

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS E INGENIERÍA
MAESTRIA Y DOCTORADO EN CIENCIAS E INGENIERIA



“REMOCIÓN DE FOSFATOS, AMONIO Y DUREZA TOTAL DEL AGUA
RESIDUAL TRATADA POR ADSORCIÓN REACTIVA–PRECIPITACIÓN E
INTERCAMBIO IÓNICO”.

TÉSIS

Que para obtener el grado de

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Lizbeth Heredia Hernández

DIRECTOR DE TESIS

Dr. José Guillermo Rodríguez Ventura

Tijuana, Baja California.

Junio de 2012.

**Si escuchas una voz dentro de ti diciéndote “no sabes pintar”, pinta, ¡Faltaría más!
y la voz se callará.**

Vicent Van Gogh.

Aquí va la hoja verde de liberación de tesis

Agradecimientos

Agradezco a las personas e instituciones que hicieron posible esta investigación. Respecto a la elaboración de tesis, quiero agradecer al Dr. J. Guillermo Rodríguez Ventura por su incomparable paciencia, incansable dedicación y sobre todo su fuerte interés en el tema.

Mis más sinceros agradecimientos a la Dra. A. Elia Leal Orozco por el soporte académico que me brindó desde el principio, enseñándome los métodos y técnicas de análisis de agua, así como la manera de hacer más ameno el trabajo de laboratorio, que en ocasiones se prolongaba por horas y horas. Por darme la confianza para expresar dudas, usar su laboratorio y todos sus consejos.

A la Dra. Nina Bogdanchikova por su enérgico entusiasmo en el proyecto gestionando la colaboración de la Dra. Eloisa Aparicio, Ing. Israel Gradilla, M. C. Erick Flores, Dr. Jesús Antonio Díaz Hernández del centro de nanociencia y nanotecnología de la universidad autónoma de México (CNyN) en Ensenada.

A CONACYT por todo el apoyo económico, la Universidad Autónoma de Baja California (UABC) por adoptarme como alumna en la institución y la Comisión estatal de servicios públicos de Tijuana (CESPT) que admitió la realización del proyecto en una de sus plantas de tratamiento de aguas residuales (PTAR) “Arturo Herrera Solís o Monte de los Olivos”

Comparto este agradecimiento con M. C. Ramón Rodríguez Apodaca por todas sus explicaciones y compañía, Yesenia Espinoza, Claudia Obeso, Juanita de los Santos Hernández y Patricia Carpio por los bonitos momentos compartidos en el transcurso de estos dos años.

A Janeth, Santiago, Aiko y Alfonso R. por recibirme cálidamente en esta ciudad. Amigos y familiares que no menciono pero que están siempre en mis pensamientos.

Dedicatorias



Como un testimonio de cariño y eterno agradecimiento por mi existencia, formación y valores. Porque sin escatimar esfuerzo alguno ha sacrificado gran parte de su vida en mí, por todos los desvelos y tiempo invertido, dedico este logro de mi vida a mi mamá Aurora Hernández León.

A mi abuelo en el cielo por todo cuanto me dio, por su semblanza, convicción, valores y matices que formaron lo que hoy soy.

A mi hermana Daniela H. Hdez. por estar conmigo, apoyarme, preocuparse y ayudarme cuando lo necesito.

Alicia Gpe. H. Hdez mi hermana menor por ser como es, una buena hija, hermana y amiga.

A mi novio Antonio González por ser un ejemplo de constancia y dedicación, porque me enseñó a aferrarse a lo que uno quiere, por nunca dejarme caer y siempre darme ánimos para seguir en el camino, ser una motivación para mí y porque lo amo con todo mi corazón.

Contenido

Abreviaturas	x
Índice de figuras	xiii
Índice de tablas	xvi
Resumen	xviii
I. INTRODUCCIÓN	2
I.1. Hipótesis	5
I.2. Objetivo general	5
I.3. Objetivos específicos	6
I.4. Metas	6
I.5. Alcances	7
II. ANTECEDENTES	9
II. 1 Nitrógeno, fósforo y dureza en aguas residuales	9
II. 1. 1. Nitrógeno	9
II. 1. 2. Fósforo	10
II.1.3 Dureza	11
II. 2. Métodos reportados para la remoción de nutrientes primarios y dureza	13
II. 2. 1. Adsorción reactiva	13
II. 2. 2. Precipitación química	16
II. 2. 3. Intercambio iónico	19
II. 3. Método propuesto para la eliminación de nutrientes y dureza	21
III. SITIO DE ESTUDIO	24
III. 1 Descripción de la PTAR	24
III. 1. 1. Pretratamiento	26
III. 1. 2. Tratamiento biológico	27
III. 1. 3. Desinfección	30
III. 1. 4. Disposición de lodos y residuos	30

IV. DESARROLLO EXPERIMENTAL	34
IV. 1. Manejo de muestras	34
IV. 2 Equipos y reactivos	34
IV. 2. 1. Equipos	35
IV. 2. 2. Reactivos	35
IV. 3. Métodos de análisis químicos	36
IV. 3. 1. Nitrógeno amoniacal	37
IV. 3. 2. Fósforo reactivo (PO_4^{3-})	38
IV. 3. 3. Dureza total	39
IV. 3. 4. Determinación de pH	41
IV. 3. 5. Conductividad	42
IV. 3. 6. Sólidos disueltos totales	42
IV. 4. Métodos de caracterización de magnesita natural, magnesita activada y productos de precipitación	43
IV. 4. 1. Espectroscopía de energía de dispersión (EDS) y microscopía electrónica de barrido (SEM).	43
IV. 4. 2. Difracción de rayos X (XDR)	43
IV. 4. 3. Espectroscopía de UV - Visible	43
IV. 4. 4. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	43
IV. 5. Activación de magnesita	44
IV. 6. Determinación del volumen de poro de la magnesita activada	44
IV. 7. Síntesis de estruvita	45
IV. 8. Cinética de remoción de fosfatos y aportación de dureza total	47
IV. 9. Determinación de las isothermas lineales de adsorción	47
IV. 10. Experimentos dinámicos para la remoción de fosfatos	49
IV. 11. Experimentos dinámicos para la remoción de fosfatos en agua residual	51
IV. 12. Remoción de dureza con zeolita ácida	51
IV. 13. Remoción de dureza con zeolita sódica	52
V. RESULTADOS	54
V. 1. Calidad del agua de la PTAR "Monte de los Olivos"	54

V.2. Activación de magnesita.	55
V.3. Determinación del volumen de poro en magnesita activada (MgO)	56
V.4. Síntesis de estruvita	57
V. 5.Cinética de remoción de fosfatos y aportación de dureza	58
V.6.Determinación de las Isotermas lineales de adsorción.....	60
V.7.Experimentos dinámicos para la remoción de fosfatos.	62
V.8.Experimentos dinámicos para la remoción de fosfatos en agua residual.	64
V.9.Remoción de dureza con zeolita ácida.....	66
V.10.Remoción de dureza con zeolita sódica.	67
V.11.Caracterización de las muestras originales y productos obtenidos.....	68
V.11.1. Espectroscopía de energía de dispersión (EDS) y Microscopía electrónica de barrido (SEM).	68
V.11.1.1. EDS de magnesita natural (MgCO ₃), magnesita activada (MgO) y magnesita activada expuesta 24 h en solución de fosfatos y amonio.....	68
V.11.1.2. EDS de estruvita sintética (MgNH ₄ PO ₄ ·6H ₂ O) y del producto obtenido del tratamiento del agua residual con MgO.....	69
V.11.1.3. Micrografías de la magnesita natural (MgCO ₃), magnesita activada (MgO) y magnesita activada expuesta 24 h en solución de fosfatos y amonio.....	70
V. 11.1.4. Micrografías de estruvita sintética (MgNH ₄ PO ₄ ·6H ₂ O) y del producto obtenido del tratamiento del agua residual con MgO.....	71
V.11.2. Difracción de rayos X (XRD).....	72
V.11.2.1. XDR de la magnesita natural (MgCO ₃), magnesita activada (MgO) y magnesita activada expuesta 24 h en solución de fosfatos y amonio.....	72
V.11.2.2. XDR estruvita sintética (MgNH ₄ PO ₄ ·6H ₂ O) y del producto obtenido del tratamiento del agua residual con MgO.....	74
V.11.3. Espectroscopía de UV- Visible	75
V.11.4. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).	76
VI. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	80
VI.1. Condiciones de calidad del agua de la PTAR.....	80
VI.2. Activación de magnesita	80

VI.3. Determinación del volumen de poro de la magnesita activada.....	81
VI.4. Síntesis y caracterización de estruvita.....	82
VI.5. Cinética de remoción de fosfatos y aportación de dureza	82
VI.6. Interpretación de isothermas de adsorción lineales.	83
VI.7. Remoción de fosfatos e incremento de dureza total.	83
VI.8. Experimentos dinámicos de remoción de fosfatos en columna de adsorción.	85
VI.9. Remoción de fosfatos y desorción de iones Mg^{2+} y Ca^{2+} en un proceso continuo.....	89
VI.10. Experimentos dinámicos de remoción de fosfatos en agua residual.	92
VI.11. Remoción de dureza con zeolita ácida y sódica.	93
VI.12. Caracterización de muestras originales y productos obtenidos.....	93
VI.12.1. Espectroscopía de energía de dispersión (EDS).	93
VI.12.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM).	96
VI.12.3. Difracción de rayos X (XRD).	99
VI.12.4. Espectroscopía de UV- Visible.....	101
VI.12.5. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	102
VII. CONCLUSIONES.....	106
VIII. BIBLIOGRAFÍA	108

Abreviaturas

Abreviatura	Significado
$(\text{SiO}_4)^{4-}$	Ortosilicato
μm	Micrómetro
$\mu\text{s/cm}$	Micrómetros por centímetro
A.	Alma
A.C.S.	American Chemical Society
Al^{3+}	Catión Aluminio III
ADN	Acido desoxirribonucleico
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	Hidróxido de calcio
Ca^{2+}	Iones calcio
CaCO_3	Carbonato de calcio
CFM	Pie cúbico por minuto (siglas en inglés)
Cl^-	Ion cloruro
cm	Centímetro
cm^2	Centímetro cuadrado
cm^3	Centímetro cúbico
CNyN	Centro de Nanociencia y Nanotecnología
CO	Monóxido de Carbono
CO_2	Dióxido de carbono
CS	Carga superficial
Dr.	Doctor
Dra.	Doctora
EDS	Espectroscopía de Energía de Dispersión
EDTA	Ácido Etilendiaminotetraacético
EPA	Agencia de Protección Ambiental (por sus siglas en inglés)
Etc.	Etcétera
Fe^{3+}	Catión Hierro III
g	Gramo
g/cm^3	Gramo por centímetro cúbico
Gpe.	Guadalupe
h	Horas
H.	Heredia
H^+	Ion hidrógeno
H_2O	Agua

Abreviatura	Significado
H₂SO₄	Ácido sulfúrico
HCl	Ácido Clorhídrico
Hdez.	Hernández
Hz	Hertz
J.	José
Kg	Kilogramos
L/S	Litros por segundo
m	Metros
M	Molar
M. C.	Maestro en Ciencias
m³	Metro cúbico
mg	Miligramo
Mg	Magnesio
Mg(OH)₂	Hidróxido de magnesio
mg/L	Miligramos por litro
Mg²⁺	Iones magnesio
MgNH₄PO₄.6H₂O	Fosfato de amonio y magnesio hexahidratado, estruvita
MgO	Óxido de magnesio o magnesita activada
MgSO₄	Sulfato de magnesio
mL	Mililitro
mL/min	Mililitros por minuto
mm	Milímetro
μs/cm	microsiemen por centímetro
N	Nitrógeno
N₂	Nitrógeno molecular
NA	No Analizado
Na²⁺	Catión sodio II
Na₂CO₃	Carbonato de sodio
NaCl	Cloruro de sodio
NaH₂PO₄	Fosfato diácido de sodio
NaOH	Hidróxido de sodio
NH₄⁺	Nitrógeno amoniacal
NH₄Cl	Cloruro de amonio
NH₄H₂PO₄	Fosfato de amonio monobásico
nm	Nanómetro
NO₃⁻	Nitratos

Abreviatura	Significado
NOM	Norma Oficial Mexicana
NO_x	Óxidos de Nitrógeno
O₂	Oxígeno Molecular
OH⁻	Hidroxilo
P	Fósforo
P - Soluble	Fósforo Soluble
pH	Potencial de Hidrógeno
PO₄³⁻	Fósforo reactivo
PTAR	Planta de Tratamiento de Aguas Residuales
R.	Rentería
RPM	Revoluciones por minuto
S	Segundos
s/cm	Siemen por centímetro
SCFI	Secretaría de Comercio y Fomento Industrial
SDT	Sólidos Disueltos Totales
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido
SEMARNAT	Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales
SSA	Secretaría de Salud
TKN	Nitrógeno total
UABC	Universidad Autónoma de Baja California
UNAM	Universidad Nacional Autónoma de México
UV	Luz ultravioleta
v/v	Volumen en volumen
XPS	Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X
XRD	Difracción de Rayos X

Índice de figuras

Figura 1. a) Cuenca del río Colorado, b) Ubicación de acuíferos en Baja California.....	4
Figura 2. Cristales característicos de estruvita (24).....	18
Figura 3. Estructura típica de las zeolitas.	20
Figura 4. Planta de tratamiento de agua residual "Monte de los Olivos", CESPT.....	24
Figura 5. Localización de la PTAR “Monte de los Olivos”, Google Earth.	25
Figura 6. Diagrama de procesos de la PTAR "Monte de los Olivos".....	25
Figura 7. Desarenador gravimétrico.....	27
Figura 8. Reactores anaerobios. Figura 9. Reactores anóxicos.....	28
Figura 10. Reactores aerobios.	28
Figura 11. Clarificadores circulares.....	29
Figura 12. Filtración en arena.....	29
Figura 13. Desinfección ultravioleta. Figura 14. Efluente de la PTAR "Monte de los Olivos".....	30
Figura 15. Espesador de lodos.	31
Figura 16. Digestor de lodos.	31
Figura 17. Muestreo por personal de la CESPT en la PTAR. Monte de los Olivos.....	34
Figura 18. Adaptación para la determinación de dureza total.	40
Figura 19. Adaptación para la medición de pH.....	42
Figura 20. Ubicación geográfica de bahía de Vizcaínos en Baja California Sur, México.....	44
Figura 21. Magnesita activada usada para determinar su volumen de poro con agua.	45
Figura 22. Adaptación en el laboratorio para la síntesis de estruvita.	46
Figura 23. Adaptación de equipo en el laboratorio para la cinética de reacción.....	47
Figura 24. Equipo utilizado para las pruebas de jarra.....	48
Figura 25. Columna de adsorción empacada con magnesita activada.....	50
Figura 26. Fotografía de la magnesita activada (microscopio digital).....	56
Figura 27. Cinética de remoción de fosfatos.	59
Figura 28. Aportación de dureza en agua por la exposición a MgO.....	60
Figura 29. Isotherma lineal de Langmuir.....	61
Figura 30. Isotherma lineal de Freundlich.....	62
Figura 31. Experimento dinámico para la remoción de fosfatos.....	63

Figura 32. Experimento dinámico para AR con concentración de 74.00 mg/L de PO_4^{3-}	65
Figura 33. Experimento dinámico para AR con concentración de 266.00 mg/L de PO_4^{3-}	66
Figura 34. Remoción de dureza con zeolita acida.....	67
Figura 35. Remoción de dureza con zeolita sódica.....	68
Figura 36. Análisis de elementos por EDS de Magnesita a) natural y b) activada.....	69
Figura 37. Análisis de elementos por EDS de magnesita activada expuesta 24 h en solución de fosfatos y amonio.....	69
Figura 38. Análisis de elementos por EDS de a) Estruvita sintética y b) Producto del tratamiento del AR con MgO.	70
Figura 39. Micrografías de Magnesita a) natural y b) activada.....	70
Figura 40. Micrografías de magnesita activada en contacto con PO_4^{3-} y NH_4 por 24 h, a) y b) dos zonas típicas con magnificación de $6\mu\text{m}$, c) con magnificación de $40\mu\text{m}$ y d) con magnificación de $20\mu\text{m}$	71
Figura 41. Micrografías de a) Estruvita sintética, b) Producto después de tratamiento del agua residual con MgO.....	71
Figura 42. Difractograma de magnesita natural.....	72
Figura 43. Difractograma de magnesita activada.....	73
Figura 44. Difractograma de magnesita activada expuesta 24 h en solución de fosfatos y amonio.	73
Figura 45. Difractograma de estruvita sintética.	74
Figura 46. Difractograma de producto después de tratamiento del agua residual con magnesita activada.	74
Figura 47. Espectro de UV- Visible de la magnesita natural.....	75
Figura 48. Espectro de UV- Visible de la magnesita activada.....	75
Figura 49. Espectro de XPS de Magnesita activada (MgO).....	76
Figura 50. Espectro de XPS de magnesita activada expuesta 24 h en solución de fosfatos y amonio.	77
Figura 51. Espectro de XPS de estruvita sintética ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).....	77
Figura 52. Espectro de XPS del producto del tratamiento del agua residual en la columna empacada con MgO.	78
Figura 53. Relación de la masa de MgO contra concentración remanente de fosfatos y aportación dureza.....	84

Figura 54. Curvas para la remoción de fosfatos en columnas de adsorción.	86
Figura 55. Flujo por volumen unitario.....	88
Figura 56. Altura óptima para diferentes concentraciones de fosfatos.....	89
Figura 57. Remoción de fosfatos a tiempo infinito.	90
Figura 58. Aportación de dureza a tiempo infinito.....	91
Figura 59. Análisis de elementos por EDS de Magnesita a) natural y b) activada.....	94
Figura 60. Análisis de elementos por EDS de Magnesita a) activada y b) activada con fosfatos.....	95
Figura 61. Análisis de elementos por EDS de a) Estruvita sintética y b) Producto después del tratamiento de AR.con MgO.....	96
Figura 62. Micrografías de Magnesita a) natural y b) activada.....	96
Figura 63. Micrografías con diferente resolución de Magnesita activada saturada con fosfatos por 24 h, a) y b) dos zonas típicas con magnificación de 6µm, c) con magnificación de 40 µm y d) con magnificación de 20 µm.	97
Figura 64. Micrografías de magnesita a) activada y b) activada con fosfatos.	98
Figura 65. Morfología de cristales de estruvita precipitados de agua residual sintética, a) en magnificación de 10 µm y b) en magnificación de 6 µm.....	98
Figura 66. Micrografías de a) Estruvita sintética y b) Producto después de tratamiento con agua residual.....	99
Figura 67. Difractogramas de magnesita natural y activada.....	99
Figura 68. Patrones de difracción de magnesita natural, activada y activada con fosfatos.	100
Figura 69. Difractograma del producto del tratamiento con agua residual y de estruvita sintética. .	101
Figura 70. Espectros de UV- Visible de la magnesita natural.	101
Figura 71. Espectro de UV- Visible de la magnesita natural y activada.....	102

Índice de tablas

Tabla 1. Propiedades de la estruvita.....	19
Tabla 2. Métodos y técnicas de análisis químico.....	36
Tabla 3. Aspectos importantes en la determinación de dureza.....	41
Tabla 4. Resultados de muestras analizadas de la PTAR "Monte de los Olivos".....	55
Tabla 5. Resultados de la calcinación de la magnesita.....	55
Tabla 6. Determinación del volumen de poro de magnesita activada usando agua.....	56
Tabla 7. Determinación del volumen de poro de magnesita activada usando etanol.....	57
Tabla 8. Condiciones óptimas para la precipitación de estruvita.....	57
Tabla 9. Datos experimentales de la cinética de remoción de fosfatos (PO_4^{3-}).....	58
Tabla 10. Datos experimentales para la cinética de aportación de dureza.....	59
Tabla 11. Experimento y cálculos para la construcción de isoterms lineales de Langmuir y Freundlich.....	61
Tabla 12. Experimento dinámico.....	63
Tabla 13. Experimento dinámico con muestra de AR de una concentración de 74 mg/L de PO_4^{3-}	64
Tabla 14. Experimento dinámico para AR con concentración de 266 mg/L de PO_4^{3-}	65
Tabla 15. Remoción de dureza con zeolita ácida.....	66
Tabla 16. Remoción de dureza con zeolita sódica.....	67
Tabla 17. Condiciones apropiadas para la precipitación de estruvita determinadas en nuestro laboratorio.....	82
Tabla 18. Masa de MgO , concentración de fosfatos y dureza en un tiempo infinito.....	84
Tabla 19. Experimento dinámico, porcentaje de fosfatos remanentes.....	85
Tabla 20. Relación de la carga superficial para una concentración dada de fosfatos remanentes.....	87
Tabla 21. Flujo por volumen unitario - altura de columna para obtener una concentración dada de fosfatos.....	87
Tabla 22. Altura óptima para diferentes concentraciones remanentes de fosfatos.....	88
Tabla 23. Remoción de fosfatos a tiempo infinito.....	90
Tabla 24. Aportación de dureza a tiempo infinito.....	91
Tabla 25. Resultados del análisis de XPS de la magnesita natural.....	102

Tabla 26. Resultados de XPS de magnesita activada expuesta por 24 h. en una solución de fosfatos y amonio.....	103
Tabla 27. Resultados del análisis de XPS de estruvita sintética.....	103
Tabla 28. Análisis de XPS del producto del tratamiento de AR con magnesita activada.	104

Resumen

En los últimos años la UABC bajo la iniciativa de sus profesores investigadores se ha mantenido en constante colaboración con la CESPT estableciendo diferentes escenarios y alternativas de abastecimiento de agua y de saneamiento.

En seguimiento con la estrecha relación entre UABC y CESPT se realizó el proyecto de “Remoción de fosfatos, amonio y dureza total del agua residual tratada, por adsorción reactiva – precipitación e intercambio iónico” a partir de agosto de 2009 a mayo de 2011.

Estableciendo como objetivo principal la remoción eficiente de fosfatos, amonio y dureza total presentes en efluentes de los sistemas de tratamiento de aguas residuales de la PTAR “Monte de los Olivos”, a partir de su adsorción en columnas empacadas con magnesita activada.

Para cumplir con los objetivos del estudio se llevaron a cabo actividades de campo y laboratorio. En primer lugar se realizó una revisión y análisis de estudios previos.

Para conocer la calidad del agua de la PTAR, se realizaron trabajos de campo que consistieron en recolectar el muestreo para el sondeo de las áreas de interés así como para realizar un análisis físico-químico e interpretación de los mismos.

Los análisis físico-químicos de todas las muestras producto de esta investigación se efectuaron en el Laboratorio de análisis instrumental de la Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería de la UABC. El control de calidad de los resultados analíticos se llevó a cabo utilizando estándares internacionales.

Para la remoción por adsorción-precipitación de fosfatos y amonio en solución, se utilizó una columna empacada con magnesita activada obtenida de bahía de Vizcaínos en Baja California Sur, México.

Soluciones concentradas de fosfatos y amonio fueron colocadas en cantidades diferentes de magnesita activada pero mismo tamaño de partícula, y se evaluó el porcentaje de remoción en 24 horas (h).

Se determinaron isotermas de adsorción para las diferentes cantidades de magnesita activada. Posteriormente se realizaron experimentos dinámicos utilizando agua residual sintética y real en diferentes concentraciones obteniendo el porcentaje de remoción a diferentes tiempos, hasta obtener el tiempo máximo de operación eficiente.

En el centro de investigación de Nanociencia y Nanotecnología de Ensenada de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), se determinó la composición química de la magnesita, magnesita activada, fosfato de amonio y magnesio sintético comúnmente denominado estruvita y el producto del tratamiento del agua residual con magnesita activada empacada en la columna, utilizando técnicas instrumentales como SEM, EDS, XRD y XPS.

Determinando que el ion fosfato (PO_4^{3-}) y magnesio (Mg^{2+}) reaccionan con la magnesita activada formando fosfato de amonio y magnesio (estruvita) y otros compuestos en menor cantidad.

Finalmente se llevó a cabo una integración de la información con el propósito de que sea útil en el establecimiento de soluciones técnicas y económicamente rentables en el caso específico de reusó potable indirecto en la región.

Capítulo I

Introducción

I. INTRODUCCIÓN

Los beneficios asociados al reuso de las Aguas Residuales (AR) han sido promovidos mundialmente contándose con experiencias reales usando ambos tipos de calidad de agua, cruda y tratada para el riego de cultivos en diferentes países como China, India, Indonesia y Vietnam, y en México se cuenta con el proyecto en el Valle del Mezquital, donde 83 000 hectáreas son regadas con agua residual cruda (1).

Existe un aumento progresivo del uso de agua residual cruda o tratada para diferentes propósitos en muchos lugares del mundo, lo que ha contribuido al desarrollo de estándares dirigidos para proteger el ambiente y la salud pública. En este sentido, la calidad de las aguas destinadas al reuso es un aspecto fundamental (2).

En la actualidad son muchas las aplicaciones o aprovechamiento de las aguas residuales tratadas para el reuso tales como:

- ✓ Irrigación para la agricultura en regiones áridas
- ✓ Industria (plantas generadoras de energía eléctrica, refinerías, limpieza, torres de enfriamiento, agua de proceso, industria química, industria de construcción, etc.).
- ✓ Urbano (lavado de autos, lavado de calles y banquetas, cisternas-bomberos para control de incendios).
- ✓ Medio ambiente y recreativo (mantenimiento de humedales, gasto ecológico de ríos de bajo flujo, lagos, lagunas y estanques).
- ✓ Recarga de acuíferos.

Teniendo en cuenta esta condición, han aparecido muchas normas en diferentes países del mundo, las cuales fijan los estándares de calidad microbiológica a las aguas que se destinan para reuso, las normas de la Agencia de Protección Ambiental (EPA - siglas en inglés) en Estados Unidos y la normatividad mexicana, son ejemplos de cómo los países han venido abordando la protección de la salud de la población.

En México, los límites máximos permisibles para las descargas de AR son establecidos por normas oficiales mexicanas, dependiendo del cuerpo receptor o del uso que se le pretenda dar al agua residual.

La NOM-001-SEMARNAT-1996 establece los límites máximos permisibles para descargas municipales a cuerpos de agua nacional (3).

La NOM-002-SEMARNAT-1996 establece concentraciones máximas para descargas a los sistemas de alcantarillado y es de particular relevancia para las descargas industriales al sistema de alcantarillado (4).

La NOM-003-SEMARNAT-1997 establece la calidad con que deberán contar las AR para su reuso (5).

La NOM-014-CONAGUA-2003 que establece los requisitos para la recarga artificial de acuíferos con agua residual tratada (6).

En la NOM-127-SSA-1994, que se refiere a salud ambiental. Agua para uso y consumo humano – límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización. Consultada como apoyo para la calidad del AR tratada para reuso potable indirecto (7).

El 70% del total del agua requerida por la población es utilizada para la agricultura y el 30% remanente es empleado para consumo humano doméstico, comercial e industrial. El actual reuso de las AR para la agricultura es atractivo para muchas autoridades locales, pero especialmente en aquellas regiones donde este recurso es escaso (2).

