) para remover nitrógeno amoniacal y analizar su posibilidad de regeneración.

El trabajo experimental se llevó a cabo en 2 etapas.

1. Estudio en lote .

En esta primera etapa se estudio la influencia de los aniones durante el intercambio iónico con potasio (K^+) en los cuales se utilizaron 2 tamaños de partícula (2.38 y 3.20 mm) y 7 diferentes zeolitas, encontrando que el tamaño y el tipo de zeolita muestreada no tienen influencia alguna sobre el intercambio, sin embargo el tipo de sal empleada influirá marcadamente sobre la eficiencia de remoción. Así la sal en forma de KNO_3^- tuvo un menor efecto comparado con el empleo de KCl_2 y $K_2(SO_4)$

En un estudio donde se determinó la remoción de nitrógeno amoniacal en función de la concentración inicial y tiempo de contacto se utilizaron 4 concentraciones (1.4, 2.5, 3.5 y 7.0 g/L N-NH₄⁺), 3 tipos diferentes de zeolita (Muestra Etlá 2, 3 y 4) y 2 tamaños de partícula (2.38 y 3.20 mm). Se determinó que la concentración inicial influye en el proceso y que con bajas concentraciones de nitrógeno de amonio (1.4 y 2.5 g/L N-NH₄⁺) se alcanzan remociones hasta un 80% en las primeras 24 h. Los últimos dos parámetros evaluados no tuvieron efecto significativo sobre el proceso.

2. Estudio en continuo.

Se llevó a cabo el estudio de intercambio en 3 columnas sometidas a diferentes velocidades de flujo (9.6, 19.8 y 33.75 L/m².h) encontrando que la columna que trabaja a tasa baja (9.6 L/m².h) presentó una capacidad de remoción de 8.9 mg N-NH₄⁺/g zeolita utilizada (tomando en cuenta una capacidad de 90% en todos los casos), 10.70 y 9.72 g N-NH₄⁺/g zeolita correspondieron a tasas de 19.8 y 33.75 L/m².h. Cada columna trató 600, 800 y 848 L respectivamente.

Durante el estudio de regeneración fue evaluado el volumen de agua y el reactivo necesario las tasas aplicadas fueron de 3.6 y 7.2 L/m².h con una concentración de 2 y 4 M para cada caso, encontrando que la velocidad de flujo fue ligeramente significativo en el proceso mientras que la concentración de sal no influirá sobre éste. Tomando en cuenta lo anterior se evaluaron tasas mayores (9.25, 18.40, 26.40 y 37.40 L/m².h) en el cual se puede concluir que las 3 primeras tasas no tienen efecto significativo, sin embargo, a 37.40 L/m².h su efecto de regeneración es mayor. Por tanto se recomienda regenerar a 9.25 L/m².h con el cual se tendría una disminución de una cuarta parte de la solución regenerante a una concentración 1 M.

1. INTRODUCCIÓN

La calidad de algunos cuerpos de agua se ha visto sujeta a la degradación continua, como resultado de las actividades humanas. Con frecuencia, el agua tal como se encuentra en la naturaleza no es utilizable directamente para el consumo humano ni para la industria. El agua contiene materia en suspensión o en solución cuya presencia exige su tratamiento antes de su utilización, o bien tan sólo para evitar la alteración del medio ambiente.

El nitrógeno es un elemento esencial para los organismos vivos pues es un importante constituyente de proteínas y del material genético. Plantas y microorganismos convierten el nitrógeno inorgánico en formas orgánicas. En el medio ambiente el nitrógeno se puede encontrar en diversos estados de oxidación como nitrato (NO_3^-), y nitrito (NO_2^-), el ión amonio (NH_4^+), el nitrógeno molecular (N_2) o las aminas (R-NH_2).

El nitrógeno de amonio se presenta naturalmente en cuerpos de agua procedente de la descomposición del nitrógeno orgánico y materia inorgánica en suelo y agua y de las excretas de la biota, la reducción del gas nitrógeno por los microorganismos del agua, por el intercambio con la atmósfera pero, sobretudo, por descarga de agua en algunos procesos industriales (P. ejem. el de la celulosa y papel) y de las aguas residuales municipales. A pH alcalinos, alta concentración de amonio son tóxicas para la vida acuática. Un agua considerada como no contaminada, contiene menos de 0.1 mgN/L de amonio. Sin embargo, frecuentemente se encuentran concentraciones superiores a 3 mg/L que son indicadoras de contaminación.

La falta de vinculación entre la investigación, el desarrollo tecnológico y la implantación de la tecnología necesaria para la remoción segura y económica de contaminantes ha sido un obstáculo para el desarrollo de una política adecuada en materia de prevención y control. Actualmente casi toda la tecnología de tratamiento se orienta a la remoción de la materia orgánica del agua residual, mientras que los procesos para el control del nitrógeno en efluentes son poco aplicados, a pesar de existir tratamientos físicos, químicos y biológicos desde 1930.

El nitrógeno puede removerse de las aguas residuales por métodos fisico-químicos y biológicos dentro de los que se incluyen: desorción de amonio con aire, cloración hasta punto de quiebre, degradación térmica de las sales de amonio, ósmosis inversa, electrodiálisis e intercambio iónico (Reeves, 1972). Esta última opción fue la que motivó este estudio.

En las investigaciones realizadas sobre intercambio iónico es común emplear zeolitas, principalmente de tipo Clinoptilolita, debido a su alta eficiencia y bajo costo (Koon y Kaufman, 1975) y, a pesar de que en México existe en forma relativamente abundante, el uso de este material para la remoción de nitrógeno amoniacal es casi nulo. Por lo que en este trabajo se emplearon zeolitas naturales procedente de tres sitios de Oaxaca, México donde se evaluaron su tamaño de partícula, el origen y la selectividad de cada muestra para remover nitrógeno amoniacal por intercambio iónico. El estudio se encuentra dividido en 6 capítulos. En los primeros (1 al 2) se presentan las generalidades del intercambiador iónico. El capítulo 3 contiene la metodología experimental dividida en dos etapas: los estudios en lote (influencia de aniones durante el intercambio iónico y remoción de nitrógeno en función de la concentración y tiempo de contacto) y el estudio en flujo continuo donde se evaluó la velocidad de flujo durante la remoción de amonio y el estudio

de regeneración en su proceso inverso al intercambio. El capítulo 4 presenta los resultados y discusión y, el capítulo 5 contiene las conclusiones. Finalmente en el capítulo 6 se cita la revisión bibliográfica empleada.

1.1 Objetivo

El objetivo del presente trabajo fue:

- ☞ Evaluar a nivel laboratorio la capacidad de intercambio iónico que presentan la zeolita natural procedente de Oaxaca, México, para la remoción de nitrógeno amoniacal (NH_4^+) y analizar su posibilidad de regeneración.

1.1.1 Metas específicas

- ⇒ Caracterizar la zeolita (en especial, tamaño de partícula y capacidad de intercambio con base en su origen).
- ⇒ Evaluar la selectividad de las zeolitas para remover nitrógeno amoniacal en un sistema en lote y a temperatura ambiente.
- ⇒ Estudiar el efecto de la variación de la concentración (0.1 a 1.0 M de NH_4^+ - NO_3^-) sobre el proceso de remoción.
- ⇒ Determinar la influencia de aniones Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- durante el intercambio iónico, en función del tamaño específico y origen de la zeolita, en un proceso discontinuo y temperatura ambiente.

CAPITULO I OBJETIVO Y METAS ESPECIFICAS

- ⇒ **Determinar la eficiencia de remoción del NH_4^+ en función de la velocidad de flujo para un tipo de zeolita (Etlá).**

- ⇒ **Definir las condiciones para la regeneración (volumen de agua, reactivo necesario y velocidad de flujo).**

1.2 Justificación del trabajo

La presencia de nitrógeno en sus diferentes formas (N-NO_3^- , N-NO_2^- , N-NH_3 , N-NH_4^+ Y N-orgánico) en aguas residuales industriales y municipales y agua de abastecimiento, además de servir como índice de contaminación, tiene serias implicaciones por:

- ✓ La toxicidad para los peces y vida acuática como N-NH_3 , a pH alcalino provoca la reducción de los niveles de oxígeno disuelto en el agua al oxidarse el N-NH_4^+ en N-NO_x .
- ✓ Interferir en la desinfección del agua, principalmente la potable al reaccionar el N-NH_4^+ durante la cloración.
- ✓ Provocar la corrosión de ciertos metales y materiales de construcción en su forma N-NH_4^+ .
- ✓ Producir la methamoglobinemia en infantes en sus formas oxidadas NO_x .
- ✓ Promueve la eutroficación acelerada (crecimiento excesivo de plantas) cuando se haya como N-NO_3^- .

CAPITULO 1 JUSTIFICACION DEL TRABAJO

Por tanto es importante estudiar y desarrollar tecnologías propias para la eliminación de estos compuestos.

Cabe mencionar, que todas las formas de nitrógeno son fácilmente intercambiables en la naturaleza por lo que es importante tener un control muy riguroso de todas las formas antes que el agua sea descargada a los diferentes cuerpos receptores. El intercambio iónico es una buena opción de tratamiento para la forma N-NH_4^+ que frecuentemente es una de las formas iniciales en el ciclo del nitrógeno en agua residual.

FALTA PAGINA

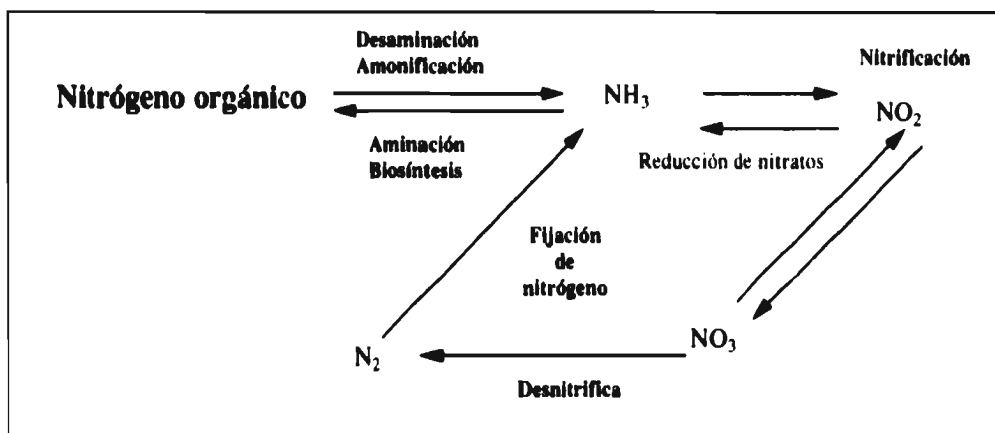
No.

4

2. ANTECEDENTES

2.1 El nitrógeno como contaminante

El nitrógeno es un nutriente esencial para la vida pero su disponibilidad para los organismos depende del estado de oxidación en que se encuentre. La forma en que el nitrógeno circula sobre la superficie de la tierra y en su atmósfera por lo general se presenta en el ciclo del nitrógeno (Figura 2.1) Muchas de las reacciones del ciclo del nitrógeno son reacciones redox catalizadas por microorganismos. Estas son la oxidación de NH_4^+ a NO_2^- y después a NO_3^- (nitrificación), la reducción de NO_3^- a NO_2^- y posteriormente a NH_4^+ (reducción del nitrato), la reducción del NO_3^- a $\text{N}_2(\text{g})$ (desnitrificación) y la reducción del $\text{N}_2(\text{g})$ a NH_4^+ (fijación de nitrógeno). La incorporación de NH_4^+ a la materia orgánica que contiene nitrógeno (amonación) o su desprendimiento (desaminación o amonificación) es la única reacción del nitrógeno en que se verifica una transformación de este elemento y que no corresponde al tipo de oxidación-reducción.



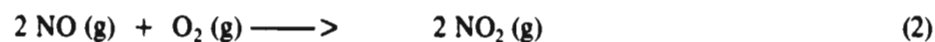
Fuente: Snoeyink, 1979

Figura 2.1 Ciclo del Nitrógeno

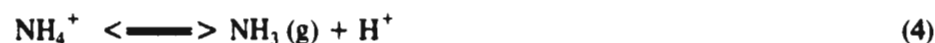
Las transformaciones de un estado de oxidación a otro pueden efectuarse por medio de seres vivos o por aplicación de reactivos químicos. Las principales transformaciones biológicas del nitrógeno son la fijación, la mineralización, la asimilación, la nitrificación y la desnitrificación. Otras, pueden ser llevadas a cabo por medios artificiales como las descargas eléctricas en la atmósfera haciendo que el N_2 y el O_2 reaccionen formando óxido de nitrógeno según la reacción:



El óxido de nitrógeno reacciona fácilmente con el oxígeno produciendo dióxido de nitrógeno, que a su vez reacciona con agua para producir ácido nítrico.



El nitrógeno orgánico y amoniacal son las formas principales del nitrógeno presentes en aguas residuales y, usualmente, son medidas como nitrógeno total Kjeldahl (NTK). El amoníaco como ión amonio es el contaminante nitrogenado que se encuentra con mayor frecuencia en el agua ya que además de ser un producto natural de descomposición es un producto industrial clave. El ión amonio (NH_4^+) y amoníaco (NH_3) existen en solución en el equilibrio descrito por:



El porcentaje de NH_4^+ presente se obtiene en términos de la constante de ionización (K_A)

$$\%NH_4^+ = \frac{100}{1 + K_A / [H^+]} \quad (5)$$

Donde el valor de K_A es de 3.98×10^{-10} a 20°C .

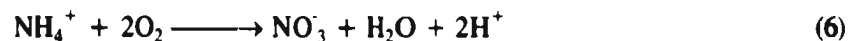
De la ecuación 4 es posible demostrar que a pH de 7 y temperatura entre 0 y 25°C el 99% del nitrógeno está en forma de NH_4^+ . A pH de 8 la proporción de NH_4^+ va de 99% a 0°C hasta 95% a 25°C (Horstkotte, 1974).

En la mayor parte de la literatura sobre aguas residuales, los términos amoniaco y amonio se usan indistintamente para referirse al nitrógeno del equilibrio $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$. Sin embargo, aquí se distinguirá el amonio (NH_4^+) del amoniaco (NH_3), que es tóxico a los microorganismos y los peces.

El nitrógeno forma varios compuestos que afectan a los ecosistemas (demanda de oxígeno, toxicidad y eutroficación acelerada) y a los seres humanos (metahemoglobinemia).

2.1.1 Demanda de oxígeno por el nitrógeno

La nitrificación ejerce una demanda significativa de oxígeno en las aguas receptoras de efluentes con nitrógeno amoniacal. En la ecuación (6) se representa la reacción de nitrificación:



Para que esta reacción se efectúe se necesita estequiométricamente 4.57 mg de oxígeno por cada mg de N-NH_4^+ .

2.1.2 Amoníaco

El nitrógeno amoniacal existe en el equilibrio ácido-base $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$. El amoníaco a concentraciones mayores a 1.5 mg/L es tóxico para los organismos acuáticos, especialmente para los peces. Debido a que el amoníaco predomina en condiciones alcalinas su toxicidad es más severa cuando existe descarga de aguas con pH elevado, o bien, cuando hay fotosíntesis intensa provocando la disminución de los bicarbonatos y la elevación del pH (Semmens, 1979).

El reúso del agua para propósitos industriales y domésticos está basado en un beneficio social y económico. Si el agua reusada es para abastecimiento municipal, la presencia de amoníaco afectará negativamente la eficiencia en la cloración y aumentará el consumo de cloro (USEPA, 1971).

La presencia del amonio (>0.2 mg/L, Kleine, 1959) en fuentes de abastecimiento y aguas subterráneas es considerada como un claro indicador de contaminación reciente. Mckee y Wolf (1963) establecieron como límite general amonio libre en agua de abastecimiento de 0.05 y Sawyer en 1970 lo amplió a 10 mg/L.

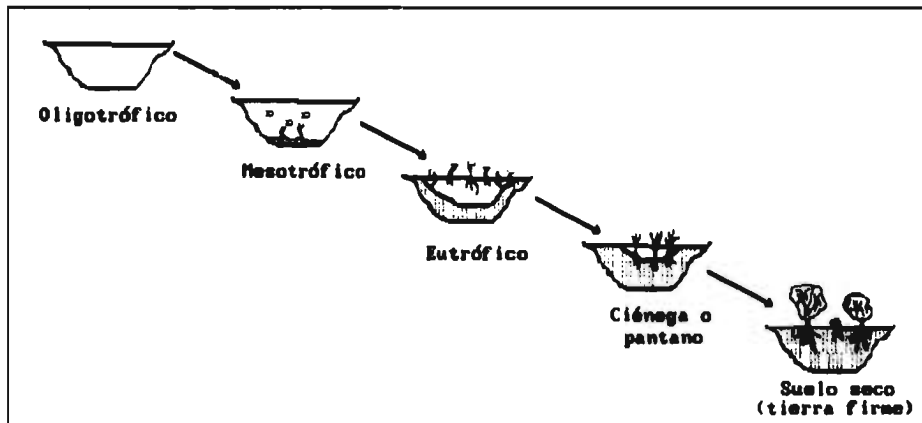
2.1.3 Eutroficación

La eutroficación está directamente relacionada con la presencia del nitrógeno y el fósforo, es el proceso natural de envejecimiento de los lagos y cuerpos de agua estancada. La contaminación acelera la tasa natural y acorta el período de vida de un cuerpo de agua. La secuencia general de la eutroficación de un lago se muestra en la Figura 2.2. Los lagos oligotróficos representan el estado más joven de la sucesión. Se caracterizan por una concentración baja de nutrientes y poca productividad biológica. Después, los lagos pasan por una etapa intermedia llamada mesotrófica con buena productividad y, posteriormente, llegan al estado eutrófico donde proliferan las algas, debido a que sus requerimientos principales -luz, agua, fósforo, nitrógeno y CO_2 están

disponibles en grandes cantidades. Si las concentraciones de $N-NO_3^-$ y $P-PO_4$ son normalmente altas, aparece un crecimiento excesivo y rápido de diversas plantas. La fotosíntesis realizada por ellas involucra la producción de grandes cantidades de sustancias orgánicas a partir de materia inorgánica. Cuando estos organismos fotosintéticos mueren sus componentes se convierten en nutrientes orgánicos que se acumulan en el fondo provocando, al descomponerse, una demanda de oxígeno en el cuerpo de agua.

Las fluctuaciones de la concentración del oxígeno disuelto son perjudiciales para diversas formas de vida en el lago, especialmente para los peces. Con el tiempo, las masas de algas localizadas en el borde del lago mueren y se pudren, situación que provoca condiciones anaerobias donde, se puede desarrollar la bacteria *Clostridium botulinum*.

Después de la etapa eutrófica, los lagos se transforman en estanques o pantanos antes de llegar a su extinción (Becerril, 1989).

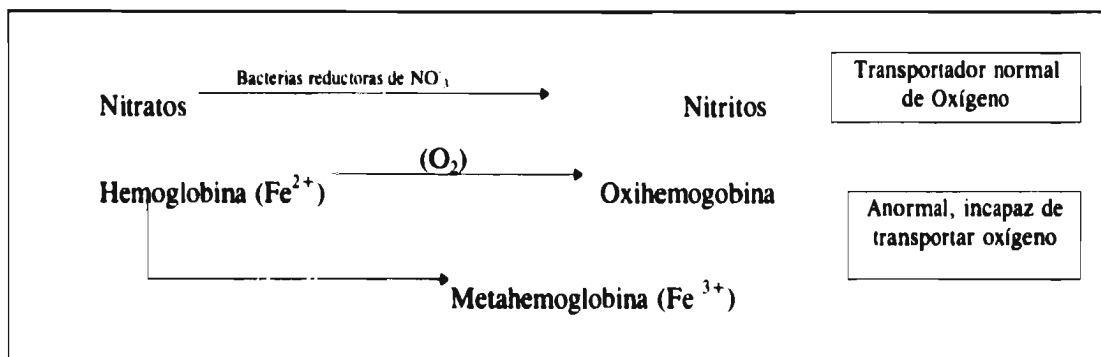


Fuente: Ravera, 1978

Figura 2.2 Secuencia de eutroficación

2.1.4 Metahemoglobinemia

En lactantes menores de seis meses (y, especialmente, de tres) se desarrolla un padecimiento llamado metahemoglobinemia, cuyo proceso se ilustra en la Figura 2.3 y que se debe al desarrollo incompleto del sistema NADH metahemoglobina reductora, que existe para los adultos.



FUENTE: Jiménez, 1995

Figura 2.3 Producción de metahemoglobinemia

La hemoglobina contiene hierro reducido Fe^{2+} . Esta proteína tiene un papel especial en el transporte de oxígeno en la corriente sanguínea. La hemoglobina combinada con el oxígeno (oxihemoglobina) tiene un color rojo. En la presencia de nitritos, el hierro es oxidado a la forma férrica Fe^{3+} y la hemoglobina se transforma en metahemoglobina, la cual tiene un color café y es incapaz de transportar el oxígeno. Debido a que los jugos gástricos de los recién nacidos son neutros en vez de ácidos, los nitratos se reducen a nitritos. Cuando la metahemoglobina alcanza una concentración del 70% se produce la asfixia (Jiménez, 1995).

En general, las aguas superficiales no contienen N-NO_3^- en concentraciones superiores a 2 mg/L y las concentraciones de N-NO_2^- rara vez pasan de 0.1 mg/L. Debido a que la enfermedad se presenta sólo en lactantes es recomendable que las preparaciones de

leche en polvo se reconstituyan con agua de bajo contenido de N-NO_3^- (menor a 10 mg N/L) (Jiménez, 1995).

2.2 Remoción de nitrógeno de amonio

Tradicionalmente, el objetivo que se le ha dado al tratamiento de las aguas residuales es la degradación biológica de los materiales orgánicos, sólidos suspendidos y sustancias flotantes, para producir efluentes limpios que al mezclarse con depósitos de agua potable no les transmitan contaminación. Como medida para satisfacer estas necesidades, se han desarrollado tratamientos físico-químicos y biológicos a partir de 1930 (USEPA 1971) y se está tratando de encontrar soluciones satisfactorias a los problemas actuales de contaminación.

El nitrógeno amoniacal al igual que el nitrógeno orgánico es también un constituyente de las aguas residuales de algunas industrias y sus concentraciones varían ampliamente incluso para plantas del mismo sector industrial.

En la actualidad se ha dado importancia a los procesos de tratamiento de aguas residuales con propósitos específicos, como es el de aquellos que consideran la eliminación de nitrógeno.

Con una apropiada operación en los procesos de tratamiento, se asegura que se realiza el tratamiento de las aguas residuales, capaz de remover material orgánico suficiente, proporcionando una adecuada eliminación de materia suspendida, el control en cierto grado de aceites, grasas y otros materiales flotantes, además de cierta remoción del NH_4^+ .

De acuerdo con los estándares establecidos por los departamentos internos de Estados Unidos se ha recomendado la remoción de NH_4^+ en plantas de tratamiento de 1.3-10 L/s (EPA, 1971).

Para seleccionar el método más conveniente de remoción se debe considerar seis aspectos principales:

- ⇒ Concentración y forma química de los compuestos nitrogenados en el influente del proceso.
- ⇒ Calidad requerida en el efluente
- ⇒ Opción de tratamiento
- ⇒ Costo
- ⇒ Seguridad
- ⇒ Flexibilidad

2.3 Procesos de tratamiento.

Las plantas de tratamiento de aguas residuales incluyen tratamientos primarios, secundarios y terciarios. En los tratamientos primarios y secundarios se persiguen eliminar los sólidos precipitables y reducir la concentración de materia orgánica. Los tratamientos terciarios incluyen la eliminación de compuestos o elementos específicos tales como N, P y metales.

En la actualidad se ha dado mayor importancia a los procesos de tratamiento de aguas residuales con propósitos específicos, y en especial a aquellos que consideran la eliminación de nutrientes.

Patterson, (1985) estableció que para remover amonio los métodos deben ser seleccionando en términos de la concentración de nitrógeno amoniacal, de acuerdo con esto, los residuos pueden ser clasificados como:

- ☞ concentrados (> 500 mg N-NH₄⁺/L).
- ☞ intermedios (50-500 mg N-NH₄⁺/L).
- ☞ diluidos (< 50 mg N-NH₄⁺/L).

2.3.1 Efluentes con alta concentración de nitrógeno amoniacal.

Estas aguas (> 500 mg/L como N-NH₄⁺) resultan de la coquefacción del carbón, el refinamiento del petróleo, las agroindustrias, la fabricación de fertilizantes y la fabricación de rayón. En este caso el proceso recomendado es intercambio iónico que puede ser usado para recuperar el amonio en una resina catiónica débil. La regeneración se efectúa con una solución mineral ácida, de la cual es eliminado el N-NH₄⁺ por desorción (Patterson, 1985).

2.3.2 Efluentes con medianas concentraciones de nitrógeno amoniacal.

Algunas industrias que producen este tipo de efluentes son presentados en la Tabla 2.1. Varios procesos de tratamiento han sido aplicados exitosamente en su control. Estos procesos incluyen: La desorción con aire, el intercambio iónico, la adsorción con carbón activado, la cloración hasta punto de quiebre y la nitrificación-desnitrificación biológica (Patterson 1985). Su aplicabilidad depende de las características del agua residual, el contenido de carbono orgánico y los requerimientos de descarga de los efluentes

2.3.3 Efluentes con bajas concentraciones de nitrógeno amoniacal

Existen diversas fuentes que se incluyen en esta categoría: principalmente de las procesadores de comidas enlatadas vegetales, fabricación de pulpa y papel, almidón y molidoras de maíz.

El conocimiento del proceso de control es relativamente avanzado y está basado en los procesos biológicos (USEPA, 1975) sobre todo por su costo y facilidad de operación.

2.3.3.1 Procesos para la eliminación específica del nitrógeno amoniacal

La Tabla 2.2 muestra los procesos comúnmente empleados para la eliminación del nitrógeno.

Se observa que el intercambio iónico junto con la oxidación con cloro son las de mayor eficiencia.