La región Tijuana - Playas de Rosarito se encuentra ubicada en una de las zonas del país de más escasos recursos hídricos (8), aunado a un elevado ritmo de crecimiento del 5.20 al 7.70 % anual (9). Ante este escenario de crecimiento y de

mantenerse la misma tendencia, los municipios de Tijuana y Playas de Rosarito podrían duplicar su población en 14.20 y 9.00 Años, respectivamente.

Considerando la proyección de la demanda y la oferta de agua potable en la región, la oferta de agua cubre la demanda media diaria hasta el año 2013, aunque existe y continuará existiendo un déficit para satisfacer la demanda máxima diaria (10).

Las ciudades de Tijuana y Playas de Rosarito se abastecen de dos fuentes principales de agua, las aguas superficiales provenientes del río Colorado, y las aguas subterráneas provenientes de los acuíferos: Tijuana, la misión y playas de Rosarito ver Figura 1.

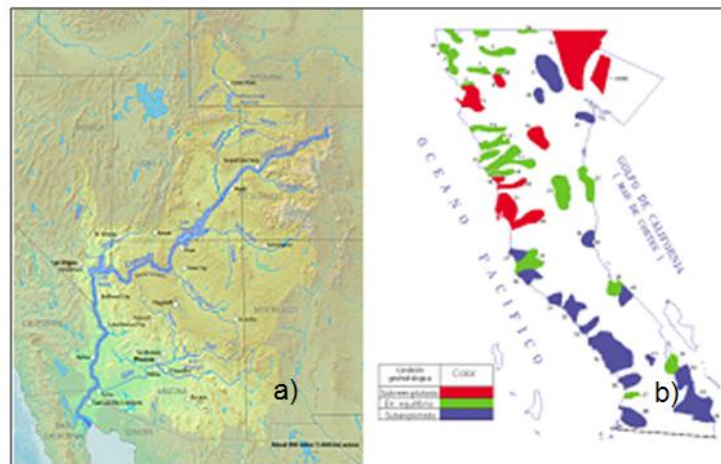


Figura 1. a) Cuenca del río Colorado, b) Ubicación de acuíferos en Baja California.

Como fuentes auxiliares de suministro de agua se cuenta con la presa Abelardo L. Rodríguez, la cual tiene una capacidad de almacenamiento de 137 millones de m³ y la presa el Carrizo, en la cual la CESPT mantiene un almacenamiento equivalente a tres meses de demanda de agua (10).

El crecimiento acelerado de la población en la región, la contaminación de los cuerpos de agua, la distribución desigual del recurso hídrico y los graves períodos secos, han forzado a la CESPT a buscar innovadoras fuentes de abastecimiento de

agua. Entre las estrategias más importantes destaca la realización de investigaciones, para convertir las AR en una fuente adicional de agua para satisfacer su demanda.

En el caso particular de reuso potable indirecto (recarga de acuíferos, presas, ríos), se requiere incrementar la calidad del agua de tal forma que sea comparable con la de las fuentes primarias de abastecimiento.

En este sentido se reconoce la necesidad de disminuir los niveles de sustancias contaminantes como el nitrógeno total (TKN), nitrógeno amoniacal (NH_4^+), nitratos (NO_3^-), dureza (Ca^{2+} , Mg^{2+}), fosforo reactivo (PO_4^{3-}), y sólidos disueltos totales (SDT) en el efluente de las PTAR.

Estas acciones están contempladas en el proyecto morado ideado por la CESPT, el cual considera dentro de las alternativas de suministro de agua, el reuso potable indirecto de los efluentes potabilizados de las PTAR en la región.

I.1. Hipótesis

El tratamiento terciario del efluente de una PTAR utilizando magnesita proveniente de Baja California Sur y Zeolita natural de Oaxaca, permite reducir la concentración de sustancias como amonio, fosfatos y dureza, a través de procesos combinados de adsorción reactiva, precipitación química e intercambio iónico.

I.2. Objetivo general.

Desarrollar un método para la remoción eficiente de NH_4^+ , PO_4^{3-} y dureza (Ca^{2+} , Mg^{2+}) del efluente de la PTAR “Monte de los Olivos”, de la CESPT, que otorgue las características de calidad adecuadas para el reuso potable indirecto del agua.

I.3. Objetivos específicos.

1. Conocer la calidad del efluente de la PTAR “Monte de los Olivos”, primordialmente en los considerados nutrientes primarios (fosfatos, amonio) y dureza.
2. Seleccionar de los métodos reportados en la bibliografía el más adecuado para la remoción de NH_4^+ , PO_4^{3-} y dureza total (Ca^{2+} , Mg^{2+}), con especial atención en los métodos de adsorción en sólidos.
3. Construir un sistema de remoción de nutrientes primarios y dureza del agua residual tratada.
4. Optimizar las variables manipuladas en el proceso (flujo y concentración).
5. Determinar los parámetros fisicoquímicos de operación de mayor importancia analítica (potencial de hidrogeno “pH”, conductividad y SDT.).
6. Caracterizar la materia prima seleccionada y los productos resultado del proceso de adsorción.
7. Proponer las alternativas actuales y futuras de reuso del agua residual tratada.

I.4. Metas

1. Contar con información confiable y reciente de la calidad del efluente de la planta de tratamiento secundario de agua residual “Monte de los Olivos.” de la CESPT.
2. Contar con un método que permita dar cumplimiento a la normatividad oficial mexicana en cuanto a nutrientes primarios en AR (fosfatos y amonio) considerando como parámetros de referencia los establecidos en la NOM-001-SEMARNAT-1996, NOM-003-SEMARNAT-1997, NOM-014-CONAGUA-2003 y NOM-127-SSA1-1994
3. Tener un prototipo a escala laboratorio que permita la remoción de fosfatos y amonio en la PTAR “Monte de los Olivos” y que sea aplicable a otras PTAR de similares condiciones.

4. Elaborar un documento que aporte a la CESPT información relevante sobre cómo aprovechar el agua de sus PTAR para el reuso.

I.5. Alcances

Esta investigación se llevo a cabo en el periodo de agosto de 2009 a mayo de 2011, realizando el total de los análisis y muestreos en la Ciudad de Tijuana, B. C., México; con muestras provenientes de la PTAR Monte de los Olivos, operada por la CESPT.

Capítulo II

Antecedentes

II. ANTECEDENTES

II.1. Nitrógeno, fósforo y dureza en aguas residuales

II.1.1. *Nitrógeno*

El nitrógeno es un elemento que está presente en los seres vivos como, plantas y animales. También es una parte importante para no vivos como el aire y la tierra que pisamos.

Los átomos de nitrógeno no permanecen en un lugar, se desplazan lentamente entre seres vivos o muertos, por el aire, la tierra y el agua a este movimiento se le conoce como ciclo del nitrógeno.

Los procesos principales que componen el ciclo del nitrógeno que pasa por la biósfera, la atmósfera y la geósfera son cinco: la toma de nitrógeno (crecimiento de organismos o asimilación), la mineralización del nitrógeno (desintegración o amonificación), la fijación del nitrógeno, la nitrificación y la desnitrificación

La nitrificación y desnitrificación son considerados como la vía principal y convencional de eliminación de nitrógeno en suelos y en los sistemas de tratamiento de AR. La eliminación de nitrógeno de las AR es un tratamiento terciario de pulimento, donde el nitrógeno se elimina mediante una nitrificación autótrofa (aerobia), seguida de una desnitrificación heterótrofa (anóxica).

Estos tratamientos se realizan en diferentes diseños de operación y con variantes en el proceso biológico, como los procesos de nitrificación y desnitrificación simultánea, el de desnitrificación aerobia por monóxido de carbono (CO), respiración de oxígeno (O₂) y óxidos de nitrógeno (NO_x) (11).

La mayoría del nitrógeno que encontramos en la tierra se encuentra en la atmósfera. Aproximadamente 80% de las moléculas en la atmósfera de la tierra está compuesta de dos átomos de nitrógeno unidos entre sí (N₂).

Todas las plantas y animales necesitan nitrógeno para elaborar aminoácidos, proteínas y ácido desoxirribonucleico (ADN); pero el nitrógeno en la atmósfera no se encuentra en forma que se pueda usar. Los seres vivos pueden hacer uso de las moléculas de nitrógeno en la atmósfera cuando éstas son separadas por cierto tipo de bacterias (12).

Grandes cantidades de nitratos pueden causar la eutrofización, lo que significa un exceso de nutrientes que resulta en la privación de oxígeno y la muerte de los peces.

El nitrógeno no limita el crecimiento de algas, ya que el fósforo es generalmente un factor limitante en los cuerpos de agua. Esto significa que el fósforo es el factor determinante de la propagación de algas a través de las aguas superficiales. El déficit de oxígeno en las aguas superficiales en general, es el resultado de la reducción de nitratos a nitrógeno elemental u óxido nitroso.

Pequeñas concentraciones de amoníaco puede ser tóxico para los peces. La nitrificación también puede desempeñar un papel importante en el agua. Este proceso implica la oxidación del amoníaco a nitrito y nitrato. La concentración de nitritos se reduce, lo cual es positivo para las plantas superiores, ya que el nitrito es tóxico a bajos valores de pH. Esto significa que los océanos pueden reducir las concentraciones atmosféricas de óxido de nitrógeno (13).

II.1.2. *Fósforo*

El fósforo (en forma de ion fosfato) es un nutriente para plantas y animales. En este ciclo sedimentario, el fósforo se mueve lentamente a través de los depósitos de fosfato de la tierra, en los sedimentos de los océanos y mares a los organismos vivos y luego de regreso a la tierra y océanos.

El fósforo liberado por la erosión de suelos y rocas, es depositado a través del agua en los sustratos y son capturados por las raíces de los vegetales.

Dado que el fósforo es poco soluble en agua, es un factor limitante para el crecimiento de vegetales. Los animales adquieren el fósforo necesario alimentándose de vegetales y de otros animales que se hayan alimentado de vegetales.

La mano del hombre altera el ciclo del fósforo extrayendo gran cantidad de fosfato para nutrir suelos para el cultivo. Otra manera en que interviene el hombre es a través del escurrimiento del suelo tratado con fertilizantes, con desagües urbanos y animales en el agua. El exceso de fósforo al igual que los iones nitrato y amonio en combinación con el sol provoca una explosión de algas unicelulares y crecimiento desmedido de plantas silvestres acuáticas, alterando el medio acuático (una de las principales alternaciones es la baja en la concentración de oxígeno disuelto en el agua) (14).

El principio de remoción de fósforo está basado en la transferencia de P-soluble a la fase sólida, con un consiguiente proceso de separación. Existen dos maneras básicas para remover fósforo, la primera es utilizar la coagulación del P-soluble para formar un precipitado insoluble el cual puede ser removido por sedimentación y filtración (remoción química del fósforo); la otra forma es basada en un proceso natural en el cual microorganismos liberan fósforo almacenado bajo condiciones anaeróbicas y subsecuentemente remueven el P-soluble bajo condiciones aeróbicas (remoción biológica del fósforo). Algunos sistemas de tratamiento biológico utilizan en una etapa posterior la remoción química como parte de un sistema terciario (15).

II.1.3. *Dureza*

La dureza del agua se define como la concentración de todos los cationes metálicos no alcalinos presentes (iones de calcio, estroncio, bario y magnesio en forma de carbonatos y bicarbonatos), se expresa en miligramos por litro (mg/L) de carbonato

de calcio (mg/L CaCO_3) y constituye un parámetro muy significativo en la calidad de agua.

Por lo general la dureza del agua es causada por la presencia de iones calcio (Ca^{2+}) e iones magnesio (Mg^{2+}) disueltos en el agua. Otros cationes como el aluminio (Al^{3+}) y el hierro (Fe^{3+}) pueden contribuir a la dureza, sin embargo su presencia es menos crítica (16).

Modernamente se tiende a prescindir de las distintas expresiones de la dureza, indicando únicamente la cantidad de calcio y magnesio presente en una fuente de agua en mg/L.

Se llama dureza total a la que da la totalidad de las sales de calcio y de magnesio disueltas en un agua, expresadas en carbonato de calcio. La dureza temporal, también llamada de carbonatos, es la que corresponde a la dureza que proporcionan los bicarbonatos de calcio y de magnesio. La dureza permanente o de no carbonatos, es la debida a la presencia de sulfatos, cloruros, nitratos de calcio y de magnesio disueltos en el agua.

La clasificación estándar de dureza en el agua se divide en dureza moderada que va de 60 – 120 mg/L de CaCO_3 , dura de 120 – 180 mg/L de CaCO_3 y muy dura con valores arriba de 180 mg/L de CaCO_3 (17).

Esta cantidad de sales afecta a la capacidad de formación de espuma de detergentes en contacto con agua y representa una serie de problemas de incrustación en equipo industrial y doméstico, además de resultar nociva para el consumo humano (16).

Existen tres maneras básicas para ablandar el agua, una es forzando la precipitación de las sustancias insolubles, como CaCO_3 e hidróxido de magnesio ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), antes que entren al sistema de agua, remover los iones de calcio (Ca^{2+}) y

magnesio (Mg^{2+}) del agua y evitar que los iones de calcio (Ca^{2+}) del CaCO_3 se precipiten por medio de la formación de complejos (17).

II.2. Métodos reportados para la remoción de nutrientes primarios y dureza

II.2.1. *Adsorción reactiva*

En la adsorción, las fuerzas interfaciales remueven los iones y moléculas (adsorbatos) de la solución y los concentran en la interface de los adsorbentes (18).

La adsorción ordinaria o física es generalmente rápida. Es reversible, y se alcanza una condición de equilibrio entre adsorbato adsorbido y el disuelto, inmediatamente después del contacto con el adsorbente.

Sin embargo, cuando el adsorbente es un sólido poroso, o cuando la concentración del adsorbato es pequeña, el contacto total puede estar limitado por procesos difusionales u otros procesos de transporte. Entonces, el alcance del equilibrio es demorado.

Las posiciones del equilibrio en adsorción están dadas por las isothermas de adsorción, que relacionan la cantidad adsorbida por unidad de adsorbente con la concentración de adsorbato (18).

Generalmente, se usan dos formulaciones matemáticas de estas isothermas, para la adsorción de soluciones acuosas.

Una, la ecuación de Freundlich, siendo una isoterma empírica bastante satisfactoria que puede ser utilizada para sistemas de adsorción no ideales, es expresada por la siguiente ecuación 1:

$$S = K C_{eq}^{1/n} \quad (Ecuación 1)$$

En donde, S es la cantidad adsorbida por peso unitario de adsorbente, C_{eq} la concentración de equilibrio de adsorbato en solución, K y n son constantes empíricas y los valores de n son mayores que la unidad, sugiriendo que la adsorción es relativamente más eficiente a bajas concentraciones.

La forma logarítmica de la ecuación de Freundlich que indica una variación lineal de $\ln S$ con $\ln C$ es como se indica en la ecuación 2 (19):

$$\ln S = \ln K + \frac{1}{n} \ln C_{eq} \quad (Ecuación 2)$$

Para obtener la isoterma de adsorción lineal de Freundlich es necesario graficar los valores del $\ln C_{eq}$ contra los valores del $\ln S$.

La segunda ecuación es la de Langmuir, que se basa en las suposiciones de una capa monomolecular de adsorbente, uniformidad de la superficie del adsorbente, y la no interacción entre las moléculas del adsorbato.

La ecuación de Langmuir se deduce del supuesto que si la fracción de superficie cubierta es $\emptyset$, la tasa por unidad de superficie se puede apreciar en la ecuación 3 (19):

$$r_a = K C (1 - \emptyset) \quad (Ecuación 3)$$

La desorción en la superficie es proporcional a la cantidad de superficie cubierta como se muestra en la ecuación 4:

$$r_d = K d \emptyset \quad (\text{Ecuación 4})$$

Donde K y K_a son los coeficientes cinéticos, r_a es la tasa de adsorción, r_d es la tasa de desorción y C es la concentración de la solución.

En el equilibrio las dos ecuaciones anteriores se igualan, obteniendo la ecuación 5:

$$\emptyset = \frac{K C_{eq}}{K_a + K C_{eq}} \quad (\text{Ecuación 5})$$

Por lo tanto, la ecuación 6 queda:

$$K = \frac{K}{K_a} \quad (\text{Ecuación 6})$$

Ya que S es proporcional a $\emptyset$ como se describe en la ecuación 7:

$$\emptyset = \frac{S}{X} \quad (\text{Ecuación 7})$$

La capacidad de adsorción de la monocapa saturada X , se puede obtener cuando $\emptyset$ se aproxima a uno y entonces $S = X$.

La isoterma de monocapa saturada puede representarse por la ecuación 8:

$$S = \frac{X K C_{eq}}{1 + K C_{eq}} \quad (\text{Ecuación 8})$$

Teniendo esta ecuación la forma lineal se expresa en la ecuación 9:

$$\frac{C_{eq}}{S} = \frac{1}{K X} + \frac{1}{X} C_{eq} \quad (Ecuación 9)$$

Donde C_{eq} es la concentración en el equilibrio, S es la cantidad de iones adsorbidos, S y X son para la formación de la monocapa completa, K es la constante en el equilibrio de adsorción.

La forma lineal puede ser utilizada para el alineamiento de datos experimentales mediante la grafica de $\frac{C_{eq}}{S}$ contra C_{eq} , indicando una línea recta de la pendiente $\frac{1}{X}$ y una intersección de $\frac{1}{K X}$.

En referencia a la remoción de contaminantes provenientes de las AR a través de la adsorción; en 2009, Sierra Francisco realizó una investigación enfocada a la remoción de fosfatos en agua mediante la adsorción en piedra caliza (15), encontrando que los fosfatos solubles en el agua pueden ser retenidos en la superficie de las partículas de piedra caliza activada actuando como un excelente medio de adsorción.

Otra reciente aplicación de la adsorción en el mejoramiento de la calidad del agua residual tratada es lo realizado en 2010 por Hernández Juana en el que se propuso la remoción de amonio induciendo la adsorción con zeolitas naturales en columnas de adsorción. Deduciendo que la zeolita sódica presenta mayor afinidad por el Ca^{2+} y el Mg^{2+} , considerando el amonio una menor afinidad de acuerdo con las isothermas arrojadas (11).

II.2.2. *Precipitación química*

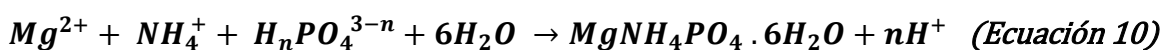
En la precipitación química, se produce un cambio en la solubilidad de la especie química de interés, mediante la adición de sustancias las cuales reaccionan con los iones existentes en el agua o agua residual para formar precipitados.

Un ejemplo claro de la utilización de la precipitación química en el tratamiento de las AR es el ablandamiento con cal o proceso Clark, en el cual se agrega cal o hidróxido de calcio (Ca(OH)_2) y soda ash o carbonato de sodio (Na_2CO_3) al agua para causar la precipitación del CaCO_3 y el Mg(OH)_2 siendo estos removidos por sedimentación (18).

Los efluentes de AR, aun cuando se han tratado biológicamente, pueden conservar cantidades importantes de fosfatos y amonio que estimulan la eutrofización. Cuando esto sucede, es conveniente remover estos nutrientes por precipitación química, los fosfatos comúnmente se remueven añadiendo iones metálicos o aditivos como Fe^{2+} , Al^{3+} y Ca^{2+} (18).

Existen diferentes investigaciones enfocadas a utilizar la precipitación química para la remoción simultánea de fosfatos y amonio, como es el caso de la formación de un complejo comúnmente denominado estruvita (20), (21).

La estruvita es un ortofosfato, que contiene magnesio, amonio y fosfatos en la misma relación molar (1:1:1) (22), siguiendo la ecuación general numero 10:



De acuerdo a la ecuación general de la estruvita, la reacción entre el magnesio, amonio, fosfatos e iones provoca la liberación de iones de hidrógeno en solución e induce a un descenso en el pH. Como resultado, se origina la precipitación espontánea de estruvita la cual siempre ocurre en áreas específicas de las PTAR (23).

La estruvita en la forma de fosfatos de amonio y magnesio hexahidratado cristaliza en una estructura ortorrómbica (es decir, prismas rectos con una base rectangular) como se aprecia en la Figura 2.

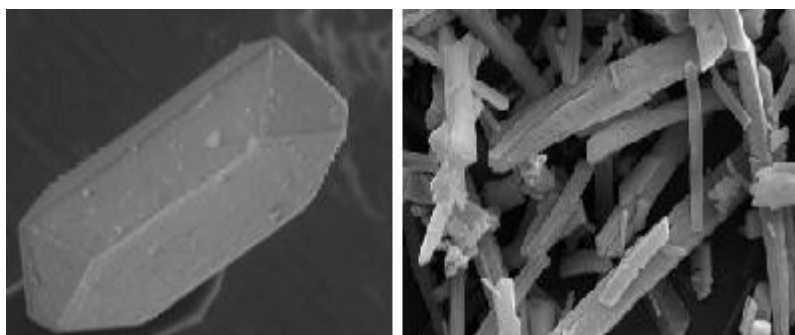


Figura 2. Cristales característicos de estruvita (24).

La aparición de la estruvita fue mencionada por primera vez como una “capa de material cristalino” en zonas de una tubería que llevaba licores sobrenadantes y se identificó como fosfatos de amonio y magnesio con una pureza del 96% (25).

La estruvita en 1972 se presentó como fuente de restos de cal en las plantas de tratamiento de AR, siendo confirmada por Borgerding (26), que la identificó en las paredes de un sistema de digestión anaerobia en la planta de tratamiento de Hyperion en Los Ángeles en 1963.

La mayoría de los cristales de estruvita se han observado en áreas de alta turbulencia (es decir, codos, válvulas, hélices, bombas) y en partes de los procesos de tratamiento de lodos donde las concentraciones de fosfatos son las más altas (es decir, en los lodos digeridos) (27).

El desarrollo de cristales de estruvita sigue dos etapas químicas: nucleación (nacimiento cristal) y el crecimiento de cristales (desarrollo de los cristales hasta el equilibrio).

La predicción o el control de estos mecanismos es compleja, ya que es controlada por una combinación de factores, incluyendo el estado cristalino de los compuestos iniciales, termodinámica de equilibrio líquido-sólido, los fenómenos de

transferencia de materia entre las fases sólida y líquida (28), (29), y la cinética de la reacción, así como varios parámetros físico-químicos tales como el pH de la solución de la que puede precipitar la estruvita, sobresaturación, la energía de mezcla (30), temperatura y la presencia de iones extraños (31).

La precipitación forzada de estruvita ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) es conocida como una manera de recuperar nutrientes (fosfatos y amonio) de residuos líquidos (32), con la limitante de mantener un control del pH en un rango de (8.50 – 10.50) (33), el grado de sobresaturación, la temperatura (34) y la presencia de otros iones en solución (35).

En la Tabla 1 se resumen las principales propiedades físicas de la estruvita.

Naturaleza	Sal Mineral
Nombre químico	Fosfato de amonio y magnesio hexahidratado
Formula	$\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Aspecto	Cristal blanco brillante, (36).
Estructura	Ortorrómica: PO_4^{3-} son octaedros regulares, $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})^{2+}_6$ como octaedros distorsionados y todos los NH_4^+ se mantienen unidos por puentes de hidrogeno, (37).
Peso molecular	245.43 g/mol
Peso específico	1.711 ($\rho = 1.711 \text{ g/cm}^3$, (38)
Solubilidad	Baja en agua: 0.033 g/100 mL a 25 °C en 0.01 N de HCl (39).
Cte. de solubilidad	$10^{-13.26}$ (40).

Tabla 1. Propiedades de la estruvita.

II.2.3. Intercambio iónico

En las operaciones de intercambio iónico, se intercambian iones específicos contenidos en el agua por iones complementarios que son parte del complejo de un medio de intercambio sólido, un ejemplo es el intercambio de iones de calcio y magnesio (18).

El ablandamiento de agua por intercambio iónico es una aplicación importante donde se sustituyen los iones sódicos por los iones Ca^{2+} y Mg^{2+} solubles en el agua usando una resina de intercambio iónico orgánica (poliestiril sulfonatos de sodio) o inorgánica (zeolita). La regeneración de la resina catiónica de intercambio iónico se hace con un lavado en salmuera.

Las zeolitas consisten en un armazón de ortosilicato $(\text{SiO}_4)^{4-}$ con geometría tetraédrica de y el petróxido de aluminio $(\text{AlO}_4)^{5-}$ conectados el uno al otro por de átomos de oxígeno (41).

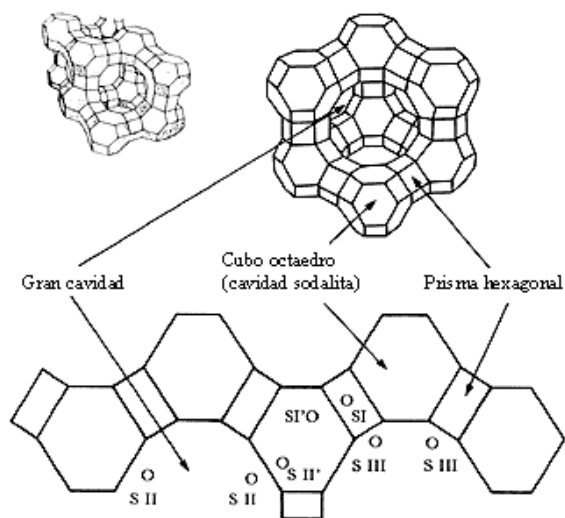


Figura 3. Estructura típica de las zeolitas.

Mediante la utilización de zeolitas es posible recuperar el nitrógeno amoniacal de las AR tratadas para su uso como medio fertilizante (42). En la Figura 3 se muestra la estructura típica de las zeolitas.

Utilizándose comúnmente columnas de intercambio iónico como un medio para la suavización del agua, donde el Na^{2+} , Ca^{2+} y Mg^{2+} son intercambiados por el ion H^{+} y los iones Cl^{-} pueden ser intercambiados por iones OH^{-} (43).

La remoción de amoníaco de las AR por intercambio iónico con zeolitas comerciales presenta mayor eficiencia que utilizando zeolitas naturales, sin embargo es más económico usar zeolita natural (44).

II.3. Método propuesto para la eliminación de nutrientes y dureza.

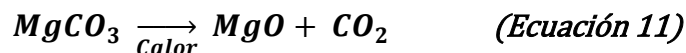
En la actualidad se están utilizando numerosas políticas para obligar cada vez más a las PTAR a eliminar los nutrientes primarios de sus efluentes (45).

El tratamiento biológico para la eliminación de fósforo y nitrógeno seguido por la digestión anaerobia de lodos es uno de los procesos más utilizados (46).

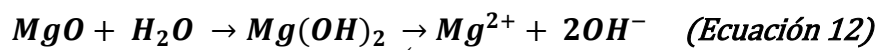
Después de la separación de los lodos, los licores posteriores contienen altas concentraciones de fosfatos, amonio, calcio y magnesio solubles (47). Un porcentaje importante de estos fosfatos solubles pueden ser recuperados agregando un proceso de cristalización después de la digestión de los lodos. Los rendimientos de cristalización dan como resultado cristales de estruvita (45).

En los últimos años se han realizado varias investigaciones, en las que se propone utilizar el subproducto de la producción de óxido de magnesio para precipitar fósforo y nitrógeno de AR como estruvita (48).