2.4 Proceso de Intercambio iónico

En 1847 Thompson efectuó la primera aplicación práctica de los materiales intercambiadores de iones. En 1935, Adams y Holmes observaron que algunos compuestos fenólicos entrecruzados tienen propiedades para el intercambio iónico, y en 1945 D'Alelio desarrolló y patentó las dos primeras zeolitas sintéticas (Montgomery, 1985). Este hecho motivó su uso a gran escala debido a su alta capacidad y al fácil control de sus propiedades.

Tabla 2.1 Procesos de tratamiento para la eliminación del Nitrógeno

Procesos de Tratamiento	N-orgánico	NH ₃ /NH ⁺ ₄	N-NO ₃ y N-N ₂	Porcentaje de remoción referido al nitrógeno total que entra al proceso (a)
Intercambio iónico selectivo para amonio	alguna remoción, incierto	90-97% removido	sin efecto	80-95
Punto de quiebre de la cloración	incierto	90-100% removido	sin efecto	80-95
Osmosis inversa	100% de N-orgánico (suspendido)removido	85% removido	85% removido	80-90
Desorción de amoniaco con aire (stripping)	sin efecto	60-95% removido	sin efecto	50-90
Electrodiálisis	100% de N-orgánico (suspendido)removido	40% removido	40% removido	35-45
Asimilación bacteriana	sin efecto	40 - 70 % removido	efectos limitados	30 - 70
Aplicación en suelos Irrigación	→ NH ₃ /NH ⁺ ₄	→ NO ₃ → N vegetales	→ N vegetales	40-90
Infiltración/percolación	→ NH ₃ /NH ⁺ ₄	→ NO ₃	→ N ₂	0-50
Procesos de remoción de nitrógeno Nitrificación	efectos limitados	→ NO ₃	sin efecto	5-10
Sistema de Carbón Activado	30-50% removido	nada	nada	10-20
Coagulación química (c)	50-70% removido	nada	nada	20-30
Lagunas de oxidación Desorción por algas	transformación parcial a NH ₃ /NH ⁺ ₄	remoción parcial por celulas	remoción parcial por nitrificación-desnitrificación	20-90

Procesos de Tratamiento	N-orgánico	$\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$	N- NO_3^- y N- N_2	Porcentaje de remoción referido al nitrógeno total que entra al proceso (a)
(stripping algac)	transformación parcial a $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$		células	50-80

- (a) Depende de la fracción de nitrógeno en el influente para que el proceso sea efectivo.
- (b) Nitrógeno orgánico soluble, en forma de urea o aminoácidos. Es substancialmente reducido por tratamientos secundarios.
- (c) Se puede usar para remover carbono orgánico en plantas donde el amonio o nitrato se remueva por otros procesos.

Fuente: Patterson, 1985

Tabla 2.2 Proceso de tratamiento para remover nitrógeno amoniacal en diferentes tipos de aguas residuales

Proceso de tratamiento	Industria	Influyente (mg/L)	Efluente (mg/L)	Remoción (%)
Desorción con aire	- fertilizante	185-211	10	94-95
	- residuos petroquímicos	100	--	58-95
	- residuos de aves	440		77
Intercambio iónico	- fertilizantes	325-719	40	88-94
Carbón activado	- manufactura de pegamento	78	6	92.3
Cloración	- fundidora	250	10	96
Filtros de suelo	- caucho sintético	28-112	0.05-2.5	90
Aplicación en el suelo	- enlatadora de tomate			99
	- procesador de papas			99
Irrigación	- residuos lecheros	75.5	0.4	99.4
	- residuos porcícolas	173.3	11.6	93
Filtros por goteo	- caucho sintético	31.76	1-12	---
	- refinería			15-90
Lagunas aireadas	- refinería			10-45
	- residuos farmacéuticos	475	270	43
Lagunas de oxidación	- refinería			0-15
Nitrificación biológica	- pulpa y papel	186-270	20-62	76.5-89.6
	- residuos fenólicos	127	8	93.7
Nitrificación-desnitrificación	- fertilización	325-719	5	98-99
Lodos activados	- fertilización	445	45	90
	- curtiduría	185	158	14.6
	- refinería	31.2-32.9	9.4-21.6	34-77.4

Fuente: Patterson 1985.

Las principales ventajas del intercambio iónico son:

- ☺ Tener alta selectividad a iones contaminantes como nitratos, manganeso, amonio y iones pesados.
- ☺ El proceso ha demostrado ser muy confiable y con costos competitivos para efluentes con elevada concentración.
- ☺ El proceso es poco sensible a la temperatura (de 0°C hasta 35°C y es capaz de soportar variaciones de carga.

En sus desventajas destacan:

- ☹ Los productos químicos empleados para la regeneración pueden ser caros, corrosivos y peligrosos. El residuo regenerante puede presentar un problema de disposición.
- ☹ Las plantas automáticas requieren personal capacitado para su mantenimiento.
- ☹ El costo de inversión es alto aunque puede ser reducido si se optimiza el proceso.
- ☹ Por ignorancia en la operación, las resinas de intercambio iónico pueden ser fácilmente destruidas.

Las operaciones de intercambio iónico son básicamente reacciones químicas de sustitución entre un electrólito en solución y otro en estado insoluble. El mecanismo de estas reacciones y las técnicas utilizadas para lograrlas son tan parecidos a las de adsorción que para la mayoría de los fines de Ingeniería, el intercambio iónico puede considerarse simplemente como un caso especial de la adsorción (Treybal, 1988). En agua residual se aplica sobretodo para la remoción del NH_4^+ . Aun cuando existen resinas naturales y sintéticas, para remover el amonio se utiliza un intercambiador

catiónico de zeolita natural denominado Clinoptilolita. La Clinoptilolita es natural y de bajo costo. Su regeneración se efectúa con óxido de calcio, transformando el amonio en amoníaco que es eliminado por desorción con aire. Un problema asociado con la eliminación de amonio del agua residual es el taponamiento que sufren los poros de la resina debido al contenido de materia orgánica. Por ello, el agua debe ser previamente filtrada y sometida al contacto con carbón activado o algún otro método de remoción de materia orgánica antes de ingresar a la columna, lo que encarece el proceso (Treybal, 1988).

2.4.1 Propiedades de un material intercambiador

Para que un intercambiador iónico sea eficiente debe contener sus propios iones, ser insoluble en agua y proporcionar suficientes espacios en su estructura porosa para que los iones del agua residual pasen libremente, al interior y hacia el exterior de la fase sólida.

Los materiales intercambiables más comunes son: zeolitas naturales tales como arenas verdes, arcillas (especialmente montmorillonita) y carbón sulfonatado (antracita tratada con ácido sulfúrico concentrado).

2.4.2 Zeolitas (del griego zein-lithos: piedra hirviente).

Las zeolitas son minerales naturales compuestos por silicatos de aluminio. Fueron identificadas por primera vez en depósitos de lagos alcalinos y salinos en el oeste de los Estados Unidos, en 1930. Las zeolitas son los silicatos más comunes en las regiones volcánicas en rocas sedimentarias de las diversas edades litológicas y depósitos (Hay, 1966 y Sheppard, 1960). Resultan de la reacción del vidrio volcánico con el agua atrapada durante la sedimentación de lagos salinos y alcalinos. La

combinación de materiales piroclásticos altamente reactivos en soluciones alcalinas y salinas es aparentemente ideal para la cristalización de las zeolitas.

2.4.3 Origen

De acuerdo con Hay (1966) los varios sitios favorables para la formación de zeolitas son los mostrados en la Tabla 2.3.

Tabla 2.3 Medios propicios para la formación de las zeolitas naturales

Lagos alcalino-salinos.
Suelos alcalino-salinos y superficie de tierra.
Sedimentos marinos.
Sistemas hidrológicos abiertos.
Zonas de alteración hidrotermal y
Medios metamórficos.

Las zeolitas comprenden alrededor de 35 a 40 grupos de aluminosilicatos sin embargo, sólo seis son los comunes: Analcima, Chabazita, Clinoptilolita, Erionita, Mordenita y Philipsita. Se distinguen entre ellos por su relación Si/Al, cantidad de cationes intercambiables y el contenido en agua (Sheppard y Gude 1968, 1973).

Las zeolitas se caracterizan de acuerdo con (Breck, 1974):

- a) La estructura
- b) El contenido de aluminosilicato
- c) Grado de hidratación y comportamiento zeolitas frente al agua.
- d) Densidad y volumen vacío cuando se deshidratan.

- e) Estabilidad de la estructura cristalina en zeolitas deshidratadas y deshidratados a un 50%.
- f) Propiedad de intercambio catiónico.
- g) Uniformidad en los canales (tamaño de la molécula) en el cristal hidratado.
- h) Conductividad eléctrica.
- i) Adsorción de vapores y gases.
- j) Propiedades catalíticas.

En la Tabla 2.4 se muestra la composición encontrada en un análisis para zeolitas

Tabla 2. 4 Composición principal de las zeolitas encontradas en rocas sedimentarias

Zeolita	Relación Si/Al	Moléculas de agua por átomo de aluminio	Cationes dominantes
Fierrita	4.0 - 7.0	2.4-4.5	K
Clinoptilolita	4.0 - 5.1	3.0-3.5	K, Na Ca
Modernita	4.3 - 5.3	3.2-3.5	Na K
Heulandita	2.9 - 4.0	2.5-3.0	Ca, Na
Erionita	3.0 - 3.6	3.0-3.4	Na, K
Chabazita	1.7 - 3.8	2.7-4.1	Ca, Na
Philipsita	1.3 - 3.4	1.7-3.3	K, Na, Ca
Analcita	1.7 - 2.9	1.0-1.3	Na
Laumintita	2.0	2.0	Ca
Wairakita	2.0	1.0	Ca
Natrolita	1.5	1.0	Na

Fuente: Hay, 1978.

Investigaciones realizadas por Zamzow *et al.*, (1990), mostraron que la selectividad por el amonio de varias zeolitas fue la siguiente: philipsita > chabazita > erionita >

clinoptilolita > mordenita, lo que se explica porque una relación baja de Si/Al significa una capacidad de las zeolitas alta (Tabla 2.5).

Tabla 2.5 Eficiencia de intercambio en varios tipos de zeolitas

Tipo de zeolita	Relación Si/Al	Densidad (g/cc)	meq catión/g zeolita
Philipsita	3.6	.67	0.91 - 1.64
Chabazita	3.2 - 3.8	.59 - .63	0.55 - 1.29
Erionita	3.7 - 4.3	.48 - .93	0.54 - 1.54
Clinoptilolita	4.5 - 5.7	.60 - .63	0.38 - 1.54
Mordenita	5.5 - 6.0	.46 - .90	0.27 - 0.58

Adaptado: Zamzow, 1990

La capacidad de intercambio, principal propiedad, es función de la relación entre el Si/Al, de la estructura de las zeolitas y del acceso de los fluidos intersticiales a los iones atrapados.

La mejor capacidad (2.30 - 5.30 μeq de amonio/g zeolita) se tienen para una relación Si/Al en el intervalo de 4 a 5 y es función principalmente del tamaño de abertura de los canales (Helfferich, 1961; Sherry 1969; y Marshall, 1949).

De acuerdo con la notación de Flanigen (1980) las zeolitas se clasifican como bajas en sílica si $i \leq \text{Si/Al} \leq 2$, mientras que las ricas contienen $2 \leq \text{Si/Al} \leq 5$. Alrededor de la década de 1960 se sintetizaron las zeolitas con alto contenido de sílica Si/Al (>5). Al aumentar así su capacidad de intercambio creció el interés por los materiales sintéticos con la idea de adaptarlos a cada proceso.

En la Tabla 2.6 se comparan las propiedades de las resinas sintéticas con respecto a las zeolitas naturales, y se puede observar que existen diferencias muy marcadas.

Tabla 2.6 Propiedades físico-químicas de las resinas sintéticas y zeolitas naturales

Propiedades	Resinas sintéticas	Zeolitas naturales
Naturaleza química	Co-polímero orgánico	Cristales de Aluminosilicatos
Estructura	Amorfa	Cristalina
Porosidad	Disperso, (10 nm)	Específica (< 1 nm)
Tamaño de partícula	Variable (.04-1 mm)	0.1 - 50 μ M
Sitios iónicos	No específico	Claramente definidos
Estabilidad térmica	Bajo	Alto
Estabilidad a solución.	Alto	Bajo
Estabilidad a radiación	Bajo	Alto
Esfuerzo mecánico	Variable	Alto
Resistencia a la trituración	Alto	Variable
Costo	Alto	Bajo

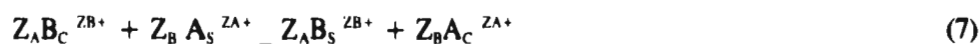
Fuente: Townsend, (1984).

2.4.4 Mecanismos de intercambio iónico de las zeolitas.

El intercambio iónico describe un proceso físico-químico que se basa en la transferencia de iones de una fase líquida hacia el sólido intercambiador y viceversa. En este sistema, los iones son atrapados mediante fuerzas electrostáticas por grupos funcionales cargados de la estructura del sólido intercambiador hasta balancear o equilibrar sus cargas mediante los iones de la solución en la cual el sólido es puesto en contacto. El intercambio iónico puede diferenciarse de la adsorción por los potenciales químicos y eléctricos que controlan el movimiento de iones móviles entre el sólido y el soluto. (Montgomery, 1985).

El reemplazamiento isomórfico de los átomos de sílice por aluminio en el enrejado de las zeolitas da origen a una carga negativa neta que está parcialmente localizada sobre toda la estructura. Estas envolturas o "Pockets" de cargas pueden ser efectivas y servir como centro de adsorción o como sitios de actividad catalítica. Una consecuencia de la presencia de las cargas negativas netas es la necesidad de electroneutralizarse. Esto sólo ocurre entre los canales (de tamaño molecular) y por cargas que comprenden su estructura (Townsend, 1984). Los cationes pueden también ser móviles entre el enrejado si la densidad de la carga aniónica en los pliegues (o capas) es suficientemente alta y permiten la eliminación de moléculas de agua entre las capas (Barrer, 1978).

Las zeolitas manifiestan una gran variedad de características de intercambio iónico. Durante el intercambio iónico, las zeolitas pueden intercambiar sodio con otro catión presente en la fase de la solución como Ca^{++} , NH_4^+ , K^+ o Mg^{++} , el proceso es presentado de la siguiente manera:



donde

Z_A, Z_B : valencias de los cationes intercambiables A y B

C, S : Fases de intercambio en el cristal (C) y solución (S).

El intercambio iónico es una reacción estequiométrica reversible donde no hay cambios en la estructura del sólido. Helfferich (1962), al estudiar la constante de equilibrio, encontró que hay iones con cargas opuestas a los que se encuentran en los sitios de intercambio a los cuales les ha llamado "contra-iones" y los iones que tienen la misma carga que los sitios de intercambio les denominó "co-iones". Tomando en cuenta esto, se obtuvo las siguientes reacciones para expresar la constante de equilibrio

$$K = \frac{(a)^b_{AZ_a} \cdot (a)^a_B}{(a)^b_A \cdot (a)^a_{Bz_b}} \quad (8)$$

donde:

$(a)_b A$ y $(a)_{Az_b}$: actividades de las diferentes especies.

Ya que es difícil medir la actividad en la fase sólida, se usan las concentraciones de tal manera que la ecuación (8) puede ser calculada a través del "coeficiente de selectividad" propuesto por Helfferich (1962)

$$K^*_B = (q/c)^b_A (c/q)^a_B \quad (9)$$

donde

q: Concentración iónica de la fase sólida (meq/g).

c: Concentración en la fase en solución (meq/L).

Una alternativa para expresar el coeficiente de selectividad, es en términos de concentraciones adimensionales que son función de la solución total, C_0 (meq/L) y de la capacidad de intercambio total Q (meq/g). De acuerdo con esto se tiene:

$$K^*_B (Q/C_0)^{a+b} = (Y/X)^b_A (X/Y)^a_B \quad (10)$$

donde

$$X = c/C_0$$

$$Y = q/Q$$

Cuando los iones A y B tienen la misma valencia, los coeficientes de actividad de la solución pueden igualarse a la unidad, en la mayoría de los casos. Si las valencias de A

y B fueran diferentes la distribución de estos iones dependerá de la dilución relativa de las dos especies (A y B).

Otros investigadores han propuesto considerar la actividad de la fase sólida como una función de la fracción molar del ión en ella (Walton, 1949). Baetsle (1963). La preferencia que tiene un ión para ser intercambiado por otro, en un sistema binario se le llama factor de separación (α) (USEPA, 1971).

$$\alpha_B^A = (q/c)_A (c/q)_B = (y/x)_A (x/y)_B \quad (11)$$

El factor de separación se expresa con base en la unidad. Si la fracción equivalente del ión A es la fase (y_A) es graficado, la fracción equivalente de A en la solución (x_A) puede presentar tres casos (Fig. 2.4).

Primer caso

$\alpha < 1$: En este caso la isoterma es llamada desfavorable para captar el ión A.

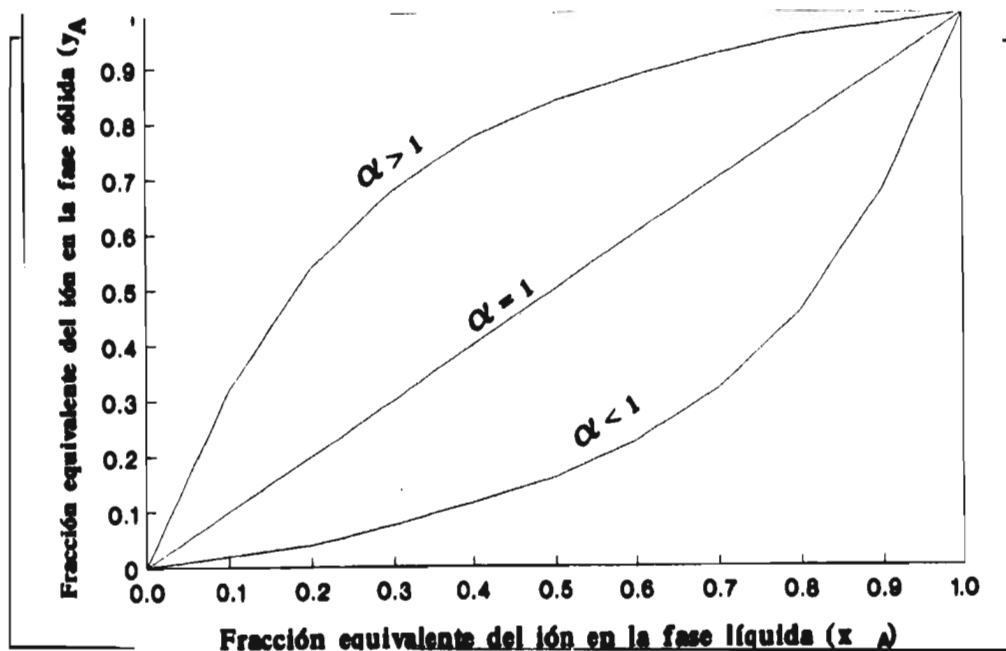
Segundo caso

$\alpha = 1$: La isoterma es una diagonal o llamada lineal, la cual refleja una no preferencia por el ión A ó B.

Tercer caso

$\alpha > 1$: En este caso la isoterma es favorable ya que el sólido prefiere el ión A por el ión B.

Las operaciones de intercambio iónico más conocidas son aquellas que están referidas a sistemas en los cuales el ión de interés tiene un factor de separación más grande que la unidad durante el agotamiento, por lo tanto la eficiencia del proceso en una columna dependerá de las propiedades de las partículas del intercambio iónico, la composición del influente que entra a la columna y de las condiciones de operación del arreglo que guarde el proceso.



Fuente, USEPA, 1974

Figura 2.4 Isoterma de reacción en el intercambio iónico

2.5 Zeolitas en México

2.5.1 Origen y geoquímica.

En México, las zeolitas fueron formadas por diagénesis alcalina de vidrio riolítico posiblemente en un sistema hidrológico abierto. El vidrio esencialmente inalterado ocurre en tobas recientes, conteniendo de 65-90% de vidrio y de 10-30 de albita piroclástica, plagioclase, cuarzo y hornoblenda menor, tourmalina, biotica y esmectita.

Como un decremento de la elevación de la capa superior o inferior de esas tobas el

vidrio es hidratado en un 9% y el contenido de Na^{++} y K^+ fueron ligeramente agotados, mientras Fe^{+++} , Ca^{++} , Mg^{++} y la relación Si/Al han tenido un incremento. Las zeolitas formadas diagenéticamente de los vidrios son el contenido de toba alrededor de 15% y 85% del vidrio (De Pablo-Galán, 1986).

Las zeolitas se encuentran a una elevación entre 1500 y 1540 msnm en el margen NW de las bases de lagos donde hay clinoptilolita (Na^{++} , K^+ , Ca^{++}), la cual fue cristalizada de los residuos de vidrios, después, Si, Al^{+++} , Na^{++} y K^+ fueron parcialmente lixiviados y Fe, Mg, Ca y la relación Si/Al relativamente incremento por una infiltración del fluido alcalino.

De Pablo-Galán (1986) reporta grandes depósitos de zeolitas al Sureste de México (Oaxaca) que son el resultado de la transformación del vidrio volcánico con una composición formada por:



Debido a que en esta investigación se utilizó zeolitas para remover N-NH_4^+ , solamente se estudiarán las zeolitas de origen natural, específicamente a la "Clinoptilolita" ya que se ha comprobado en estudios previos que es la más abundante en México, Oaxaca (Martínez y Pesquera 1956 y De Pablo-Galán, 1979).

2.5.2 Clasificación

Mineralógicamente las zeolitas son clasificadas como una familia del grupo de los silicatos de aluminio hidratado uni y di-valentes las cuales pueden ser reversiblemente deshidratadas a diferentes grados sin cambiar la estructura cristalina (Amphlett, 1964).

La composición general de las zeolitas está dada por la fórmula



donde

M y N son respectivamente, los metales alcalinos y alcalinotérreos actuando como iones contadores presentes en las cavidades de la zeolita (Amphlett, 1964).

2.5.3 Capacidad.

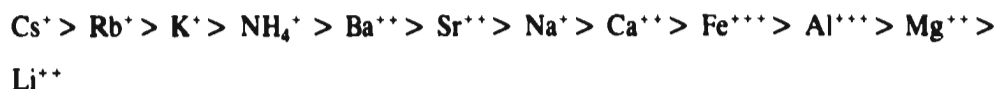
La capacidad de intercambio total media de la clinoptilolita es de 1.6 a 2.0 meq/g y es ligeramente más bajo que el promedio de las zeolitas orgánicas convencionales. Barrer *et al.*, (1967) encontraron experimentalmente que su capacidad es del 98% de la capacidad total, lo que hace que prácticamente todos sus sitios de intercambio sean accesibles a los iones alcalimetálicos. Por otra parte, Ames (1960) observó que aplicando un lavado de ácido a la clinoptilolita no se afectaba su capacidad de intercambio (Koon y Kaufman, 1971).

La velocidad de intercambio de la clinoptilolita está limitada por los canales rígidos y cavidades en la estructura de las zeolitas y es menor que la de las resinas sintéticas; sin embargo la clinoptilolita presenta una inusual selectividad para el ión amonio.

2.5.4 Selectividad.

La selectividad de la clinoptilolita para remover amonio es causada por sus propiedades moleculares iónicas debidos a su estructura. Hay distintos grados de diferencia en las zeolitas por el tamaño de la criba iónica.

Para conocer la selectividad de la clinoptilolita frente a varios iones, Ames (1960, 1967) determinó el siguiente orden:



En trabajos posteriores de Ames (1967), se determinaron las isotermas de equilibrio para el amonio y otros cationes comunes presentes en las aguas residuales tales como

macrocompuestos. Los resultados de éstos mostraron la preferencia de la clinoptilolita al ión amonio en primer lugar, así como para los otros iones con excepción del potasio.

2.5.5 Estabilidad.

Los estudios acerca del efecto del pH sobre la estabilidad de la clinoptilolita son limitados, pero Ames (1960) encontró que este material es más resistente al ácido que otras zeolitas. Sin embargo, Barrer y Makki (1964) encontraron que al tratar a la clinoptilolita con ácido 1 N hay desplazamiento progresivo del aluminio de la estructura cristalina.

La estabilidad de la clinoptilolita ante los álcalis ha sido investigada por Barrer *et al.*, (1967), quienes trabajaron encontraron que hay pérdida de peso en dos días debido al ataque químico de la sosa cáustica. La relación entre peso perdido y la concentración de NaOH fue muy cercana a una reacción de primer orden (lineal) con un 70% de pérdida producida por una exposición al NaOH al 20%.

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1 Origen de las zeolitas.

Los tres sitios de muestreo considerados para este estudio, se localizan al Noreste de Oaxaca, al Sureste de México entre los $17^{\circ}20'$ y los $16^{\circ}50'$ de latitud Norte y $96^{\circ}50'$ longitud Oeste. En estos puntos se recolectaron un total de siete muestras del mineral (zeolitas) a una altura medida a través de un altímetro y comprendida entre los 1565 y 1594 metros sobre el nivel del mar (msnm), en el municipio de Etla como se muestra en la Figura 3.1.