En nuestro caso particular para remover fosfatos y amonio de los lodos digeridos de la PTAR Monte de los Olivos, se propuso un método innovador a través del uso de una columna de adsorción reactiva; utilizando como material de empaque óxido de magnesio; obtenido por calcinación del carbonato de magnesio (ecuación 11), un mineral abundante en bahía Vizcaíno, Baja California Sur.

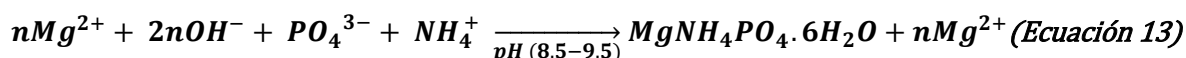


La hidrólisis de MgO al contacto con agua forma Mg(OH)₂, el cual se disocia en iones Mg²⁺ y OH⁻ (ecuación 12).



Investigaciones recientes sobre la precipitación espontánea de estruvita en soluciones sintéticas de agua residual muestran que la reacción de Mg²⁺ con iones PO₄³⁻ y NH₄⁺ sucede en un intervalo de pH de 8.50 a 9.50 (49).

En esta investigación la reacción se llevo a cabo en una columna empacada con MgO y con agua residual real como fuente de PO₄³⁻ y NH₄⁺ como se muestra a continuación (ecuación 13):



Sin embargo el incremento de la concentración de iones Mg²⁺ en el agua, se reflejo en un aumento de la dureza total. Para remediar esta situación, se incorporó una operación de intercambio iónico en una columna empacada con zeolita (11).

Capítulo III

Sitio de Estudio

III. SITIO DE ESTUDIO

Tomando en cuenta la variedad y capacidad de tratamiento de las plantas de tratamiento de AR en la ciudad y considerando la demandante necesidad de mayor cantidad y calidad en los efluentes de las plantas de tratamiento de agua residual de la localidad, se definió como sitio de estudio para esta investigación la PTAR, “Monte de los Olivos” la cual se puede observar en la Figura 4.



Figura 4. Planta de tratamiento de agua residual "Monte de los Olivos", CESPT.

III.1. Descripción de la PTAR

La planta de tratamiento de agua residual cuenta con un sistema de tratamiento secundario tipo carrusel, que va desde lodos activados y aeración extendida hasta desinfección por rayos ultravioleta.

Fue construida con una inversión superior a los nueve millones de pesos y tiene una capacidad de abastecimiento de 460 litros por segundo (L/S), en la PTAR se tratan AR de 12 colonias de la zona este de la ciudad de Tijuana, B. C., como el Mariano, el Florido, ejido Francisco Villa, entre otras.

La PTAR está localizada a Latitud 32°, 28', 40.66" Norte y Longitud 117°, 0', 20.91" Oeste. En la Figura 5 se muestra la ubicación de la PTAR.

Es parte del proyecto morado con el cual se pretende regar los campos deportivos aledaños a la planta y el parque Morelos.



Figura 5. Localización de la PTAR "Monte de los Olivos", Google Earth.

El agua cruda se alimenta directamente al pretratamiento, se conduce al sistema de tratamiento biológico integrado por los reactores anóxicos, anaeróbicos y aeróbicos; enseguida se envía a clarificación y filtración, finalmente se realiza la desinfección.

Los lodos generados en los reactores, clarificadores y filtros de arena son recirculados a un espesador, posteriormente a un digestor de lodos y centrífuga, donde los lodos secos se disponen y el lixiviado se almacena en un tanque de lixiviados para ser enviado de nuevo a los reactores.

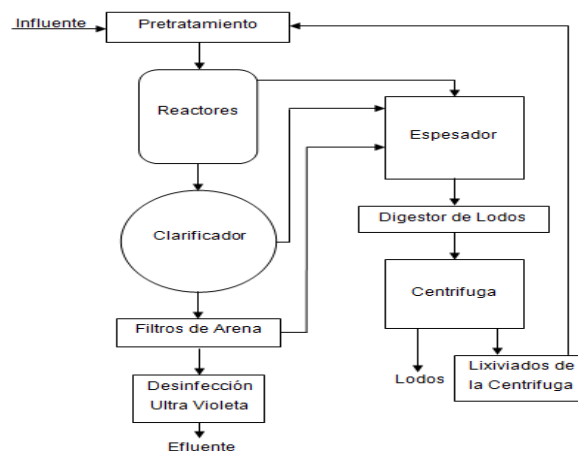


Figura 6. Diagrama de procesos de la PTAR "Monte de los Olivos".

En la Figura 6 se muestra el diagrama de proceso de la PTAR en el que se describen las corrientes de agua residual y lodos.

III.1.1. *Pretratamiento*

El pretratamiento se realiza por medio de un desbastado manual grueso, fino y un desarenado.

El desbastado grueso se integra de rejillas metálicas de 9.50 mm de espesor con separación de 30 mm entre ellas, colocadas a 45 ° respecto a la horizontal.

El producto de la limpieza manual compuesto por sólidos flotantes y basura son extraídos con auxilio de un rastrillo recto y depositados en una charola de desagado construida de placa de acero al carbón con perforaciones en el fondo para eliminar el exceso de agua. Una vez seca, la basura se acumula en un contenedor de sólidos para su disposición final; reteniendo 0.63 m³ de sólidos/día.

El desbaste de partículas finas se hace por medio de un sistema de dos rejillas de limpieza mecánica tipo escalonada con barras de acero de 3.0 mm de espesor y separación entre ellas de 3.0 mm, colocadas en canales de concreto reforzado con dimensiones de 1.22 m de ancho y 0.68 m de alto. La basura producto de la limpieza mecánica es extraída y por un transportador helicoidal que la deposita en un compactador de sólidos para su posterior disposición.

El agua residual libre de basura, partículas gruesas y finas, arena y grava, después del desbaste fino se conduce por un canal de concreto reforzado con geometría tipo parshall donde se realiza la medición de flujo.

Los desarenadores gravimétricos longitudinales tienen 1.18 m de altura, 1.40 m de ancho, 18.58 m de longitud y un volumen de 39 m³/unidad, los cuales son dragados con una frecuencia de 3 días.

En la Figura 7 se muestra el desarenador gravimétrico; mismo que está compuesto de un sistema de rastras que recorren longitudinalmente el fondo del canal y lleva la arena depositada hacia las tolvas de arena que se ubican al inicio de los canales, la arena es descargada en un contenedor de sólidos para posteriormente enviarlos a disposición final, el agua separada de los sólidos es retomada al pretratamiento.



Figura 7. Desarenador gravimétrico.

III.1.2. *Tratamiento biológico*

El proceso de degradación biológica está constituido por reactores anaeróbios para la remoción de fosforo mostrados en la Figura 8 con dimensiones de 22.50 m de largo y 3 celdas de 2.00 m de ancho con una profundidad de 5.50 m y un volumen de 2970.50 m³.

El licor mezclado del tercer reactor anaeróbico se distribuye uniformemente a los reactores anoxicos para la remoción de nitrógeno mostrados en la Figura 8 con dimensiones de 22.50 m de largo, 12.00 m de ancho y capacidad para 2070.00 m³, una área en forma de semicírculo, equipados con agitadores sumergibles de baja velocidad.

Los reactores aerobios para el tratamiento biológico están contruidos de concreto reforzado en forma de zanjas de oxidación formando un carrusel, tienen 45.0

0m de largo, 43.00 m de ancho, 5.50 m de profundidad, 20.10 m de diámetro de la parte semicircular, un volumen de 17932.90 m³, y tienen un requerimiento de aire de 138.56 m³/día.



Figura 8. Reactores anaerobios.



Figura 9. Reactores anoxicos.

En la Figura 10 se presenta la imagen de los reactores aerobios instalados en la PTAR.



Figura 10. Reactores aerobios.

La PTAR cuenta con dos clarificadores como se muestran en la Figura 11, de 46.50 m de diámetro, 4.60 m de altura una capacidad de 7807.88 m³, que se alimentan por la parte central e inferior a través de una tubería que sirve como columna central de soporte, por la que el flujo de licor mezclado sube hasta un pozo de distribución en la

parte superior, de donde, baja hacia el fondo del tanque el cual permite depositar el lodo y posteriormente el agua clarificada es captada en la parte superior del tanque.



Figura 11. Clarificadores circulares.

El agua de los clarificadores es enviada al cabezal de alimentación de los filtros de arena los cuales se muestran en la Figura 12; que tienen la función de reducir remanentes de sólidos, nutrientes y patógenos; integrados de dos módulos y 4 filtros de 1.50 mm de espesor, entre 1.70 y 3.20 mm de diámetro, con un medio de soporte de 6 capas de grava.



Figura 12. Filtración en arena.

III.1.3. *Desinfección*

El agua tratada proveniente de los filtros de arena llega por gravedad a un tanque de donde se conduce al sistema de desinfección llevada a cabo por medio de radiación de luz ultravioleta como se puede observar en la Figura 13, para eliminar los microorganismos patógenos que se generan en el reactor y finalmente se obtiene el efluente que se presenta en la Figura 13.



Figura 13. Desinfección ultravioleta.



Figura 14. Efluente de la PTAR "Monte de los Olivos".

III.1.4. *Disposición de lodos y residuos*

Los lodos de purga que se generan en el transcurso del proceso de tratamiento (reactores, clarificadores y filtros de arena) se envían a las mesas de espesamiento identificadas en la Figura 15 en las cuales se aumenta la concentración de sólidos de 0.80 % a 3.00 %.



Figura 15. Espesador de lodos.

Los digestores aerobios con forma rectangular construidos de concreto reforzado mostrados en la Figura 16, reciben por gravedad lodo con una concentración de sólidos al 3.00 %; los lodos digeridos son colectados por un canal de concreto ubicado al extremo opuesto de la alimentación de los lodos biológicos y de ahí se descargan en el tanque de almacenamiento.



Figura 16. Digestor de lodos.

Del tanque de almacenamiento de lodos digeridos, éstos se extraen y se conducen a la centrífuga de donde salen los lodos deshidratados con una

concentración de sólidos al 22.00 % depositados por gravedad a un camión de volteo y enviados al relleno sanitario.

Los lixiviados de la centrífuga son conducidos por sistemas de drenes a un tanque de lixiviados.

El agua de retro lavado de los filtros de arena, los lixiviados, el agua de lavado de los espesadores, y del drenaje sanitario que se genera en las instalaciones de la planta son concentrados en el tanque de lixiviados y de allí son enviados al inicio del pretratamiento para su procesamiento.

Capítulo IV

Desarrollo Experimental

IV. DESARROLLO EXPERIMENTAL

IV.1. Manejo de muestras

El muestreo estuvo a cargo del personal que labora para la CESPT en la PTAR “Monte de los Olivos”, en el área de digestor de lodos, lixiviados y efluente.



Figura 17. Muestreo por personal de la CESPT en la PTAR. Monte de los Olivos.

Las muestras tanto para la experimentación estática como dinámica se tomaron y analizaron con todas las precauciones necesarias, en los laboratorios de las instalaciones de la facultad de ciencias químicas e ingeniería de la UABC, campus Tijuana.

IV.2. Equipos y reactivos

En este apartado se muestra la relación de los materiales y equipos utilizados en el transcurso de esta investigación.

IV.2.1. *Equipos*

- a) Balanza analítica marca AND, modelo HR-60, número de serie 12100783, de A & D Company, con precisión de 0.10 mg y un máximo de 60.00 g.
- b) Mufla Thermolyne 1400 Furnace, con capacidad de 0 a 1500 °C
- c) Tamizador de 9 platos con mallas No. 10 (200 μm), 14 (140 μm), 20 (850 μm), 40 (425 μm), 50 (300 μm), 70 (212 μm), 100 (150 μm), 140 (106 μm), 400 (36 μm).
- d) Espectrofotómetro Ultravioleta Visible DR-4000, marca Hach. Para utilizarse de 190.0 nm a 900.0 nm y equipado con celda de 1.00 cm de paso óptico de luz.
- e) Potenciómetro Scholar 425, modelo 425, número de serie 02562 de 5.27 VA.
- f) Conductímetro VWR – Traceable con número de serie 23226 – 505.
- g) Equipo para prueba de jarras.
- h) Taladro fijo Sears Craftsman, modelo 351 - 226250
- i) Estufa Boekel Industries Inc., modelo 107801
- j) Agitador magnético VWR – Dyla- Dual, Hotplate/stirrer
- k) Bomba, modelo RHS, 115v – 60 HZ.
- l) Bomba de vacío US. General, 2.50 CFM Vacuum pump, 115 Voltz – 60 Hz y 1720 RPM.
- m) Tubos de acrílico de 3.10 y 1.90 cm de diámetro.
- n) Micro titulador HACH para dureza

IV.2.2. *Reactivos*

Los reactivos utilizados para los análisis químicos aplicables se describen a continuación:

- a) Agua desionizada con un valor de conductividad no mayor de 5.00 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a 25°C.
- b) Fosfato de amonio monobásico ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$), en un 99 % conforme a las especificaciones de la American Chemical Society (A.C.S).

- c) Estabilizador mineral. HACH.
- d) Alcohol polivinílico.HACH.
- e) Reactivo Nessler. HACH.
- f) Molibdovanadato. HACH.
- g) Cartucho de titulación de EDTA. HACH.
- h) Solución buffer (Hardness 1).HACH.
- i) Polvo indicador de calcio (Man Ver 2). HACH
- j) Azul de Bromofenol.

IV.3. Métodos de análisis químicos

Los análisis de las muestras se realizaron en el laboratorio de análisis instrumental a cargo de la Dra. Alma Elia Leal Orozco.

Los laboratorios cuentan con procedimientos e instrucciones de trabajo documentados sobre la recolección, almacenamiento y tratamiento adecuados de las muestras (basados en la norma mexicana NMX-AA-003-1980 y Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater); así como también sobre la inspección final (análisis de datos y reporte).

Los métodos oficiales y sus técnicas equivalentes utilizadas se muestran en la Tabla 2.

Parámetro	Unidades	Método	Técnica
Nitrógeno Amoniacal	mg/L	NMX-AA-026-SCFI-2001	HACH – 2400
Fosfatos	mg/L	NMX-AA-029-SCFI-2001	HACH – 3015
Dureza Total	mg/L	NMX-AA-072-SCFI-2001	HACH - Microtitulación con EDTA
Ph	escala pH	NMX-AA-008-SCFI-200	Electrodo
Conductividad	Siemens/cm	NMX-AA-093-SCFI-2000	Electrodo
Sólidos Disueltos	mg/L	NMX-AA-034-SCFI-2001	Electrodo

Tabla 2. Métodos y técnicas de análisis químico.

A continuación se presenta la descripción de los métodos empleados.

IV.3.1. *Nitrógeno amoniacal*

Método Nessler, con un intervalo de detección de 0.00 a 2.50 mg/L de $\text{NH}_3 - \text{N}$, en espectrofotómetro HACH – DR/4000. Equivalente a la NMX-AA-026-SCFI-2001.

- a) Se Ingresa el número de programa almacenado para nitrógeno amoniacal ($\text{NH}_3 - \text{N}$) presionando el número 2400 seguido de la tecla ENTER.
- b) En la pantalla se observa: HACH PROGRAM: 2400, N, Ammonia Nessler, automáticamente se selecciona la longitud de onda de 425 nm.
- c) Se llena una probeta graduada de 25.00 mL (previamente lavada), con la muestra preparada ya sea diluida o no.
- d) Otra probeta de 25.00 mL se llena con agua destilada (blanco).
- e) Se agregan 3 gotas de estabilizador mineral a cada probeta y se agita varias veces para mezclar.
- f) Del agente de dispersión de alcohol polivinílico se agregan 3 gotas a cada probeta y se invierten varias veces para mezclar.
- g) Se coloca 1.00 mL de reactivo Nessler a cada probeta con la ayuda de una pipeta volumétrica, se tapan y se invierten para mezclar. En presencia de amoníaco se producirá un color amarillento, el reactivo producirá un color amarillo leve en el blanco.
- h) Se presiona la tecla SHIFT TIMER para comenzar el periodo de reacción de un minuto y se continua con el paso (i) mientras el cronometro sigue corriendo.
- i) Se enjuagan las celdas de cristal con agua desionizada y las muestras preparadas para el análisis son vertidas en cada celda después de ambientarlas con las mismas soluciones.

- j) Cuando suena el cronómetro, en la pantalla se observa: mg/L $\text{NH}_3 - \text{N}$ y se procede a colocar el blanco en el soporte de la celda, se cierra la tapa para evitar el paso de luz.
- k) Se presiona la tecla cero y en la pantalla se observa: 0.00 mg/L $\text{NH}_3 - \text{N}$.
- l) La muestra preparada se coloca en el soporte de la celda del equipo y se cierra la tapa para evitar el paso de la luz.
- m) Se presiona la tecla: READ y en la pantalla se observa el texto: leyendo, seguido se muestra el resultado en mg/L de amoníaco expresado como nitrógeno ($\text{NH}_3 - \text{N}$).

El estabilizador mineral forma complejos con la dureza en la muestra y el agente de dispersión de alcohol polivinílico ayuda a la formación del color en la reacción del reactivo Nessler con iones de amonio. Se forma un color amarillo proporcional a la concentración de amoníaco.

IV.3.2. *Fósforo reactivo (PO_4^{3-})*

Método Molibdovanadato, con un intervalo de detección de 0 a 45.00 mg/L de PO_4^{3-} , en espectrofotómetro HACH – DR/4000. Equivalente a la NMX-AA-029-SCFI-2001.

- a) Se selecciona el número de programa correspondiente a fósforo reactivo almacenado en el espectrofotómetro; método de molibdovanadato. Presionando las teclas 3015.
- b) En la pantalla se observa: HACH PROGRAM: 3015, P React. Mo. HR. Automáticamente se selecciona la longitud de onda de 430 nm.
- c) Una probeta de 25.00 mL se llena con agua destilada para preparar el blanco.
- d) Se llena una probeta graduada de 25.00 mL (previamente lavada), con la muestra preparada ya sea diluida o no. Para obtener buenos resultados las muestras siempre deben de estar entre 20 y 25 °C. Si las muestras permanecieron refrigeradas se sacan de refrigeración con un mínimo de 2 h antes del análisis.

- e) Utilizando una pipeta volumétrica de 1.00 mL, se agrega 1.00 mL de molibdovanadato a cada probeta. Se forma un color amarillo si el fosfato está presente. Una pequeña coloración amarilla se forma en el blanco debido al reactivo.
- f) Se presiona la tecla SHIFT TIMER para comenzar el periodo de reacción de 5 minutos.
- g) Cuando suena el cronómetro se procede a colocar el blanco en el soporte de la celda y se cierra la tapa para evitar el paso de luz.
- h) Se presiona la tecla cero y en la pantalla se observa: 0.00 mg/L PO_4^{3-} .
- i) Se vierte la muestra preparada en una celda y se coloca en el soporte de la celda.
- j) Se presiona la tecla: READ y en la pantalla se observa el texto: leyendo, seguido se ve el resultado en mg/L de fósforo reactivo (PO_4^{3-}).

En el método de molibdovanadato, el fósforo reactivo reacciona con el molibdovanadato en un medio ácido para producir un complejo de fosfomolibdato. En presencia de vanadio, se forma el ácido amarillo vanadomolibdofosfórico. La intensidad del color amarillo es proporcional a la concentración de fosfatos.

IV.3.3. *Dureza total*

Usando un micro-titulador con EDTA, en un intervalo de detección de 10 a 4000 mg/L como CaCO_3 , equivalente a la NMX-AA-072-SCFI2001, en la Figura 18 se muestra un esquema de como se realizó un análisis de dureza total para una de las muestras.



Figura 18. Adaptación para la determinación de dureza total.

- a) Primero se selecciona un tamaño de muestra y un cartucho de titulación EDTA correspondiente al calcio esperado como concentración de carbonato de calcio (CaCO_3). Utilizando la Tabla 3 para concentraciones en mg/L. Se inserta un tubo de alimentación limpio en el cartucho de titulación y se ajusta el cartucho al cuerpo del titulador.
- b) Se gira la perilla de descarga para expulsar algunas gotas al titulador. El contador es regresado a cero y se limpia la punta.
- c) Se utiliza una probeta para medir el volumen de la muestra (definido en la Tabla 3). Se trasfiere la muestra a un matraz erlenmeyer limpio de 250 mL y se diluye hasta 100 mL con agua desionizada, sólo si es necesario.
- d) Se adicionan 2.00 mL de una solución buffer (Hardness 1) y con movimientos giratorios se agita el matraz para mezclar.
- e) Se agrega el contenido de una bolsa de polvo indicadora de calcio (man Ver 2) y se agita para mezclar.
- f) Se coloca la punta del tubo de alimentación dentro de la solución y se gira el matraz mientras se titula con EDTA hasta que la solución vira de un color rojo a azul. Alcanzando el punto final se registra el número que aparece en el contador que es proporcional al volumen de titulante consumido. Se debe tener especial

cuidado al titular cuando se está cerca del punto final, ya que la reacción es lenta, en especial en muestras frías.

- g) Se calcula la concentración de la muestra utilizando la ecuación 14:

$$C_m = (L. C.) \times (F. M.) \text{ (Ecuación 14)}$$

Donde:

C_m = Concentración de la Muestra en mg/L de dureza de Calcio como CaCO_3

L.C. = Lectura del contador en el punto final de la titulación

F.M. = Factor de multiplicación de la Tabla 3.

Rango [mg/L como CaCO_3]	Volumen de la Muestra [mL]	Cartucho de Titulación [M EDTA]	Factor de Multiplicación
10 – 40	100.00	0.08	0.10
40 – 150	25.00	0.08	0.40
100 – 400	100.00	0.80	1.00
200 – 800	50.00	0.80	2.00
500 – 2000	20.00	0.80	5.00
1000 – 4000	10.00	0.80	10.00

Tabla 3. Aspectos importantes en la determinación de dureza.

IV.3.4. Determinación de pH

- Al inicio del análisis se lava el electrodo con agua destilada con ayuda de una pizeta y se limpia con papel.
- Se calibra el potenciómetro a pH 4.00 y 7.00 con soluciones estándar, cuidando mantener limpio y seco el electrodo en cada cambio de solución para no contaminar las soluciones.
- Se introduce el electrodo del potenciómetro en la solución a evaluar, se deja estabilizar la lectura aproximadamente 1 minuto.
- Se toma la lectura de pH como se aprecia en la Figura 19.

- e) Al terminar la operación del equipo, se lava el electrodo con agua destilada con la ayuda de una pizeta y se deja el electrodo inmerso en la solución estándar de pH= 7.00.



Figura 19. Adaptación para la medición de pH.

IV.3.5. *Conductividad*

- a) Se asegura que la celda este limpia antes de cualquier medición.
- b) Se introduce el electrodo en la solución a evaluar y se deja estabilizar la lectura, aproximadamente 1 minuto.
- c) La celda siempre se mantiene separada de las paredes y el fondo del recipiente, por lo menos 0.50 cm.
- d) La celda nunca se transfiere de una solución a otra, no sin antes lavarla cuidadosamente para evitar la contaminación de las muestras.
- e) Se lee el dato proporcionado en la pantalla del equipo.
- f) Al terminar la operación, el equipo nunca se guarda con el electrodo sucio o contaminado.

IV.3.6. *Sólidos disueltos totales*

Para la determinación de los sólidos disueltos totales se siguió el procedimiento realizado para la medición de la conductividad, ya que se uso el mismo equipo, el cual expresa los SDT como una deducción a partir de la lectura de la conductividad.

IV.4. Métodos de caracterización de magnesita natural, magnesita activada y productos de precipitación.

La caracterización de las muestras de magnesita natural, magnesita activada y los productos de precipitación se realizó gracias a la gestión y apoyo de la Dra. Nina Bogdanchikova e investigadores que laboran en el CNYN de Ensenada, Baja California.

IV.4.1. *Espectroscopía de energía de dispersión (EDS) y microscopía electrónica de barrido (SEM)*

Los análisis EDS y SEM se obtuvieron con la colaboración del Ing. Israel Gradilla Martínez utilizando un microscopio electrónico JEOL 5300, para la determinación de estructura y morfología. Para la medición de elementos en muestras y granos se usó el microscopio equipado con el sistema “Kevex superdry detector”.

IV.4.2. *Difracción de rayos X (XRD)*

La Técnica Marta Eloísa Aparicio Ceja realizó los análisis XRD usando un difractómetro Philips X-PERT.

IV.4.3. *Espectroscopía de UV- Visible*

Los análisis de espectroscopía de UV- Visible estuvieron a cargo del Dr. Eric Flores Aquino. Se utilizó el espectrofotómetro Varian, modelo CARY-300 SCAN con accesorio de reflectancia difusa. Esta técnica contribuye al estudio de la estructura electrónica de materiales.

IV.4.4. *Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)*

Se caracterizó la composición de la superficie y los estados de oxidación de las muestras utilizando la técnica de XPS, en el equipo marca Riber Cameca, modelo 602 S. Realizado por el Dr. Jesús Antonio Díaz Hernández, bajo la coordinación del Dr. Mario Farías Sánchez.

IV.5. Activación de magnesita

Se utilizó magnesita o MgCO_3 procedente de Bahía de Vizcaínos, Baja California Sur localizada con latitud $27^\circ, 32', 8.53''$ Norte, longitud $114^\circ, 23', 34.69''$ Oeste. Las rocas fueron extraídas y se fragmentaron para hacerlas más manejable y poder trabajar experimentalmente.

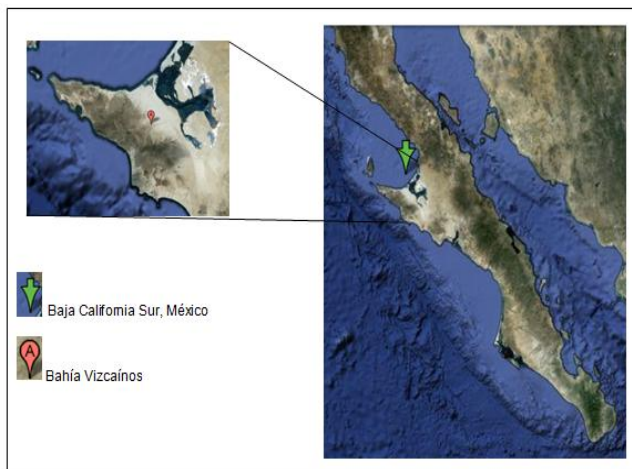


Figura 20. Ubicación geográfica de bahía de Vizcaínos en Baja California Sur, México.

La magnesita se calcino en la mufla a 600°C por 6 h para dar lugar a la formación de óxido de magnesio. Las características de la magnesita que se sometía al tratamiento térmico variaban solamente en su tamaño de 10.00 cm a 1.00 mm de diámetro aproximadamente.

La magnesita activada (MgO) resultado de la calcinación fue triturada y tamizada para obtener diferentes tamaños o superficies de contacto, se eligieron para el trabajo experimental las partículas de alrededor de 2.00 mm de diámetro por la facilidad de manejo, transporte y almacenamiento.

IV.6. Determinación del volumen de poro de la magnesita activada

Para la determinación del volumen de poro de la magnesita activada se siguió el procedimiento abajo descrito:

- a) Se pesaron 5 muestras de magnesita activada desde 4.80 hasta 5.20 g con partículas de alrededor de 2.00 mm de diámetro.
- b) Estas muestras se pusieron en contacto con 20.00 mL de agua destilada teñidas con azul de bromofenol y se agitaron para darle homogeneidad a la muestra.
- c) Después de 20 minutos se filtro el agua
- d) Se dejaron secar las muestras, se determinó el peso de la magnesita activada seca.
- e) La diferencia entre el peso final e inicial de la magnesita activada representa el volumen de poro.
- f) El mismo experimento se llevo a cabo pero con alcohol con el fin de evitar la formación de hidróxido de magnesio en la superficie de la magnesita activada.

En la Figura 21 se muestra una imagen de la magnesita activada después del proceso para la medición del volumen de poro cuando se utilizo agua.

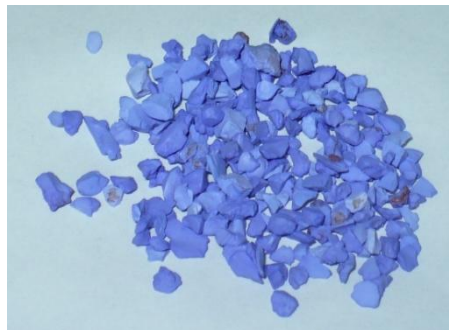


Figura 21. Magnesita activada usada para determinar su volumen de poro con agua.

IV.7. Síntesis de estruvita

Se realizaron pruebas experimentales en el laboratorio para obtener estruvita sintética, en la Figura 22 se muestra como se llevo a cabo la síntesis y a continuación se explica la metodología aplicada.



Figura 22. Adaptación en el laboratorio para la síntesis de estruvita.

- a) Se disolvieron 207.09 mg de NH_4Cl , equivalentes a 3.87 mmoles de NH_4^+ en 500 mL de agua destilada.
- b) Se agregaron 534.18 mg de NaH_2PO_4 como fuente de fosfatos o 3.87 mmoles, más 500 mL de agua destilada.
- c) Se adicionaron 743.04 mg de MgSO_4 que es un 60.00 % de exceso molar en comparación con la aportación de fosfatos y amonio. El MgSO_4 se disolvió en 5 gotas de HCl (97.23 %) incluyéndolo en la mezcla de los dos puntos anteriores.
- d) A esta solución se le añadió agua destilada hasta obtener un volumen de 3.00 L.
- e) La solución resultante se mantuvo en agitación constante de 150 RPM y se ajustó lentamente el pH hasta llegar a un valor entre 8.50 y 9.50 con NaOH 0.20 M, la reacción tuvo un tiempo de duración de 1 h.
- f) Se esperó a que sedimentara el precipitado para después decantarlo, filtrarlo, y finalmente manteniéndolo en reposo hasta su secado para su posterior almacenamiento.

IV.8. Cinética de remoción de fosfatos y aportación de dureza total

Con el objetivo de determinar el tiempo óptimo de retención estimado para la remoción eficiente del contenido de fosfatos y el efecto del exceso de magnesio se procedió a la determinación de la cinética de remoción de fosfatos y aportación de dureza en una solución preparada como se muestra en la Figura 23.

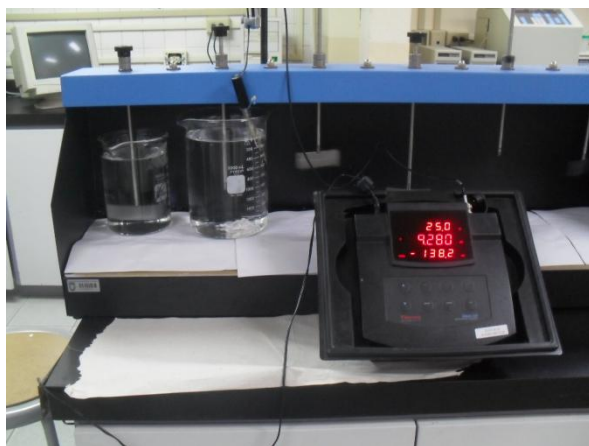


Figura 23. Adaptación de equipo en el laboratorio para la cinética de reacción.

- Utilizando NaH_2PO_4 y NH_4Cl se prepararon 2.00 L de una solución con concentración específica de fosfatos de 184.60 mg/L y 28.77 mg/L de amonio.
- A esta solución se le agregaron 10.00 g de magnesita activada de 2.00 mm de diámetro.
- Se colocó en un equipo para prueba de jarras manteniendo RPM en 120.
- La reacción se monitoreo con el análisis de fosfatos y dureza total cada 10 minutos hasta que la remoción de fosfatos en el agua fue deficiente.

IV.9. Determinación de las isothermas lineales de adsorción

Se hicieron pruebas para determinar las isothermas de adsorción de los iones amonio y fosfatos sobre partículas de MgO producto de la calcinación de magnesita, en la Figura 24 se muestra como se llevo a cabo el experimento.



Figura 24. Equipo utilizado para las pruebas de jarra.

- a) Para la determinación de las isothermas de adsorción se preparo una solución con concentración de fosfatos de 40.00 mg/L usando NaH_2PO_4 y 5.25 mg/L de amonio con NH_4Cl .
- b) Se uso el equipo para prueba de jarras a 75 RPM por un periodo de 24 h simulando un tiempo infinito.
- c) Se colocaron en el equipo para prueba de jarras 5 recipientes con 250 mL de la solución preparada a 40.00 mg/L de fosfatos variando la cantidad de MgO de (0 - 2) g y una muestra de referencia.
- d) Pasadas las 24 h se procedió a analizar la concentración remanente de fosfatos en cada uno de los recipientes.
- e) Con los datos obtenidos se utilizó un modelo matemático para el cálculo y presentación de las isothermas de adsorción de Laumgnuir y Freundlich.
- f) Este experimento de realizó varias ocasiones cambiando únicamente la concentración inicial de fosfatos y por lo tanto de amonio.
- g) Los resultados y datos experimentales más representativos de los experimentos realizados siguiendo las indicaciones en esta sección se encuentran en el capítulo V en el apartado V.6.

IV.10. Experimentos dinámicos para la remoción de fosfatos

Para llevar a cabo estos experimentos se diseñó un modelo de adsorción. Para tal fin se adquirieron tubos de acrílico de dos diferentes diámetros y se procedió a la construcción de columnas de adsorción.

Un tubo de 3.10 cm de diámetro y 56.50 cm de largo se le colocaron 5 válvulas de muestreo a 9.42 cm de separación entre ellos, el sexto punto de muestreo se tomó a la salida de la columna, es decir a los 56.50 cm y el área de la base de la columna de 7.54 cm^2 con un volumen de 426.44 cm^3 . Identificada como columna número 1.

Para la segunda columna se uso un tubo de 1.90 cm de diámetro y 63.20 cm de largo, a la que se le instalaron 5 válvulas de muestreo a una distancia de 10.53 cm y de igual manera se estableció la salida de la columna como el sexto puerto de muestreo. El área transversal de esta columna es de 2.83 cm^2 y su volumen de 179.43 cm^3 . Siendo identificada como columna número 2.

Las características de diseño de las columnas son comparables con el equipo construido en la investigación para la evaluación de la eficiencia de remoción de amonio (NH_4^+) y calcio del efluente de una planta de tratamiento de agua residual por medio de adsorción con zeolitas realizado por la M.C Juana de los Santos Hernández, egresada de la Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería de la UABC.

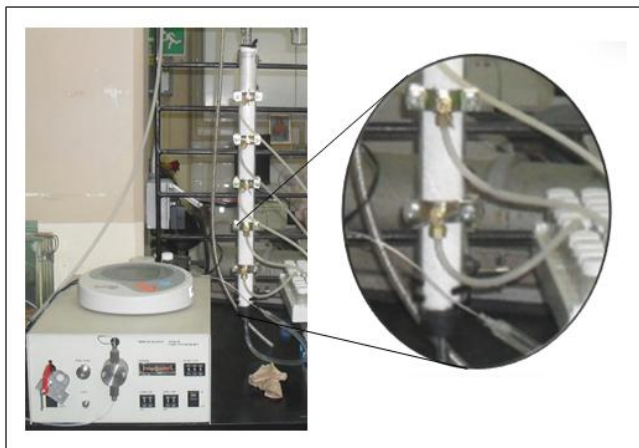


Figura 25. Columna de adsorción empacada con magnesita activada.

Las columnas fueron instaladas verticalmente con dos pinzas en un soporte de metal y una bomba para el control de flujo de agua en sentido ascendente como se muestra en la Figura 25.

A continuación se presenta el procedimiento utilizado para la remoción de fosfatos por adsorción a través de las columnas empacadas con magnesita activada:

- a) Las columnas fueron empacadas con magnesita activada de 2.00 mm de diámetro aproximado.
- b) Se preparó una solución de características similares al agua residual proveniente de la planta con 871.57 mg/L de NaH_2PO_4 (600 mg/L de PO_4^{3-} y 6.31 mmol de PO_4^{3-})
- c) Como la reacción de precipitación de estruvita requiere una relación molar P:N:Mg de 1:1:1 se consideró adicionar el Nitrógeno en un 10 % de exceso, por lo tanto se pesaron 246.63 mg/L de NH_4Cl (125.05 mg/L de NH_4^+ y 6.94 mmol de NH_4^+)
- d) Esta solución preparada en el laboratorio fue conducida a través de la columna 1, variando el flujo desde 10 hasta 30.00 mL/min y en consecuencia la carga superficial (CS), es decir, el flujo de agua residual que es tratada por metro cuadrado de empaque de la columna.

- e) En secuencia solución fresca de las mismas características, se introdujo en la columna 2, variando el flujo de 15 a 35 mL/min.
- f) Conforme la solución avanzaba en su trayecto a través de la columna, alcanzaba las alturas de los diferentes puertos instalados, en cada uno de ellos, justo en el momento de su salida, se tomaba una muestra y se procedía a analizar el contenido de fosfatos en solución.
- g) Es relevante mencionar que el empaque de la columna se cambio cada vez que se percibía su saturación en los análisis de fosfatos.

IV.11. Experimentos dinámicos para la remoción de fosfatos en agua residual.

Esta etapa de la investigación consistió en coleccionar muestras de la PTAR de diferentes concentraciones y comprobar el funcionamiento de la columna de adsorción propuesta.

El procedimiento fue similar al de la sección IV. 11 a excepción del flujo, ya que este se mantuvo en 20.00 mL/min, los muestreos y análisis se tomaron del puerto 4, se uso la columna 2, y los periodos de muestreo fueron de 30 minutos. El agua tratada en la columna de las primeras 3 h fue almacenada en un recipiente y el resto del agua en otro; con la finalidad de utilizar esta agua para la remoción de iones calcio y magnesio por intercambio iónico con zeolitas.

IV.12. Remoción de dureza con zeolita acida

La dureza aparece después del proceso de adsorción de fosfatos en magnesita activada, para remediarlo se recurrió a la remoción de dureza por intercambio iónico con zeolita originaria de Oaxaca, México.

Para que la zeolita removiera adecuadamente los iones de calcio y magnesio, fue necesaria su activación o regeneración como lo propusieron. S. B. Applebaum y Ray Riley (50). Siguiendo el procedimiento de activación, se activo la zeolita con una solución de H_2SO_4 al 4.00 % v/v y por cada volumen disponible de zeolita se usaron 1.50 volúmenes de la preparación del ácido sulfúrico.

IV.13. Remoción de dureza con zeolita sódica

Al igual que la remoción de dureza con zeolita ácida, para este experimento se utilizó zeolita de Oaxaca, México, con diferencia en el proceso de activación o regeneración, pues aquí se uso de guía el procedimiento publicado por Liu CH, Lo KV., el cual indica que por cada 2.00 kg de Zeolita a regenerar se deben usar 3.00 L de NaCl 1 Molar (51).

Capítulo V

Resultados

V. RESULTADOS

En el presente capítulo se muestran los resultados de la calidad del efluente de la PTAR durante el periodo de Julio de 2009 a Julio de 2011, los resultados de la activación de la magnesita, la estimación del volumen de poro de la magnesita activada, la cinética de remoción de fosfatos y aportación de dureza.

La determinación de las isotermas de adsorción se realizó con muestras sintéticas, la remoción dinámica de fosfatos se evaluó con soluciones sintéticas y muestras del efluente de la PTAR.

La determinación de la remoción de amonio por el método propuesto se complicó debido a su volatilidad, pues al analizarlo después de transcurrido el tiempo de muestreo y transporte los resultados no eran representativos. Se supuso que al removerse fosfatos en consecuencia se removían los iones amonio en la misma proporción al formarse el fosfato de amonio y magnesio.

La caracterización por EDS, SEM, XRD, y XPS de la magnesita natural y activada así como la estruvita de referencia y el producto del tratamiento del AR con magnesita activada en una columna de adsorción.

V.1. Calidad del agua de la PTAR “Monte de los Olivos”.

Se realizaron análisis de fosfatos a varias muestras de AR de la PTAR “Monte de los Olivos” de las áreas de centrífuga, digestor de lodos y efluente, estos resultados se pueden ver en la Tabla 4.

Fecha	Muestra	PO ₄ ³⁻ [mg/L]
19 de Agosto de 2010	Lixiviados de centrífuga	579
20 de Septiembre de 2010	Lixiviados de centrífuga	601
14 de Octubre de 2010	Lixiviados de centrífuga	232
12 de Enero de 2011	Lixiviados de centrífuga	74.3
25 de Enero de 2011	Centrífuga a inicio de purga	145
26 de Enero de 2011	Centrífuga a inicio de purga	305
20 de Enero de 2011	Centrífuga a mitad de purga	370
20 de Enero de 2011	Centrífuga al fin de purga	403
25 de Enero de 2011	Centrífuga al fin de purga	345
26 de Enero de 2011	Centrífuga al fin de purga	266
19 de Agosto de 2010	Digestor	504
20 de Septiembre de 2010	Digestor	137
14 de Octubre de 2010	Efluente	32

Tabla 4. Resultados de muestras analizadas de la PTAR "Monte de los Olivos".

V.2. Activación de magnesita

Para la activación de la magnesita se recurrió a un tratamiento térmico como se describe en la sección IV.5 de la parte experimental. En la Tabla 5 se muestran los resultados del proceso de calcinación de magnesita.

MgCO ₃ [mg]	MgO [mg]	MgO [%]
1998.50	970.40	48.55
1998.00	971.60	48.62

Tabla 5. Resultados de la calcinación de la magnesita.

En la Figura 26 se muestra una imagen de la magnesita activada, tomada con un microscopio digital motic stereo zoom, DM143 con software motic images plus 2.00 ML facilitado por el Dr. José Heriberto Espinoza Gómez.



Figura 26. Fotografía de la magnesita activada (microscopio digital)

V.3. Determinación del volumen de poro de magnesita activada (MgO)

La magnesita en su estado natural es de alta dureza por lo tanto gran resistencia al quiebre y baja reactividad pero al someterla a un proceso de calcinación da origen a MgO y CO₂ como se muestra en la ecuación 11.

La calcinación de la magnesita genera cavidades por la pérdida de CO₂, incrementando así su área superficial. Para tener una aproximación del incremento del área superficial, se realizó una medición del volumen de poros como se describe en la sección IV.6.

En la Tabla 6 se muestran los resultados del experimento para el cálculo del volumen de poro obtenidos usando agua.

Partículas mayores de 2.00 mm de diámetro				
Muestra	MgO [g]	Incremento[g]	Agua absorbida [mL]	% Incremento en peso
1	4.80	1.75	1.75	36.64
2	4.90	1.83	1.83	37.39
3	5.00	1.92	1.92	38.57
4	5.10	1.87	1.87	36.74
5	5.20	1.91	1.91	36.90
Promedio				
-	5.00	1.86	1.86	37.25

Tabla 6. Determinación del volumen de poro de magnesita activada usando agua.

En la Tabla 7 se presentan los resultados del experimento para el cálculo del volumen de poro obtenidos usando etanol.

Partículas mayores de 2.00 mm de diámetro				
Muestra	MgO [g]	Peso ganado [g]	Etanol absorbido [mL]	% Incremento en peso
1	4.80	1.40	1.77	29.23
2	4.90	1.38	1.75	28.31
3	5.00	1.47	1.86	29.50
4	5.10	1.49	1.90	29.39
5	5.20	1.39	1.76	26.79
Promedio				
-	5.00	1.43	1.81	28.64

Tabla 7. Determinación del volumen de poro de magnesita activada usando etanol.

* Densidad de etanol = 0.789 g/cm³

V.4. Síntesis de estruvita

Los mejores resultados de la síntesis de estruvita se obtuvieron utilizando el método de M. Quintana (48), como se menciona en la sección IV.7.

En la Tabla 8 se muestran las condiciones de reacción óptimas para la obtención de estruvita para esta investigación, de acuerdo a las condiciones climáticas de la región (Tijuana, B. C.).

NH ₄ ⁺	3.87 mmol
PO ₄ ³⁻	3.87 mmol
Mg ⁺²	6.19 mmol
Volumen	3.00 L

Tabla 8. Condiciones óptimas para la precipitación de estruvita.

V.5. Cinética de remoción de fosfatos y aportación de dureza

Para la evaluación del comportamiento del proceso y obtención del tiempo óptimo de remoción de fosfatos; se analizó la concentración de fosfatos remanentes en una solución sintética preparada como se menciona en sección IV.8. En la Tabla 9 se muestran los resultados de dicho experimento.

Tiempo [min]	PO ₄ ³⁻ [mg/L]
0	148.60
43	114.00
53	112.00
63	95.60
73	76.80
83	81.00
93	74.00
103	64.80
113	58.40
133	48.80
153	45.00
173	43.20
193	36.40
213	33.00
233	33.60

Tabla 9. Datos experimentales de la cinética de remoción de fosfatos (PO₄³⁻).

En la Figura 27 se presenta la gráfica de los resultados obtenidos en la cinética de remoción de fosfatos.

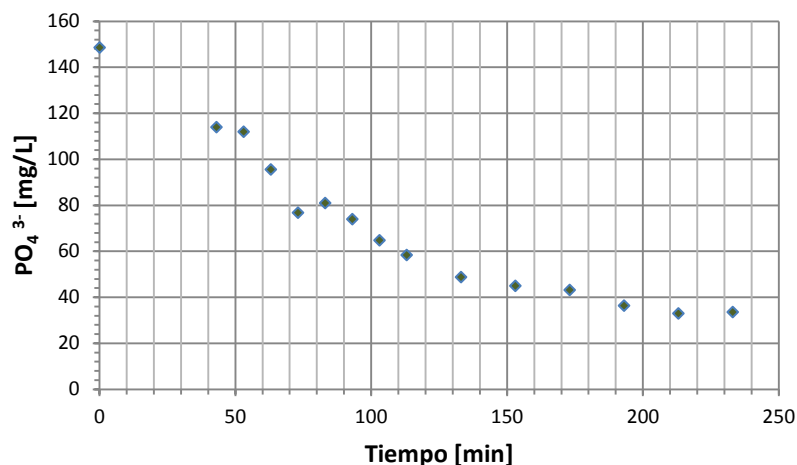


Figura 27. Cinética de remoción de fosfatos.

Durante este proceso se observó un aumento de iones Mg^{2+} y en menor proporción de Ca^{2+} , proveniente de la ionización de $Mg(OH)_2$ y $Ca(OH)_2$, por lo cual, se realizó un análisis para determinar la aportación de calcio y magnesio expresados como dureza total en el agua, como se presenta en la Tabla 10.

Tiempo [min]	Dureza Total [como mg/L $CaCO_3$]
0.00	0.00
43.00	740.00
53.00	740.00
63.00	780.00
73.00	780.00
83.00	820.00
93.00	860.00
103.00	900.00
113.00	940.00
133.00	1060.00
153.00	1200.00
213.00	1540.00
233.00	1940.00

Tabla 10. Datos experimentales para la cinética de aportación de dureza.

En la Figura 28 se grafican los resultados de dureza adquirida por las muestras tomadas durante la experimentación para la cinética de remoción de fosfatos.

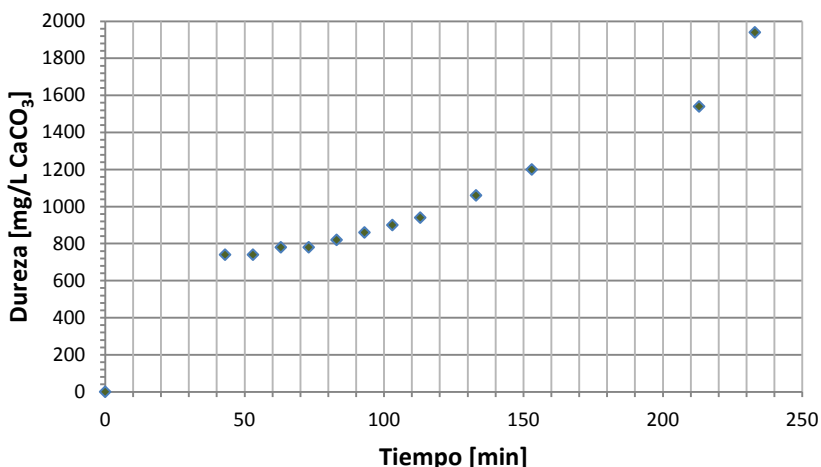


Figura 28. Aportación de dureza en agua por la exposición a MgO.

V.6. Determinación de las Isotermas lineales de adsorción

Con el objetivo de determinar el tipo de adsorción presente, se realizaron varios experimentos estáticos preparando una solución de concentración de fosfatos constante y variando la masa del adsorbente (MgO) para el posterior análisis de fosfatos en el equipo DR-4000 y así determinar la cantidad de fosfatos adsorbidos en consecuencia el tipo de adsorción.

Los resultados de la concentración de fosfatos remanente después de 24 h de adsorción y cálculos obtenidos en cada experimento para la elaboración de las isotermas de Langmuir y Freundlich se pueden observar en la Tabla 11.

MgO [g]	(C _{eq} *100) [mg/L PO ₄ ³⁻]	S [mg/g]	(C _{eq} /S)*100 [g/L]	Ln (C _{eq} *100) [mg/L]	Ln(S*100) [mg/g]
0.00	3957.50	0.00	0.00	8.28	0.00
0.10	3945.50	0.29	13467.31	8.28	3.37
0.20	2123.00	22.32	95.08	7.66	7.71
0.40	296.00	22.57	13.11	5.69	7.72
0.60	212.50	15.57	13.65	5.35	7.35
0.80	194.50	11.72	16.59	5.27	7.06
1.03	85.50	8.79	9.72	4.44	6.77
1.25	43.00	7.36	5.84	3.76	6.60
1.50	34.50	6.15	5.61	3.54	6.42
1.75	31.00	5.27	5.88	3.43	6.26
2.00	54.00	4.59	11.76	3.98	6.12

Tabla 11. Experimento y cálculos para la construcción de isothermas lineales de Langmuir y Freundlich.

En la Figura 29 se muestra la gráfica que representa a la isoterma lineal de Langmuir.

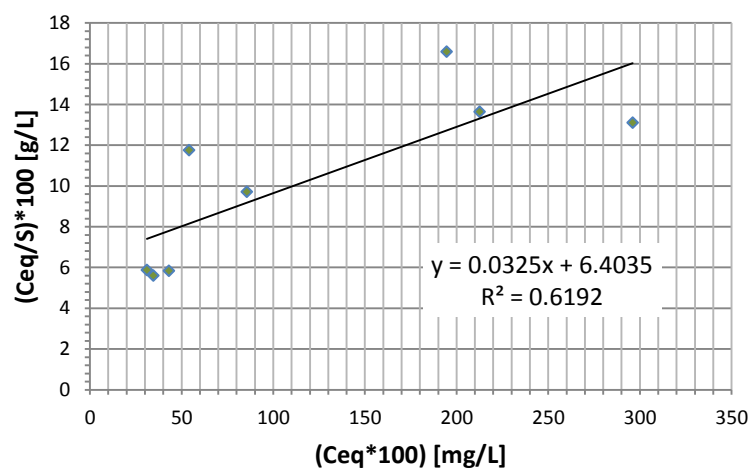


Figura 29. Isotherma lineal de Langmuir.

En la Figura 30 se puede observar la tendencia de la isoterma lineal de Freundlich obtenida de los datos en la Tabla 11.

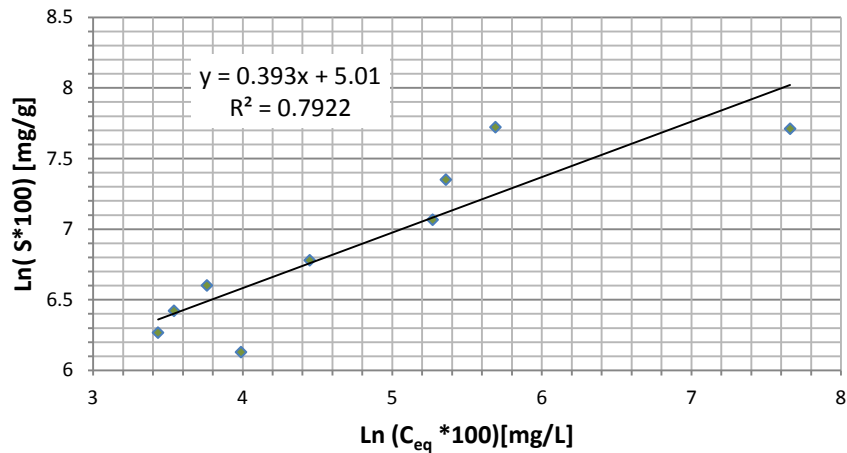


Figura 30. Isoterma lineal de Freundlich.

V.7. Experimentos dinámicos para la remoción de fosfatos.

Con la intención de conocer el comportamiento del proceso de adsorción dinámica de fosfatos en una matriz de magnesita activada (MgO), se realizaron una serie de experimentos simulando agua residual y haciéndola pasar por columnas de acrílico construidas como se menciona en la sección IV.10 de la parte experimental, cuya alimentación fue de forma ascendente con ayuda de una bomba.

Los primeros 5 datos en la Tabla 12 son resultado de los experimentos dinámicos realizados en la columna de 3.10 cm de diámetro, en flujos que variaron de 10 a 30 mL/min y los últimos 5 datos se obtuvieron de la columna de 1.90 cm de diámetro en variación de flujos de 15 a 35 mL/min. La carga superficial utilizada se identificó con las letras “CS” que representa el flujo de agua residual que tratada por metro cuadrado de empaque de la columna.

CS [mL/cm ² *min]	Concentración de fosfatos remanentes en mg/L					
	Altura 1 [cm]	Altura 2 [cm]	Altura 3 [cm]	Altura 4 [cm]	Altura 5 [cm]	Altura 6 [cm]
0	0	0	0	0	0	0
1.32	52.00	7.00	0.80	0.70	0.60	NA
1.98	58.40	55.00	24.40	5.40	3.40	NA
2.65	56.00	36.00	25.80	21.00	19.00	15.20
3.31	52.90	36.70	30.20	19.80	15.00	14.80
3.97	109.50	45.40	36.60	29.60	21.80	18.20
5.29	221.30	136.60	57.10	20.50	8.10	0.40
7.05	146.50	87.20	53.70	22.90	12.20	3.60
8.81	331.60	204.40	108.40	70.80	46.20	20.30
10.58	368.00	241.10	150.80	87.60	57.80	37.20
12.34	407.00	321.20	195.70	113.30	104.20	41.70

NA = No analizado

Tabla 12. Experimento dinámico.