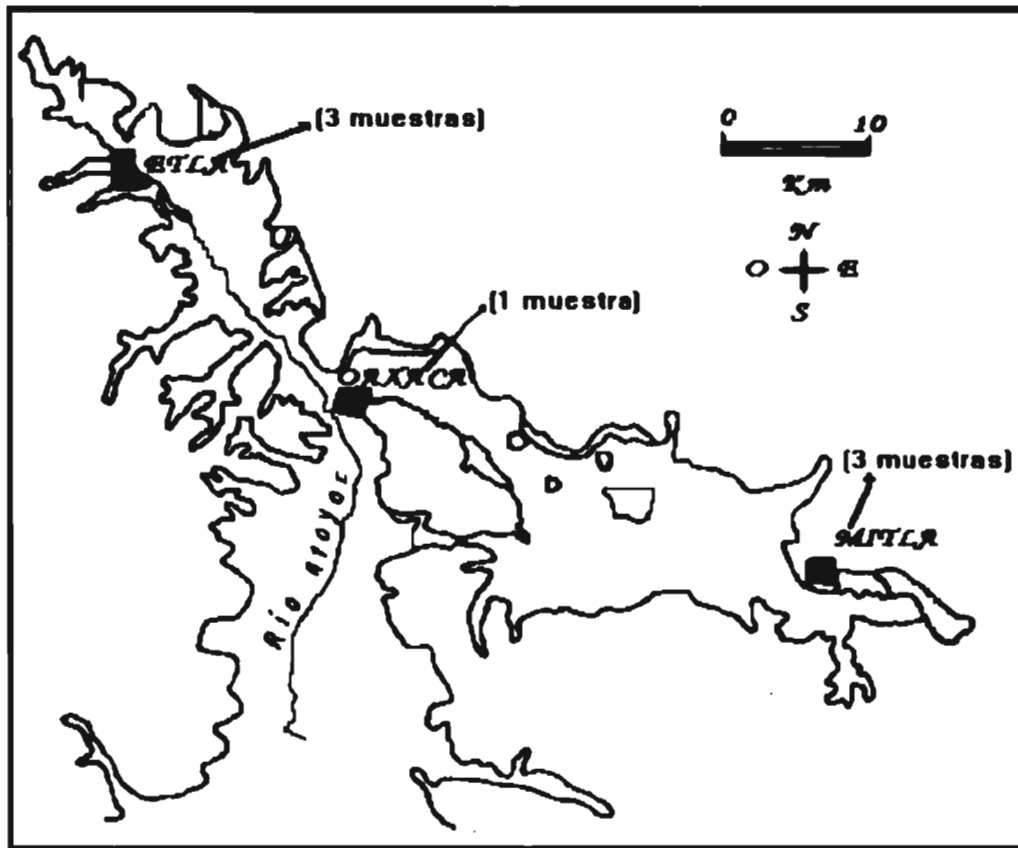


Figura 3.1 Localización de los sitio de muestreo

3.1.1 Preparación

Las zeolitas recolectadas (siete en total) fueron molidas y separadas en varias fracciones con la finalidad de homogenizar su tamaño para el estudio. Se tomó como base la malla del No. 8 y 16 que corresponden a una apertura de 1.18 y 3.36 mm respectivamente, después de esta operación el material separado se sometió a un lavado constante eliminando polvos y materiales adheridos que pudieran causar problemas en los experimentos. Se dejó secar a temperatura ambiente $20 \pm 2^\circ\text{C}$.

3.1.1.1 Determinación de la Curva Granulométrica

Para cada una de los materiales empleados, se les determinó las curvas granulométricas correspondientes.

3.1.2 Acondicionamiento

Con la finalidad de tener un material de empaque homoiónico, las zeolitas se sometieron a un proceso de acondicionamiento con una solución 0.1 M de NaCl por un período de 120 h (cinco días); diariamente se le adicionaba la solución en relación 2:1 y cada 24 h la solución era reemplazada hasta llegar al tiempo establecido, posteriormente se decantó el sobrenadante y el material se secó a temperatura ambiente $20 \pm 2^\circ\text{C}$.

3. 1. 3 Caracterización de la densidad y composición química

3.1.3.1 Densidad aparente

La densidad del mineral se determinó mediante el método de desplazamiento, utilizando para ello una probeta de 100 mL y pesando ciertos gramos de zeolitas en este volumen determinado. Los cálculos se realizaron aplicando la siguiente ecuación:

$$P_o = w/v \quad (13)$$

donde:

- w : peso promedio de las zeolitas en una probeta de 100 mL (gr).
- v : volumen de agua destilada de referencia (100 mL).

3.1.3.2 Composición química

Investigaciones previas realizadas por De Pablo-Galán (1986), reportan grandes depósitos de zeolitas en Oaxaca con una composición estructural conformada por:



De un total de siete muestras tomadas y etiquetadas previamente, las muestras dos, tres y cuatro que fueron marcadas por el lugar de procedencia y que correspondieron a las muestras colectadas en el municipio de Etlá, se analizaron en microscopio electrónico de barrido (Jeol JSM-33C) acoplado con un espectrómetro de energía dispersa de rayos X (Unispec System 7000) en el cual se le determinó cualitativamente la composición mineral.

Se determinó la composición química por vía húmeda del mineral a una de las muestras procedente de Etlá y bajo 3 diferentes condiciones.

- a) zeolitas naturales.
- b) zeolitas acondicionadas con NaCl_2 y
- c) zeolitas saturadas con N-NH_4^+ .

3.2 Estudios en lote

Las zeolitas tamizadas, acondicionadas y con un tamaño específico (TE) de 2.38 y 3.20 mm fueron empleadas para evaluar su selectividad

3.2.1 Influencia de los aniones durante el intercambio iónico

Con objeto de determinar la influencia de los aniones durante el intercambio iónico con zeolitas naturales, se utilizaron sales de potasio en forma de cloruro, nitrato y sulfato.

Los experimentos se realizaron en lote (*batch*), utilizando frascos de polietileno con capacidad de 125 mL, a temperatura ambiente 20 ± 2 °C. La cantidad de zeolitas empleadas fue de 5 g adicionando 50 mL de las soluciones conocidas.

Transcurridos un período de contacto de 24 h; al sobrenadante se les determinó la concentración de K^+ en cada prueba. Esta determinación se hizo por absorción atómica de flama, utilizando un espectrofotómetro de absorción atómica 1100 B (Perkin Elmer, Germany).

3.2.2 Remoción de nitrógeno amoniacal en función de la concentración y tiempo de contacto.

En el estudio de remoción de nitrógeno amoniacal se utilizaron 3 tipos de zeolita (Esla 2, 3 y 4) con dos tamaños de partículas (TE 2.38 y 3.20 mm) en la cual se evaluó la remoción de nitrógeno del ión amonio en función de la concentración y el tiempo de contacto. El período de prueba consistió de un total de 4 días y las concentraciones trabajadas fueron de 1.4, 2.5, 3.5 y 7.0 g/L de $N-NH_4^+$. En cada tiempo establecido se determinó la concentración de salida de $N-NH_4^+$.

3.3 Estudios en flujo continuo

3.3.1 Estudio de remoción del amonio en función de la velocidad de flujo

Tomando como base los resultados obtenidos en las pruebas lote y con finalidad de evaluar la remoción de ión amonio en función de 3 velocidades de flujo, se diseñaron tres columnas construidas con tubos de acrílico de 14.8 cm de diámetro interno y 92 cm de altura, dando un volumen total de 15.8 L, sus extremos estaban cerrados herméticamente con bridas ciegas en cuyo centro se conectó un tubo de 0.3 mm de diámetro nominal para la entrada de la solución de alimentación en forma ascendente. A lo largo del cuerpo de las columnas se colocaron cinco tomas o puntos de muestreo.

Cada columna se empacó con 10.5 kg de zeolitas (Esla 3) que cubre una altura de aproximadamente 67 cm, con tamaño de partícula de 2.38 mm (TE) y con un coeficiente de uniformidad (CU) de 0.71. Las zeolitas se soportaron con una rejilla hecha de acero

inoxidable de 14.3 cm de diámetro permitiendo una distribución uniforme del líquido hacia la columna. Este arreglo se muestra en la Figura 3.2.

El influente se introdujo por medio de bombas peristálticas (Cole Parmer, USA) de flujo variable, reguladas manualmente hasta obtener el flujo requerido en cada columna. Este influente provenía de un tanque con capacidad de 120 L donde se preparaba la solución a una concentración de 0.01 M de NH_4NO_3 (140 mg/L de NH_4^+).

3.3.1.1 Muestreo

Se tomaron muestras de cada columna en los cinco puntos de muestreo ilustrados previamente en la Figura 3.2 y fueron almacenadas en frascos de plástico a una temperatura de 4°C.

La composición del influente y el gasto alimentado fue monitoreada periódicamente a lo largo de toda la fase experimental.

3.3.1.2 Métodos analíticos empleados

✓ Nitrógeno amoniacal

El nitrógeno amoniacal se determinó aplicando la técnica de Nesslerización establecida por el *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA-AWWA-WPCF, 1989), utilizando un espectrofotómetro Milton Roy Modelo 20 D a 415 nm.

✓ Sodio

El contenido de sodio de las muestras se determinaron por absorción de flama utilizando un espectrofotómetro de absorción atómica de flama 1100 B (Perkin Elmer, Germany).

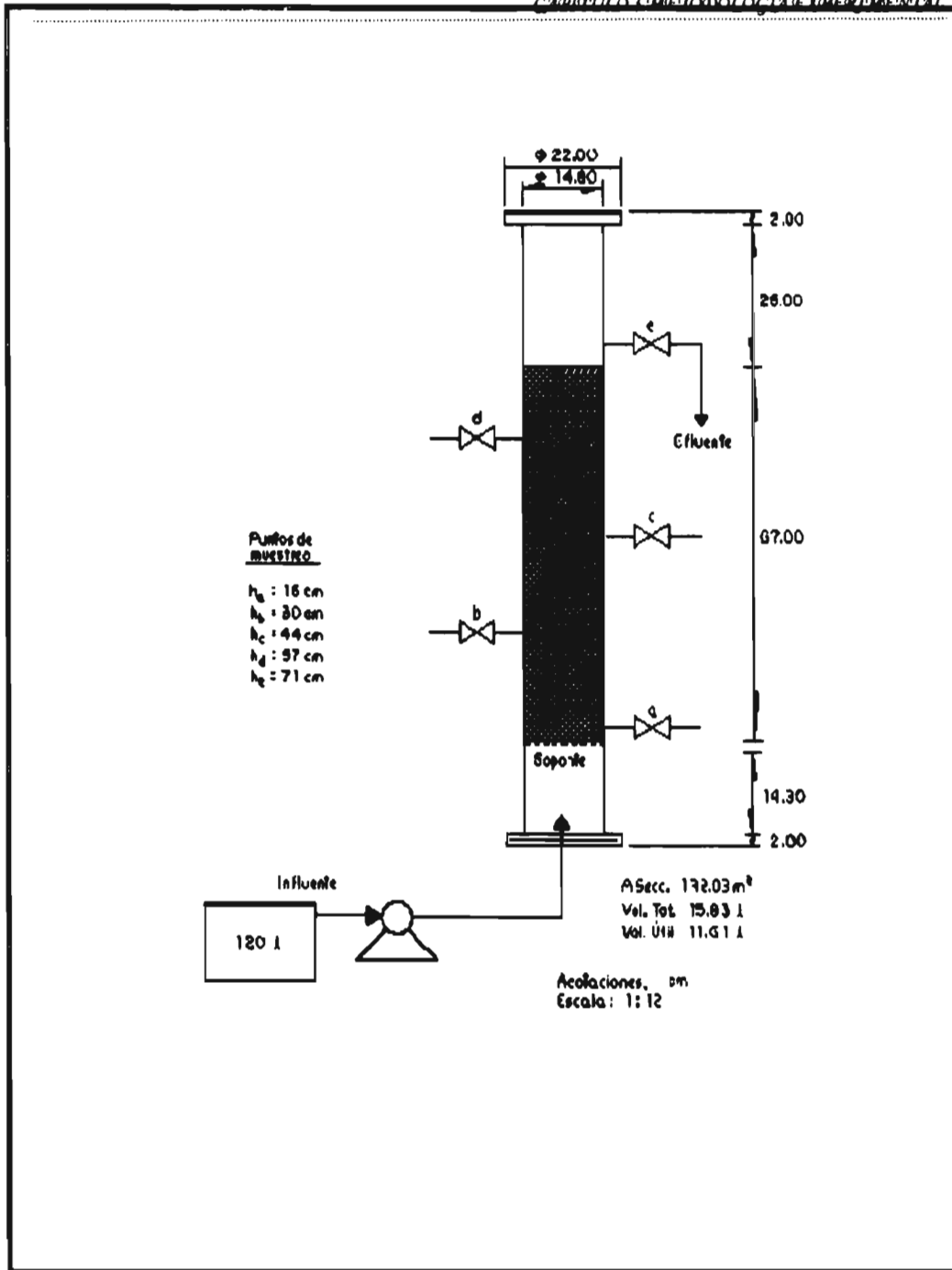


Figura 3.2 Diagrama de la columna experimental

3.3.1.3 Condiciones de operación

Para llevar a cabo las pruebas en continuo se eligieron tres tasas de filtración (9.6, 19.96 y 33.75 L/m².h). La Tabla 3.1 se muestran las condiciones de operación empleadas en el experimento.

**Tabla 3.1 Condiciones de operación aplicadas para cada columna de zeolita en flujo continuo
TE 2.38 mm y CU 0.71**

Columna	BV/h*	Area (m ²)	Altura de lecho (cm)	Volumen (L)	Gasto (L/h)	Tasa de filtración (L/m ² .h)
C1	0.1	1.72	67.5	11.612	1.161	.96
C2	0.3	1.72	66.6	11.457	3.48	1.998
C3	0.5	1.72	67.5	11.612	5.80	3.375

* Valores correspondientes al volumen alimentado por volumen de empaque por hora.

3.3.2 Estudios de regeneración**3.3.1 Evaluación del volumen de agua y reactivo necesario.**

En una primera prueba se evaluó el sistema de regeneración en columnas de vidrio con una altura de empaque de 18 cm y un área de 3.8 cm², con una masa total de 55.2 g y una densidad aparente del empaque de 0.81 g/mL dando un volumen total de 68.4 mL. El esquema experimental, se muestra en la Figura 3.3.

A partir de un diseño experimental 2^2 (dos variables con dos niveles) se determinó inicialmente la influencia de la concentración de agua y reactivo necesario (Na^+) durante 10 horas.

Las tasas aplicadas fueron de 3.60 y 7.20 $\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ con concentraciones de 2 y 4 M, dando un total de cuatro pruebas. La solución regenerante utilizada fue una solución de NaCl la cual fue alimentada a través de una bomba peristáltica hacia las columnas, con flujo descendente.

Los muestreos fueron en total 10 tiempos realizados cada hora. Se tomaba la muestra puntual al finalizar el mismo. Los efluentes colectados se les realizó análisis de ión sodio y contenido de nitrógeno amoniacal. Este último se determinó siguiendo la técnica de Nesslerización descrita previamente, mientras que el catión sodio se determinó por absorción atómica de flama, utilizando un espectrofotómetro de absorción atómica 1100 B (Perkin Elmer, Germany).

3.3.2 Evaluación de la velocidad de flujo.

Se realizó un ensayo donde se determinó la influencia en la regeneración de las cargas aplicadas a baja concentración de regenerante.

El arreglo experimental se muestra en la Figura 3.3 y consistió en columnas de vidrio con un diámetro interno de 1.9 cm y un área seccional de 3.8 cm^2 , la altura del lecho fue de 18.5 cm con una masa total de 43.4 g ocupando un volumen útil o total de empaque de 52.45 mL.

Las cargas aplicadas en este experimento fueron de 9.25, 18.40, 26.40 y 37.40 L/m².h (5, 10 15 y 20 BV/h¹), usando una solución regenerante NaCl con concentración 1 M, la cual era llevada hacia las columnas al través de bombas peristálticas. El flujo trabajado fue de orden descendente y en un período de cada hora se tomaron muestras en el efluente para posteriormente determinarles el contenido de amonio y sodio durante 10 horas.

¹ BV/h (Bed Volumen/hour). Volumen alimentado por volumen de empaque por hora.

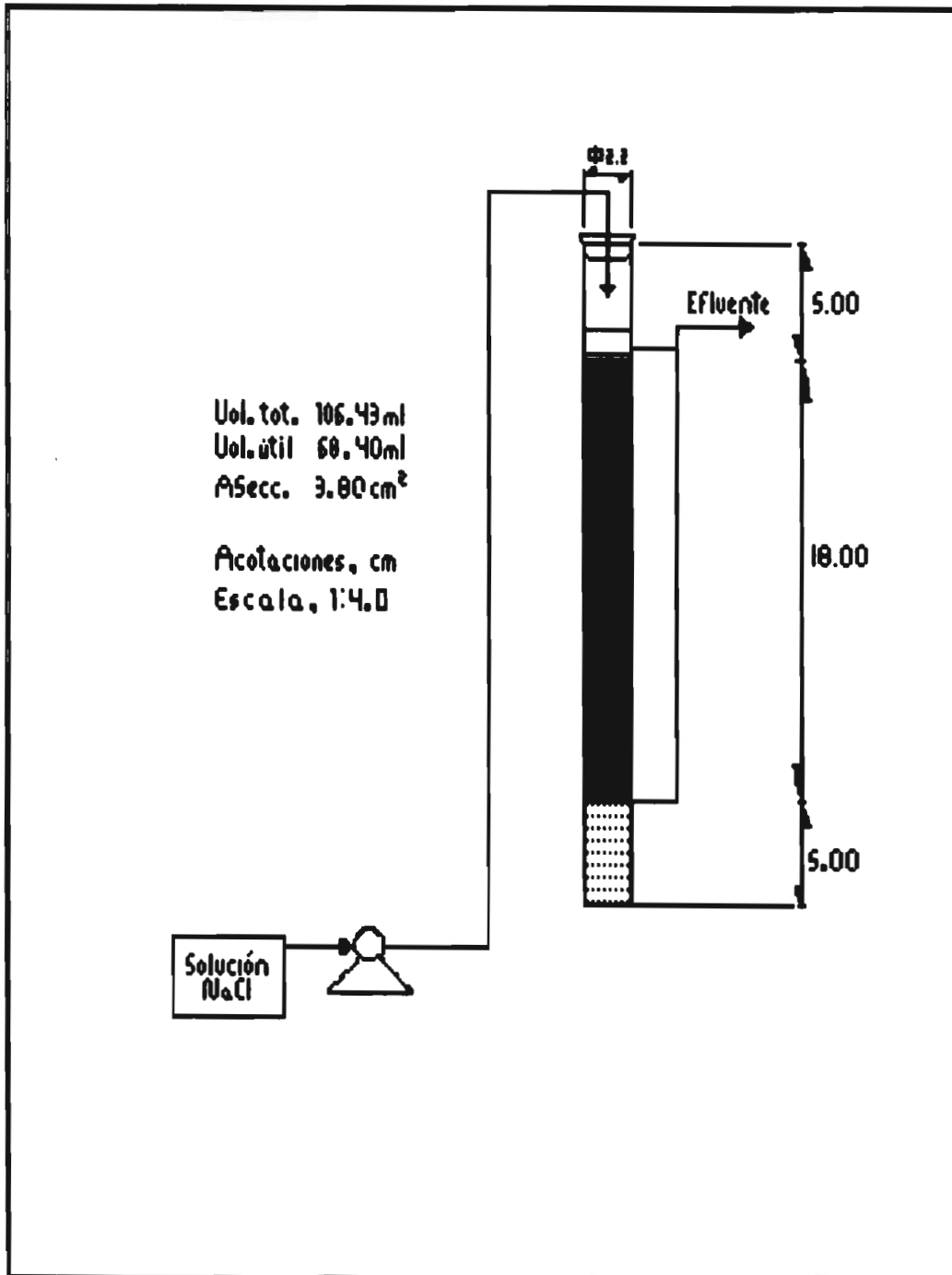


Figura 3.3 Diagrama de la columna experimental en la etapa de la regeneración (A)

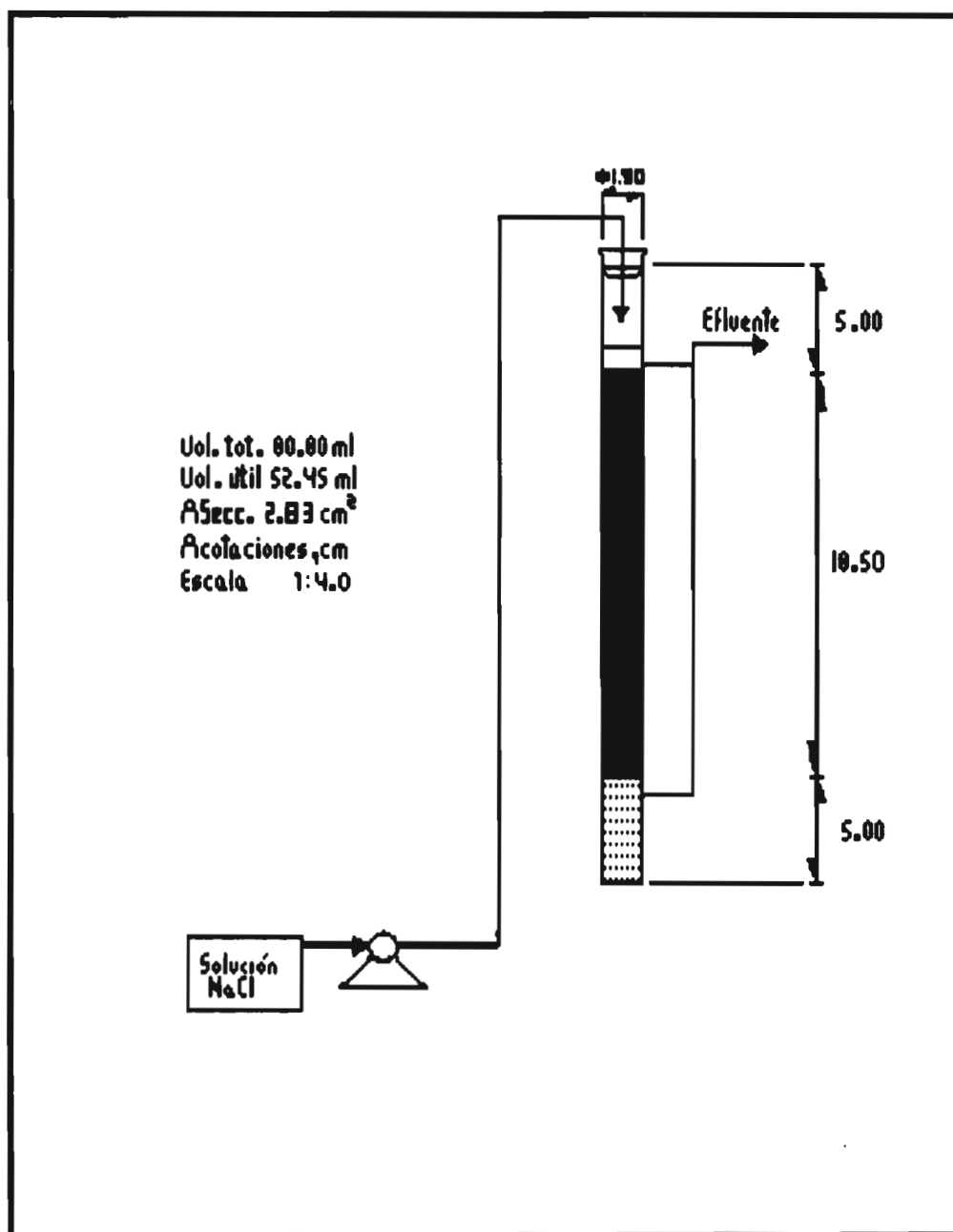


Figura 3.4 Diagrama de la columna experimental en la etapa de regeneración (B)

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Sitios de muestreo

En las pruebas con zeolitas naturales, para la evaluación de la selectividad y eficiencia de remoción de contaminantes, un total de 7 muestras fueron tomadas de los sitios comprendidos en el municipio de Etlá, Mitla y Cd. de Oaxaca, a una altitud de 1565 y 1594 msnm de donde se han reportado en previas investigaciones ser zeolitas del tipo Clinoptilolita (De Pablo-Galán, 1986).

4.2 Curvas granulométricas

Una vez seleccionada, tamizada y lavada se les determinó la granulometría. Las Tablas 4.1 y 4.2 así como las Figuras 4.1 y 4.2 presentan el cálculo de las curvas granulométricas correspondientes a el material de empaque empleado a lo largo del estudios.

Tabla 4.1 Determinación de la curva granulométrica (malla 8)

Malla No.	Apertura (mm)	Peso (g)	% retenido	% Acumulado
6	3.35	2.67	0.54	0.54
8	2.38	336.5	67.51	68.05
10	2	142.4	28.57	96.62
12	1.41	12.3	2.47	99.09
16	1.13	4.57	0.92	100.01
TE (mm)				3.20
CU				0.78

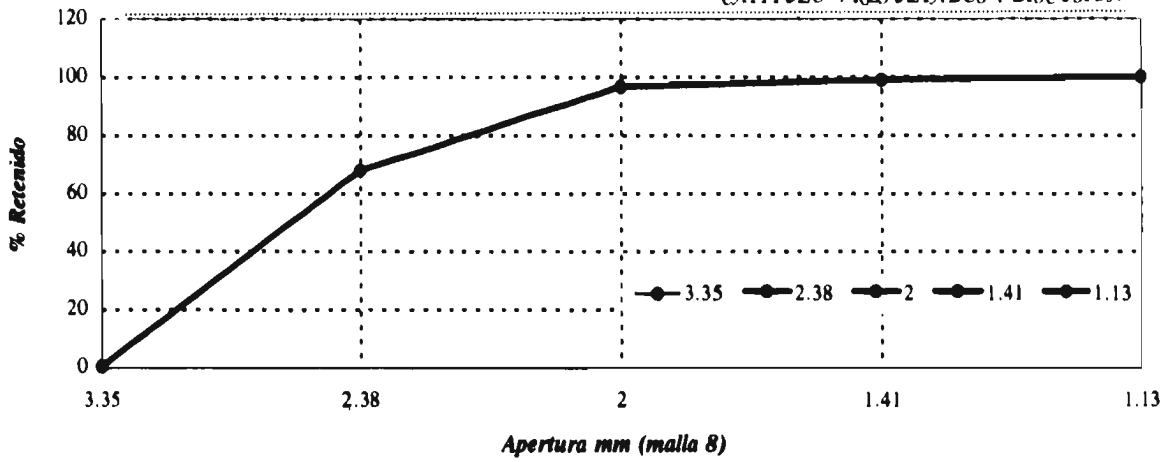


Fig. 4.1 Curva Granulométrica: Porcentaje acumulado (malla 8)

Tabla 4.2 Determinación de la curva granulométrica (malla 16)

Malla No.	Apertura (mm)	Peso (g)	% retenido	% Acumulado
6	3.35	2	0.55	0
8	2.38	37.9	10.4	10
10	2	136.6	37.46	48
12	1.41	75.5	20.71	69
16	1.13	112.7	30.91	100
TE(mm)				2.38
CU				0.71

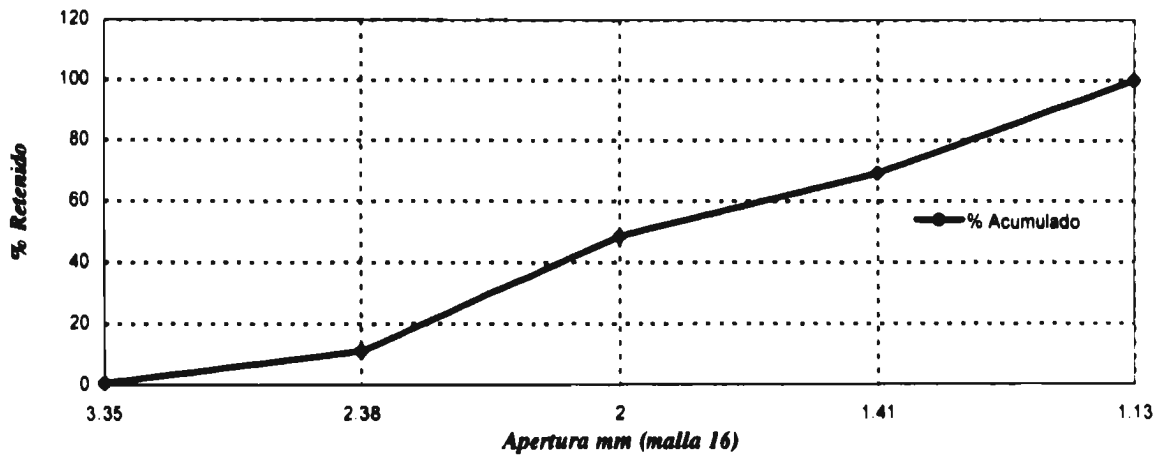


Figura 4.2 Curva granulométrica: Porcentaje acumulado (malla 16)

4.3 Estudios en lote

4.3.1 Influencia de aniones en el intercambio iónico con potasio (K^+).

En el estudio de influencia de los aniones durante el intercambio iónico se empleó zeolita natural con dos tamaños de partícula (TE 2.38 y 3.20 mm) y varias sales de potasio. Los análisis de varianza a un nivel de significancia del 95% indican que existe deferencia significativa en el tipo de sal utilizada, pero no así para los sitios de muestreo y el tamaño de partícula. En el ANEXO 1 se encuentra la totalidad de resultados estadísticos determinados durante el experimento.