Los resultados de los experimentos dinámicos realizados con soluciones sintéticas fueron graficados para tener una mejor percepción y se muestran en la Figura 31.

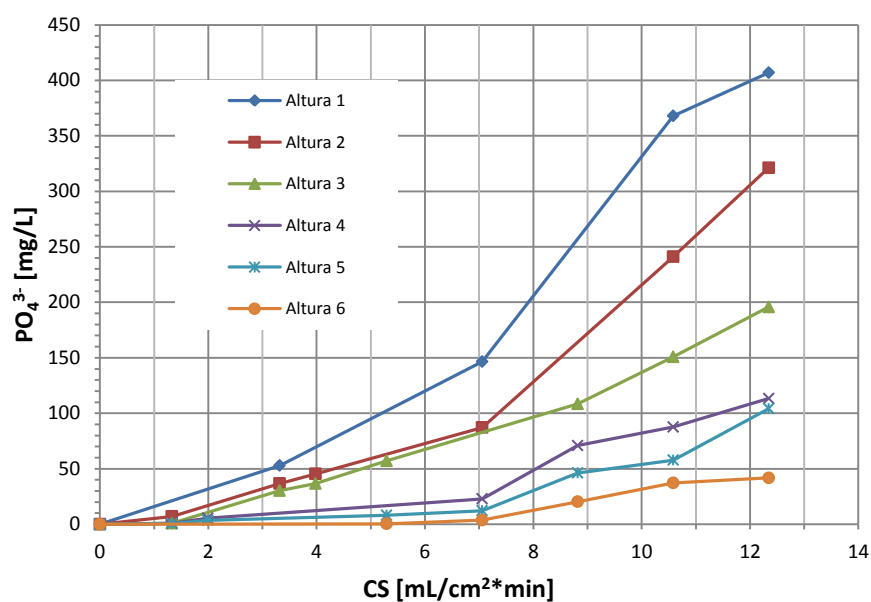


Figura 31. Experimento dinámico para la remoción de fosfatos.

V.8. Experimentos dinámicos para la remoción de fosfatos en agua residual.

Fueron recolectadas muestras de la PTAR “Monte de los Olivos” provenientes específicamente de los lixiviados de la centrífuga con diferentes concentraciones de fosfatos.

En este apartado se presentan solamente las muestras más representativas, una de alta concentración (266.00 mg/L) y otra de baja (74.00 mg/L); los experimentos con estas aguas fueron realizados de acuerdo a la sección IV.11 de la parte experimental.

En la Tabla 13 se muestran los resultados del experimento dinámico con la primera muestra de agua de la planta, que tenía una concentración de fosfatos de 74.95 mg/L utilizando la columna 2.

Tiempo [min]	pH	Conductividad [s/cm]	SDT [g/L]	PO ₄ ³⁻ [mg/L]
0	6.80	2.31	1.56	74.95
4	10.29	1.95	1.30	0.95
30	10.44	2.70	1.80	1.03
60	10.50	2.65	1.76	1.65
90	10.50	2.62	1.75	1.65
120	10.54	2.51	1.67	2.40
150	10.45	2.58	1.72	2.25
180	10.43	2.54	1.69	3.40
210	10.39	2.52	1.67	3.55
240	10.34	2.48	1.64	4.20

Tabla 13. Experimento dinámico con muestra de AR de una concentración de 74 mg/L de PO₄³⁻.

V.9. En la

Figura 32 se graficaron los resultados del experimento dinámico con agua residual de la PTAR “Monte de los Olivos”, de concentración de 74.00 mg/L de PO_4^{3-} .

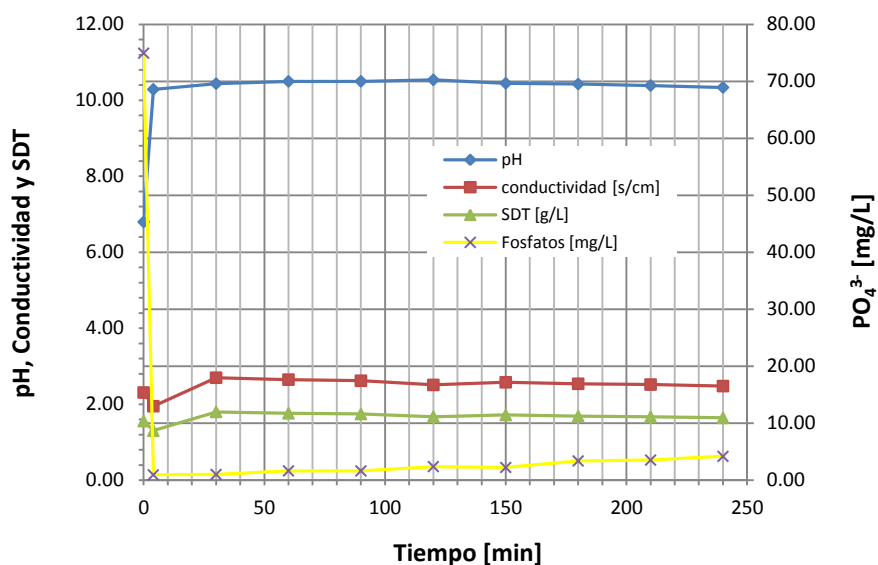


Figura 32. Experimento dinámico para AR con concentración de 74.00 mg/L de PO_4^{3-} .

Con la muestra de la planta con una concentración de 266.00 mg/L de fosfatos se llevó a cabo la experimentación dinámica en la columna 2, para monitorear la remoción de fosfatos, el experimento tuvo una duración de 3 h y los resultados se pueden ver en la Tabla 14.

Tiempo [h]	pH	Conductividad [s/cm]	SDT [g/L]	PO_4^{3-} [mg/L]
0	0.00	0.00	0.00	266.00
1	9.41	3.20	2.12	11.32
2	8.65	3.27	2.18	43.84
3	7.43	3.48	2.30	196.40

Tabla 14. Experimento dinámico para AR con concentración de 266 mg/L de PO_4^{3-} .

En la Figura 33 se puede apreciar el comportamiento de la experimentación dinámica, con la muestra de la PTAR de una concentración de 266.00 mg/L de fosfatos.

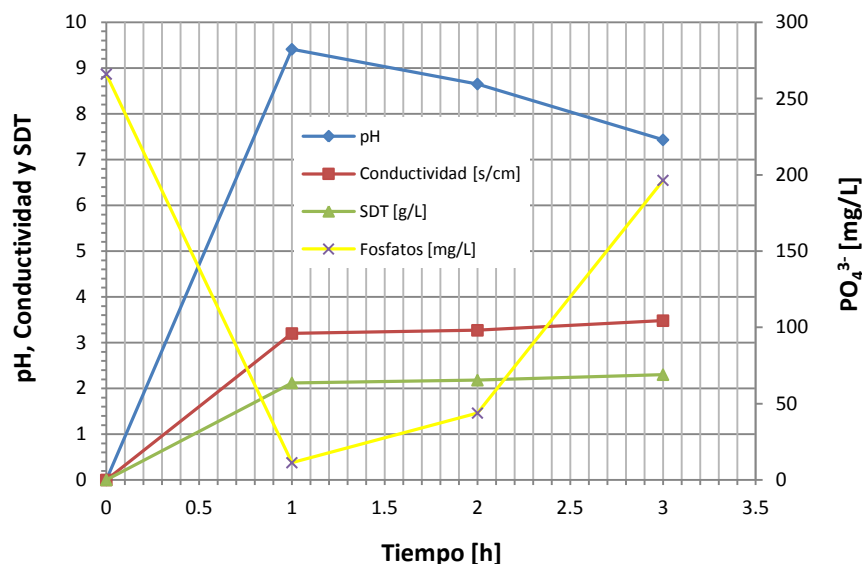


Figura 33. Experimento dinámico para AR con concentración de 266.00 mg/L de PO_4^{3-} .

V.10. Remoción de dureza con zeolita acida.

Los experimentos para la remoción de dureza aportada durante la eliminación de fosfatos se llevaron a cabo como se menciona en la parte experimental en la sección IV.12 y los resultados se muestran en la Tabla 15.

Tiempo [min]	pH	Conductividad [$\mu\text{s}/\text{cm}$]	SDT [mg/L]	Dureza [mg/L de CaCO_3]
0	0.00	0.00	0.00	276.00
30	5.90	280.00	186.40	42.50
60	8.74	234.00	156.00	55.00
90	9.59	245.00	162.60	60.00
120	9.85	253.00	158.00	65.00
150	9.90	264.00	175.40	67.50
180	9.95	269.00	179.10	70.00

Tabla 15. Remoción de dureza con zeolita acida.

En la Figura 34, se presentan los resultados de las pruebas experimentales para la remoción de dureza con zeolita ácida por intercambio iónico.

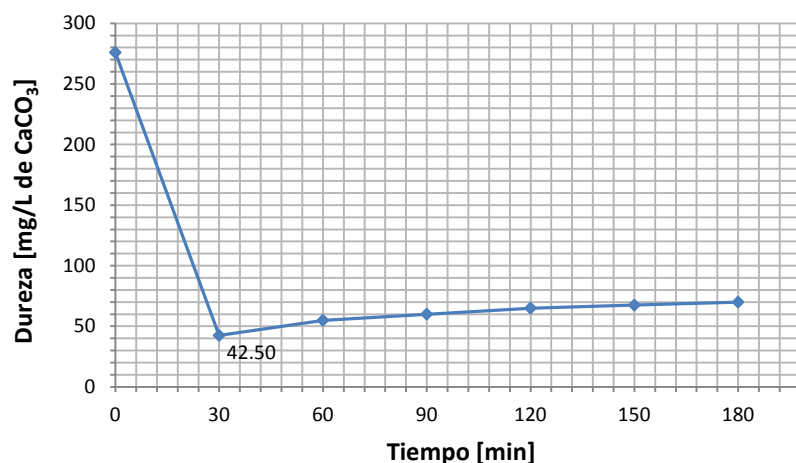


Figura 34. Remoción de dureza con zeolita ácida.

V.11. Remoción de dureza con zeolita sódica.

Con la finalidad de hacer una comparación entre la eficiencia de remoción de dureza a través de intercambio iónico con el uso de zeolitas ácidas y sódicas, se realizó el siguiente experimento empacando la columna 2 con zeolita sódica en las mismas condiciones de la sección V.10, los resultados se pueden apreciar en la Tabla 16.

Tiempo [min]	pH	Conductividad [$\mu\text{s}/\text{cm}$]	SDT [mg/L]	Dureza [mg/L de CaCO ₃]
0	5.70	531.00	352.00	270.00
30	7.58	852.00	566.00	118.00
60	8.42	586.00	390.00	186.00
90	8.03	545.00	363.00	218.00
120	8.15	522.00	348.00	228.00
150	7.80	563.00	374.00	244.00

Tabla 16. Remoción de dureza con zeolita sódica.

Los resultados graficados de la experimentación dinámica para la remoción de dureza con zeolita sódica se muestran en la Figura 35.

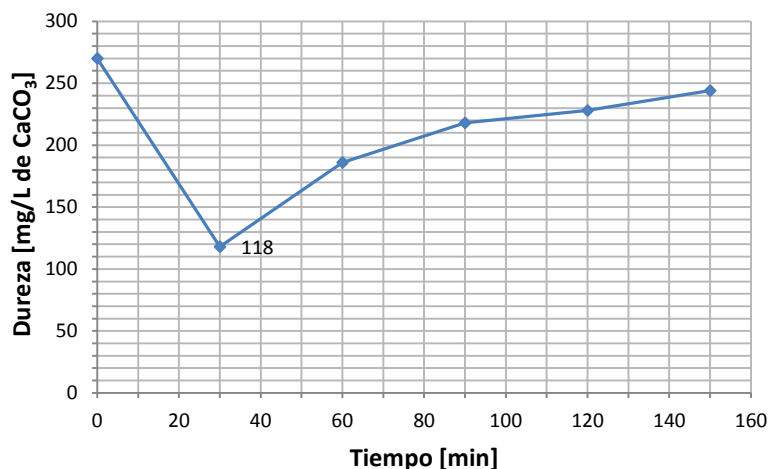


Figura 35. Remoción de dureza con zeolita sódica.

V.12. Caracterización de las muestras originales y productos obtenidos.

En esta sección se presentan los resultados de la caracterización de la magnesita y los diferentes productos obtenidos en la etapa experimental realizada en el CNyN con diferentes técnicas.

V.12.1. *Espectroscopía de energía de dispersión (EDS) y Microscopía electrónica de barrido (SEM)*

V.12.1.1. *EDS de magnesita natural (MgCO₃), magnesita activada (MgO) y magnesita activada expuesta 24 h en solución de fosfatos y amonio.*

Los el análisis de composición química de la magnesita en su estado natural y la magnesita después del proceso de activación se muestran en las imágenes de la Figura 36.

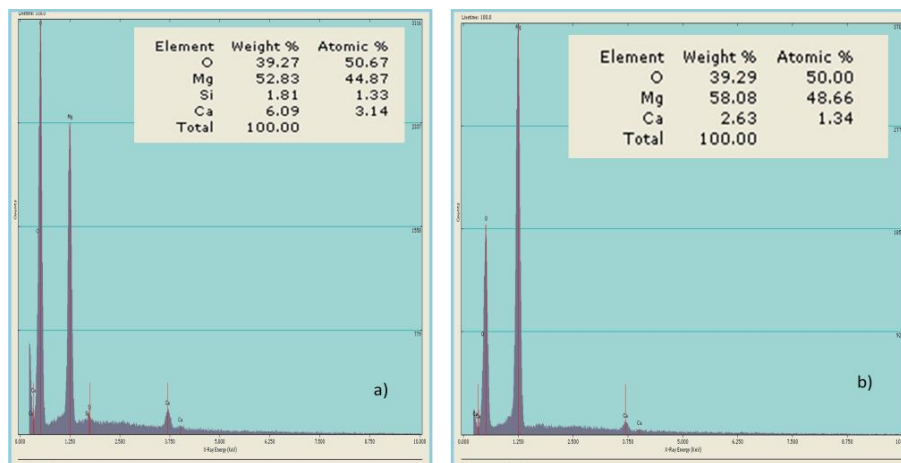


Figura 36. Análisis de elementos por EDS de Magnesita a) natural y b) activada.

El espectro de una muestra de magnesita activada sometida a un proceso estático de adsorción de fosfatos y amonio durante 24 h se presenta en la Figura 37.

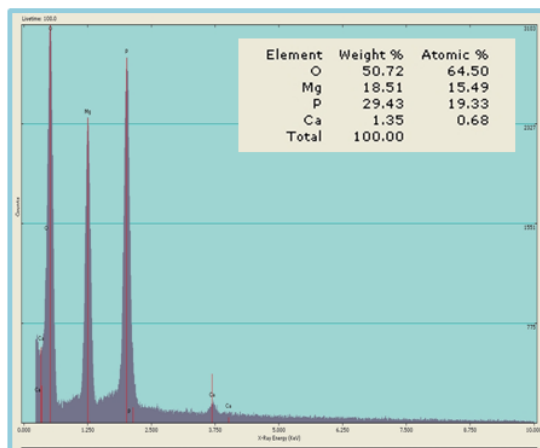


Figura 37. Análisis de elementos por EDS de magnesita activada expuesta 24 h en solución de fosfatos y amonio.

V.12.1.2. EDS de estruvita sintética ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$) y del producto obtenido del tratamiento del agua residual con MgO .

La Figura 38 muestra una comparación entre el espectro de EDS de una muestra de estruvita sintética y el producto después del tratamiento del AR con magnesita activada (MgO).

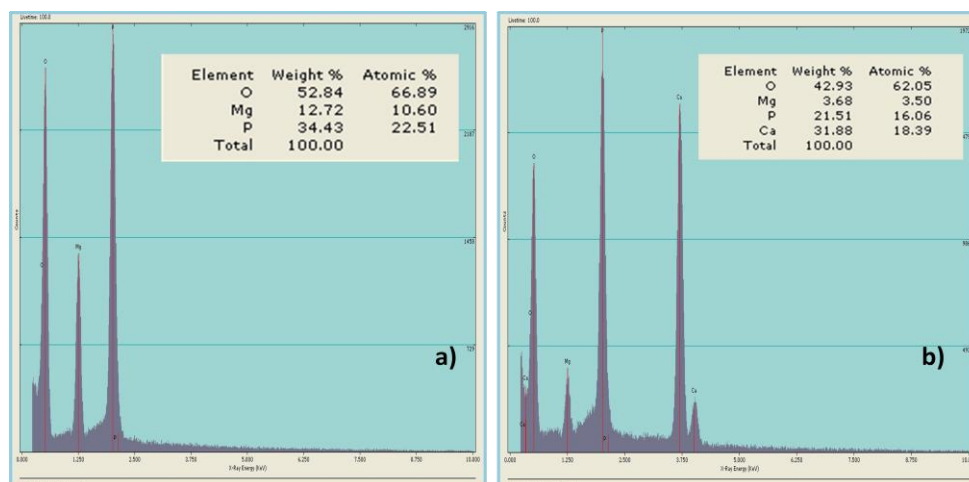


Figura 38. Análisis de elementos por EDS de a) Estruvita sintética y b) Producto del tratamiento del AR con MgO.

V.12.1.3. Micrografías de la magnesita natural ($MgCO_3$), magnesita activada (MgO) y magnesita activada expuesta 24 h en solución de fosfatos y amonio.

Las micrografías de magnesita natural y activada obtenidas por microscopía electrónica de barrido se muestran en la Figura 39.

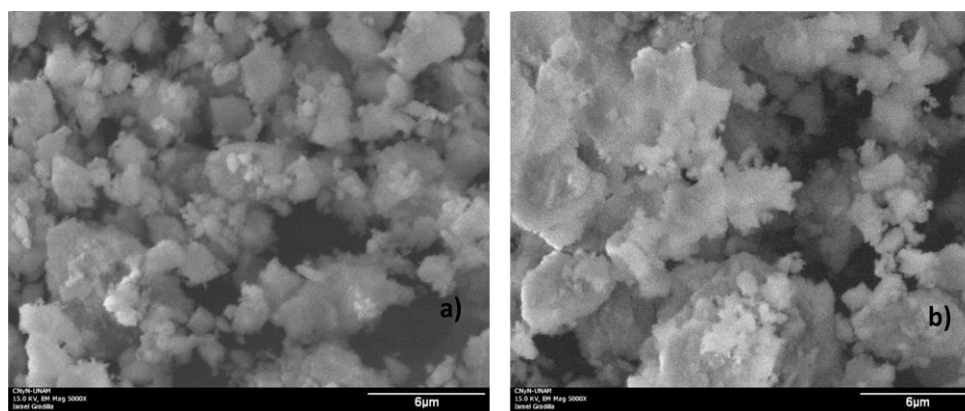


Figura 39. Micrografías de Magnesita a) natural y b) activada.

Las micrografías de la magnesita activada en contacto con fosfatos y amonio por 24 h, se muestran en la Figura 40.

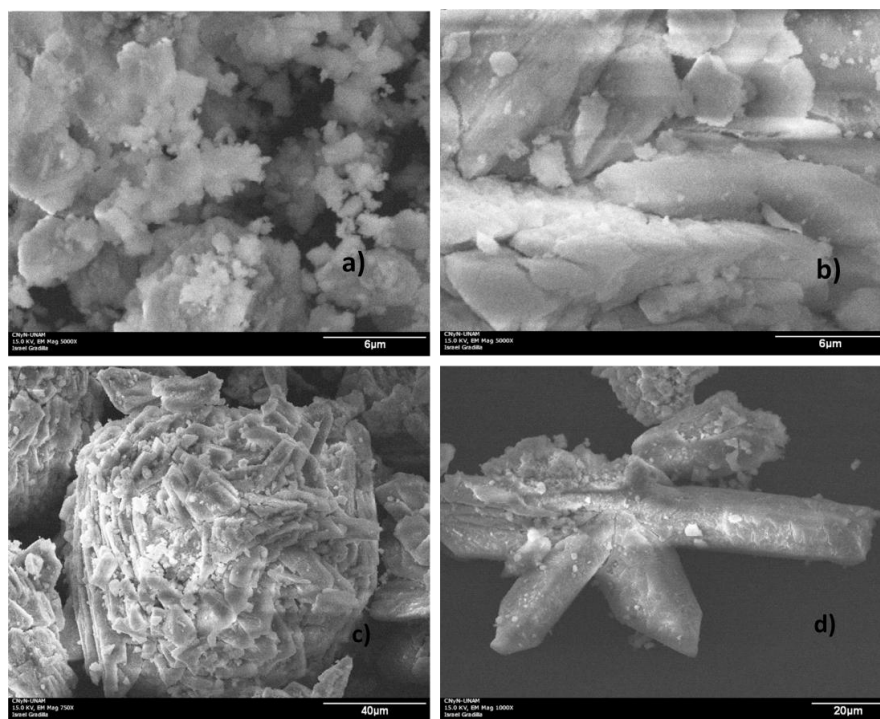


Figura 40. Micrografías de magnesita activada en contacto con PO_4^{3-} y NH_4 por 24 h, a) y b) dos zonas típicas con magnificación de $6\mu\text{m}$, c) con magnificación de $40\mu\text{m}$ y d) con magnificación de $20\mu\text{m}$.

V.12.1.4. Micrografías de estruvita sintética ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y del producto obtenido del tratamiento del agua residual con MgO .

Las micrografías de estruvita sintética y del producto proveniente de agua residual y magnesita activada se presentan en la Figura 41.

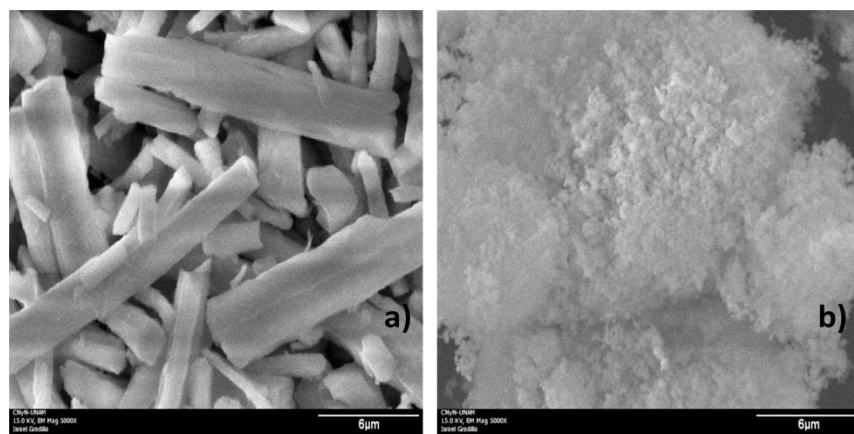


Figura 41. Micrografías de a) Estruvita sintética, b) Producto después de tratamiento del agua residual con MgO .

V.12.2. Difracción de rayos X (XRD).

Los resultados de difracción de rayos X para cada una de las muestras recolectadas en el transcurso de esta investigación son presentados en esta sección.

V.12.2.1. XDR de la magnesita natural (MgCO_3), magnesita activada (MgO) y magnesita activada expuesta 24 h en solución de fosfatos y amonio.

La Figura 42 se presente el difractograma obtenido de una muestra de magnesita natural.

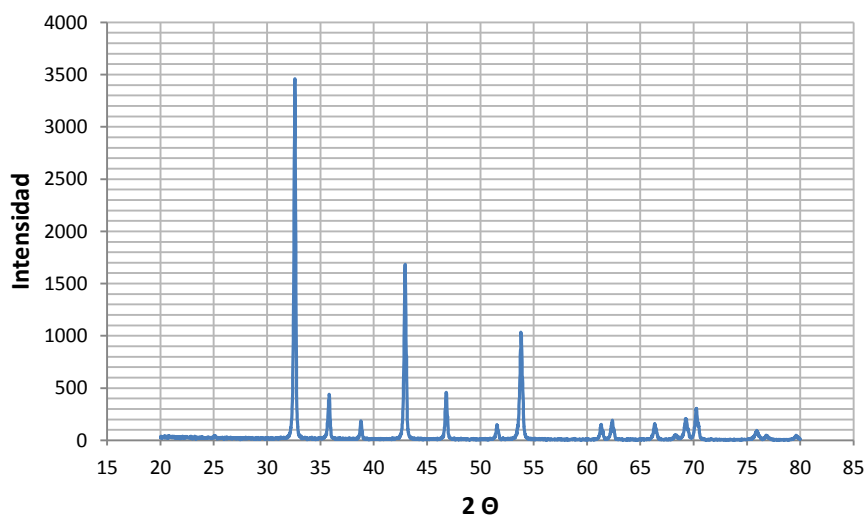


Figura 42. Difractograma de magnesita natural.

En la Figura 43 se plasma el difractograma de la magnesita activada.

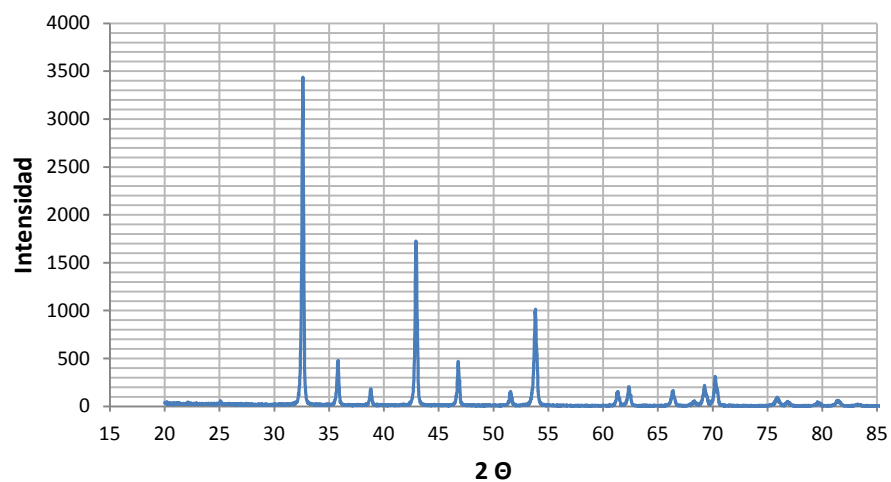


Figura 43. Difractograma de magnesita activada.

Continuando con los resultados de difracción de rayos x en la Figura 44 se observa el difractograma de la magnesita activada expuesta por 24 h en una solución de fosfatos y amonio.

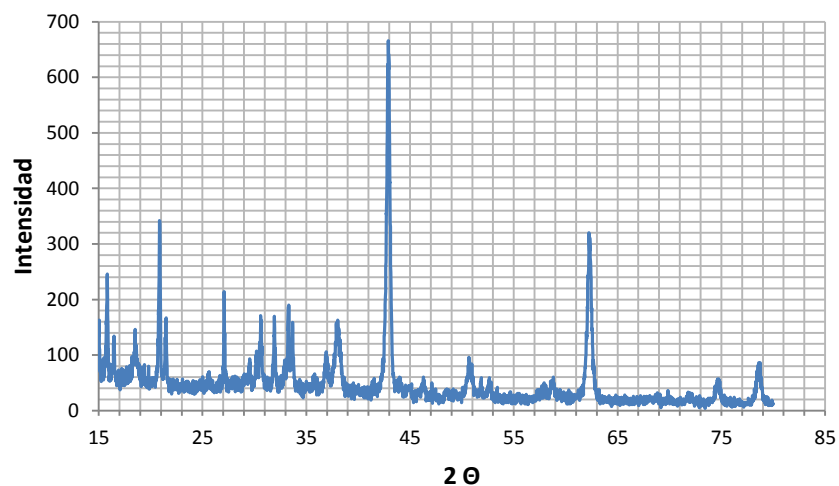


Figura 44. Difractograma de magnesita activada expuesta 24 h en solución de fosfatos y amonio.