TABLA 4.3 Análisis Estadísticos(Influencia de Aniones)

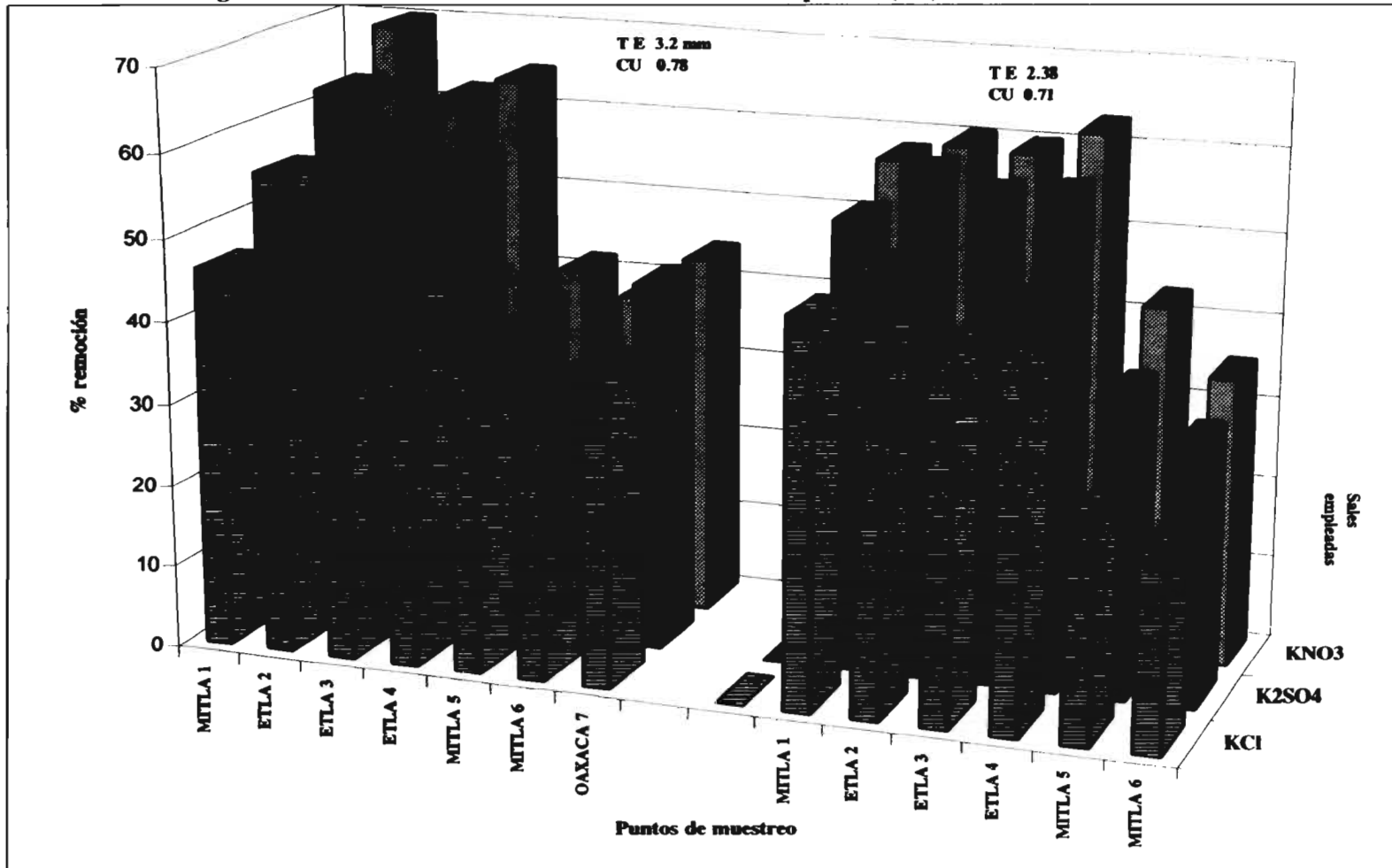
Clase		Niveles	Valores		
Sal		3	KCl, $K_2(SO_4)$, KNO_3		
Sitio		7	Etila 2, Etila 3, Etila 4, Mitla 1, Mitla 5, Mitla 6, Oaxaca 7		
Tamaño de Partícula		2	TE 3.2 y 2.38 mm		
No. de Observaciones		42			
Análisis de Varianza					
Fuente	DF	Anova Suma de cuadrados	Media cuadrática	Valores F	Pr > F
Modelo	9	2298.380399	255.3755999	6.65	0.0001
Error	32	1229.1933	38.41.22924		
Correlación total	41	3527.5737			
Fuente	DF	SS anova	Media cuatrica	Valor F	Pr > F
Sal	2	1890.7532	945.3766	24.61	0.0001
Sitio	6	359.6021	59.933698	1.56	0.1909
Tam. Part	1	48.0249	48.02499	1.25	0.2718

La Fig. 4.3 se observa el comportamiento durante la remoción de K^+ en los diversos sitios de muestreo y tipo de sales empleada. Se considera que la influencia presentada se debe principalmente a la presencia de otros cationes presentes en la fase sólida que se intercambian que tienen preferencia por otro tipo de iones que entran dentro de la solución y también presumiblemente al tipo de enlace de que se presenta cada compuesto.

Con base en los resultados estadísticos se afirma que existió una influencia de los aniones durante el intercambio iónico debido al tipo de sal empleada ésta se presentó de la siguiente manera: $SO_4^- > Cl^- > NO_3^-$. Lo que hace suponer que estos aniones pudieron reaccionar con otros cationes intercambiables presentes en las zeolitas naturales y por tanto interferir durante el intercambio iónico disminuyendo la eficiencia de remoción del ión de interés (K^+)

Si se compara con los estudios realizados por Loizidou (1990), el comportamiento del intercambio iónico con zeolitas naturales durante la determinación de la influencia de los aniones se encuentra que la secuencia de preferencia es diferente $NO_3^- > SO_4^- > Cl^-$ VS, $SO_4^- > Cl^- > NO_3^-$. Por tanto es importante considerar que esta influencia no es una generalización, sino que depende del tipo de zeolitas y del lugar de procedencia, composición química, así como de la selectividad que ésta muestra durante el intercambio iónico.

Figura 4.3 Influencia de los aniones en la remoción de potasio (K^+) con zeolita natural



4.3.2 Remoción del nitrógeno amoniacal en función de la concentración y tiempo de contacto.

Por lo que respecta a la remoción de nitrógeno amoniacal en función de la concentración y tiempo de contacto, este catión se evaluó sólo en las muestras 2, 3 y 4 procedentes de Etna, cuyos resultados estadísticos son mostrados en la Tabla 4.4. Cuando se trabajan diversos tiempos de contacto con dos tamaños de partículas (2.38 y 3.20 mm), la mejor eficiencia se obtiene con la zeolita precedente de Etna 3 (1573 msnm) y un tiempo de retención de 48 h, seguida por la zeolita Etna 2 (1594 msnm) y finalmente, la zeolita Etna 4. Estadísticamente no existe una diferencia significativa en relación con el tamaño de partícula y los sitios de muestreo, sin embargo la concentración inicial aplicada en el sistema así como el tiempo de contacto es altamente significativa. En otras palabras, las concentraciones $7.0 \text{ N-NH}_4^+ \text{ mg/L}$ y $1.40 \text{ N-NH}_4^+ \text{ mg/L}$ siempre son diferentes en el tiempo durante el proceso de intercambio iónico y esto influirá mayormente sobre la remoción alcanzada en el sistema.

En el ANEXO 2 se encuentra la totalidad de resultados estadísticos determinados durante el experimento .

Tabla 4.4 Análisis de varianza durante tomando en cuenta tiempo de contacto y concentración del influente

Clase		Niveles		Valores			
Conec inicial ⁺		4		1.4, 2.15, 3.5 y 7.0 N-NH ₄ ⁺			
Sitio		7		Etila 2, Etila 3, Etila 4			
Tamaño de Partícula		2		TE 3.2 y 2.38 mm			
No. de Observaciones		24					
Variable dependiente (hora)		Conc 1	Con 24	Conc 48	Conc 72	Conc 96	
Niveles		1	24	48	72	96	
Análisis de Varianza							
Fuente	DF	Anova SS	Media cuadrática	Valores F	Pr > F		
Conc inic	3	104.7857	34.928	27.24	0.0001		
Sitio	2	2.0081	1.0040	0.78	0.4728		
Tampart	1	0.1854	0.1854	0.14	0.7085		
Error	17	21.799	1.2823				
Fuente	DF	SS anova	Media cuadrática	Valor F	Pr > F	Adj Pr > F	
						G-G	H-F
Conc	4	4.0963	1.02409	10.56	0.0001	0.0002	0.0001
Conc*Coninic.	12	5.7369	0.4780	4.93	0.0001	0.007	0.0001
Conc*Sitios	8	1.1228	0.1403	1.45	0.1931	0.2359	0.2073
Con*Tampart	4	0.2498	0.0624	0.64	0.6327	0.5415	0.6057
Error (conc)	68	6.5922	0.0969				
Conc*Inic 1.	1	2.4054	2.4054	30.23	0.0001		
Conc*Inic 2	1	3.1828	3.1828	20.61	0.0003		
Conc*Inic 3.	1	7.7441	7.7441	17.94	0.0006		
Conc*Inic 4.	1	1.3010	1.3010	13.987	1.0001		

Las Figuras 4.4, 4.5, 4.6 y 4.7 muestran el comportamiento de las eficiencias para las diferentes concentraciones de nitrato de amonio empleadas, observándose que las mayores remociones se presentan en las primeras horas de operación dentro de este proceso y hasta el cuarto día (96 h), con una disminución paulatina al quinto y sexto día.

Estos resultados son semejantes con los estudios realizados por Jama y Yümel (1989) , los cuales observaron que en el proceso de intercambio iónico, la remoción de $N-NH_4^+$ se llevó a cabo en las primeras horas del contacto con el sistema líquido-sólido intercambiador.

Similares observaciones fueron determinadas por Ames (1960) quién determinó la selectividad de varias zeolitas y encontró que la clinoptilolita y la zeolita sintética tipo AW400 resultaron ser adecuadas para remover nitrógeno amoniacal presente en el agua residual.

Se observó que el mayor porcentaje de remoción (80%) se logró a concentraciones que van de 1.4 hasta 2.5 g $N-NH_4^+$ para la muestra 3 (Etila 4); sin embargo, se puede decir que la remoción de amonio bajo las diferentes concentraciones empleadas fue buena ya que durante el período de prueba las remociones alcanzadas fueron de un 40% en las primeras horas para todas las muestras empleadas en este estudio y en ambos tamaños de partículas.

Figura 4.4 Porcentaje de remoción de 1.4 g/l de N-NH₄ empleando 2 tamaños de partícula

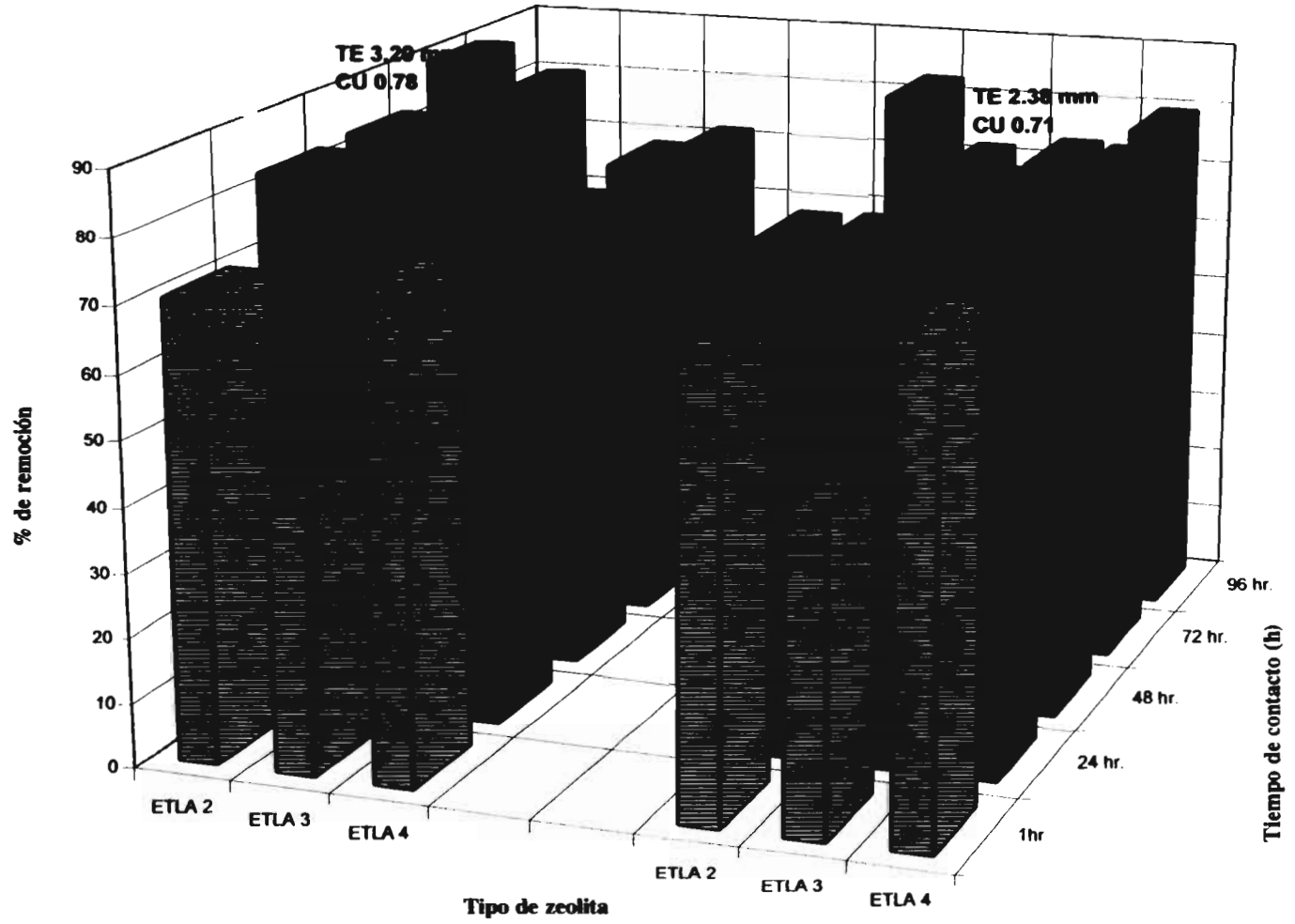


Figura 4.5 Porcentaje de remoción de 2.5 g/l de N-NH₄ empleando 2 tamaños de partícula

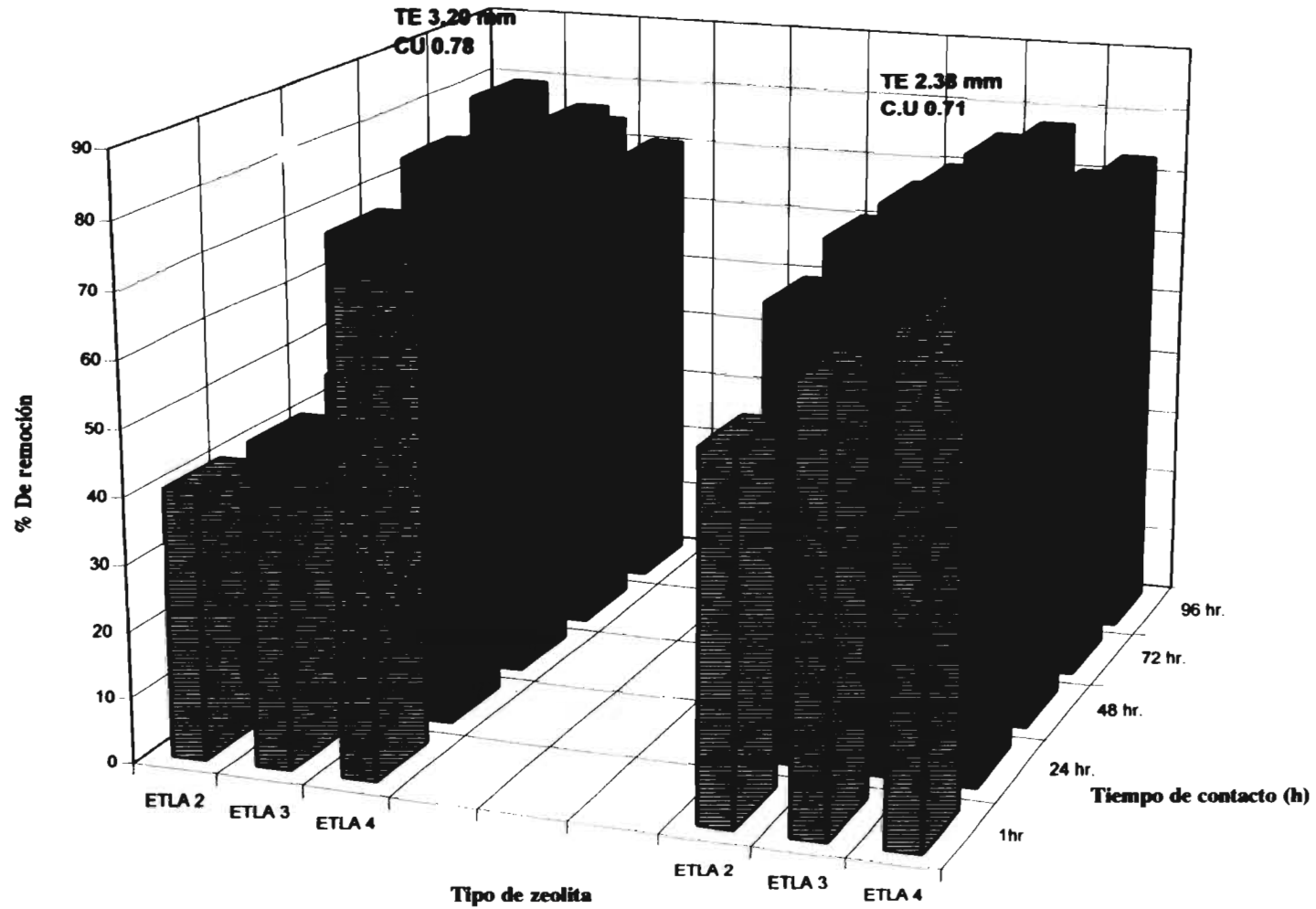


Fig 4.6 Porcentaje de remoción de 3.5 g/l de N-NH₄ empleando 2 tamaños de partícula

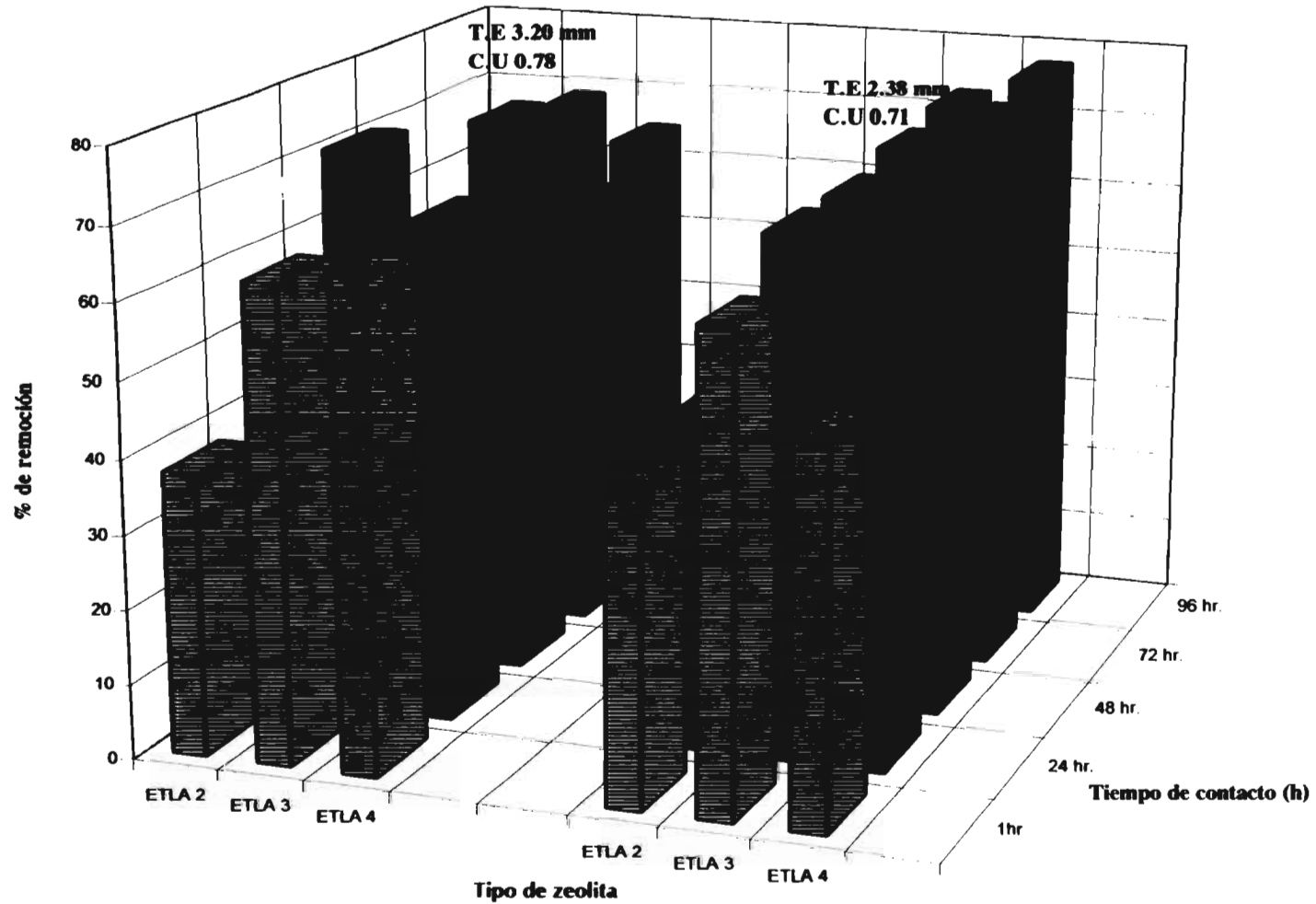
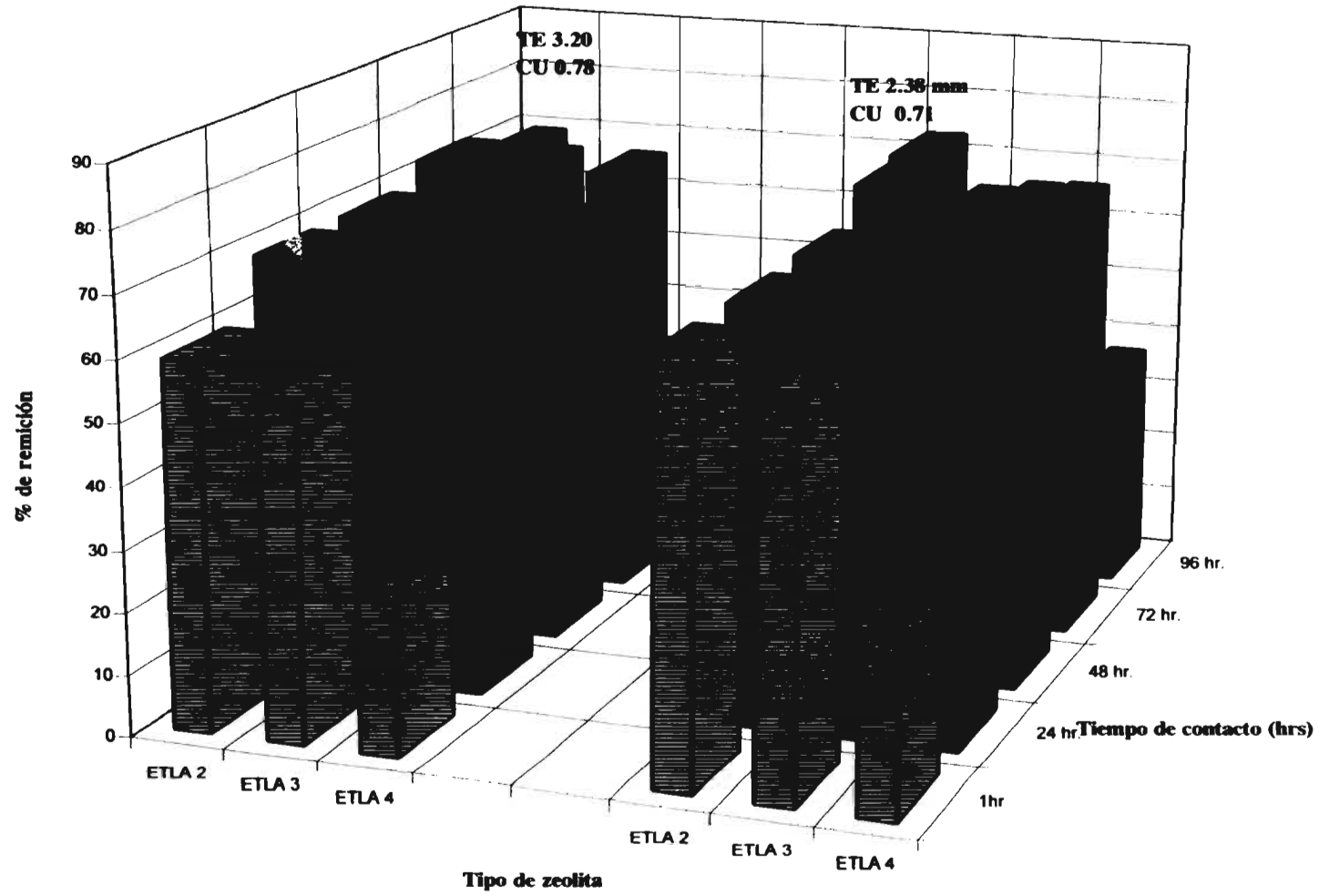


Figura 4.7 Porcentaje de remoción de 7.0 g/l de N-NH₄ empleando 2 tamaños de partícula



4.3.3 Composición interna de la estructura de zeolita bajo 3 condiciones

Con el objeto de verificar la composición química en forma cualitativa fueron realizados en el Instituto de Ingeniería los análisis en microscopio de barrido (JSM-35C Scanning microscope) en las zeolitas naturales acondicionadas. En la Figuras. 4.8 (a,b,) se presentan las zeolitas procedentes de Etlá (muestras 2, 3, y 4) en la que se observa que existe una mayor presencia de sílica y aluminio respecto a los demás componentes como era de esperar. Estas muestras presentan una similitud en cuanto a su estructura, sin embargo su composición (Figuras 4.9 a y b) no es homogénea, por lo que se considera que esta diferencia tan marcada en su homogeneidad sea el factor primordial para que las eficiencias de remoción no sean las esperadas, tanto para el nitrógeno amoniacal como para metales pesados. Por lo tanto el intercambio iónico en las zeolitas se ve afectado por la difusividad en los canales en los que no exista un acceso de los cationes contenidos en la fase líquida para poder reemplazar los cationes que están presentes en el mineral para ser intercambiados.