V.12.2.2. *XDR estruvita sintética ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y del producto obtenido del tratamiento del agua residual con MgO .*

El difractograma de la Figura 45 es el resultado de una muestra de estruvita preparada en el laboratorio.

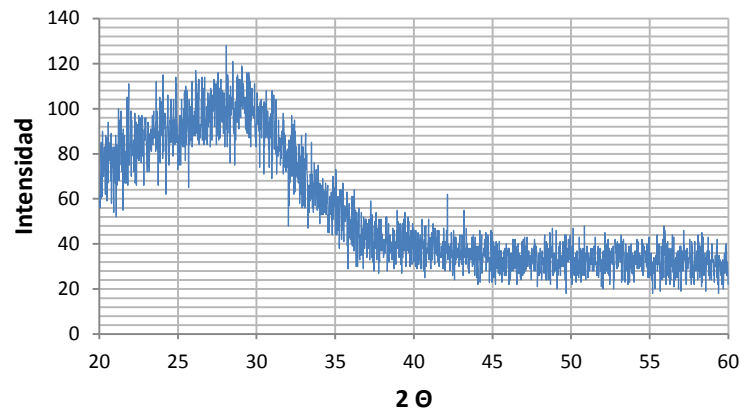


Figura 45. Difractograma de estruvita sintética.

El difractograma de un precipitado obtenido a partir de agua residual y magnesita activada se presenta en la Figura 46.

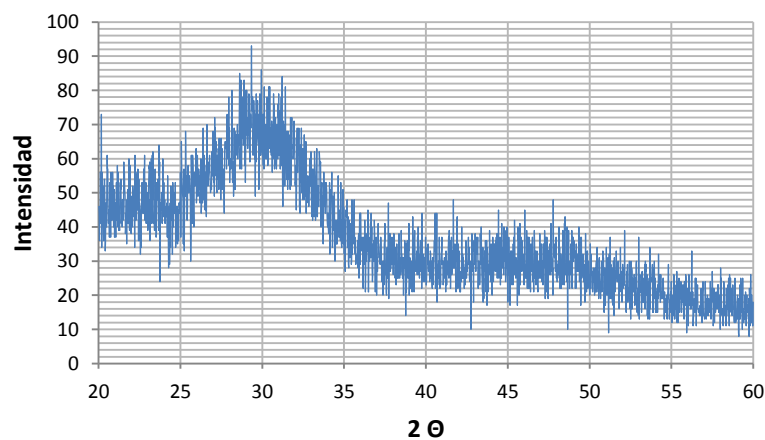


Figura 46. Difractograma de producto después de tratamiento del agua residual con magnesita activada.

V.12.3. Espectroscopía de UV- Visible.

Como parte de la caracterización de esta investigación se realizó análisis de espectroscopía de UV – Visible.

En la Figura 47 se muestra el espectro de UV – Visible obtenido para la magnesita natural.

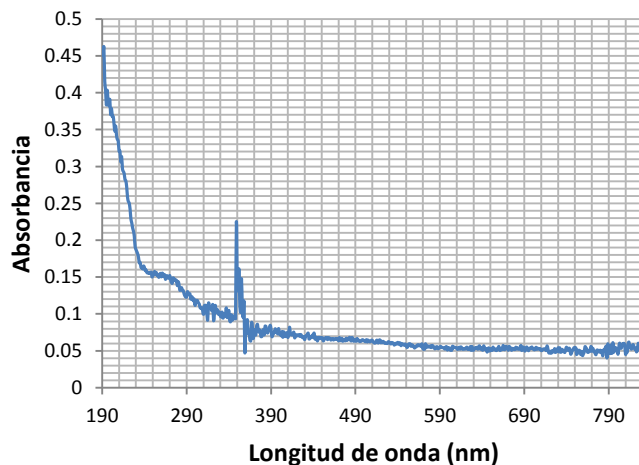


Figura 47. Espectro de UV- Visible de la magnesita natural.

En la Figura 48 se muestra el espectro de UV – Visible de una muestra de magnesita activada.

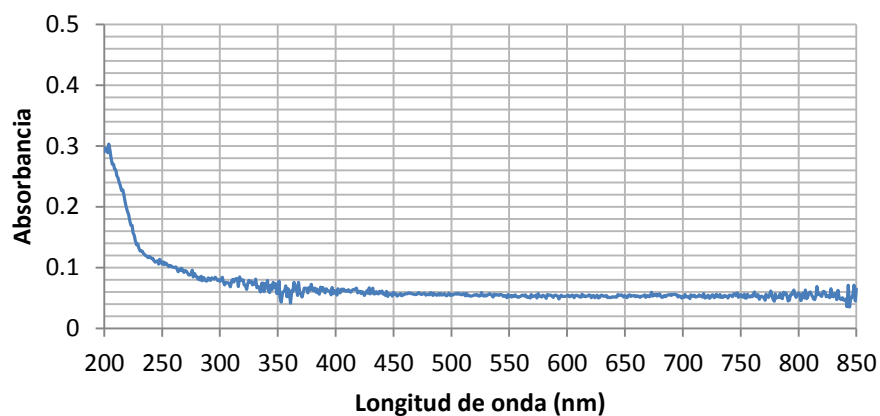


Figura 48. Espectro de UV- Visible de la magnesita activada.

V.12.4. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).

Los resultados de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X para las muestras objeto de caracterización se muestran a continuación.

En la Figura 49 se muestra el espectro de XPS de una muestra de magnesita activada.

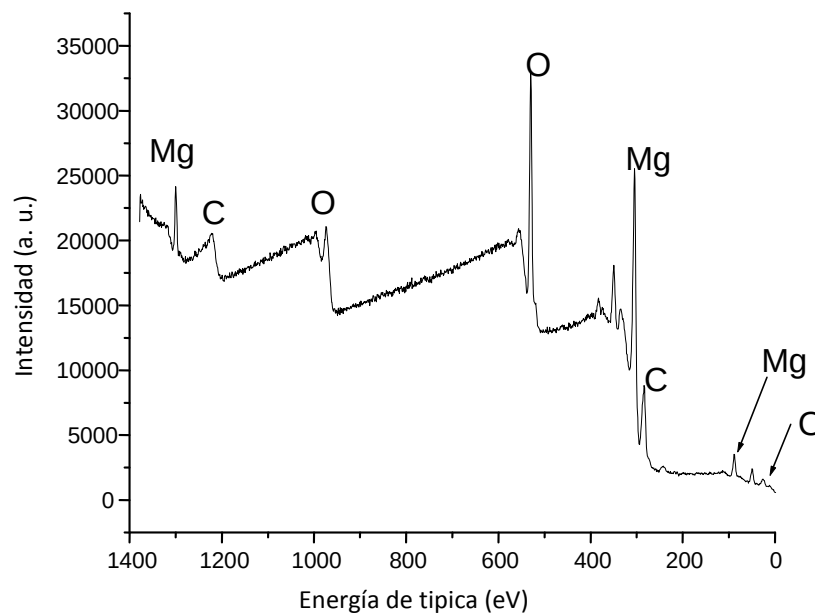


Figura 49. Espectro de XPS de Magnesita activada (MgO).

En la Figura 50 se observa el espectro de XPS de una muestra de magnesita activada y expuesta por un periodo de 24 horas en una solución preparada con fosfatos y amonio.

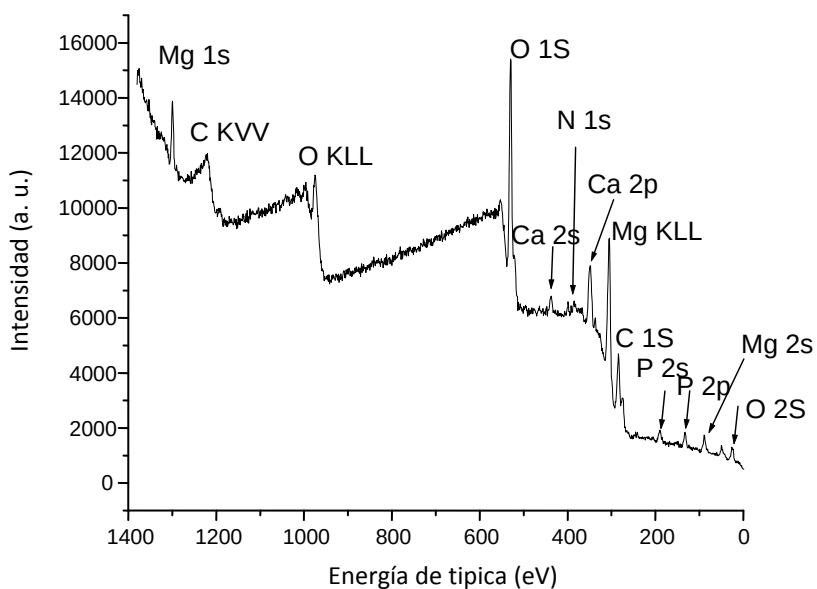


Figura 50. Espectro de XPS de magnesita activada expuesta 24 h en solución de fosfatos y amonio.

En la Figura 51 se presenta el espectro de XPS del precipitado obtenido en el proceso de síntesis de estruvita.

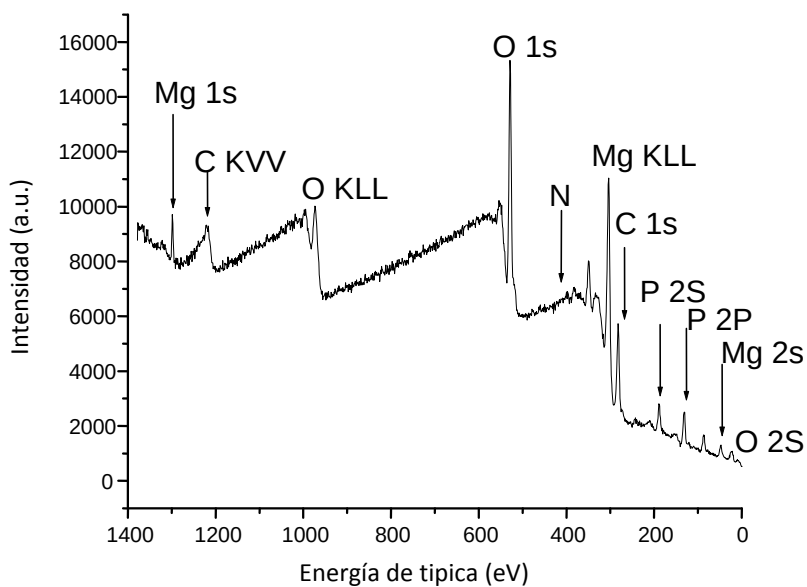


Figura 51. Espectro de XPS de estruvita sintética ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

En la Figura 52 se presenta el espectro de XPS del producto obtenido después de tratamiento del agua residual con MgO.

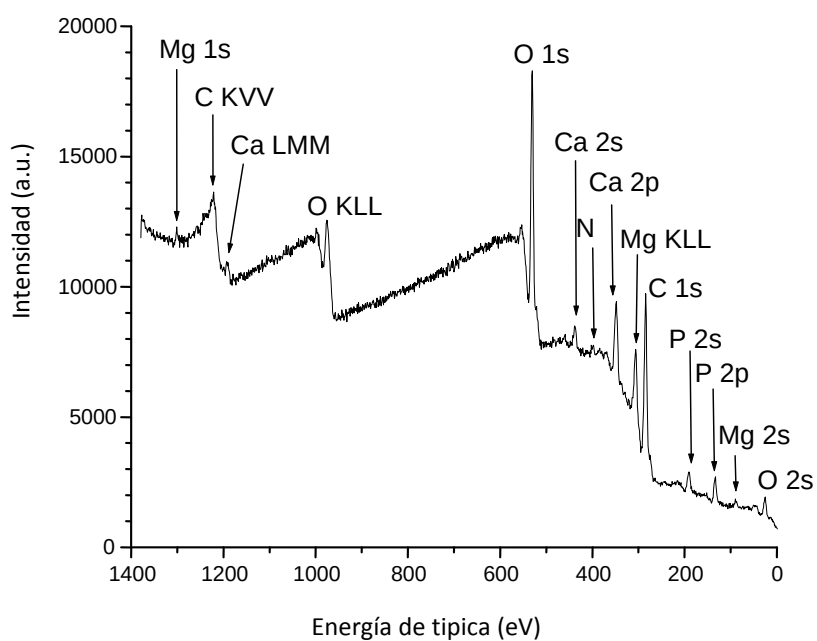


Figura 52. Espectro de XPS del producto del tratamiento del agua residual en la columna empacada con MgO.

Capítulo VI

Discusión de Resultados

VI. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Los datos de calidad del efluente proporcionados por la CESPT y determinados en nuestro laboratorio muestran un intervalo de 0.50 y 5.70 mg/L para amonio y un promedio de 32.00 mg/L para fosfatos, lo cual nos indica que cumple con el promedio mensual de 40.00 mg/L de amonio y excede al promedio mensual de fosfatos de 30.00 mg/L establecido por la NOM-001-SEMARNAT-1996. Sin embargo los niveles establecidos en la normatividad distan de la concentración recomendada para infiltración de 0.20 a 1.00 mg/L de fosfatos (52).

VI.1. Condiciones de calidad del agua de la PTAR.

Las concentraciones promedio de fosfatos en el tanque de apoyo para lixiviados, centrífuga, digestor y del efluente evaluados durante 2010 y 2011 (Tabla 4) mostraron valores promedio de 372, 305, 320 y 32 mg/L respectivamente.

La comparación de las concentraciones de fosfatos en el tanque de apoyo para lixiviados, centrífuga, digestor y del efluente, nos permitió identificar que la principal fuente de aportación de fosfatos al efluente es el digestor de lodos.

Considerando la concentración de fosfatos en el efluente, se seleccionó una concentración de 40.00 mg/L de fosfatos para realizar las isotermas de adsorción.

El promedio de las concentraciones de fosfatos del digestor, centrífuga y tanque de apoyo fue el criterio utilizado para establecer la concentración de fosfatos para el modelo de remoción dinámica con AR sintética de 600 mg/L.

VI.2. Activación de magnesita

Al buscar un método eficiente y económico para la remoción de fosfatos en agua residual se planteó utilizar magnesita activada.

Es de saber que la magnesita (MgCO_3) es un mineral difícil de utilizar como tal, siendo necesario para su uso alterar su estado normal convirtiéndola en MgO .

Los experimentos para la activación de magnesita demostraron que la eficiencia de calcinación es afectada notablemente por el tamaño de la magnesita involucrada en el proceso variando su apariencia física, presentando propiedades quebradizas, porosas, rígidas y de superficie uniforme, la pérdida de peso es uno de los efectos del proceso de calcinación de la magnesita perdiendo alrededor del 50.00 % de su peso original como se muestra en la Tabla 5.

VI.3. Determinación del volumen de poro de la magnesita activada

Para la determinación de este factor se siguió un proceso en el que se utiliza la adsorción como medio de cuantificación, utilizando agua y etanol como adsorbatos y el óxido de magnesio como absorbente en las mismas proporciones para los diferentes experimentos.

El resultado de este experimento como era de esperarse mostró una mayor adsorción al utilizar agua presentando un 37.25 % de aumento en volumen en comparación con 28.64 % con etanol.

Al contacto óxido de magnesio con agua se genera una reacción produciendo hidróxido de magnesio a temperatura ambiente como se muestra en la ecuación 15, esta reacción química no se lleva a cabo con etanol a la misma temperatura (53). Lo que nos hace pensar que el porcentaje de volumen de poro obtenido usando agua como referencia, no es del todo confiable ya que considerando estos resultados el porcentaje de agua que reacciona es alrededor del 8.60.



La determinación del volumen de poro disponible en la magnesita activada es decir, óxido de magnesio, nos brindó una idea de cuál era el espacio disponible para la adsorción o precipitación de estruvita en esta matriz.

VI.4. Síntesis y caracterización de estruvita.

Para la obtención de estruvita, se cumplió con el procedimiento indicado en la sección IV.7 y las condiciones mencionadas en la Tabla 17 fueron las óptimas.

Relación molar Mg:P:N	1.6:1:1
Tiempo de reacción [hr]	1
Revoluciones por minuto	150
pH	8.5

Tabla 17. Condiciones apropiadas para la precipitación de estruvita determinadas en nuestro laboratorio.

La estruvita sintética pudo ser precipitada en las proporciones inherentes a su naturaleza, por lo tanto, en concentraciones equimolares de fósforo y nitrógeno garantizando su formación agregando un exceso de 60.00 % molar de magnesio, agitación constante y uniforme de 150 RPM y una estabilidad de pH en 8.50 con NaOH.

VI.5. Cinética de remoción de fosfatos y aportación de dureza

El avance de la reacción se llevo a cabo mediante la cuantificación de la concentración de PO_4^{3-} , como se menciona en la parte experimental.

Al evaluar la cinética de remoción de fosfatos se observó una eficiencia de 77.38 % con un tiempo de 3.88 h, bajo agitación mecánica.

Considerando que durante la remoción de fosfatos se incrementa la concentración de iones Mg^{2+} , se procedió a evaluar la cinética de este proceso

obteniendo un incremento de la dureza de 0.00 mg/L a 1060 mg/L en un tiempo 2.21 h y un incremento 1940 mg/L en 3.88 h.

Los resultados de los experimentos de remoción estática de fosfatos muestran una eficiencia y tiempo de reacción adecuado, sin embargo se observa un incremento considerable en la dureza asociada al ion magnesio.

VI.6. Interpretación de isotermas de adsorción lineales.

Para la interpretación de las isotermas se realizó un ajuste lineal obteniendo los valores de C_{eq} y S observando un coeficiente de correlación para la isoterma lineal de Langmuir de $R^2 = 0.61$, haciéndolo bastante aceptable.

El coeficiente de correlación para la isoterma lineal de Freundlich fue de $R^2 = 0.79$ es notable que los valores de Freundlich también son aceptables, orillándonos a creer que el sistemas de adsorción no se limita a uno u otro tipo de adsorción, si no que es bimodal. Es decir se puede dar una quimisorción tanto de mono capa como de multicapa.

De lo anterior se puede pensar que al inicio de la adsorción la remoción de fosfatos en magnesita activada se ajustó perfectamente al modelo de Langmuir, pero conforme pasaba el tiempo el proceso tendía a ajustarse mayormente a un modelo de Freundlich. Sin embargo los valores de correlación nos indicaron que la remoción de fosfatos se puede llevar a cabo a través de un proceso combinado de adsorción y reacción química de iones PO_4^{3-} , NH_4^+ con iones Mg^{2+} en solución.

VI.7. Remoción de fosfatos e incremento de dureza total.

En la Tabla 18 se pueden apreciar los datos de la experimentación que se llevo a cabo variando la masa de magnesita activada en contacto con agua rica en fosfatos

durante 24 h, a la que se le determinó la concentración remanente de fosfatos y dureza total expresada en mg CaCO_3/L después del tratamiento.

MgO [g]	mg/L PO_4^{3-}	mg/L CaCO_3
0.10	39.45	98
0.20	21.23	227
0.40	2.96	333
0.60	2.12	433
0.80	1.94	488
1.03	0.85	557
1.25	0.43	591
1.50	0.34	621
1.75	0.31	629
2.00	0.54	640

Tabla 18. Masa de MgO, concentración de fosfatos y dureza en un tiempo infinito.

En la Figura 53 se puede observar la relación entre la masa de MgO, la remoción de fosfatos y la aportación de dureza en el experimento realizado para la elaboración de las isotermas.

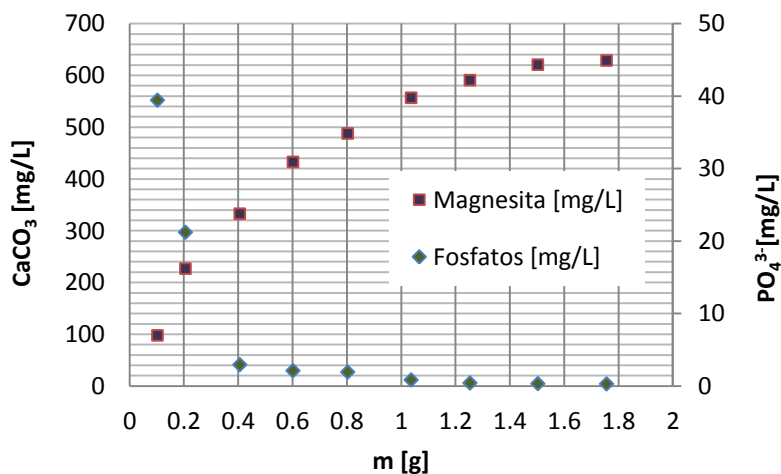


Figura 53. Relación de la masa de MgO contra concentración remanente de fosfatos y aportación dureza.

Los resultados de estos experimentos demostraron que la capacidad de adsorción de fosfatos aumenta cuando la cantidad de magnesita activada aumenta y a su vez incrementa la concentración de iones Mg^{2+} .

VI.8. Experimentos dinámicos de remoción de fosfatos en columna de adsorción.

Los análisis de fosfatos a las muestras colectadas sobre cada punto de muestreo permitió determinar la eficiencia del sistema para remover fosfatos a un tiempo de retención dado, dependiendo de la carga superficial y de la altura de columna, siendo esta la relación de la concentración de fosfatos remanente (PO_4^{3-}) en solución, a una carga superficial medida en cada altura (A) del punto de muestreo.

Para calcular la eficiencia de remoción de fosfatos se consideró como 100 % la concentración inicial de la solución preparada (600 mg/L de PO_4^{3-}), determinando así el porcentaje correspondiente para cada punto de muestreo. Por ejemplo la eficiencia de remoción en la altura 4 fue del 99.88 % con flujo de 10 mL/min y una carga superficial de 1.32 mL/cm²*min tal como se muestra en la Tabla 19.

Flujo [mL/min]	CS [mL/cm ² *min]	Eficiencia de remoción de PO_4^{3-} en porcentaje					
		Altura 1 [cm]	Altura 2 [cm]	Altura 3 [cm]	Altura 4 [cm]	Altura 5 [cm]	Altura 6 [cm]
0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
10.00	1.32	91.33	98.83	99.87	99.88	99.90	N/A
15.00	1.98	90.27	90.83	95.93	99.10	99.43	N/A
20.00	2.65	90.67	94.00	95.70	96.50	96.83	97.47
25.00	3.31	91.18	93.88	94.97	96.70	97.50	97.53
30.00	3.97	81.75	92.43	93.90	95.07	96.37	96.97
15.00	5.29	63.12	77.23	90.48	96.58	98.65	99.93
20.00	7.05	75.58	85.47	91.05	96.18	97.97	99.40
25.00	8.81	44.73	65.93	81.93	88.20	92.30	96.62
30.00	10.58	38.67	59.82	74.87	85.40	90.37	93.80
35.00	12.34	32.17	46.47	67.38	81.12	82.63	93.05

Tabla 19. Experimento dinámico, porcentaje de fosfatos remanentes.

Se realizaron experimentos dinámicos con soluciones preparadas en el laboratorio para realizar una evaluación del flujo adecuado, estandarizar las concentraciones remanentes de fosfatos a obtener variando las cargas superficiales, manteniendo constante el área de contacto (usando la misma columna), con una concentración inicial dada y encontrar la altura óptima.

Se graficaron los resultados del experimento dinámico y se definieron cuatro concentraciones a obtener con referencia en los límites máximos permisibles de las normas oficiales mexicanas, las concentraciones fueron (10, 25, 50 y 75) mg/L de fosfatos; localizando el punto de intersección de la concentración con la carga superficial para cada altura de la columna, la ubicación de los puntos de intersección se muestran en la Figura 54.

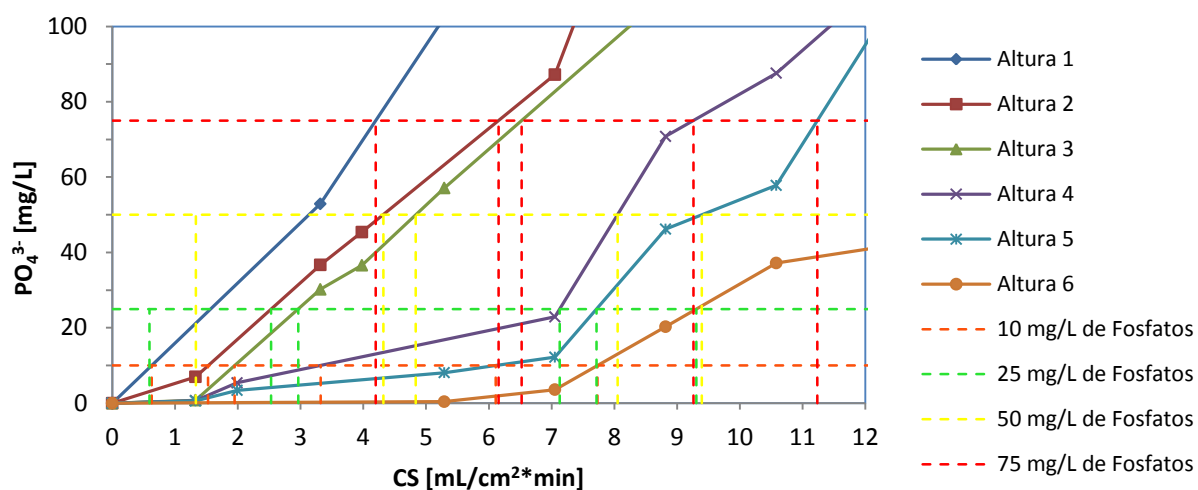


Figura 54. Curvas para la remoción de fosfatos en columnas de adsorción.

Extrapolando las concentraciones de fosfatos para las diferentes alturas de los muestreos en la columna de empaque, se obtuvieron las cargas superficiales correspondientes, las cuales se muestran en la Tabla 20.

Altura	Carga superficial [mL/cm ² min]			
	10 mg/L	25 mg/L	50 mg/L	75 mg/L
10.53	0.62	0.592	1.33	4.19
21.06	1.52	2.53	4.31	6.15
31.59	1.94	2.96	4.83	6.52
42.12	3.32	7.13	8.05	9.25
52.65	6.10	7.71	9.39	11.23
63.18	7.73	9.30	No intersección	No intersección

Tabla 20. Relación de la carga superficial para una concentración dada de fosfatos remanentes

Se determinó el flujo por volumen unitario, dividiendo la carga superficial entre la altura correspondiente, quedando este cociente con unidades en mililitros por minuto de agua residual tratada para remover fosfatos por centímetro cúbico de óxido de magnesio empacado en la columna, estos resultados se muestran la Tabla 21.

Altura	CS/h [mL/min*cm ³]			
	10 mg/L	25 mg/L	50 mg/L	75 mg/L
10.53	0.05	0.05	0.12	0.39*
21.06	0.07	0.12	0.20*	0.29
31.59	0.06	0.09	0.15	0.20
42.12	0.07	0.16*	0.19	0.21
52.65	0.11	0.14	0.17	0.21
63.18	0.12*	0.14	No intersección	No intersección

* Valor óptimo

Tabla 21. Flujo por volumen unitario - altura de columna para obtener una concentración dada de fosfatos.

En la Figura 55 se observa gráficamente una relación entre altura de la columna contra flujo por volumen unitario.

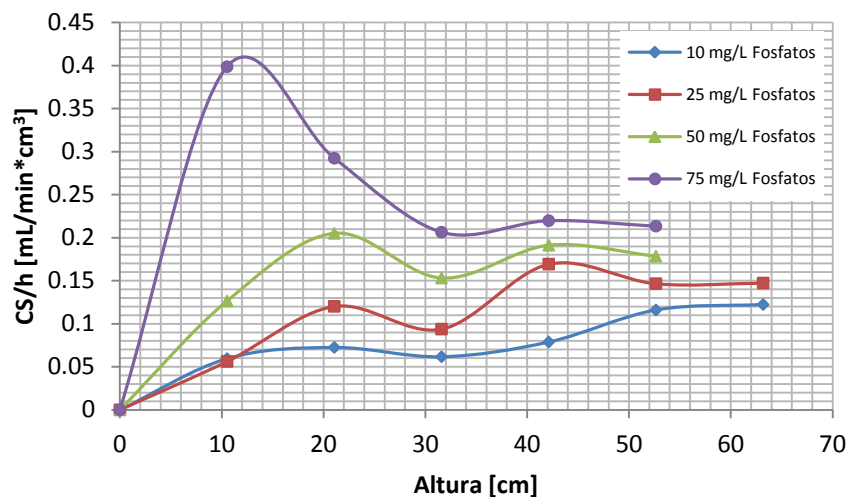


Figura 55. Flujo por volumen unitario.

Se eligió el valor de mayor flujo por volumen unitario para cada altura asignando esta altura como la óptima para obtener la concentración definida, estos datos se pueden apreciar más explícitamente en la Tabla 22.

PO_4^{3-} [mg/L]	Altura Optima [Cm]	CS/h [mL/min*cm ³]
10	63.18	0.12
25	42.12	0.16
50	21.06	0.20
75	10.53	0.39

Tabla 22. Altura optima para diferentes concentraciones remanentes de fosfatos.

En la Figura 56 se presentan gráficamente los valores tanto de altura como de flujo por volumen unitario necesarios para obtener una concentración remanente de fosfatos entre 10, 25, 50 ó 75 mg/L en una columna empacada con magnesita activada con una concentración inicial de fosfatos en agua residual de 600 mg/L.

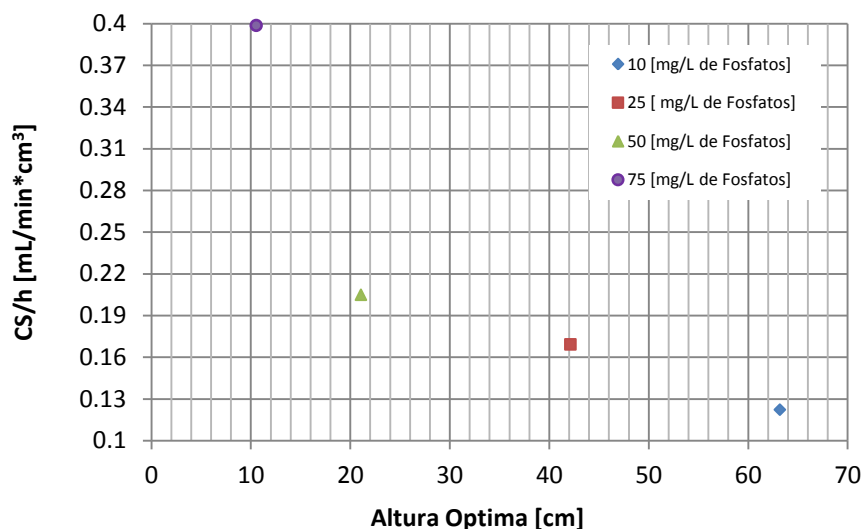


Figura 56. Altura optima para diferentes concentraciones de fosfatos.

Para obtener una concentración remanente de fosfatos de 25.00 mg/L (siendo este el valor de interés por su cercanía al LMP diario establecido en la NOM-001-SEMARNAT-1996) se multiplicó la carga superficial óptima ($7.13 \text{ mL/min}\cdot\text{cm}^2$) por el área de la columna (2.83 cm^2) determinando así el flujo óptimo de operación (20.21 mL/min) para estas condiciones. De esta manera es posible calcular la altura de empaque y el flujo óptimo de operación requeridos para obtener un efluente con una concentración de fosfatos dada.

VI.9. Remoción de fosfatos y desorción de iones Mg^{2+} y Ca^{2+} en un proceso continuo.

De los experimentos dinámicos se obtuvo la carga superficial óptima de remoción, así como la altura óptima para obtener una concentración dada de fosfatos remanentes en el efluente.

Para evaluar el tiempo de operación de las columnas empacadas se procedió a realizar un experimento de remoción continuo utilizando una concentración inicial de

600 mg/L de fosfatos. Esperando obtener concentración remanente de fosfatos de 25 mg/L.

Es importante identificar el tiempo de saturación de la magnesita activada.

Los resultados de los análisis de pH, conductividad, SDT y fosfatos a diferentes tiempos están plasmados en la Tabla 23.

Tiempo [min]	pH	Conductividad [$\mu\text{s}/\text{cm}$]	SDT[mg/L]	PO_4^{3-} [mg/L]
0.00	5.00	652.00	438.00	574.00
30	10.70	413.00	274.00	2.98
60	10.70	250.00	167.20	3.55
90	10.78	210.00	140.10	11.25
120	10.26	178.50	119.60	11.28
150	10.24	126.60	84.10	19.56
180	9.97	111.20	74.10	34.61
210	9.87	118.00	78.80	85.15
240	8.70	364.00	242.00	161.25
270	7.48	670.00	446.00	313.80
287	7.28	620.00	413.00	347.80

Tabla 23. Remoción de fosfatos a tiempo infinito.

Los resultados del experimento dinámico con flujo de 20.21 mL/min, altura de 42.12 cm y concentración definida en 25.00 mg/L se graficaron en la Figura 57.

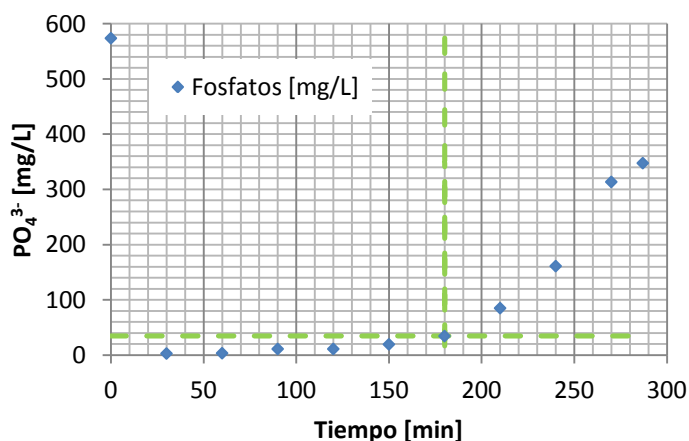


Figura 57. Remoción de fosfatos a tiempo infinito.

En la Figura 57 se aprecia como la concentración de fosfatos disminuye abruptamente en el transcurso de media hora. A partir de allí conforme pasa el tiempo la magnesita activada se va saturando y en consecuencia disminuye la eficiencia de remoción de fosfatos, mas sin embargo, para un tiempo de 180 minutos se sigue presentando una buena remoción.

Al mismo tiempo que se remueven fosfatos, la magnesita activada libera mg^{2+} y ca^{+2} aportando dureza al agua y la cantidad aportada para este experimento se muestra en Tabla 24.

Tiempo [h]	Dureza [mg/L CaCO_3]
0.00	0.00
3.00	276.00
4.00	440.00
4.70*	384.00

*La muestra se analizo después de 3 h.de haberse obtenido

Tabla 24. Aportación de dureza a tiempo infinito.

En la Figura 58 se muestra gráficamente la aportación de dureza en una tendencia a infinito.

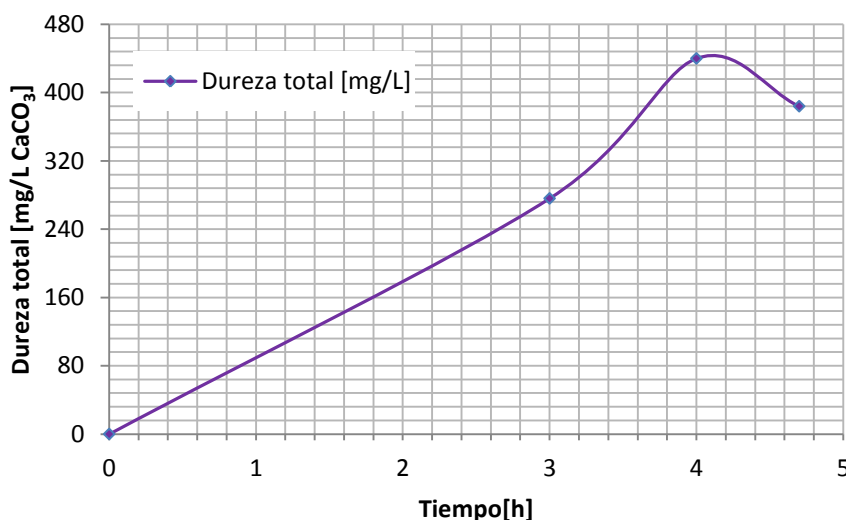


Figura 58. Aportación de dureza a tiempo infinito.

Donde se observa como al paso de 4 h se alcanza la mayor aportación de dureza en el agua.

Más sin embargo, una muestra tomada en las 4.70 h de operación continua en la columna que es analizada después de 3 h en reposo, en comparación con la muestra de 4 h disminuye su concentración de dureza total, lo cual indica que la reacción continua, es decir, que es posible disminuir la aportación de iones calcio y magnesio en el agua simplemente almacenándola en un tanque.

VI.10. Experimentos dinámicos de remoción de fosfatos en agua residual.

Los resultados del primer experimento de remoción dinámica con agua residual de baja concentración de fosfatos, mostraron como en el transcurso de 240 minutos la concentración de fosfatos remanentes en el agua alcanzo los 4.20 mg/L, lo que nos indicó que el método usado para la remoción de fosfatos en agua residual es muy eficiente alrededor de 94.39 %, cuando la concentración a remover está por debajo de los 100 mg/L. El pH tuvo una variación de 6.80 valor inicial a 10.34 después del proceso.

En lo que respecta a la remoción en altas concentraciones de fosfatos se descubrió que el alcance en tiempo de eficiencia se reduce demasiado, ya que de una muestra de agua residual con una concentración inicial de 266 mg/L de PO_4^{3-} , en un tiempo de 2 h de operación los fosfatos remanentes alcanzaron los 43.84 mg/L lo que representa un 83.51 % de eficiencia, en contraste con una concentración de 196.40 mg/L de PO_4^{3-} en 3 h con una pobre eficiencia de 26.16 %, presentándose un cambio relevante en el pH de 9.41 a 7.43.

En comparación con los experimentos usando agua residual real para los cuales se esperaba una alta eficiencia de remoción con altas concentraciones de fosfatos, resultó más eficiente la remoción con concentraciones iniciales menores de 100 mg/L

esto debido probablemente a la presencia de calcio en el agua residual y en consecuencia la formación de complejos de fósforo y calcio.

VI.11. Remoción de dureza con zeolita acida y sódica.

En la Figura 34 del capítulo de resultados se observó como rápidamente al contacto del agua con una alta concentración de dureza total con zeolita ácida disminuye su concentración de 276 mg/L de CaCO_3 a 42.50 mg/L de CaCO_3 esto debido al proceso de neutralización que se da entre el agua de pH básico con la zeolita de un pH ácido.

La Figura 35 donde se grafican los resultados de la remoción de dureza total mediante intercambio iónico con zeolita sódica en una columna, se detecta que la mayor remoción de dureza se da en la primera media hora con una concentración de 118 mg/L de CaCO_3 , con un pH inicial de 5.70 y de 7.58 a la media hora, después de la media hora tanto el pH como la concentración de CaCO_3 comenzó a aumentar.

Después de este análisis se pudo concluir que para este proyecto la remoción de dureza total del agua residual por intercambio iónico con zeolitas es más eficiente usar zeolita ácida que zeolita sódica.

VI.12. Caracterización de muestras originales y productos obtenidos.

VI.12.1. Espectroscopía de energía de dispersión (EDS).

Para la técnica de EDS en la Figura 59 se indican las diferencias de la muestra de la magnesita natural y activada, donde se observó que los elementos presentes en cada muestra se mantuvieron en concentraciones similares después de someterse a un tratamiento térmico.

Con excepción del contenido de silicio que desapareció, esto posiblemente debido a que la muestra es de origen natural y por lo tanto no es homogénea, pudiendo concluir que para este caso no cambia el contenido químico pero posiblemente si la estructura.

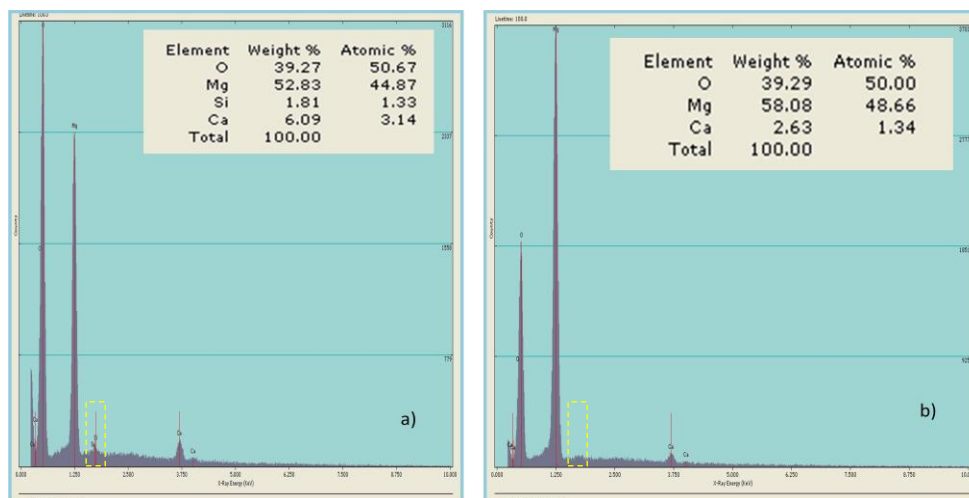


Figura 59. Análisis de elementos por EDS de Magnesita a) natural y b) activada.

Comparando entre el análisis de EDS de la magnesita activada y la activada después de someterla a un proceso de adsorción estático por 24 h con una solución preparada en un alto contenido de fosfatos, éstos quedaron retenidos en las partículas de la magnesita activada.

Pudiendo confirmar la teoría de la formación de estruvita sobre la superficie de la magnesita activada, tal como se aprecia en el espectro de EDS de la magnesita activada y magnesita activada con fosfatos en la Figura 60.

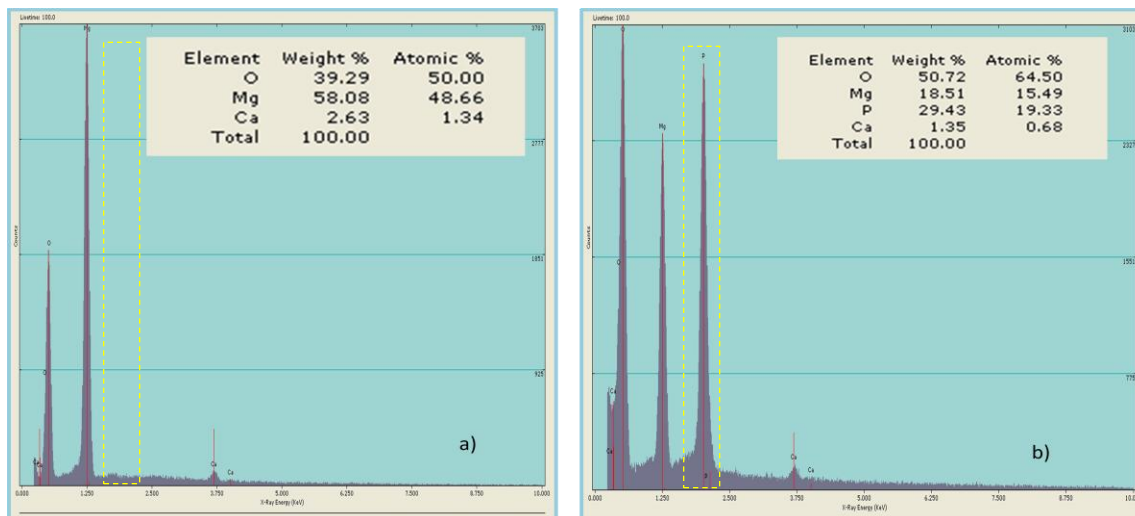


Figura 60. Analisis de elementos por EDS de Magnesita a) activada y b) activada con fosfatos.

En la Figura 61 mostramos el análisis por EDS del patrón de estruvita en el cual se observó la presencia de los principales elementos necesarios para su formación obviando la presencia de nitrógeno, ya que para esta técnica es imposible su detección.

Sin embargo en la misma figura pero ahora en el análisis del producto obtenido después del tratamiento del agua residual en una columna empacada con MgO, del cual se esperaba un resultado similar al del patrón de estruvita, se detectó una excesiva presencia de calcio.

Esta presencia excesiva de calcio nos llevó a pensar que si se forma el complejo esperado pero en compañía de otros compuestos, explicando esto, por la naturaleza del agua residual la cual debe de contener principalmente calcio y otros elementos que actuaron como impurezas, pero que aun así contribuyen con el objetivo principal que es la remoción de fosfatos.

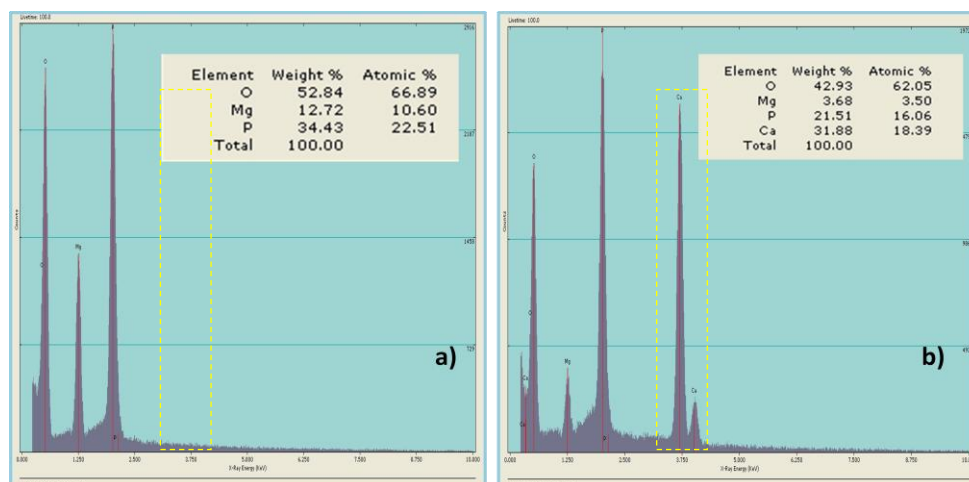


Figura 61. Análisis de elementos por EDS de a) Estruvita sintética y b) Producto después del tratamiento de AR.con MgO.

VI.12.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM).

Las micrografías de magnesita natural y activada obtenidas por microscopía electrónica de barrido señaladas en la Figura 62 con los incisos “a y b”, se aprecian partículas en forma de “nubes” en ambas muestras, lo que nos indica que no hubo un cambio muy significativo.

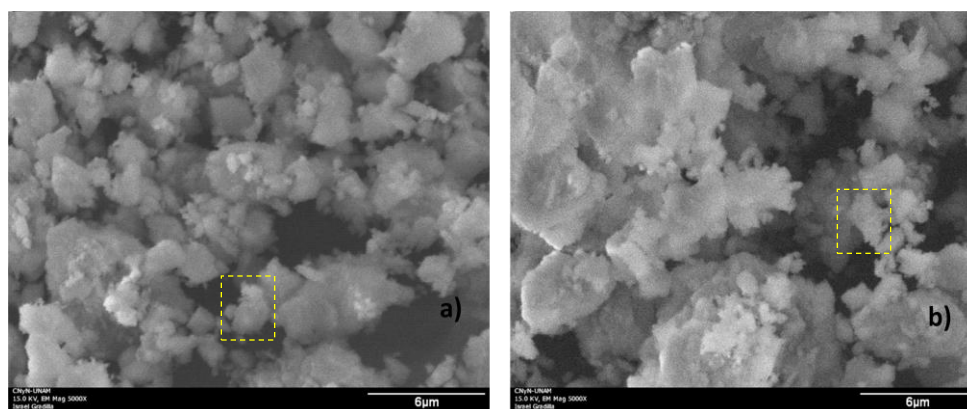


Figura 62. Micrografías de Magnesita a) natural y b) activada.

Las micrografías de la magnesita activada saturada con fosfatos por 24 h para diferentes resoluciones, se muestran en la Figura 63 en los incisos “a y b” se muestran

dos zonas típicas identificadas en la muestra a 6 μm de resolución, la primera donde se encuentran cristales lisos cubiertos por una gran cantidad de partículas pequeñas y la segunda cristales lisos pero cubiertos con menor cantidad de partículas pequeñas. En el inciso “c” a 40 μm se observó como las partículas lisas en forma de barras se apilan alrededor de las partículas de MgO formando capas sobre puestas identificadas con flechas amarillas y en el inciso d se muestra una barra lisa en particular.

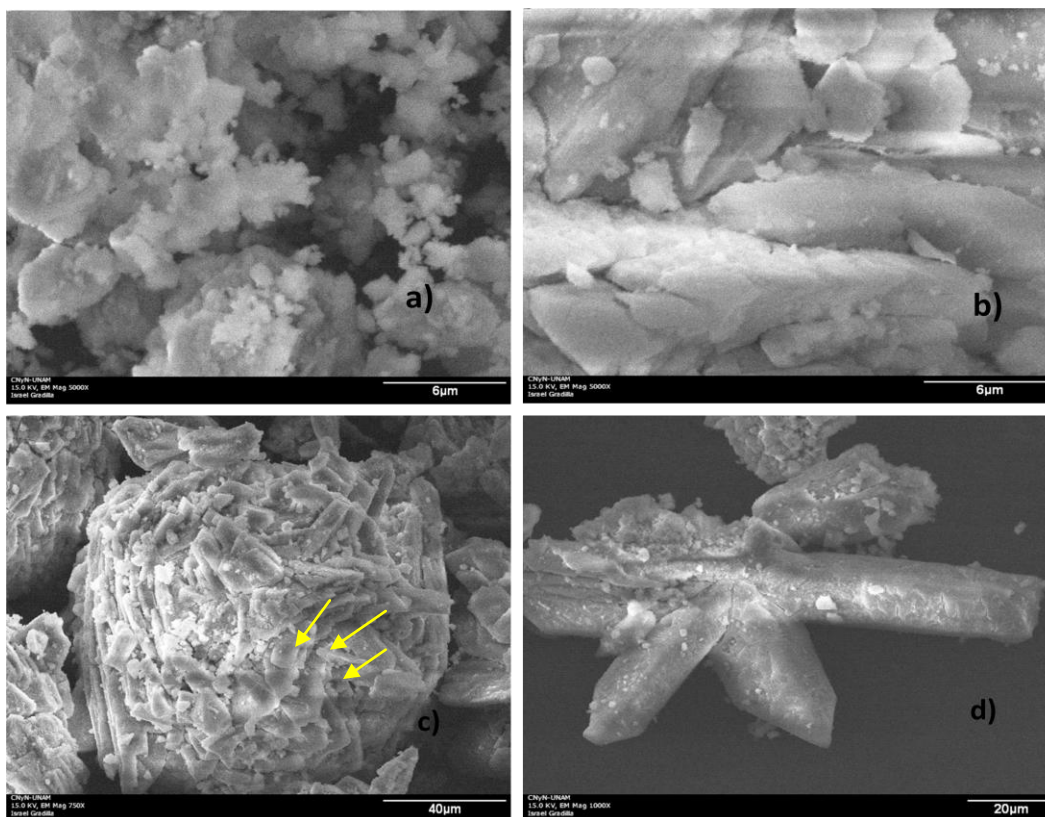


Figura 63. Micrografías con diferente resolución de Magnesita activada saturada con fosfatos por 24 h, a) y b) dos zonas típicas con magnificación de 6 μm , c) con magnificación de 40 μm y d) con magnificación de 20 μm .

En una comparación entre la micrografía de la magnesita activada y la magnesita activada saturada con fosfatos se observó como en la micrografía de magnesita con fosfatos aparecen cristales más definidos, probablemente de estruvita ver Figura 64.

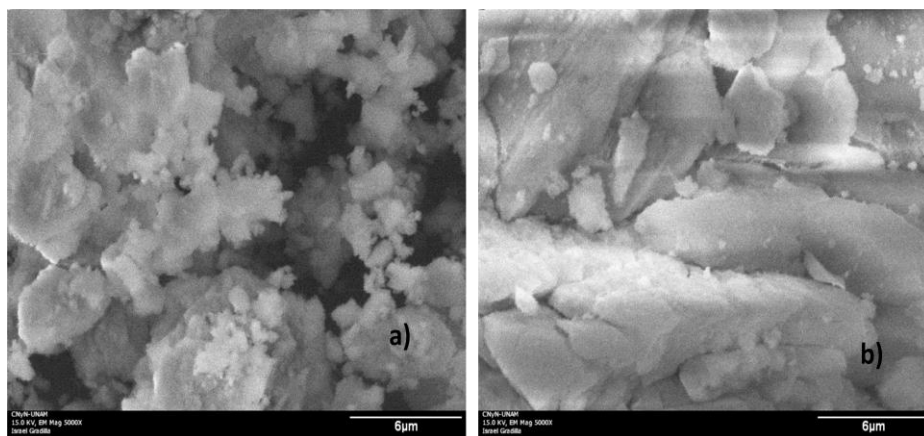


Figura 64. Micrografías de magnesita a) activada y b) activada con fosfatos.

Las micrografías de estruvita sintética y de producto proveniente del tratamiento a el agua residual a diferencia de lo esperado lucen muy diferentes, lo que nos hizo pensar que el producto obtenido después del método propuesto para la remoción de fosfatos no se trata estrictamente de estruvita, debido a la influencia de calcio en el agua residual.