El factor que explica la selectividad de las zeolitas es la existencia de diferentes tipos de cavidades en las zeolitas, cuando esto ocurre, cada cavidad puede tener diferentes propiedades iónicas, dando como resultado solamente un intercambio parcial de los iones (Sherry, 1969).

A Continuación, en la Tabla 4.5 se puede observar la composición química de la estructura de las zeolitas naturales reportadas por De Pablo-Galán (1986), que fueron usadas para esta experimentación.

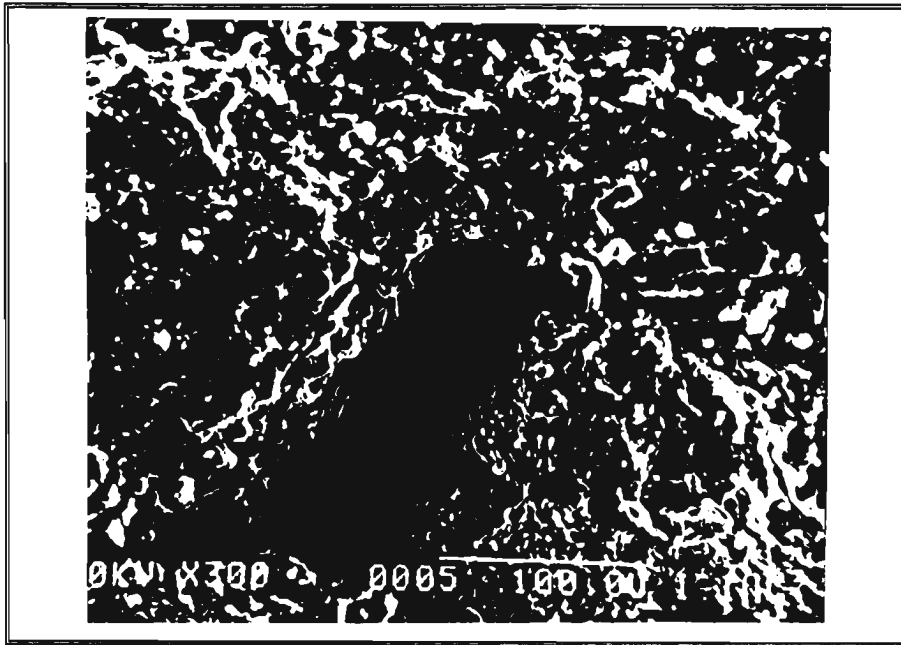


Figura 4.8 A Estructura general de la zeolita, Etlá 2

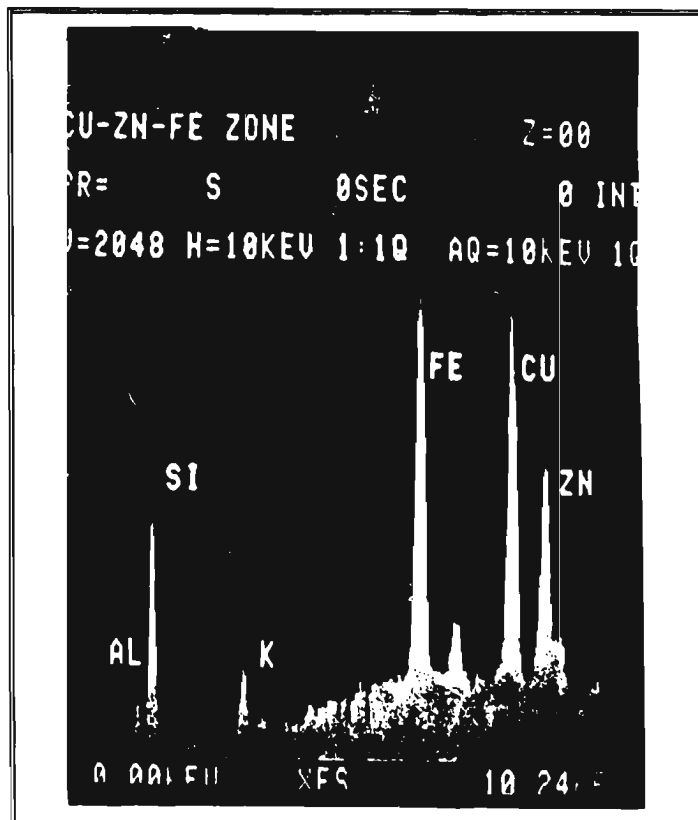


Figura 4.8 b Composición de los diferentes iones, Etlá 2

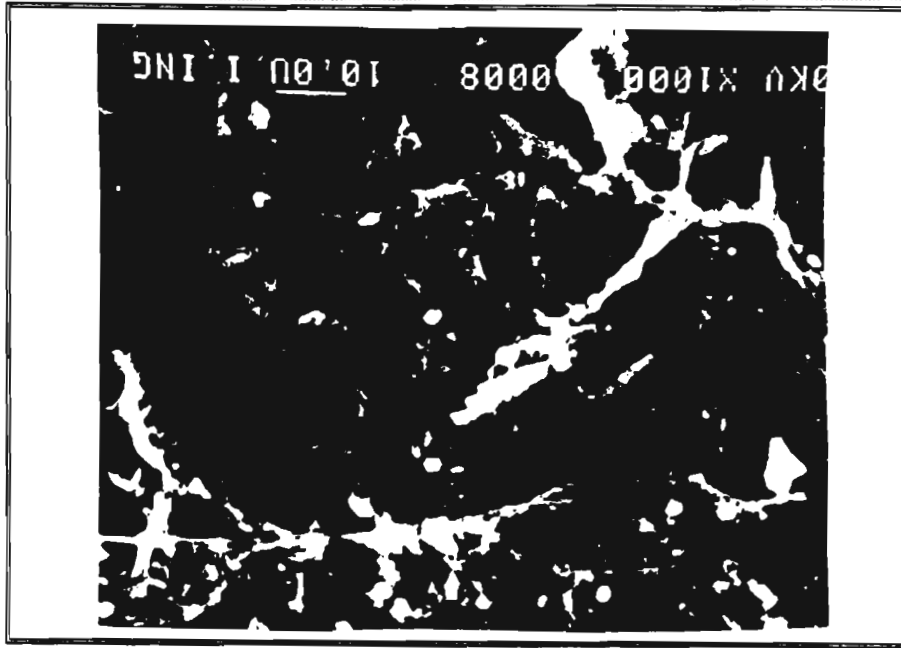


Figura 4.9 A Estructura general de la zeolita, ETL 3



Figura 4.9 B Estructura general de la zeolita, ETL 4

**Tabla 4.5 Composición química de la zeolitas naturales de Etlá
(tipo: Clinoptilolita)**

COMPONENTE	MUESTRAS *	
	1545	1535
Elevación (m)		
SiO ₂	68.80	68.16
Al ₂ O ₃	13.47	14.25
Fe ₂ O ₃	01.56	01.50
MgO	00.91	01.05
CaO	01.25	01.50
Na ₂ O	03.60	03.68
K ₂ O _s	03.10	03.53
H ₂ O ⁺	05.63	04.97
H ₂ O ⁻	01.10	01.36
Total	99.42	100.00

* Análisis por Método de Peso: Los valores se presentan en porcentaje de un peso.

Fuente: De Pablo Galán, 1986

La Tabla 4.5 confirma que existen otros cationes en la composición de las zeolitas naturales que pueden interferir durante el intercambio iónico tales como calcio, magnesio, hierro y potasio, los que también pueden estar intercambiando con la fase líquida, de tal manera que en el intercambio catiónico de la fase sólido-líquido no sólo se lleve a cabo con el Na⁺ sino con cualquier otro catión presente en el mineral.

En la Tabla 4.6 se muestran los resultados de la composición química realizada en la zeolita expuestas a tres condiciones diferentes.

Tabla 4.6 Composición química de las zeolita de Etlá, Oax., México bajo tres condiciones diferentes

Composición	Zeolita natural sinacondicionar	Zeolita natural acondicionada (con NaCl)	zeolita saturada (con N- NH ₄)
SiO ₂	65.92	64.04	67.43
TiO ₂	0.00	0.00	0.00
Al ₂ O ₂	12.95	12.93	13.27
Fe ₂ O ₃	1.31	1.31	1.31
FeO	0.39	0.39	0.39
MnO	0.00	0.00	0.00
MgO	0.48	0.32	0.32
CaO	2.04	1.37	1.17
Na ₂ O	2.50	4.05	0.95
K ₂ O	2.25	2.15	2.45
P ₂ O ₅	0.00	0.00	0.00
SO ₃	0.00	0.00	0.00
CO ₂	0.00	0.00	0.00
H ₂ O ⁺	8.02	8.46	8.53
H ₂ O ⁻	3.79	4.56	3.77
suma	99.65	99.58	99.59

Análisis realizados en el Instituto de Geología, UNAM

La composición de la estructura de las zeolitas tiene un efecto significativo en la propiedad de sorción cuando la relación Si/Al aumenta, la densidad del catión, la fuerza de campos electrostáticos disminuyen y la afinidad de la superficie de las zeolitas para sorbentes no polares aumenta (en comparación con los sorbentes polares) (Chen, 1976).

Una relación baja Si/Al significa una capacidad de las zeolitas alta (zeolites, 1975), por tanto se ha demostrado que la relación Si/Al para la clinoptilolita varía de 4.5 - 5.7, dando una capacidad de 0.38 - 1.54 meq cation/g de zeolita (Zamzow *et al.*, 1990).

Es por esto que podemos afirmar que en los casos de las zeolitas naturales utilizadas en este estudio se encontró una relación que varía de 4.95 - 5.09, bajo las diferentes condiciones a las que fueron sometidas, esta relación mostrada se considera favorable para que se lleve a cabo el intercambio iónico del nitrógeno amoniacal en este mineral y alcanzar porcentajes de remoción satisfactorias o puntos de ruptura en un período de tiempo mayor. Sin embargo, la presencia de otros cationes en el mineral interfieren durante el intercambio iónico, disminuyendo la capacidad de remoción de las zeolitas.

Helfferich, Sherry y Marshall (1962, 1969 y 1949), demostraron que la mayor capacidad de intercambio iónico del nitrógeno amoniacal en diversas zeolitas esta dado en una relación Si/Al en un ambito de 4 a 5, reportando además capacidades que varían de 2.30 - 5.30 meq de amonio/g de zeolitas, sin embargo, esto también dependerá del tamaño de la abertura de los canales presentes en el mineral.

La capacidad de intercambio iónico de las zeolitas está en función de la relación Si/Al, contenida en la estructura de éstas y el acceso de los fluidos intersticiales hacia el ión cargado en el material. La relación existente entre el Si/Al de las zeolita procedente de Oaxaca fue de 5.10 por lo que es de esperar que el intercambio iónico se lleve a cabo de forma eficiente durante la remoción del amonio de acuerdo a lo reportado.

La capacidad de zeolitas selectivas al nitrógeno de amonio calculadas a partir de fórmulas para pesos húmedos fueron reportadas por Amphlett (1964) estando entre un intervalo de 2.30 - 5.30 meq/g, sin embargo Sherry (1969) reporta una capacidad mayor para estas mismas muestras calculadas con base en el anhídrido.

Ames (1963) midió la capacidad de chabazita y obtuvo valores de 2.5 meq/g para iones Na^+ y K^+ , estas capacidades fueron comparadas con las calculadas de 4.95 y 4.00 meq/g dadas por Sherry y Amphlett (1969, 1964), respectivamente.

4.4 Estudios en continuo

4.4.1 Remoción de amonio en función de la velocidad de flujo

En esta parte del estudio se utilizó un TE de 2.38 mm y un CU 0.71 teniendo una densidad aparente de 0.96 g/mL, con zeolitas de color arena verdosa procedentes de Oaxaca. Cada columna soportó una masa de zeolita de 10.5 kg en cada experimento y fueron operadas por un período promedio de ocho horas diarias, tomándose muestras durante el arranque y paro de cada día.

En la Tabla 4.7 se muestran las condiciones de operación manejadas en cada columna. El influente utilizado se preparó con agua destilada y NH_4NO_3 , a una concentración de 0.01 M resultado una concentración inicial promedio de 140 mg/L de nitrógeno amoniacal. Cuando las concentraciones promedio de los efluentes muestreados alcanzaron valores cercanos a la concentración inicial se detuvo la operación de las columnas.

Tabla 4.7 Condiciones experimentales en el arranque

No. columna	Carga operacional BV/h (L/h)	Tasa de filtración (L/m ² .h)	N-NH ₄ ⁺ alimentado inicialmente (mg/L)	Masa de zeolitas empacadas (kg)
C 1	1.161	9.6	140	10.5
C 2	3.48	19.8	140	10.5
C 3	5.806	33.75	140	10.5

El cálculo de la mejor capacidad de intercambio presentada en las zeolita se realizó con base en un 90% de remoción de nitrógeno amoniacal para todos los casos.

Las zeolitas usadas en este experimento se sometieron a una solución de NaCl para transformarlas en minerales homoiónicos de sodio.

En la Figura 4.10 se pueden observar los resultados obtenidos para la columna 1 cuyo régimen de flujo correspondió a $9.6 \text{ L/m}^2 \cdot \text{h}$ (0.1 BV/h), se observa que el punto de ruptura se encontró cuando la masa total de zeolitas (10.5 kg) ha tratado 600 L de solución amoniacal en un tiempo comprendido de 20 d , la capacidad de intercambio que alcanzó fue de $8.4 \text{ mg NH}_4^+/\text{g}$ zeolitas. La Figura 4.11 muestra que en los primeros volúmenes tratados existe un rápido desplazamiento del sodio contenido en las zeolitas con concentraciones de salida en el orden 558 a 208 mg/L y posteriormente existe una brusca disminución a valores entre 30 y 33.8 mg/L , valores que corresponden las concentraciones alcanzadas del ión sodio durante el equilibrio con remociones de N-NH_4^+ entre 7.4 y 4.71% , debido a una posible etapa de adsorción y desorción por los cambios de concentración que se pudieron presentar en el influente, debido a que existieron fluctuaciones que fueron desde 132 y 146 mg/L .

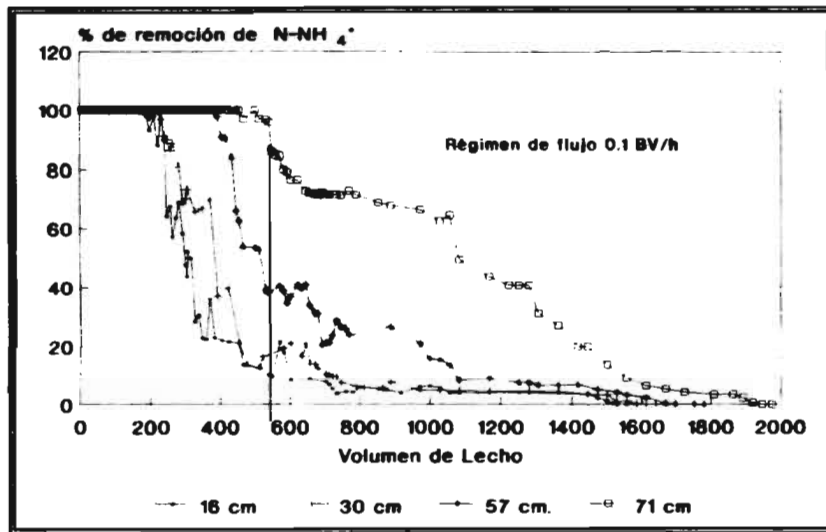


Figura 4.10 Remoción de $N-NH_4^+$ en la columna 1 (Tasa 9.6 L/m².h)

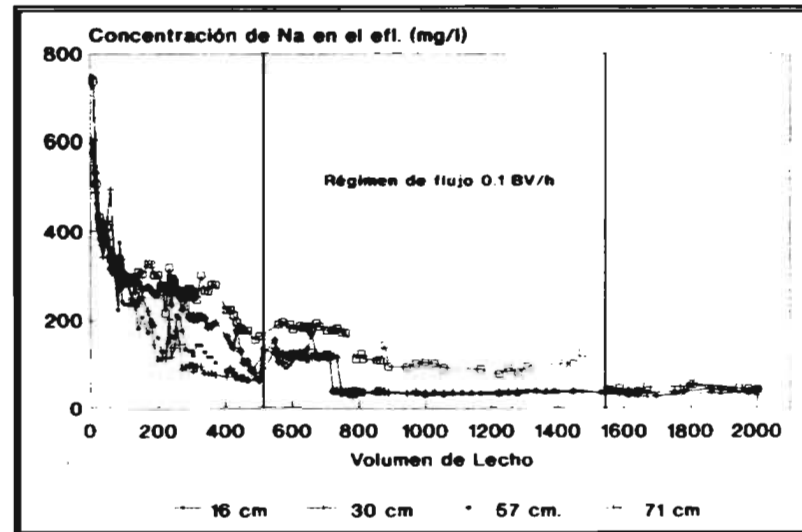


Figura 4.11 Concentración de Na en el efluente en la Columna 1 (9.6 L/m².h)

Figura 4.12 Comportamiento de la concentración de N-NH_4^+ respecto al tiempo en Columna 1 ($9.6 \text{ L/m}^2 \cdot \text{h}$)

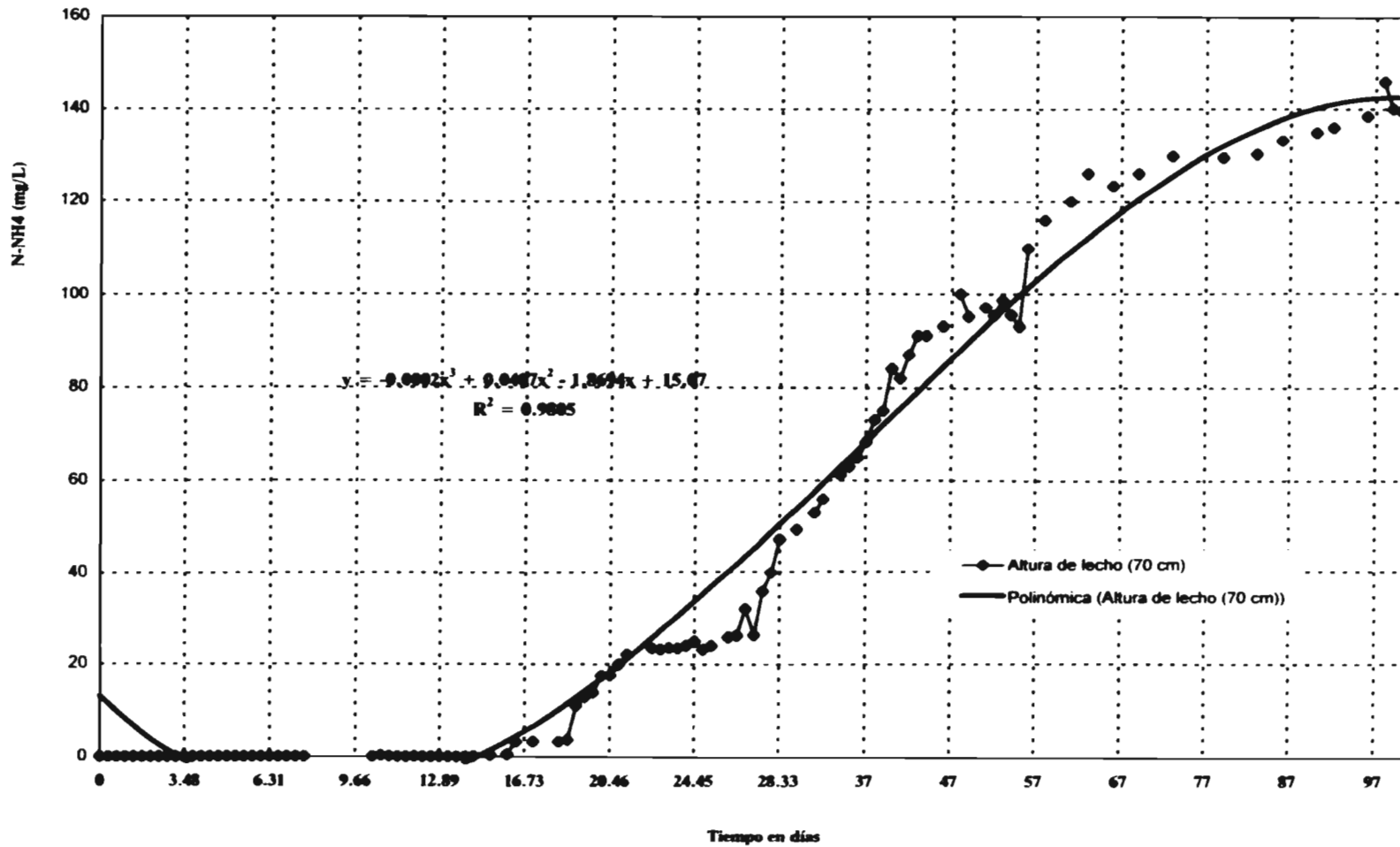
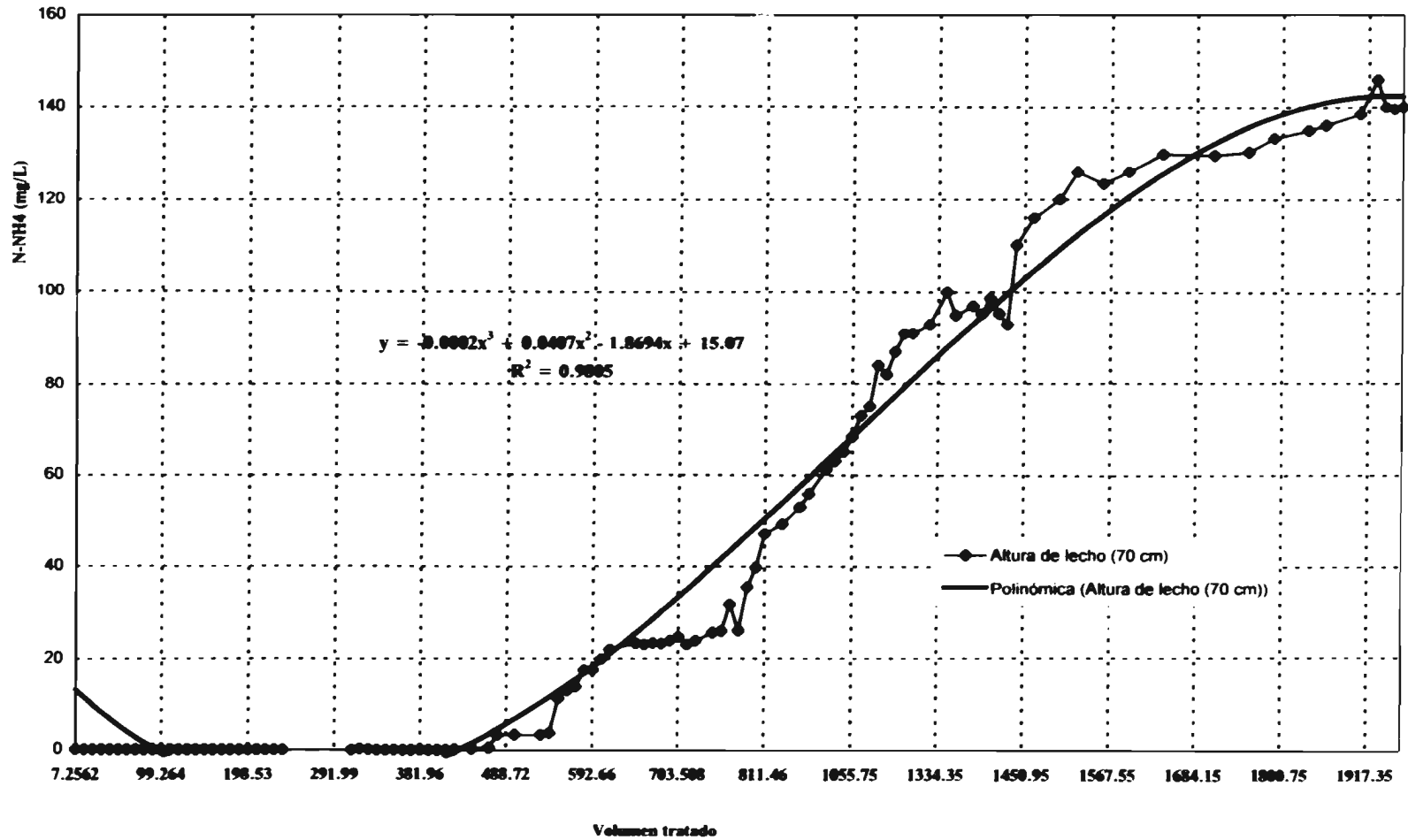


Figura 4.13 Comportamiento de la concentración de $N-NH_4^+$ respecto al volumen en Columna 1 (9.6 $L/m^2 \cdot h$)



En la Figura 4.14 y 4.15 se presentan los resultados obtenidos durante toda la etapa de experimentación hasta un punto de ruptura total, esta columna presentó un mejor comportamiento que la anterior con una capacidad de intercambio de 10.70 mg NH₄⁺/g zeolita.

Hasta el punto de ruptura, (90% de remoción) a los nueve días la concentración de sodio a la salida estuvo entre los 641-158 mg/L, luego de este período se manifiesta una disminución gradual a valores de concentración en el equilibrio entre 40 y 30 mg/L y remociones de nitrógeno amoniacal entre 7.83 y 4.21%.

Como es de observarse en la Figura 4.15 el punto de ruptura alcanzado fue de 800 volúmenes tratados, mientras que para la columna con un régimen de filtración de 9.6 L/m².h (0.1 BV/h) el punto de ruptura fue de 600 L.

Los volúmenes de líquido tratado donde se alcanzó el equilibrio, correspondió a 1600 y 2100 L que corresponden a tasas de filtración de 9.6 y 33.75 L/m².h (0.1 y 0.5 BV/h) respectivamente antes que sucediera una saturación completa de la masa de zeolita.

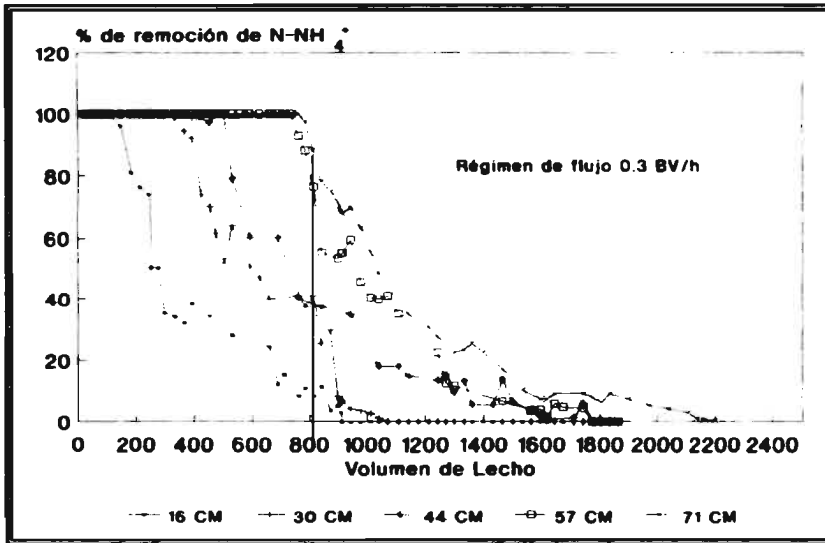


Figura 4.14 Porcentaje de Remoción de nitrógeno amoniacal en la columna 2 (19.98 L/m².h)

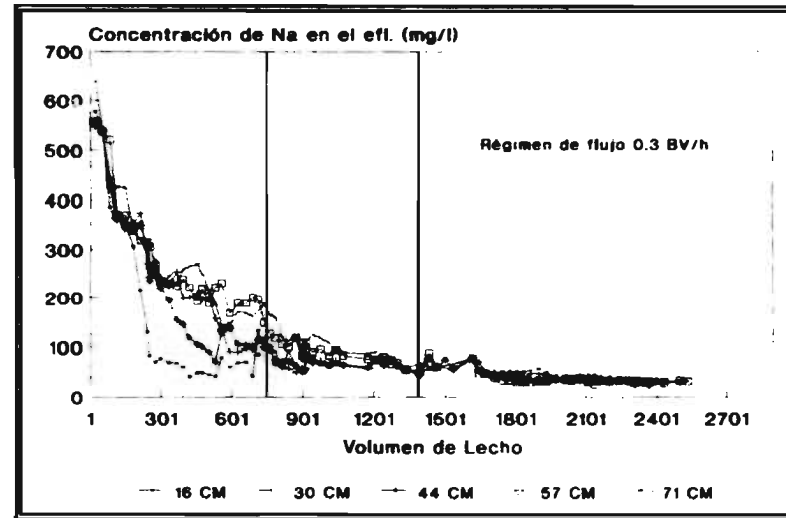


Figura 4.15 Concentración de Na en el efluente en la columna 2 (19.98 L/m².h)

Figura 4.16 Comportamiento de la concentración de $N-NH_4^+$ respecto al tiempo en Columna 2 (19.98 $L/m^2 \cdot h$)

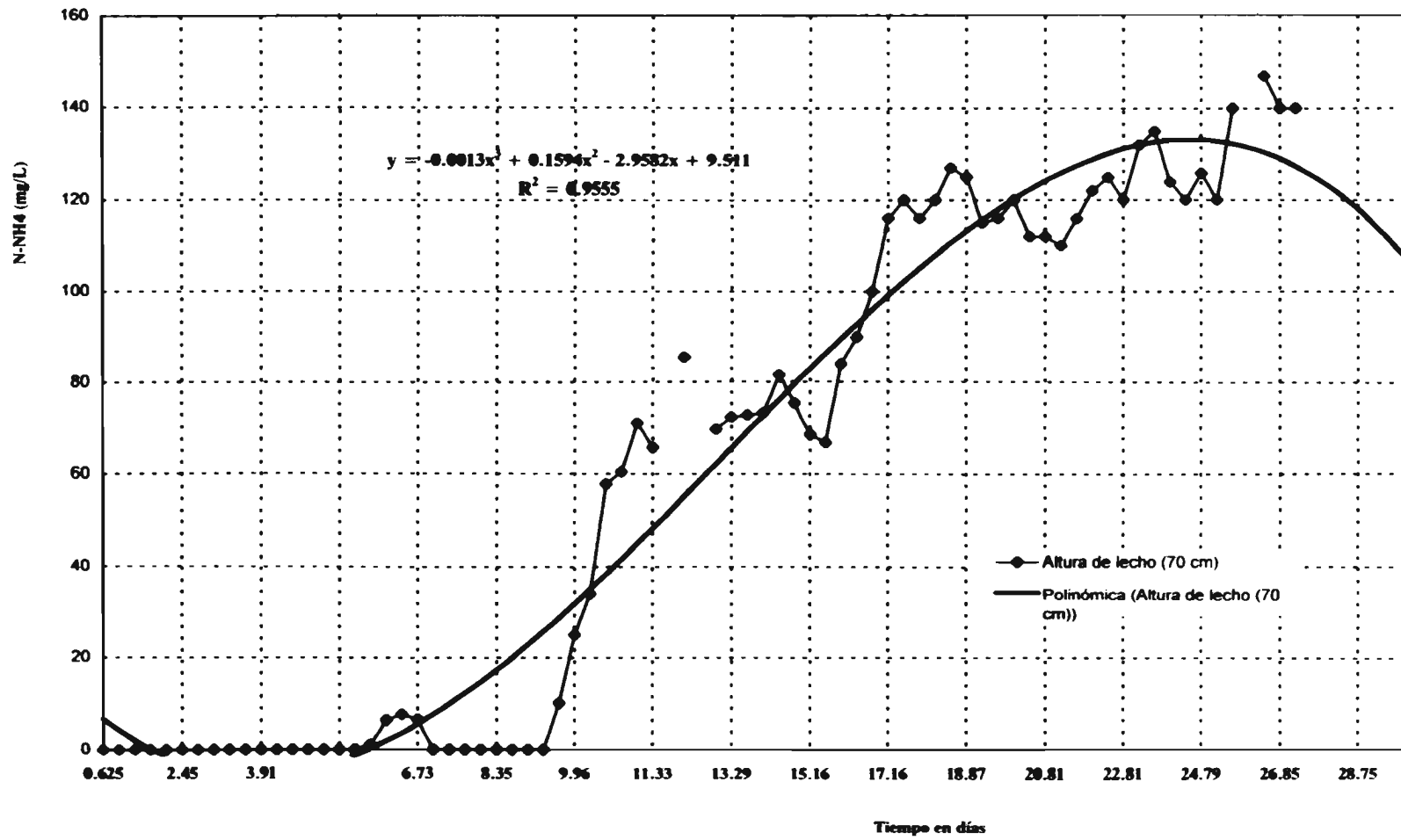
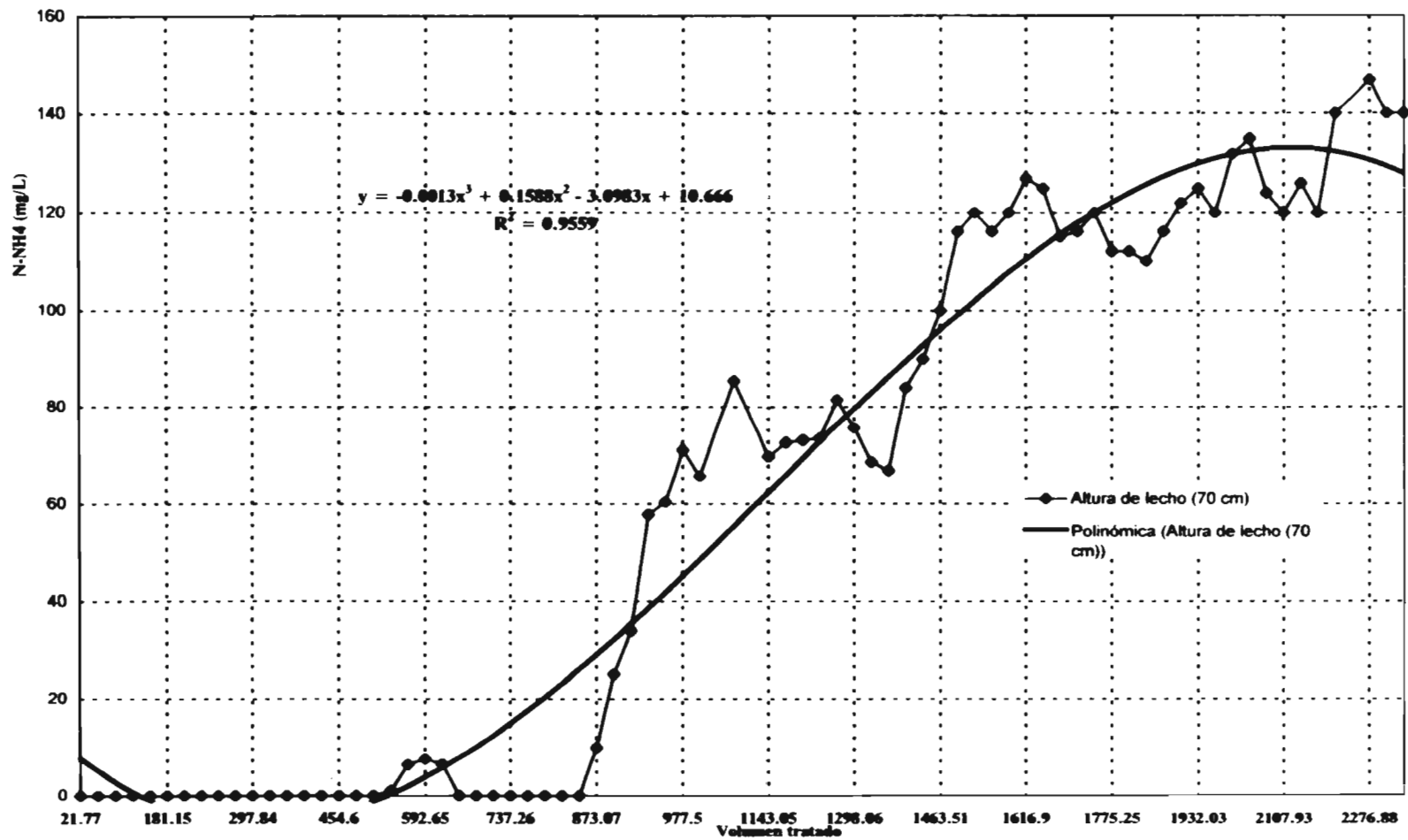


Figura 4.17 Comportamiento de la concentración de $N-NH_4^+$ respecto al volumen en Columna 2 (19.98 $L/m^2 \cdot h$)



En la Figura 4.18 y 4.19 se muestran los resultados obtenidos en la columna 3 cuando se trabajó a una tasa de 33.75 L/m².d (régimen de flujo de 0.5 BV/h)

Debido al régimen de flujo mayor, en cinco días llegó hasta el punto de ruptura, donde a un 90% alcanzó una capacidad de intercambio 9.71 mg NH₄⁺/g zeolita, similar a los experimentos anteriores hubo un desprendimiento mayor de Na⁺ en las primeras horas en intervalos de 558 hasta 206 mg/L.

A concentraciones de sodio a la salida menores de 200 mg/L, las eficiencias en la remoción del nitrógeno amoniacal en todas las columnas se ven desfavorecidas puesto que el sistema tiende a balancear sus cargas, lo que conlleva una disminución gradual en los porcentajes de remoción hasta la tendencia al equilibrio donde aún quedan sitios de intercambio para el ión amonio, pero que se logran a muy baja velocidad o catalizando el proceso de intercambio iónico de las zeolitas.

Esta columna tuvo su punto de ruptura cuanto llegó a 847.79 volúmenes tratados, y el volumen en el equilibrio para la columna fue de 1967.95 L de influente antes que la columna tuviera una saturación completa.

En la Tabla 4.8 muestra un resumen del comportamiento de la relación H/D (altura/diámetro) muestreadas para cada condición de operación usadas en las 3 columnas y como parámetro de comparación, se determinó la capacidad mostrada por la masa de zeolita correspondiente a cada altura considerada.

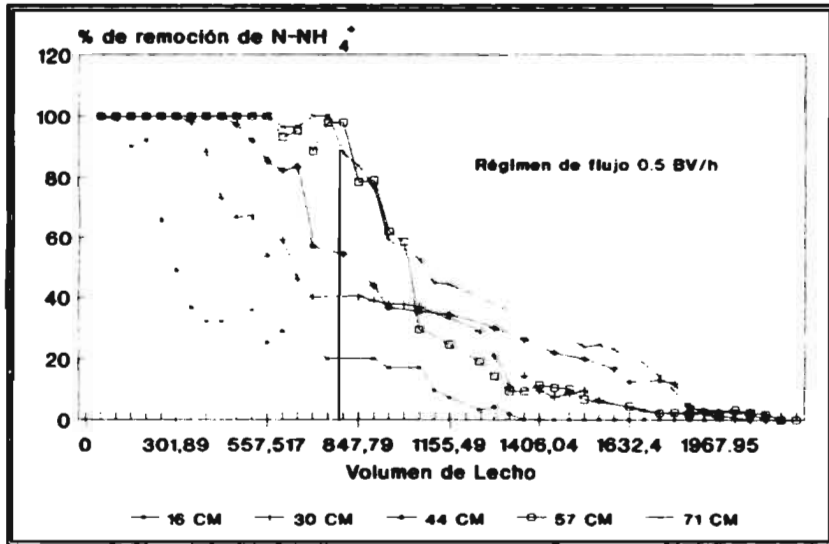


Figura 4.18 Porcentaje de remoción de nitrógeno amoniacal en la columna 3 (33.75 L/m².h)

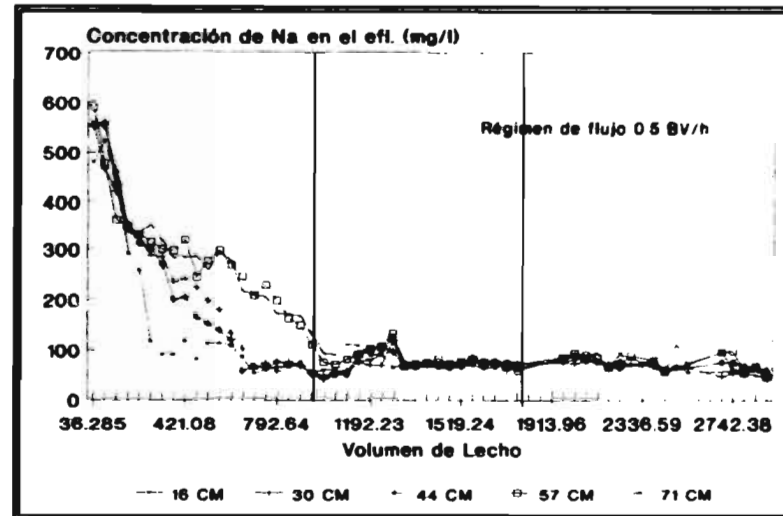
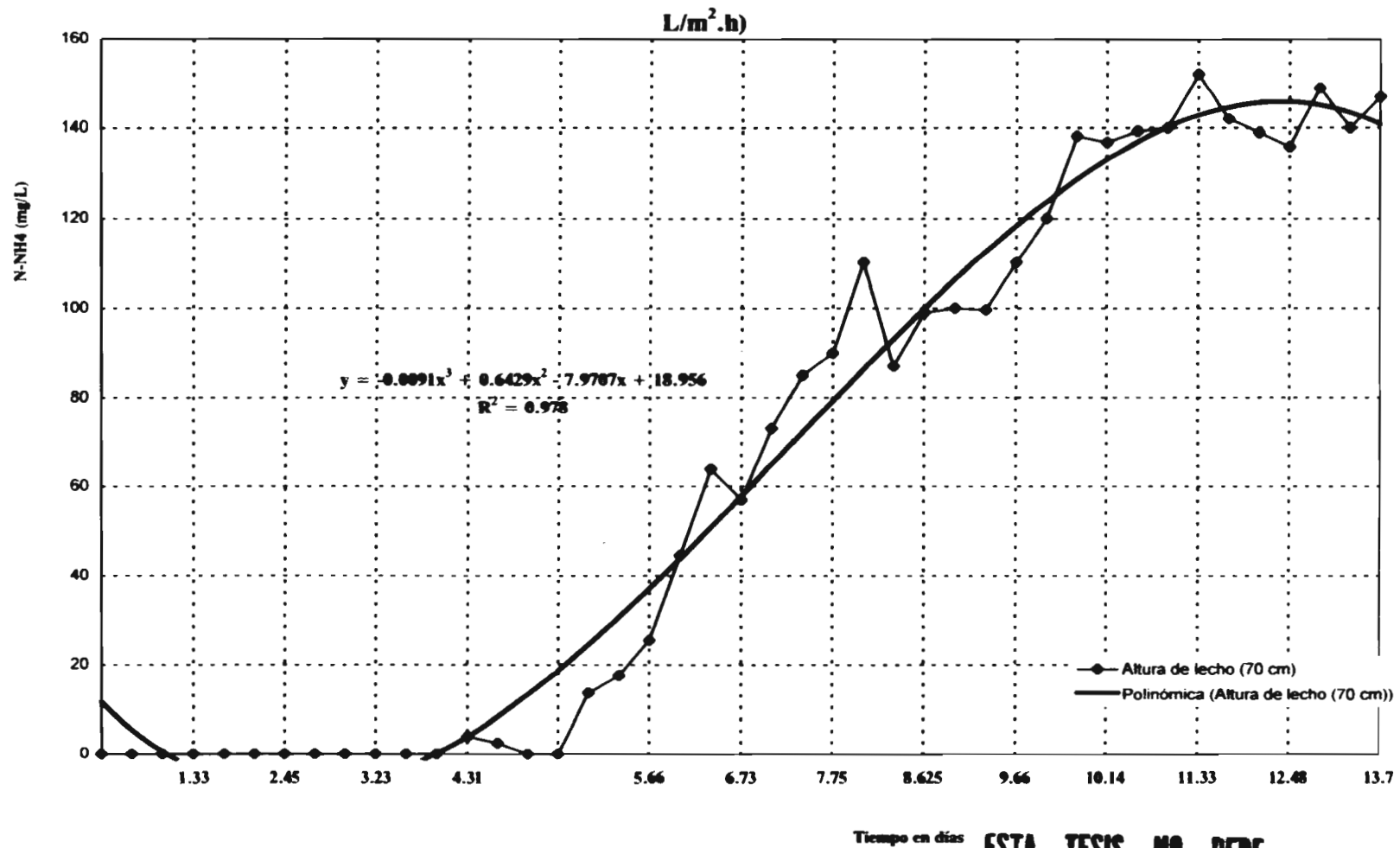


Figura 4.19 Concentración de Na en el efluente de la columna 3 (33.75 L/m².h)

Figura 4.20 Comportamiento de la concentración de $N-NH_4^+$ respecto al tiempo en Columna 3 (33.75



ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

Figura 4.21 Comportamiento de la concentración de $N-NH_4^+$ respecto al volumen en Columna 3 (33.75 $L/m^2 \cdot h$)

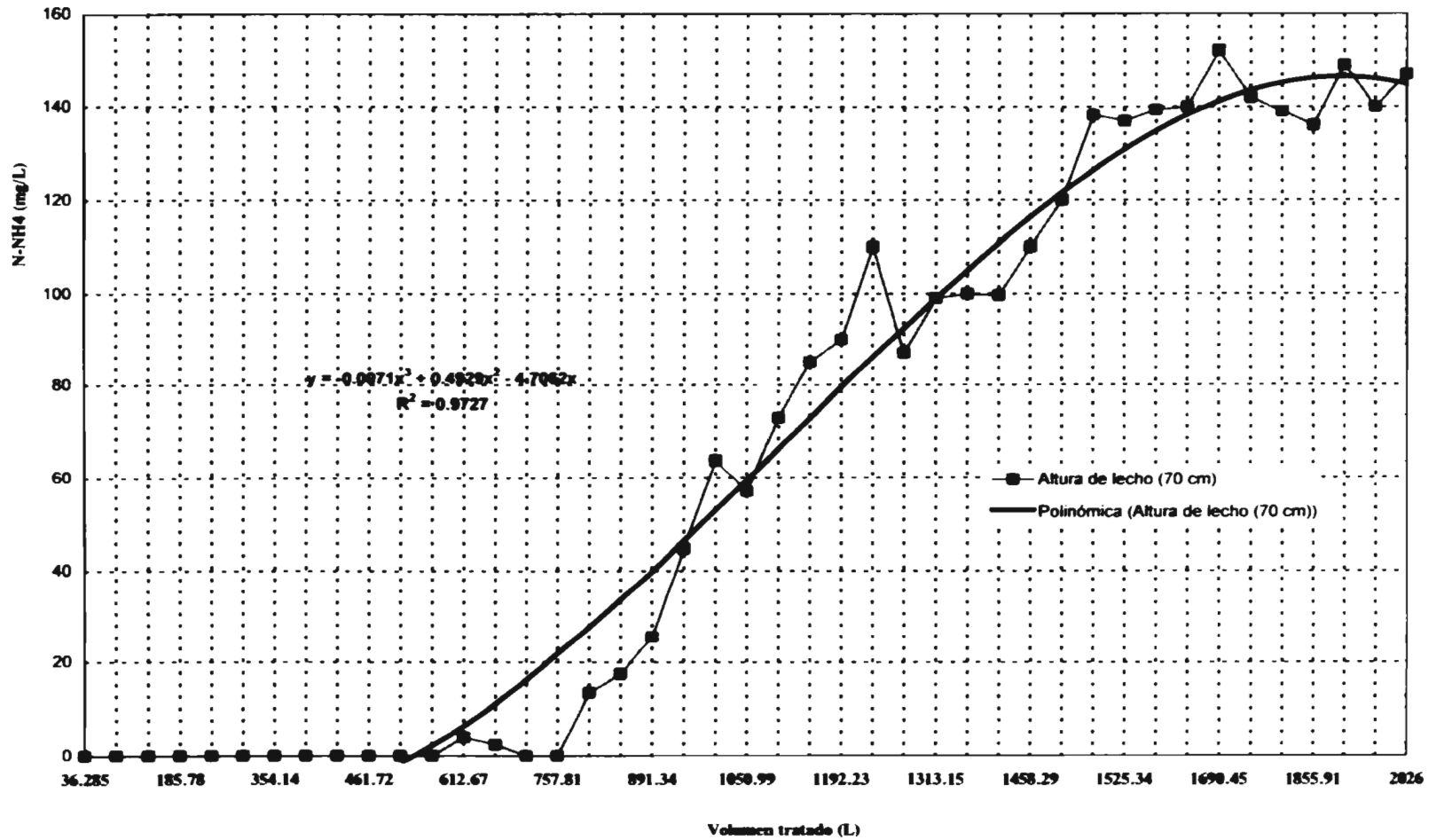


Tabla 4.8 Comportamiento de las diferentes relaciones H/D en cada columna

Altura cm	Relación H/D	Masa (kg)	Capacidad de intercambio mg N-NH ₄ ⁺ /g de zeolita		
			C1 (0.1 BV/h) 9.6 L/m ² .h	C2 (0.3 BV/h) 9.6 L/m ² .h	C3 (0.5 BV/h) 9.6 L/m ² .h
16	1.08	2.46	12.62	9.32	7.76
30	2.03	4.62	7.47	11.93	10.73
44	2.97	6.78	--	9.81	8.33
57	3.85	8.78	6.91	11.75	11.20
71	4.79	10.3	8.43	10.68	10.60
			8.9	10.70	9.72

Consideraciones de las columnas

Datos considerados con base en punto de ruptura del 90% de remoción de N-NH₄⁺

D= 18.4 cm

Area= 172.03 cm²

Como se puede observar, las eficiencias de las zeolitas en cada una de las zonas de muestreo, presentó un comportamiento similar. En sistemas de intercambio iónico es aconsejable mantener una relación H/D de aproximadamente cinco, por lo tanto las columnas mostraron un comportamiento positivo en cuanto a su eficiencia de remoción de nitrógeno amoniacal bajo estas relaciones H/D muestreadas (menores a 5).