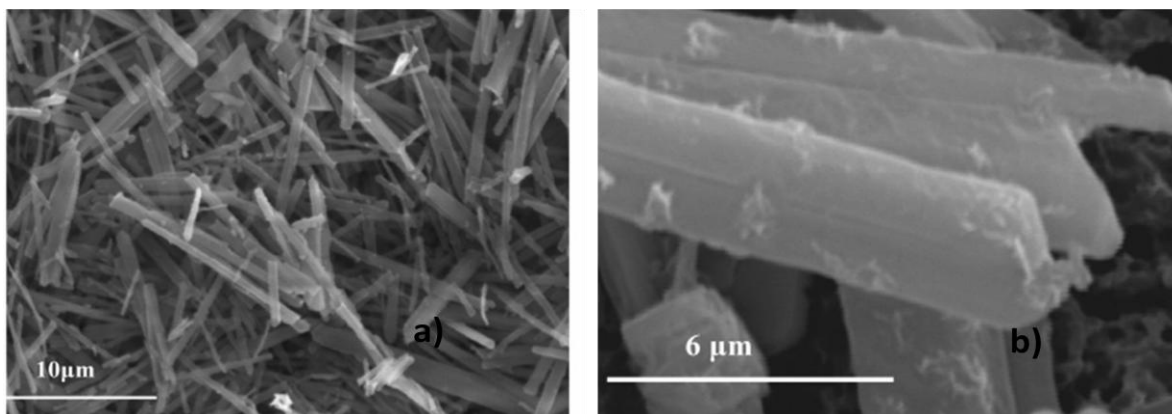


Figura 65. Morfología de cristales de estruvita precipitados de agua residual sintética, a) en magnificación de 10 μm y b) en magnificación de 6 μm.

En el inciso “a” de la Figura 66 se identificaron barras lisas, como los cristales característicos de la estruvita que se muestran en la Figura 65, (49), el caso contrario en la micrografía del inciso “b”, aparecieron partículas aglomeradas con morfología que

asemeja a un “algodón”. Estas partículas podrían corresponder a compuestos tales como $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Mg}_2\text{Ca}(\text{PO}_4)_2$, $\text{MgCa}_2(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (54).

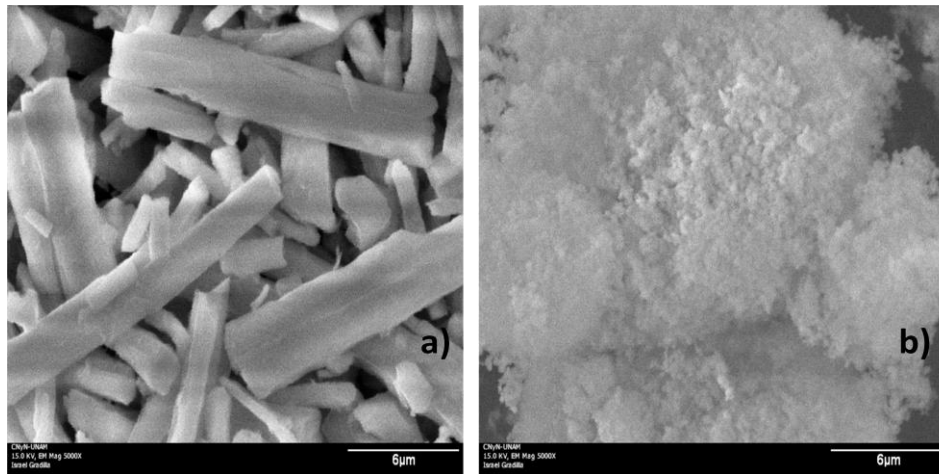


Figura 66. Micrografías de a) Estruvita sintética y b) Producto después de tratamiento con agua residual.

VI.12.3. Difracción de rayos X (XRD).

El difractograma realizado a la magnesita natural y la magnesita activada mostrados ambos en la Figura 67 confirman que el proceso de activación no modificó la estructura cristalina de la magnesita.

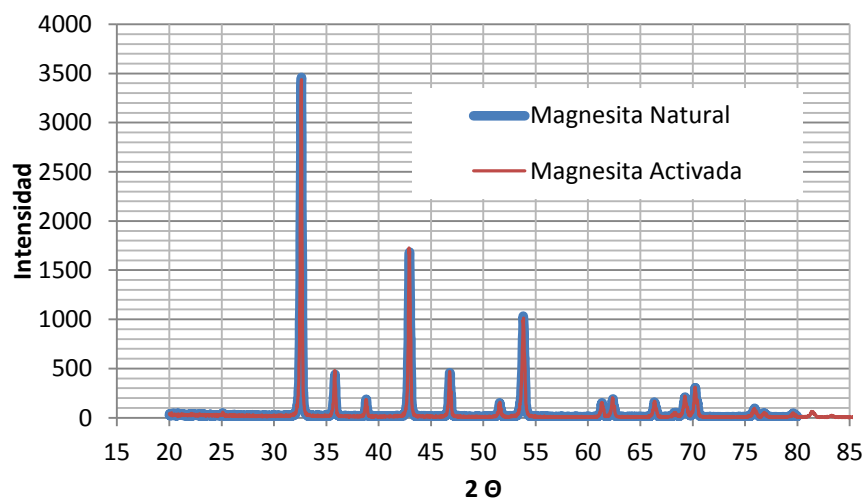


Figura 67. Difractogramas de magnesita natural y activada.

Por otro lado haciendo la comparación del difractograma de magnesita activada con el de la magnesita activada expuesta a una solución de fosfatos, mostró un cambio apareciendo las señales representativas del fosforo.

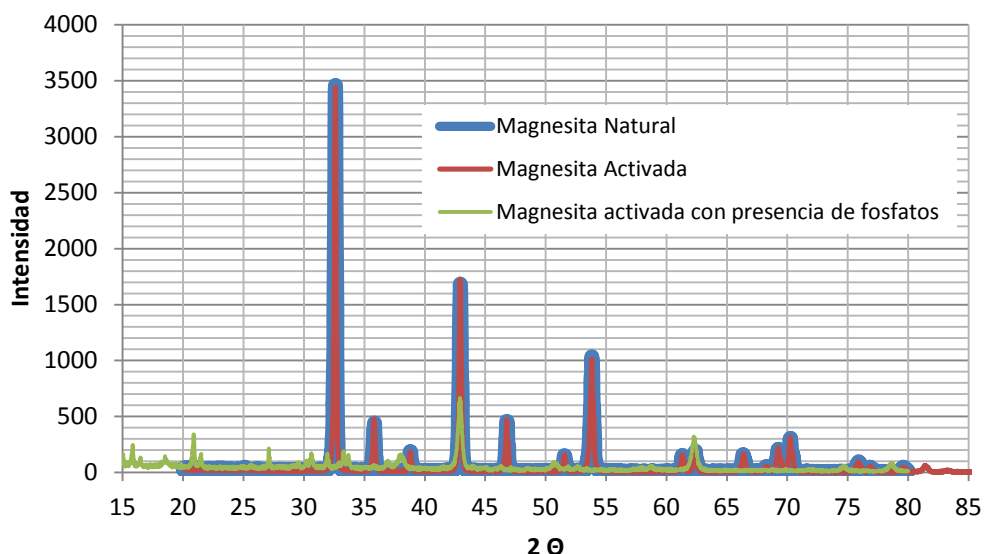


Figura 68. Patrones de difracción de magnesita natural, activada y activada con fosfatos.

En la Figura 69 se encuentra el difractograma resultado de una muestra de estruvita preparada en el laboratorio y el precipitado obtenido en el proceso propuesto para la remoción de fosfatos del agua residual ambas sometidas a un proceso de secado en estufa a 90 °C por 4 horas, esto como medida de seguridad para el equipo de difracción de rayos x, lo que ocasiono la deshidratación de ambos compuestos provocando una fase amorfa de los productos (55).

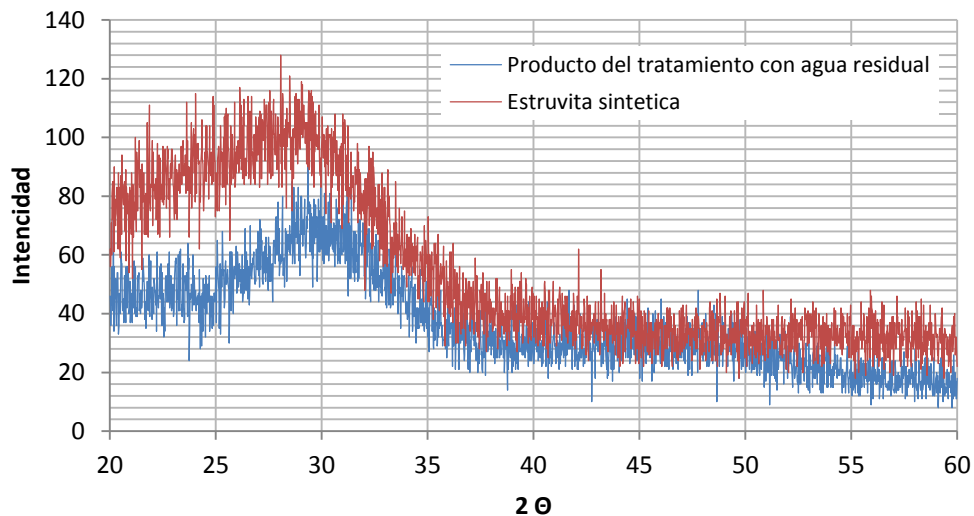


Figura 69. Difractograma del producto del tratamiento con agua residual y de estruvita sintética.

VI.12.4. *Espectroscopía de UV-Visible.*

Para complementar la caracterización se hizo un análisis de espectroscopía de UV – Visible a la magnesita natural y activada.

En la Figura 70 se muestra el espectro de UV-Visible para la magnesita natural realizado por tres ocasiones, corroborando una tendencia y señales a la misma longitud de onda.

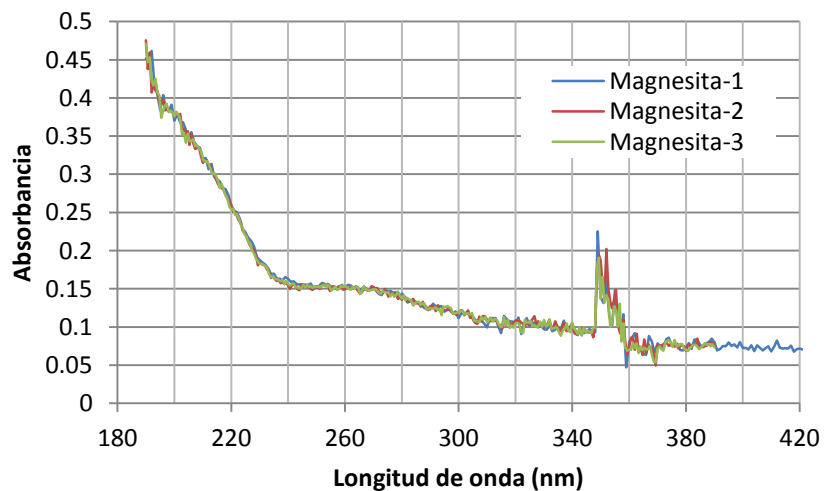


Figura 70. Espectros de UV- Visible de la magnesita natural.

En la Figura 71 se presenta el espectro de uv-visible de la magnesita activada comparada con los de la magnesita natural. La absorbancia en ambos casos es muy baja (0.5 o 5%), típica para el MgO que es un material “estándar blanco” el cual refleja cerca del 100% de luz en regiones de UV y Visible. Observándose una señal de ruido por los 350 nm correspondiente al cambio de lámpara de tungsteno (lámpara de región visible) a lámpara de deuterio (lámpara de región UV)

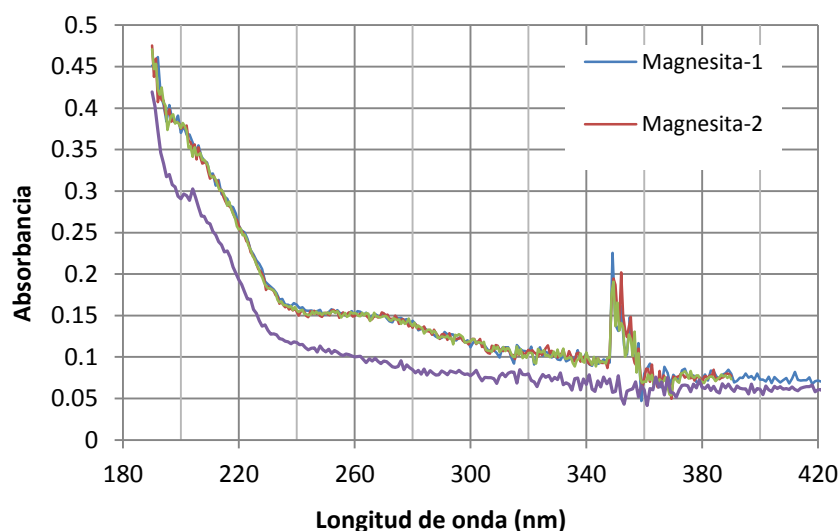


Figura 71. Espectro de UV- Visible de la magnesita natural y activada.

VI.12.5. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).

En la Tabla 25 se muestran los resultados de obtenidos del análisis de una muestra de magnesita natural de la técnica de XPS.

Elemento	Estado energético de orbitales	Energía típica (eV)
Mg	1S, KLL, 2S	1300, 980, 97
C	KVV, 1S	1220, 280
O	KLL, 2S	977, 320

Tabla 25. Resultados del análisis de XPS de la magnesita natural.

En la Tabla 26 se encuentran los datos resultado del análisis por XPS de una muestra de magnesita activada en contacto con una solución de fosfatos y amonio por 24 h.

Elemento	Estado energético de orbitales	Energía típica (eV)
Mg	1S, KLL, 2S	1300, 305, 130
C	KVV, 1S	1250, 285
O	KLL, 1S, 2S	985, 540, 22
N	1S	390
Ca	2S, 2P	440, 350
P	2S, 2P	190, 130

Tabla 26. Resultados de XPS de magnesita activada expuesta por 24 h. en una solución de fosfatos y amonio.

En la Tabla 27 se identifican los resultados de análisis de una muestra de estruvita sintética por XPS.

Elemento	Estado energético de orbitales	Energía típica (eV)
Mg	1S, KLL, 2S	1300, 300, 45
C	KVV, 1S	1215, 285
O	KLL, 1S, 2S	980, 525, 15
N	1S	385
P	2S, 2P	190, 120

Tabla 27. Resultados del análisis de XPS de estruvita sintética.

En la Tabla 28 se muestran los datos resultado del análisis de XPS del producto del tratamiento de AR con magnesita activada.

Elemento	Estado energético de orbitales	Energía típica (eV)
Mg	1S, KLL, 2S	1300, 305, 95
C	KVV, 1S	1235, 290
O	KLL, 1S, 2S	985
N	1S	400
Ca	LMM, 2S, 2P	1200, 440, 355
P	2S, 2P	185, 140

Tabla 28. Análisis de XPS del producto del tratamiento de AR con magnesita activada.

En resumen del análisis de XPS se pudo comprobar que en las capas superficiales de la magnesita activada aparecen los elementos fundamentales para la formación de estruvita.

Capítulo VII

Conclusiones

VII. CONCLUSIONES

El proceso de remoción de fosfatos y amonio de agua residual mediante su precipitación como estruvita, con magnesita activada (MgO) como fuente de magnesio representa una metodología innovadora y sustentable que permite la remoción de nutrientes y el reuso del agua residual tratada.

1. La precipitación de estruvita en la superficie de la partícula de MgO reduce la eficiencia de remoción.
2. La redisolución de Mg(OH)_2 durante el proceso de remoción de nutrientes produce un incremento en la concentración de magnesio soluble y este se puede controlar a través del tratamiento del AR con una zeolita ácida o por tiempos largos de almacenamiento.
3. El pH alcalino después del proceso de remoción de fosfatos y amonio se puede neutralizar con el uso de una zeolita ácida.
4. Este método de remoción de nutrientes es una propuesta de bajo costo por ser la magnesita obtenida de un yacimiento natural.
5. Debido a que el AR tratada procedente del tanque de almacenamiento de lixiviados del digestor de lodos y se recircula actualmente al proceso, esta presenta mayor concentración de fosfatos y amonio con menor flujo respecto al efluente, este proceso se pueden optimizar mediante un tratamiento terciario homogéneo, el cual se puede realizar en el tanque de almacenamiento de lixiviados o en el reactor anaeróbico.
6. Los productos obtenidos del tratamiento pueden ser lodos enriquecidos en nutrientes o precipitados de estruvita, los cuales se pueden utilizar como fertilizantes confirmando la sustentabilidad del proceso desarrollado.
7. La caracterización de la magnesita después de someterla al proceso propuesto de tratamiento indica que no existe un cambio drástico en el arreglo estructural de la partícula de magnesita activada dada la reacción, pero se logra apreciar una formación de algún o algunos compuestos sobre la superficie de la misma lo que corrobora un proceso de adsorción.

Capítulo VIII

Bibliografía

VIII. BIBLIOGRAFÍA

1. **Gijzen H.** *Low cost wastewater treatment and potentials for re-use. A cleaner production approach to wastewater management*, IHE: (International institute for hydraulic, infrastructural and environmental engineering, Delft, Holanda, 2001.
2. **Chaves N.** *Reuso de agua residual: Los aspectos sobre calidad necesitan mayor atencion*. Boletín de noticias agua & saneamiento. Trimestral, 2007, Vol. 14, ISSN 1692 - 5270.
3. **Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales.** *Norma oficial Mexicana: NOM-001-SEMARNAT-1996, que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales*, diario oficial de la federación, Distrito Federal, México, 2006.
4. **Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales.** *Norma oficial Mexicana: NOM-002-SEMARNAT-1996 que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal*, diario oficial de la federación, Distrito Federal, México, 1996.
5. **Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales.** *Norma oficial Mexicana: NOM-003-SEMARNAT-1997 que establece los límites máximos permisibles de contaminantes para las aguas residuales tratadas que se reusen en servicios al público*. Diario oficial de la federación, Distrito Federal, México, 1997.
6. **Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales.** *Norma oficial Mexicana: NOM-014-CONAGUA-2003, requisitos para la recarga artificial de acuíferos con agua residual tratada*, diario oficial de la federación, Distrito Federal, México, 2003.
7. **Secretaría de Salud.** *Norma oficial Mexicana: NOM-127-SSA1-1994, salud ambiental, agua para uso y consumo humano-límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización*, diario oficial de la federación, Distrito Federal, México, 1994.
8. **Portal Ciudadano de Baja California, Hidrología.** [En línea] 2008. [Citado el: 13 de Octubre de 2010], www.bajacalifornia.gob.mx/portal/.../hidrologia.jsp.
9. **INEGI.** *Conteo de Población y Vivienda*. 2005.

10. **CESPT.** *Plan maestro de agua potable y saneamiento en los municipios de Tijuana y Playas de Rosarito*, 2003.
11. **De los Santos Hernandez, Juana.** *Evaluación de la eficiencia de remoción de amonio (NH_4^+) y calcio del efluente de una planta de tratamiento de aguas residual por medio de adsorción con zeolitas*, Universidad autonoma de Baja California, Tijuana, 2009.
12. **Corporacion Universitaria de Investigaciones Cientificas.** *Windows to the universe. Ciclo del Nitrogeno.* [En línea] Los Reagentes de la Universidad de Michigan, 07 de Mayo de 2007. [Citado el: 21 de Septiembre de 2010], www.windows2universe.org.
13. **Water treatment & purification Holding B.V.** *Water Treatment Solutions Lenntech*, [En línea] 2009. [Citado el: 12 de Abril de 2010.] <http://www.lenntech.com/periodic/water/nitrogen/nitrogen-and-water.htm>.
14. **Saubot J., Pablo** El Estanque. *ElEstanque.com*. [En línea] 2002. [Citado el: 06 de Septiembre de 2010.] http://www.elestanque.com/articulos/medio_ambiente5.html.
15. **Sierra Cruz, Francisco Maurel.** *Remocion de fosfatos en agua, utilizando piedra caliza*, Universidad autonoma de Baja California, Tijuana, 2009.
16. **Valenzuela, Martin.** *Exploracion de posibilidades para proponer un tren de tratamiento para remocion de dureza que logre la optimizacian tecnica y economica del proceso*, universidad de la americas, Puebla, 2004.
17. **Itaca,** Itaca. *Itaca Agua*. [Online] Diciembre 2004. [Cited: Agosto 22, 2010.] <http://www.itacanet.org/esp/agua/Seccion%206%20Tratamiento%20de%20agua/durezaagua/Agua%20dura.pdf>.
18. **Maskew Fair, Gordon.** *Ingenieria sanitaria y de aguas residuales, volumen II*, editorial limusa - wiley, S. A., Mexico, 1971.
19. **Y.S. Ho, C.T. Huang, H.W. Huang.** *Equilibrium sorption isotherm for metal ions on tree fern*. School of public health, process biochemistry., Taipei, Taiwan, 2002.
20. **Chao Zhang and Yinguang Chen.** *Simultaneous nitrogen and phosfhorus recovery from sludge - fermentation liquid mixtute and application of the fermentation liquid to enhance municipal wastewater biological nutrient removal*. Environmental science and technology, Shanghai, China, 2009.

21. **C. Maqueda, J. L. Perez Rodriguez and J. Lebrato.** *Study of struvite precipitation in anaerobic digesters.* Water research, Sevilla, Spain, 1994.
22. **I. Stratful, M. D. Scrimshaw and J. N. Lester.** *Conditions influencing the precipitation of magnesium ammonium phosphate.* Water research., Great Britain, 2001.
23. **Ohlinger, K. N., Young, T. M., and Schroeder, E. D.** *Kinetics effects on preferential struvite accumulation in wastewater.* Journal of environmental engineering, S. L., 1999.
24. **Dunn S., Impey S., Kimpton C., Parsons S. A., Doyle J., and Jefferson B.** *Surface diagnostics for scale analysis.* Water science and technology, S. L., 2004.
25. **Rawn, A. M., Perry Banda, et al.** *Multiple-stage sewage sludge digestion.* American society of civil engineers, S. L., 1937.
26. **Borgerding, J.** *Phosphate deposits in digestion systems.* Journal of the water, pollution control federation, S. L., 1972.
27. **K. S. Le Corre, et al.** *Phosphorus recovery from wastewater by struvite crystallization: A review.* Critical reviews in environmental science and technology, S., L., 2009.
28. **Jones, A. G.** *Crystallization process system,* Butterworth/ Heinemann, Oxford, Great Britain, 2002.
29. **Mullin, J. W.** *Crystallization.* Butterworth, Heinemann, Oxford, UK., 1992.
30. **Ohlinger, K. N., Young, T. M., and Schroeder, E. D.** *Kinetics effects on preferential struvite accumulation in wastewater.* Journal of environmental engineering, S. L., 1999.
31. **Le Corre, K. S., Valsami-Jones E., Hobbs P., and Parsons S. A.** *Impact of calcium on struvite crystal size, shape and purity.* Journal of crystal growth., S. L., 2005.
32. **Mariska Ronteltap, et al.** *Termodinámica de la precipitación de estruvita en orina proveniente de la separación de flujos.* Segundo simposio internacional sobre saneamiento ecológico, S. L., 2003.
33. **Le Corre Kristell S., Valsami-Jones Eugenia, Hobbsc Phil, Jefferson Bruc, Parsons Simon A.** *Agglomeration of struvite crystals.* Water research., Devon, UK., 2007.
34. **A. N. Kofina and P. G. Koutsoukos.** *Spontaneous precipitation of struvite from synthetic wastewater solutions.* Cristal growth and design., Greece, 2005.

35. **X. D. Hao, C. C. Wang, L. Lan and Loosdrecht M. C. M. Van.** *Struvite formation, analytical methods and effects of pH and calcium.* Water science and technology, Beijing, China., 2009.
36. **Bassett H. and L. Bedwell, W.** *Studies of phosphates. Part I. Ammonium magnesium phosphate and related compounds.* Journal of chemical society, S. L., 1933.
37. **Abbona, F. and Boistelle, R.** *Growth morphology and crystal habit of struvite crystals (MgNH₄PO₄ · 6 H₂O).* Journal of crystal growth, S. L., 1979.
38. **Borgerding, J.** *Phosphate deposits in digestion systems.* . Journal of the water pollution Control federation., S. L., 1972.
39. **Bridger G. L., Salutsky M. L. and Starosika R.** *Metal ammonium phosphates as fertilizers.* Meeting of the american chemical society, Chicago, Illinois, 1961.
40. **Ohlinger K. N., Young, T. M., and Schroeder, E. D.** *Predicting struvite formation in digestion.* Water Research, S. L., 1998.
41. **Olguin Gutierrez Maria Teresa.** *Zeolitas: Caracteristicas y propiedades,* instituto nacional de investigaciones nucleares, D. F., Mexico. s.n.
42. **Annelie Hedstrom.** *Ion exchange of ammonium in zeolites: A literature review.* Journal of environmental engineering, S. L., 2001.
43. **Ghaly E. A. and Verma, M.** *Desalination of saline sludges using ion - exchange column with zeolite.* American journal of environmental sciences, Nova Scotia, Canada., 2008.
44. **Halbinder Flores Christian, R. Z. Rosa, D. M. Alfonso.** *Eliminacion de amoniaco en aguas residuales clarificadas por el proceso de intercambio ionico con zeolitas.* Universidad nacional autonoma de Mexico, D. F., Mexico, s.n.
45. **Pastor L., et al.** *Struvite formation from the supernatants of an anaerobic digestion pilot plant, bioresource technology,* S. L., 2009.
46. **N. Marti, A. Bouzas, A. Seco, J. Ferrer.** *Struvite precipitation assessment in anaerobic digestion processes.* Chemical engineering journal, Valencia, Spain, 2008.
47. **Shigeru Sugiyama, Masahiko Yokoyama, Hisaaki Ishizuka, Ken-Ichiro Sotowa, Tahei Tomida, Naoya Shigemoto.** *Removal of aqueous ammonium with magnesium phosphates*

obtained from the ammonium-elimination of magnesium ammonium phosphate. Journal of colloid and interface science, Japan, 2005.

48. **Quintana Miguel, et al.** *Use of a byproduct of magnesium oxide production to precipitate phosphorus and nitrogen as struvite from wastewater treatment liquors.* Agricultural and food chemistry, Bruxelles, Belgium, 2004.

49. **A. N. Kofina and P. G. Koutsoukos.** *Spontaneous precipitation of struvite from synthetic wastewater solutions,* department of chemical engineering, university of Patras and institute of chemical engineering and high-temperature chemical processes, Greece, 2005.

50. **S. B. Applebaum and Ray Riley.** *Zeo-Karb H.* Eng. Chem., S. L., 1938.

51. **Liu CH, Lo KV.** *Ammonia removal from compost leachate using zeolite. II. A study using continuous flow packed columns.* University of British Columbia., Vancouver, Canada, 2001.

52. **Jegatheesan V., Visvanathan. C.** *Advances in biological wastewater treatment,* school of engineering, James Cook University, Australia, 2005.

53. **Nobutsune Takezawa, Chiaki Hanamaki and Haruo Kobayashi.** *The mechanism of dehydrogenation of ethanol on magnesium oxide,* department of chemical process engineering, Hokkaido university, Sapporo, Japan, 2004.

54. **Adam, Christian.** *Techniques for P-recovery from waste water, sewage sludge und sewage sludge ashes-an overview,* federal institute for materials research and testing, Berlin, 2009.

55. **B. E. I. Abdelrazig and J. H. Sharp.** *Phase changes on heating ammonium magnesium phosphate hydrates,* department of ceramics, glasses and polymers of university of Sheffield, Sheffield Gt. Britain, 1987.