Sin embargo, existió una mayor deficiencia en el modelo de flujo del sistema C1, ya que existe mayor variabilidad de los valores obtenidos y un porcentaje de remociones menores.

Estos datos obtenidos son válidos y reproducibles bajo estas condiciones de diseño y operación en este experimento. No obstante en la relación 3.85 se encontró una mejor eficiencia lo cual pudo deberse a que entre 57 cm y 71 cm se llevó al cabo una mejor distribución del flujo a esa altura que se vió reflejado en una disminución de su eficiencia para Columna 1 y Columna 3.

Basándose en los promedios se obtuvieron eficiencias de 8.85, 10.70 y 9.71 mg de NH_4^+ /g de zeolita natural correspondientes a la Columna 1, Columna 2 y Columna 3 respectivamente.

La columna en la cual se sometió a un tasa de filtración mayor ($33.75 \text{ L/m}^2\cdot\text{h}$; 0.5 BV/h) repercutió en el tiempo el cual se alcanzó el punto de ruptura (a un 90% de remoción de nitrógeno amoniacal), esta columna se mantuvo operando en un período de tiempo muy corto, ya que existió una saturación del amonio más rápida debido a la existencia de una mayor dinámica de flujo, dando una difusión más homogénea en las zonas interesaciales del cristal o un posible reacomodamiento del lecho.

Si se comparan estos resultados con los obtenidos en la columna uno (cuyo régimen de flujo fue menor $9.6 \text{ L/m}^2\cdot\text{h}$; 0.1 BV/h) se observa una disminución en la eficiencia de remoción en las diferentes alturas del lecho para este caso.

No obstante si se analiza comparativamente la respuesta de las columnas 2 y 3 a cada relación H/D hay un comportamiento más regular de aquella que operó a $19.98 \text{ L/m}^2\cdot\text{h}$ con mayores capacidades de intercambio en todas las alturas, sobre todo a las más cercanas a la entrada de alimentación, sin embargo a mayores alturas (57 y 71 cm) hay mayor homogeneidad en los resultados, aunque en resumen existió un mejor comportamiento de la columna 2 con una mayor capacidad global de intercambio de 10.7 de NH_4^+ /g de zeolitas naturales.

4.4.2 Estudios de regeneración

4.4.2.1 Evaluación del volumen de agua y reactivo necesario.

Se determinó la velocidad de flujo representado como tasa ((BV/h (volumen alimentado por volumen de empaque en una hora)) y la concentración de NaCl durante una primera etapa.

Como parámetros de estudio se evaluaron las concentraciones de sodio y nitrógeno amoniacal de salida en cada una de las columnas a las cuales se les aplicaron tasas de 3.6 y 7.24 L/m².h a soluciones de NaCl 2 y 4 M con sus respectivas interacciones.

Como se puede observar en las Figuras 4.22 y 4.23 el efecto de la tasa aplicada en la regeneración se ve ligeramente influenciado cuando esta se trabajó a una misma concentración de sal por ciclo, existiendo un mayor desprendimiento de nitrógeno amoniacal de la masa de zeolitas en la columna trabajada a 7.2 L/m².h (4 BV/h).

Cuando la columna llega a los primeros dos ciclos de trabajo (correspondientes a 13 y 24 g de Na alimentado para soluciones de NaCl 2 y 4 M respectivamente) se tiende a un equilibrio en las cargas para los dos flujos trabajados, se puede ver entonces que dentro del proceso de regeneración bajo las condiciones de prueba estudiadas, de los análisis estadísticos se desprende que no hay efectos significativos ni en el volumen y ni en la concentración aplicada (Tabla 4.9), sin embargo la eficiencia de regeneración se ve mayormente reflejada en los primeros ciclos donde la relación entre la concentración de sodio y amonio en la interfase líquido-sólido intercambiador, es mayor.

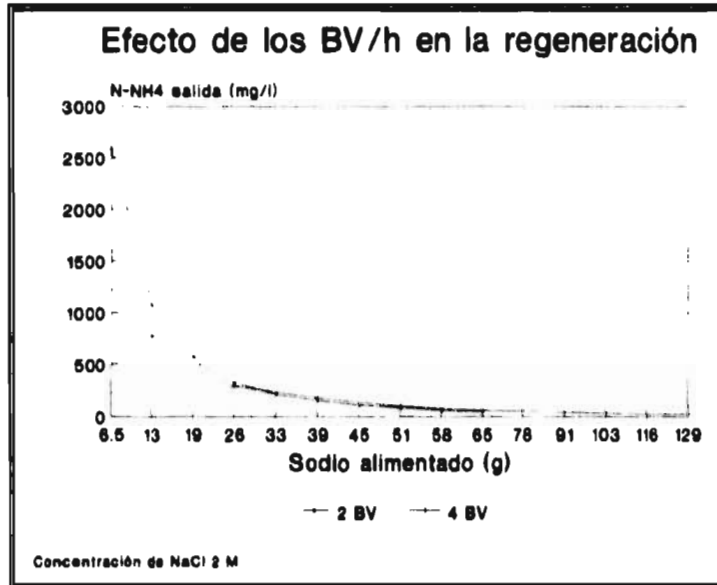


Figura 4.22 Efecto de las tasas aplicadas (3.6 y 7.2 L/m².h) durante la regeneración (NaCl 2 M)

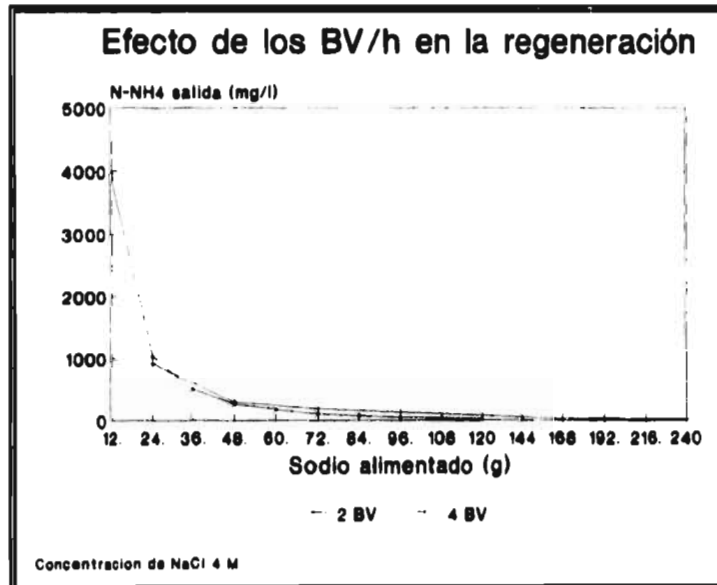


Figura 4.23 Efecto de la tasa aplicada (3.6 y 7.2 L/m².h) durante la regeneración (NaCl 4 M)

Si se analizan las Figuras 4.24 se puede observar que el efecto de la concentración de NaCl es menos significativo. En efecto, la curva de desplazamiento de amonio se observa menos pronunciada; si se compara ambas gráficas se observa que con una tasa de $7.2 \text{ L/m}^2\cdot\text{h}$) existió un mayor efecto positivo durante el proceso de regeneración de las zeolitas sobre todo en las primeras horas así se corrobora que la influencia en la regeneración depende de las cargas y que la concentración de la sal regenerante sólo influye para que se lleve a cabo el proceso con mayor rapidez

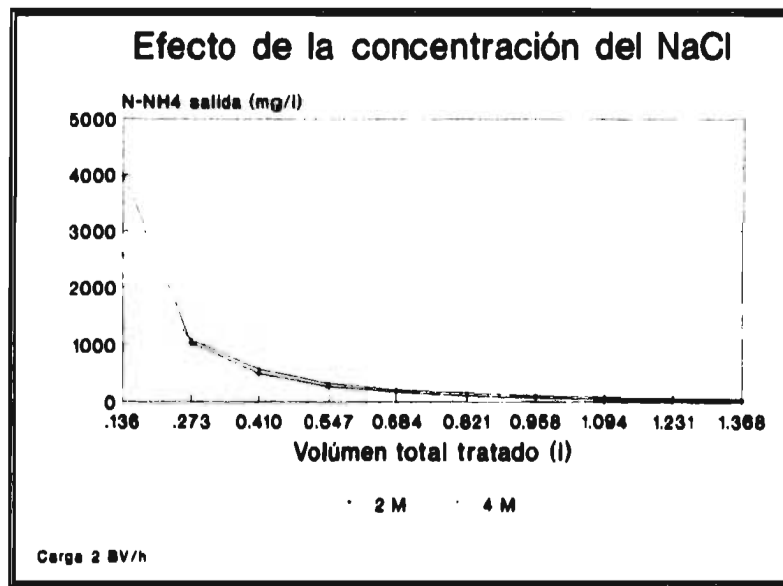


Figura 4.24 Efecto de la concentración de NaCl ($3.6 \text{ L/m}^2\cdot\text{h}$)

Estos resultados mostrados durante el proceso de regeneración fueron obtenidos a través de una balance de masa realizado con los resultados en cada uno de los experimento y cuyo objetivo fue el de obtener la cantidad de nitrógeno amoniacal extraído en cada una de las etapas, en la Figura 4.25 y 4.26 se observan los valores obtenidos en los cuales se ve claramente que a mayor flujo, existe una extracción en la cantidad de gramos de amonio extraídos.

La regeneración a 3.6 L/m².h (2 BV/h) solamente alcanzó de 0.20 a 0.26 en las primeras horas (a mayor concentración de NaCl trabajadas) y para 7.2 L/m².h (4 BV/h) alcanzó de 0.43 a 0.55 en este mismo intervalo de tiempo, posterior a esto, el sistema tenderá a equilibrarse aumentando 0.05 gramos en cada ciclo, por lo que se puede inferir que en un sistema de regeneración los las tasas probadas influyen mayormente en el proceso de más que la concentración de la sal que se esté trabajando.

Para la concentración 2 M se calculó una remoción de 0.17 y 0.28 para las primeras etapas para las tasas de 3.6 y 7.2 L/m².h respectivamente.

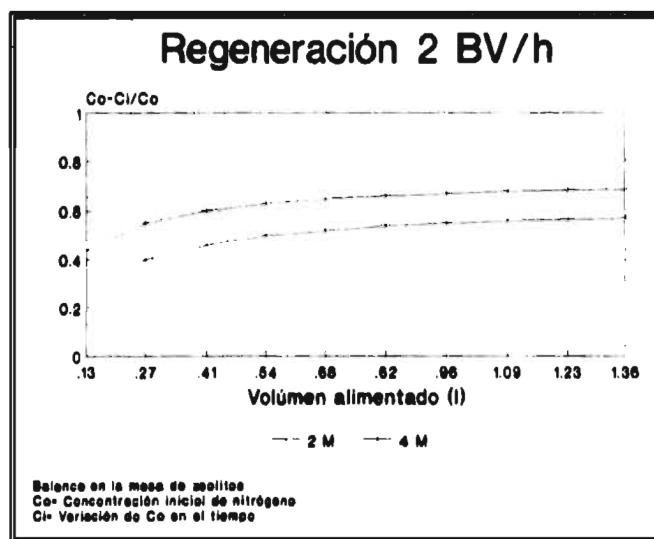


Figura 4.25 Balance de masa de zeolitas en la regeneración (3.60 L/m².h)

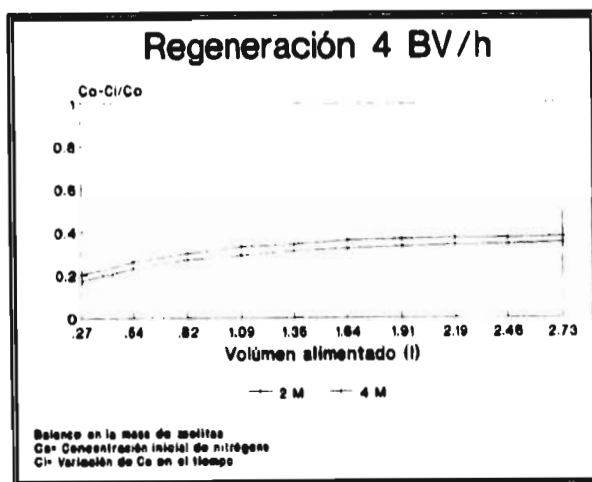


Figura 4.26 Balance de masa de zeolitas en la regeneración (7.2 L/m².h)

TABLA 4.9 Análisis Estadísticos(Evaluación del volumen de agua y reactivo necesario)

Clase		Niveles	Valores		
Tasa de filtración		2	3.6 y 7.2 L/m ² .h		
Concentración		2	2 y 4 M		
No. de Observaciones		40			
Análisis de Varianza					
Fuente	DF	Suma de cuadrados	Media cuadrática	Valores F	Pr > F
Modelo	2	1706346.17045	853173.0852255	1.56	0.2234
Error	37	20218534.4100	546446.87595		
total corregido por media	39	21924880.58			
Tasa de fil	1	1674724.66756	1674724.667560	3.06	0.0883
Concentrac	1	31621.502890	31621.50289	0.06	0.8112 87

4.4.2.2. Evaluación de la velocidad de flujo.

Con base en los resultados obtenidos en la primera etapa se decidió continuar con un estudio más detallado sobre la influencia en la regeneración de las cargas aplicadas a baja concentración del regenerante. Las cargas a las que se trabajó fueron 9.25, 18.40, 26.40, 37.40 L/m².h (5, 10, 15 y 20 BV/h), manteniendo la concentración de NaCl en 1M.

La interpretación de los resultados de esta segunda etapa se obtuvieron a partir de un balance en la masa de zeolitas donde se realizaron las curvas de $Co-Ci/Co$ versus los ciclos trabajados para las diferentes tasas.

En la representación $Co-Ci/Co$, Co = Contenido inicial de NH_4^+ de la masa de zeolitas y Ci = Variación de Co en el tiempo.

Tomando como punto de partida un valor calculado de Co de 973.89 mg correspondiente a una masa de zeolitas de 43.3 g y cuya disminución se aprecia con los valores del parámetro $Co-Ci/Co$ determinado a lo largo del período experimental.

En las Figuras 4.27 y 4.28 se muestran las curvas de las diferentes cargas aplicadas en la experimentación, como podemos observar a mayores tasas aplicadas existió un desprendimiento de NH_4^+ , por tanto los valores de NH_4^+ en los efluentes disminuyeron rápidamente cuando se aplica una tasa de 37.40 L/m².h (20 BV/h) y tuvo menor efecto en la tasa más pequeña (9.25 L/m².h). La tendencia al equilibrio se alcanza rápidamente en tasa de 18.40 y 26.40 L/m².h, sin embargo en la Figura 4.24 se puede observar la influencia de las cargas aplicadas en las curvas de $Co-Ci/Co$ en cuya eficiencia no son muy marcados al inicio, pero se puede decir, que en la columna a la que se le aplicó mayor carga, el porcentaje de remoción va disminuyendo rápidamente y que además no existe una diferencia muy significativa entre 18.40 y 26.40 L/m².h. Por otro lado, si se compara con la tasa de 37.40 L/m².h, al inicio es lento debido quizás a la concentración de la sal aplicada en el tiempo, no obstante en los dos a tres ciclos la remoción alcanzó un 0.45, 0.33 y 0.33 respectivamente.

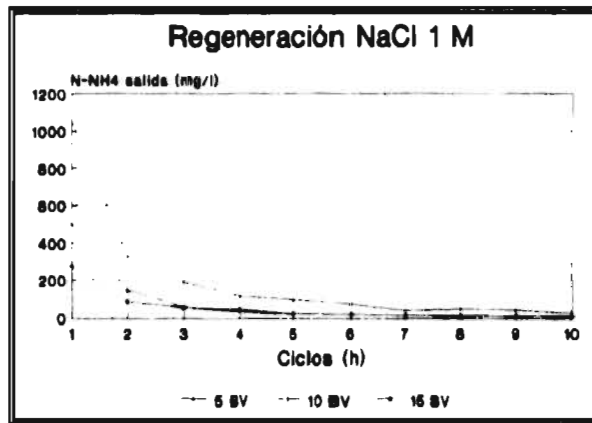


Figura 4.27 Influencia en la regeneración a altas tasa aplicados

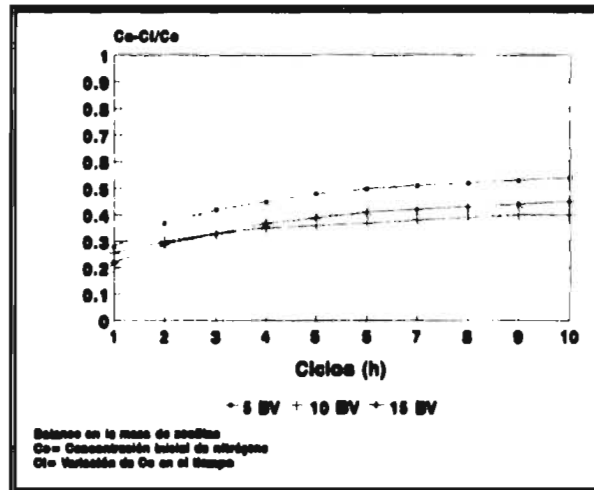


Figura 4.28 Balance en la masa de zeolitas aplicando altas tasas (L/m².h)

En la Tabla 4.10 se presentan los resultados estadísticos durante la evaluación del volúmen, para este caso se aplicaron 4 diferentes tasas (9.25, 18.40, 24.40, 37.40 L/m².h). Como se observa existe una diferencia significativa durante el proceso de regeneración para las diferentes tasas.

La tasa de 37.40 L/m².h es completamente diferente del resto de las tasas aplicadas, lo que quiere decir que en proceso de regeneración se llevará más rápido con estas tasas. Las tasas 9.25, 18.40 y 24.40 L/m².h tendrán un comportamiento muy. En el Anexo 4 se presenta la totalidad de resultados realizados durante la corrida.

TABLA 4.10 Análisis Estadísticos(Influencia de la tasa aplicada durante la regeneración) .

Clase		Niveles	Valores		
Tasa de filtración		4	9.25, 18.40, 26.40, 37.40 L/m ² .h		
No. de Observaciones		40			
Análisis de Varianza					
Fuente	DF	Suma de cuadrados	Media cuadrática	Valores F	Pr > F
Modelo	3	22575869300.8	7525289766.939	29.58	0.0001
Error	36	9158765128.12	254410142.447		
Total corregido por media	39	31734634428.9			
Fuente	DF	SS anova	Media cuatrico	Valor F	Pr > F
Tasa de filtración	3	22575869300.8	7525289766.939	29.58	0.0001

5.0 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

- ☛ Con base en los resultados obtenidos durante este experimento, se puede concluir que en principio es factible utilizar zeolita natural en un sistema terciario para remover nitrógeno amoniacal contenidos en aguas residuales municipales y algunas industriales.
- ☛ Las zeolitas usadas en las diferentes etapas experimentales, resultaron ser viables para remover nitrógeno amoniacal presentes en el agua, desde el punto de vista estadístico, los sitios de muestreo (de un total de 3) no influyeron dentro del proceso de intercambio iónico para la remoción de N-NH_4^+ sin embargo, las muestras procedentes del municipio de ETLA presentan los mejores resultados en el estudio. Esta zeolita (Clinoptilolita) presentó una relación Si/Al de cinco a uno, relación considerada como favorable para que se lleve a cabo el intercambio iónico en la remoción.
- ☛ Con lo que respecta al estudio en lote, la influencia que presentan los aniones durante el intercambio iónico depende del tipo de anión que este presente en la fase líquida y de la capacidad que tengan para reaccionar con otros cationes presentes en el mineral. El anión que mayormente influyó en el proceso fue el Cl^- , seguido por el SO_4^{2-} y finalmente el NO_3^- .

- ☞ De los 2 tamaños de partícula empleados (TE.2.38 y 3.20 mm) y el sitio de muestreo (7 en total) desde un punto de vista estadístico no tuvieron efecto significativo en la eficiencia a pesar que el TE 3.20 mm presenta una mayor área de contacto

- ☞ Durante es estudio de remoción de nitrógeno amoniacal en función de la concentración y tiempo, estadísticamente no existió diferencia significativa en relación con el tamaño de partícula y sitios de muestreo, sin embargo la concentración inicial y el tiempo de contacto son los dos factores que se deben de tomar en cuenta durante un diseño de columnas de intercambio iónico con zeolita natural.

- ☞ En cuanto a los estudios en columnas y con base al 90% de remoción de nitrógeno amoniacal, el agotamiento de la columna 3 (33.75 L/m².h) fue más rápido comparado en las 2 columnas restantes, esta columna alcanzó una capacidad de 9.72 mgNH₄⁺/g de zeolita, 8.9 y 10.70 mgNH₄⁺/g zeolita correspondieron a la columna 1 y 2 respectivamente tratando un total de 600, 800 y 848 L para Columna 1, Columna 2 y Columna 3 en el punto de ruptura. Por tanto es importante hacer un balance entre la ventaja de obtener un mayor rendimiento contra la desventaja de un decremento en el tiempo de corrida y por ende en la cantidad de agua tratada,

- ☞ A pesar que existe una buena relación Si:Al (5:1) la zeolita mostró una composición no homogénea por lo que se considera que este último factor sea el principal causante de que las eficiencias de remoción no hayan sido tan altas.

- ☞ El desplazamiento del sodio por iones de amonio dentro del mineral se ve acentuado en las primeras horas, confirmando que el intercambio iónico se realiza en las primeras horas debida principalmente a la presencia de este catión en la estructura de zeolita.

- ☞ Durante el estudio de regeneración se pudo comprobar que el gasto aplicado de 37.40 L/m².h (20 BV/h) ejerce mayor influencia, y es reflejada en los primeros ciclos donde la relación entre concentración de sodio y amonio en la interfase líquido-sólido intercambiado es mayor, sin embargo la concentración del regenerante va a tener un efecto positivo permitiéndolo que este proceso se lleve a cabo más rápido.

- ☞ Los resultados experimentales obtenidos conducen a conclusiones claras, sin embargo en la práctica no son tan aplicativos ya que se hace necesario considerar factores físicos, (pH del agua, temperatura, presencia de otros cationes en la fase sólida y líquida etc.) además del factor económico y operacional.

- ☞ En este estudio no se consideró un influente con contenido de sólidos por lo que su aplicabilidad se ve limitada para las condiciones específicas trabajadas durante el experimento. Con base en la bibliografía consultada la presencia de sólidos en un agua interfiere durante el proceso de intercambio y se tendría que analizar por separado.

- ☞ En un estudio de intercambio como el realizado, es recomendable emplear columnas de menor tamaño que permitan obtener información en un lapso de tiempo más corto.

6.0. REFERENCIAS

- Adams, B. A. and Holmes E.L.(1935) *J. Soc. Chem. Ind. (London)* 54, II.
- Ames, L. L. (1960) The cation sieve properties of Clinoptilolite. *Amer.Mineralogist*, 45: 689-700.
- Ames, L. L. (1963) Ion exchange and ion sieve processes in crystalline zeolites. *J. Chem. Soc. London*, pp. 2342-2350.
- Ames, L. L. (1963) Mass action relationships of some zeolites in the region of high competing cation concentration. *Amer. Mineralogist*, 48: 868-882.
- Ames, L. L. (1967) Zeolites removal of ammonium ions from agricultural and other wastewaters *13th Pacific Northwest Industrial Waste Conference Proceedings*, Washington State University, Pullman.
- Amphlett, C.B. (1964) *Inorganic ion exchangers: The zeolites*. Elsevier, New York.
- APHA-AWWA-WPFC. (1989) Standards methods for examination of water and wastewater. 17th edition. (American Public Health Association), Washington D.C.
- Baetsle, L.H. (1963) Notes on the physical chemistry of ion exchange: Radiological health sciences program, school of public health, University of California, Berkeley.
- Barrer, R. M., and Makki, M. B. (1964) Molecular sieve sorbents from Clinoptilolite. *Canadian J. Chem.* 42: 1481-1487.
- Barrer, R. M., Papadopoulos, R. and Rees L.V. C. (1967) Exchange of sodium in Clinoptilolite by organic cations. *Inorg. Nucl. Chem.*, 29: 2047-2063.
- Barrer, R.M. (1978) Zeolites and clay minerals as sorbents and molecular sieves. London: Academic Press, 407-416.
- Becerril E. (1989) Estudio comparativo de diferentes empaques para la desnitrificación biológica de un agua residual de un lecho fluidificado. Tesis de Licenciatura. Facultad de Química, UNAM.

- Breck, W. D. (1974) Zeolites molecular sieves: structure, chemistry and use. (Eds. Wiley interscience publication), New York, USA.
- Chen, N. Y. (1976) The termodesorption kinetics of water form modernite. *F. Phys. Chem.* 80:60-63.
- Degremont (1979) "Water Treatment Handbook". A halsted press book. Jonh Wiley & Sons, 4a. Ed., New York. U.S.A pp. 238-245.
- De Pablo-Galan L. (1979) The clay deposits of Mexico: In Proceeding of the International Clay Conference, 1978 (Ed. M. M. Mortland and V.C. Farmer) pp 475-486.
- De Pablo-Galan L. (1986) Geochemical trends in the alteration of miocene vitric tuffs to economic zeolite deposits, Oaxaca, México. *Applied Geochemistry*, 1: 273-285.
- Flanigen, E. M. (1980) In Proc 5th Conf. on zeolites, Naples (ed. L.V.Rees), London:Heyden, 60-780.
- G. A. Horstkotte, D. G. Niles, D. S. Parker y D.H. Caldwell. (1974). Full Scale Testing a water reclamation System. *J. Water Pollut, Control Fed.* 46:181-197.
- Hay, R. L. (1966) Zeolites and zeolitic reactions in sedimentary rocks: *Geol. Soc. Amer. Spec. Paper*, 85:130pp
- Hay R. L. (1978) *Geologic ocurrences of zeolites*: In Natural zeolites (Eds, L.B. Sand and F.A. Mumpton), Pergamon Press, Oxford.
- Helfferich, F.(1962) Ion exchange. McGraw-Hill, London, USA pp.250-285.
- Jama M. A. and Yücel H. (1989) Equilibrius studies of sodio-ammonium, potasio-ammonium and calcium-ammonium exchange of Clinoptilolite Zeolites. *Sep. Sci. and Tech.* 24(15): 1393-1416.
- Jiménez B. (1995). Procesos biológicos para el tratamiento de aguas residuales. "Nitrificación-Desnitrificación. Programa Universitario del Medio Ambiente. (PUMA). México, D.F.

- Kleine R. (1959). Neutral pH regeneration of clinoptilolite capte 2. The regeneration of clinoptilolite by biologically restored brine. Final Report. Res. No. 129. Univ. of Illinois water resources centre, Urbana-Champaign, III.
- Koon, J.H. and Kaufman W.J. (1971) Optimization of ammonia removal by ion exchange using Clinoptilolite SERL Report No. 71-5.
- Koon, J. H. and Kaufman, W. J. (1975) Ammonia removal from municipal wastewaters by ion exchange. *J. WPCF* 47(3): 448-467.
- Marshall, C. E. (1949) *The colloid chemistry of the silicates minerals*. Academic Press. New York, USA.
- Martínez J. I. y Pesquera R. (1956) Geología a lo largo de la carretera panamericana entre México D.F., Tehuantepec y Oaxaca. Distritos mineros de Natividad y Pluma Hidalgo, Oaxaca. Instituto de Geología. UNAM, 39 p.
- Mckee, J. E. and Wolf H. W. (1963) Water Qualite Criteria. 2na. de publ. No 3-A State water quality contro board, Sacramento, State of Californio. The resources agency.
- Montgomery, M. J. (1985) Ion exchange and demineralization. Water treatment principles and design (Wiley-interscience publication) U.S.A. Copyright.
- Nesselson, E. J. (1954) *Removal of inorganic nitrogen sewage effluent*. Ph.D. Tesis. Dept. of Civil Eng., University of Wisconsin, Madison, Wis.
- Patterson, W.J. (1985) Organic and ammonia nitrogen. Industrial wastewater treatmen technology, Second edition (Copyright by Butterworth-Heinemann) 235-259.
- Ravera G.D. (1978) The Chemical states of amonium in polluted fresh water. *Water Research*. 5: 585-599.
- Reeves, T. G. (1972) Nitrogen Removal: A literature Review. *Jour. Water Pollution Control Fed.*, 44(10): 1895-1903.
- Semmens, M. J., Porter, P.S. (1979) Ammonia Removal by Ion Exchange: Using Biologically Re-store Regenerant. *J. WPCF*, 51(12): 2928-2940.

- Sheppard, R. A. (1960) Exchange characteristics of metal cations commonly found in acidic drainage. *U.S. Geol. Surv. 12:257-264.*
- Sheppard, R. A. and Gude, A. J. (1933) Zeolites and associated authigenic silicate minerals in tuffaceous rocks of the Big Sandy formation, Mahave county Arizona: *U.S. Geol. Surv. Prof. Paper, 830: 36 pp.*
- Sheppard, R. A. and Gude, A. J. (1968) Distribution and genesis of authigenic silicate minerals in tuffs of Pleistocene Lake Tacopa, Inyo country California: *U.S. Geol. Surv. Prof. Paper, 597:38 pp.*
- Sherry, H.S. (1969) The Ion Exchange Properties of Zeolites: In *Ion Exchange, 2:* (ed. by Jacob A. Marinsky) New York.
- Sawyer N. Clair and McCarty L. Perry (1967). *Chemistry for sanitary engineers. Second Edition. McGraw-Hill Book Company pp 419-434.*
- Snoeyink L Vernon and Jenkins David (1990). *Química del agua. Editorial Limuna, S. A. de C.V, Primera reimpresión.*
- Tompson J. E. (1847) *Ion Exchange, Academic Press, Inc, New York.*
- Townsend, R. P. (1984) The properties and applications of zeolites. *The Chemical society. Especial publication No. 33. London, U.S.A*
- Townsend R. P. (1984) Ion exchange in zeolites basic principles. *Chem and Indus. p.246 - 251.*
- Treybal E. Robert (1988). *Operaciones de transferencia de masa. Segunda edicion. Ed. McGraw-Hill. pp 707-713.*
- USEPA. (1971) Optimization of ammonia removal by ion exchange using clinoptilolite. Project No. 17080 DAR. *Water Pollution Control Research Series, Berkeley, California, USA.*
- USEPA (1974) Development document for effluent limitation guidelines and new source performance standards for the pressed point source category. Report No. 440/1-74/034-9 Group 1.

- USEPA (1975) Development document for effluent limitation guidelines and new source performance standards for the pressed point source category. Report No. 440/1-75/034-9 Group 1, phase II.
- Walton, H.F.(1949) Ion exchange equilibrio: In Ion exchange-teory and application. (Ed. by Frederick C. Nachod) Academic Press. New York, USA.
- Zamzow M.J and Murphy E.J. (1990) Transition Metal Ion Exchange in zeolites.*J. Chem Soc.* 72(16): 661-673.
- Zamzow M.J and Murphy E.J. (1992) Removal of metal cations from water using zeolites.*Separation Science and Technolog.*, 27(14): 1969-1984.

ANEXOS

ANEXO 1

**Análisis Estadístico. Influencia de aniones durante el
intercambio iónico.**

ANEXO 1 ANALISIS ESTADISTICO.

INFLUENCIA DE ANIONES DURANTE EL INTERCAMBIO IÓNICO

Class	Levels	Values
SAL	3	K (sobren) K ₂ SO ₄ (Sobren) KNO ₃ (Sobren)
SITIO	7	ETLA 2 , ETLA 3, ETLA 4, MITLA 1, MITLA 5, MITLA 6, OAXACA 7
TAM PART	2	3.2 mm 2.38 mm

Number of observations in data set = 42

Analysis of Variance Procedure

Dependent Variable: CONCEN CONCENTRACION

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Pr > F
Model	9	2298.38039906	255.37559990	6.65	0.0001
Error	32	1229.19335677	38.41229240		
Corrected Total	41	3527.57375582			

R-Square	C.V.	Root MSE	CONCEN Mean
0.651547	24.44701	6.19776511	25.35182900

Source	DF	Anova SS	Mean Square	F Value	Pr >
SAL	2	1890.75321376	945.37660688	24.61	0.0001
SITIO	6	359.60218920	59.93369820	1.56	0.1909
TAM PART	1	48.02499609	48.02499609	1.25	0.2718

Alpha = 0.05	df = 32	MSE = 38.41229
Number of Means	2	3
Critical Range	4.772	5.015

Means with the same letter are not significantly different.

Duncan Grouping	Mean	N	SAL
A	34.411	14	K ₂ SO ₄ (Sobre)
B	23.267	14	K (sobren)
C	18.377	14	KNO ₃ (rem)

Alpha = 0.05

df = 32

MSE = 38.41229

Number of Means	2	3	4	5	6	7
Critical Range	7.289	7.661	7.902	8.075	8.206	8.309

Means with the same letter are not significantly different.

Duncan Grouping	Mean	N	SITIO
A	29.771	6	MITLA 6
B	27.992	6	MITLA 5
B	27.515	6	OAXACA 7
B	24.366	6	MITLA 1
B	24.263	6	ETLA 3
B	22.504	6	ETLA 4
B	21.052	6	ETLA 2

Alpha = 0.05 df = 32 MSE = 38.41229

Number of Means 2

Critical Range 3.896

Means with the same letter are not significantly different.

Duncan Grouping	Mean	N	TAMPART
A	26.421	21	3.2
A	24.283	21	2.38

**Analysis of Variance Procedure
Class Level Information**

Class	Level	Values
SAL	3	K (sobren) K ₂ SO ₄ (Sobre) KNO ₃ (rem)
TAMPART	2	3.2 mm , 2.38 mm

Number of observations in data set = 42

Dependent Variable: CONCEN CONCENTRACION

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Pr > F
Model	5	2198.98693687	439.79738737	11.92	0.0001
Error	36	1328.58681896	36.90518942		
Corrected Total	41	3527.57375582			

R-Square C.V. Root MSE CONCEN Mean
 0.623371 23.96263 6.07496415 25.35182900

Source	DF	Anova SS	Mean Square	F Value	Pr > F
SAL	2	1890.75321376	945.37660688	25.62	0.0001
TAMPART	1	48.02499609	48.02499609	1.30	0.2615
SAL*TAMPART	2	260.20872701	130.10436351	3.53	0.0400

SAL	N	Mean	SD
K (sobren)	14	23.2674022	4.49105545
K ₂ SO ₄ (Sobre)	14	34.4107920	9.26979928
KNO ₃ (rem)	14	18.3772928	4.45090043

TAMPART	N	Mean	SD
3.2 mm	21	26.4211523	11.0802115
2.38 mm	21	24.2825057	7.1558613

Level of SAL	Level of TAMPART	N	CONCEN Mean	SD
K (sobren)	3.2	7	22.4082535	4.29916567
K (sobren)	2.38	7	24.1265510	4.84722708
K ₂ SO ₄ (Sobre)	3.2	7	38.9946288	8.85126146
K ₂ SO ₄ (Sobre)	2.38	7	29.8269551	7.66864291
KNO ₃ (rem)	3.2	7	17.8605746	4.86658154
KNO ₃ (rem)	2.38	7	18.8940110	4.31464613

LUGAR 7 Etla2 Etla3 Etla4 Mitla1 Mitla5 Mitla6 Oaxaca7

TAMEFECT 2 3.2 mm 2.38 mm

Number of observations in data set = 70

ANEXO 2

Análisis Estadístico. Influencia de la concentración de nitrógeno amoniacal en función de la concentración y tiempo de contacto

ANEXO 2 ANALISIS ESTADISTICO

INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE NITROGENO AMONIAL EN FUNCION DE LA CONCENTRACION Y TIEMPO DE CONTACTO

ANALISIS DE VARIANZA OBSERVACIONES REPETIDAS - 3 FACTORES

Class	Levels	Values
CONINI	4	1.4, 2.15, 3.5 4 7.0 mg/L n-nh4
SITIO	3	Eta 2 Eta 3 Eta 4
TAMPART	2	3.2, 2.38 mm

Number of observations in data set = 24

Dependent Variable	CONC1	CONC24	CONC48	CONC72	CONC96
Level of CONCENT	1	24	48	72	96

Source	DF	Anova SS	Mean Square	F Value	Pr > F
CONINI	3	104.78579816	34.92859939	27.24	0.0001
SITIO	2	2.00817765	1.00408882	0.78	0.4728
TAMPART	1	0.18541741	0.18541741	0.14	0.7085
Error	17	21.79923791	1.28230811		

Adj Pr > F

Source	DF	Anova SS	Mean Square	F Value	Pr > F	G - G	H - F
CONCENT	4	4.09638087	1.02409522	10.56	0.0001	0.0002	0.0001
CONCENT*CONINI	12	5.73696180	0.47808015	4.93	0.0001	0.0007	0.0001
CONCENT*SITIO	8	1.12282693	0.14035337	1.45	0.1931	0.2359	0.2073
CONCENT*TAMPART	4	0.24988297	0.06247074	0.64	0.6327	0.5415	0.6057
Error(CONCENT)	68	6.59223263	0.09694460				

Greenhouse-Geisser Epsilon = 0.5371
 Huynh-Feldt Epsilon = 0.8342

Analysis of Variance Procedure

Repeated Measures Analysis of Variance
 Analysis of Variance of Contrast Variables

CONCEN.N represents the contrast between the nth level of CONCENT and the 1st

Contrast Variable: CONCEN.2

Source	DF	Anova SS	Mean Square	F Value	Pr > F
MEAN	1	2.40540017	2.40540017	30.23	0.0001
CONINI	3	0.76357283	0.25452428	3.20	0.0499
SITIO	2	0.10291458	0.05145729	0.65	0.5361
TAMPART	1	0.28253400	0.28253400	3.55	0.0767
Error	17	1.35251442	0.07955967		

Contrast Variable: CONCEN.3

Source	DF	Anova SS	Mean Square	F Value	Pr > F
MEAN	1	3.18281667	3.18281667	20.61	0.0003
CONINI	3	2.87430967	0.95810322	6.20	0.0048
SITIO	2	0.49201233	0.24600617	1.59	0.2322
TAMPART	1	0.00370017	0.00370017	0.02	0.8788
Error	17	2.62510917	0.15441819		

Contrast Variable: CONCEN.4

Source	DF	Anova SS	Mean Square	F Value	Pr > F
MEAN	1	7.74411204	7.74411204	17.94	0.0006
CONINI	3	8.67267046	2.89089015	6.70	0.0035
SITIO	2	1.57042608	0.78521304	1.82	0.1923
TAMPART	1	0.11440204	0.11440204	0.27	0.6133
Error	17	7.33765837	0.43162696		

Contrast Variable: CONCEN.5

Source	DF	Anova SS	Mean Square	F Value	Pr > F
MEAN	1	1.30107267	1.30107267	13.98	0.0016
CONINI	3	0.40410767	0.13470256	1.45	0.2640
SITIO	2	0.07751358	0.03875679	0.42	0.6659
TAMPART	1	0.00570417	0.00570417	0.06	0.8074
Error	17	1.58176192	0.09304482		

Alpha= 0.05 df= 17 MSE= 0.479958

Number of Means	2	3	4
Critical Range	.8439	.8852	.9111

Means with the same letter are not significantly different.

Duncan Grouping	Mean	N	CONINI
A	3.5588	6	7.0 mg/L n-nh4
B	1.6320	6	3.5 mg/L n-nh4
B			
C B	0.9150	6	2.15 mg/L n-nh4
C			
C	0.5022	6	1.4 mg/L n-nh4

Alpha= 0.05 df= 17 MSE= 0.324686

Number of Means 2 3 4
 Critical Range .6941 .7281 .7494

Means with the same letter are not significantly different.

Duncan Grouping	Mean	N	CONINI
A	2.9407	6	7.0 mg/L n-nh4
B	1.3590	6	3.5 mg/L n-nh4
B			
C B	0.7037	6	2.15 mg/L n-nh4
C			
C	0.3383	6	1.4 mg/L n-nh4

Alpha= 0.05 df= 17 MSE= 0.394063

Number of Means 2 3 4
 Critical Range .7647 .8021 .8256

Means with the same letter are not significantly different.

Duncan Grouping	Mean	N	CONINI
A	2.6010	6	7.0 mg/L n-nh4
B	1.4000	6	3.5 mg/L n-nh4
B			
C B	0.7452	6	2.15 mg/L n-nh4
C			
C	0.4052	6	1.4 mg/L n-nh4

Alpha= 0.05 df= 17 MSE= 0.09677

Number of Means 2 3 4
 Critical Range .3789 .3975 .4091

Means with the same letter are not significantly different.

Duncan Grouping	Mean	N	CONINI
A	1.9550	6	7.0 mg/L n-nh4
B	1.3183	6	3.5 mg/L n-nh4
C	0.7018	6	2.15 mg/L n-nh4
C			
C	0.3607	6	1.4 mg/L n-nh4

Alpha = 0.05 df = 17 MSE = 0.374609

Number of Means 2 3 4
 Critical Range .7455 .7820 .8050

Means with the same letter are not significantly different.

Duncan Grouping	Mean	N	CONINI
A	3.2183	6	7.0 mg/L n-nh4
B	1.2683	6	3.5 mg/L n-nh4
B			
C	0.7300	6	2.15 mg/L n-nh4
C			
C	0.4600	6	1.4 mg/L n-nh4

Alpha = 0.05 df = 17 MSE = 0.479958

Number of Means 2 3
 Critical Range .7308 .7666

Means with the same letter are not significantly different.

Duncan Grouping	Mean	N	SITIO
A	1.8796	8	Etla 4
A			
A	1.5725	8	Etla 2
A			
A	1.5039	8	Etla 3

Alpha = 0.05 df = 17 MSE = 0.324686

Number of Means 2 3
 Critical Range .6011 .6305

Means with the same letter are not significantly different.

Duncan Grouping	Mean	N	SITIO
A	1.5333	8	Etla 4
A			
A	1.3468	8	Etla 2
A			
A	1.1263	8	Etla 3

Alpha = 0.05 df = 17 MSE = 0.394063

Number of Means 2 3
 Critical Range .6622 .6946

Means with the same letter are not significantly different.

Duncan Grouping	Mean	N	SITIO
A	1.4189	8	Etla 4
A			
A	1.4108	8	Etla 2
A			
A	1.0339	8	Etla 3

Alpha= 0.05 df= 17 MSE= 0.09677

Number of Means	2	3
Critical Range	.3282	3442

Means with the same letter are not significantly different.

Duncan Grouping	Mean	N	SITIO
A	1.2823	8	Etla 2
A			
A	0.9976	8	Etla 3
A			
A	0.9720	8	Etla 4

Alpha= 0.05 df= 17 MSE= 0.374609

Number of Means	2	3
Critical Range	.6457	.6773

Means with the same letter are not significantly different.

Duncan Grouping	Mean	N	SITIO
A	1.6088	8	Etla 4
A			
A	1.4200	8	Etla 2
A			
A	1.2288	8	Etla 3

Alpha= 0.05 df= 17 MSE= 0.479958

Number of Means	2
Critical Range	.5967

Means with the same letter are not significantly different.

Duncan Grouping	Mean	N	TAMPART
A	1.7274	12	3.2
A			
A	1.5766	12	2.38

Alpha = 0.05 df = 17 MSE = 0.324686

Number of Means 2
Critical Range .4908

Means with the same letter are not significantly different.

Duncan Grouping	Mean	N	TAMPART
A	1.3685	12	2.38
A			
A	1.3023	12	3.2

Alpha = 0.05 df = 17 MSE = 0.394063

Number of Means 2
Critical Range .5407

Means with the same letter are not significantly different.

Duncan Grouping	Mean	N	TAMPART
A	1.3757	12	3.2
A			
A	1.2000	12	2.38

Alpha = 0.05 df = 17 MSE = 0.09677

**Number of Means 2
Critical Range .2679**

Means with the same letter are not significantly different.

Duncan Grouping	Mean	N	TAMPART
A	1.0903	12	3.2
A			
A	1.0776	12	2.38

Alpha = 0.05 df = 17 MSE = 0.374609

**Number of Means 2
Critical Range .5272**

Means with the same letter are not significantly different.

Duncan Grouping	Mean	N	TAMPART
A	1.4792	12	3.2
A			
A	1.3592	12	2.38

CONCENTR. INICIAL = 1.4 mg/L n-nh4 -----

	Variable	N	Mean	Std Dev	Minimum
Maximum					
0.7300000	CONC1	6	0.5021667	0.1720702	0.3500000
0.7000000	CONC24	6	0.3383333	0.1858404	0.1700000
0.8210000	CONC48	6	0.4051667	0.2210443	0.2000000
0.6200000	CONC72	6	0.3606667	0.2082563	0.1440000
0.7000000	CONC96	6	0.4600000	0.1912067	0.2900000

CONCENTR. INICIAL = 2.15 mg/L n-nh4 -----

	Variable	N	Mean	Std Dev	Minimum
Maximum					
1.3200000	CONC1	6	0.9150000	0.3326710	0.5700000
1.2800000	CONC24	6	0.7036667	0.2876259	0.5260000
1.3940000	CONC48	6	0.7451667	0.4301657	0.4210000
1.3940000	CONC72	6	0.7018333	0.4338739	0.3300000
1.2500000	CONC96	6	0.7300000	0.2985297	0.4800000

CONCENTR. INICIAL=3.5 mg/L n-nh4 -----

	Variable	N	Mean	Std Dev	Minimum
Maximum					
	CONC1	6	1.6320000	0.4137898	1.2400000
2.1770000	CONC24	6	1.3590000	0.4408242	0.8540000
1.9300000	CONC48	6	1.4000000	0.3843956	1.0500000
1.8500000	CONC72	6	1.3183333	0.4341160	0.8600000
1.8500000	CONC96	6	1.2683333	0.4248490	0.7900000
1.9100000					

CONCENTR. INICIAL=7.0 mg/L n-nh4 -----

	Variable	N	Mean	Std Dev	Minimum
Maximum					
	CONC1	6	3.5588333	1.2148159	2.4160000
5.2900000	CONC24	6	2.9406667	0.9645846	2.1960000
4.4800000	CONC48	6	2.6010000	1.0723908	1.0300000
3.8300000	CONC72	6	1.9550000	0.0634823	1.8600000
2.0600000	CONC96	6	3.2183333	1.0489503	2.1800000
4.6000000					

ANEXO 3

**Análisis Estadístico. Evaluación del volumen de agua y reactivo
necesario**

ANEXO 3 ANALISIS ESTADISTICO

ANEXO 3

**EVALUACION DEL VOLUMEN DE AGUA Y REACTIVO
NECESARIO (ESTUDIO DE REGENERACION)**

Class	Levels	Values
VOL	2	24
CONMOL	2	24

Number of observations in data set = 40

Analysis of Variance Procedure

Dependent Variable: MOLAR MOLAR (mg/L)

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Pr > F
Model	2	1706346.17045000	853173.08522500	1.56	0.2234
Error	37	20218534.41015000	546446.87595000		

Corrected Total 39 21924880.58060000

R-Square	C.V.	Root MSE	MOLAR Mean
0.077827	200.7606	739.22045152	368.21000000

Source	DF	Anova SS	Mean Square	F Value	Pr > F
VOL	1	1674724.66756000	1674724.66756000	3.06	0.0883
CONMOL	1	31621.50289000	31621.50289000	0.06	0.8112

Duncan's Multiple Range Test for variable: MOLAR

NOTE: This test controls the type I comparisonwise error rate, not the experimentwise error rate

Alpha = 0.05 df = 37 MSE = 546446.9

**Number of Means 2
Critical Range 473.6**

Means with the same letter are not significantly different.

Duncan Grouping	Mean	N	VOL
A	572.8	20	2
A			
A	163.6	20	4

Alpha = 0.05 df = 37 MSE = 546446.9

**Number of Means 2
Critical Range 473.6**

Means with the same letter are not significantly different.

Duncan Grouping	Mean	N	CONMOL
A	396.3	20	4
A			
A	340.1	20	2

Analysis of Variance Procedure

Class Level Information

Class	Levels	Values
VOL	2	24
CONMOL	2	24

Number of observations in data set = 40

Analysis of Variance Procedure

Dependent Variable: MOLAR MOLAR (mg/L)

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Pr > F
Model	3	1724462.26014000	574820.75338000	1.02	0.3933
Error	36	0200418.32046000	561122.73112389		

Corrected Total 39 21924880.58060000

R-Square	C.V.	Root MSE	MOLAR Mean
0.078653	203.4386	749.08125802	368.21000000

Source	DF	Anova SS	Mean Square	F Value	Pr > F
VOL	1	1674724.66756000	1674724.66756000	2.98	0.0926
CONMOL	1	31621.50289000	31621.50289000	0.06	0.8137
VOL*CONMOL	1	18116.08969000	18116.08969000	0.03	0.8584

Alpha= 0.05 df= 36 MSE= 561122.7

Number of Means 2
Critical Range 480.4

Means with the same letter are not significantly different.

Duncan Grouping	Mean	N	VOL
A	572.8	20	2
A			
A	163.6	20	4

Means with the same letter are not significantly different.

Duncan Grouping	Mean	N	CONMOL
A	396.3	20	4
A			
A	340.1	20	2

Level of VOL	Level of CONMOL	N	-----MOLAR----- Mean	SD
2	2	10	523.429000	791.22109
2	4	10	622.225000	1219.65020
4	2	10	156.758000	235.77975
4	4	10	170.428000	274.44748

ANEXO 4

Análisis Estadístico. Evaluación de la velocidad de flujo.

ANEXO 4 ANALISIS ESTADISTICO

EVALUACION DE LA VELOCIDAD DE FLUJO (ESTUDIO DE REGENERACION)

Analysis of Variance Procedure
Class Level Information

Class	Levels	Values
BV	4	5, 10, 15, 20

Number of observations in data set = 40

Dependent Variable: VOLAL VOLUMEN ALIMENTADO

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Pr > F
Model	3	22575869300.81950000	7525289766.93985000	29.58	0.0001
Error	36	9158765128.11830000	254410142.44773000		

Corrected Total 39 31734634428.93780000

R-Square	C.V.	Root MSE	VOLAL Mean
0.711395	96.15617	15950.23957336	16587.84909375

Source	DF	Anova SS	Mean Square	F Value	Pr > F
BV	3	22575869300.81950000	7525289766.93985000	29.58	0.0001

Analysis of Variance Procedure

Duncan's Multiple Range Test for variable: VOLAL

NOTE: This test controls the type I comparisonwise error rate, not the experimentwise error rate

Alpha = 0.05 df = 36 MSE = 2.5441E8

**Number of Means 2 3 4
Critical Range 14467 15208 15692**

Means with the same letter are not significantly different.

Duncan Grouping	Mean	N	BV
A	57698	10	20
B	4327	10	15
B	2883	10	10
B	1442	10	5