



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

---

**PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO EN  
INGENIERIA**

FACULTAD DE INGENIERÍA

“EFECTO DEL OZONO Y LA ZEOLITA CLINOPTILOLITA EN LA  
REMOCIÓN DE 2,6-DINITROTOLUENO Y NITRÓGENO AMONIAICAL”

**TESIS**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

**DOCTOR EN INGENIERIA  
AMBIENTAL**

P R E S E N T A :

M. en C. Miriam Silvia López Vigil

**Tutor**

Dra. María Teresa Orta Ledesma

## **JURADO ASIGNADO:**

Presidente: Dra. Tatiana Klimova Berestneva.

Secretario: Dra. Georgina Fernández Villagomez.

1<sup>er</sup> Vocal: Dra. María Teresa Orta Ledesma.

2<sup>do</sup> Vocal: Dr. Pedro Martínez Pereda.

3<sup>er</sup> Vocal: Dra. Mabel Vaca Mier.

1<sup>er</sup> Suplente: Dra. Rosa María Ramírez Zamora.

2<sup>do</sup> Suplente: Dra. Frida León Rodríguez.

**NOMBRE DEL LUGAR DONDE SE REALIZO LA TESIS:**  
Coordinación de Ingeniería Ambiental, Instituto de Ingeniería- UNAM

### **TUTOR DE TESIS**

Dra. María Teresa Orta Ledesma



---

Firma

## AGRADECIMIENTOS

- A la Dra. Ma. Teresa Orta de Velásquez, tutora y directora de esta tesis, por su asesoría, apoyo, confianza y sobre todo por la oportunidad y facilidades que me brindó para realizar el presente trabajo, gracias.
- A cada uno de los integrantes de mi H. Jurado, por su disponibilidad, su tiempo, sus valiosas aportaciones y recomendaciones:

Dr. Pedro Martínez Pereda, gracias además por su confianza en mi y sobre todo por su amistad.

Dra. Georgina Fernández Villagómez, siempre con una mano amiga para asesorarme y escucharme. Por su apreciable apoyo, gracias.

Dra. Mabel Vaca Mier, por su apoyo, amistad, ánimo y sus valiosas aportaciones en la revisión de mi trabajo, gracias.

Dra. Rosa María Ramírez Zamora, por su apoyo durante todo el tiempo de realización de este trabajo, por su confianza y amistad.

Dra. Tatiana Klimova Berestneva, por sus valiosas aportaciones en la revisión de este trabajo.

Dra. Frida León Rodríguez, gracias sus valiosas observaciones, por su apoyo y confianza.

- A la Universidad Nacional Autónoma de México, nuestra máxima casa de estudios, por su hospitalidad durante mi estancia.
- Al Instituto de Ingeniería–UNAM, por el apoyo otorgado para el uso de sus instalaciones y laboratorios.
- A la División de Estudios Profesionales de la Facultad de Ingeniería y al Departamento de Ingeniería Ambiental, por el apoyo académico y administrativo brindado.
- Al Centro de Enseñanza de Lenguas Extranjeras- UNAM, por su apoyo para la preparación y presentación del examen de posesión de lengua inglesa, gracias.

- A la Dirección General de Construcción y Operación Hidráulica, por su colaboración recibida bajo el convenio firmado N° 1-07-CO-04-1-0660 con el Instituto de Ingeniería, en especial al Laboratorio Central.
- Al la Dirección General de Educación Superior Tecnológica y en particular al Instituto Tecnológico de Tehuacán, por su apoyo y su voto de confianza para realizar estos estudios de doctorado.
- Al Dr. Simón González Martínez por su apoyo en la realización de actividades administrativas y al Dr. Adalberto Noyola Robles, Presidente del SACC del área de Ingeniería Ambiental, por su valiosa colaboración para la realización de los trámites de titulación.
- A la M. en C. Isaura Yáñez Noguez, por su valioso apoyo técnico en la realización de los análisis de cromatografía de gases-espectrometría de masas (CG/EM) y sobre todo por su amistad.
- A la Dra. Neftalí Rojas Valencia, por su apoyo en la realización de análisis microbiológicos y su valiosa amistad.
- Al M. en I. José Luis Martínez Palacios y a la M. en I. Guadalupe Urquiza, por el apoyo recibido en la realización de los análisis de elementos, gracias Lupita.
- A la Q.F.B. Soledad Lucario, responsable de los laboratorios de Ingeniería Ambiental, por su valioso y amable apoyo para la adquisición oportuna de material y reactivos utilizados en la fase experimental.
- A la M. en I. Raquel Teresa Montes Rojas, invaluable amiga, siempre dispuesta a ayudarme de principio a fin de esta historia, apoyándome además con cien mil favores para la tramitación de éste trabajo, gracias por ser excepcional.
- A Marcela y Lupita, quienes hicieron de su trabajo secretarial un invaluable apoyo durante mi estancia en el Instituto.
- A todas las personas que de diferentes maneras colaboraron en la realización de este estudio, gracias.

## DEDICATORIAS

- **A mi esposo:**

Te dedico este trabajo que hicimos juntos y que no podría haber hecho sin ti, gracias por tu amor y confianza que hacen maravillosa mi vida, por ser siempre el amigo que necesito y el amor de mi vida.

- **A mis hijos:**

A mi bello Luis Angel, quien con su vida llena de esfuerzos y retos me ha enseñado a valorar cada instante, Dios te bendiga, te dé salud y te permita ser feliz, te amo.

A Irving Arturo, un pequeño lleno de virtudes, de sensibilidad y amor, eres mi esperanza, te amo.

A José Carlos, un hermoso regalo sorpresa, que enriqueció mi vida, eres muy valioso mi pequeño amor.

- **A la memoria de mi amado padre:**

Papito gracias por todo lo que me diste, tu amor, tu confianza, tu amistad, tu ejemplo, gracias por haber sido tu consentida, gracias por haber sido mi padre, gracias por la riqueza que representó haber sido tu única hija mujer, te dedico este logro que se que te hace feliz, siempre estás en mi pensamiento, te amo.

- **A mi madre:**

Bonita, te dedico mi esfuerzo en este trabajo. Gracias por tu paciencia y amor.

- **A mis hermanos:**

Carlos, Gustavo y Jorge Luis, por aceptarme, por amarme y apoyarme.

- **A todos mis familiares:**

Sobrinos, tíos, primos, cuñadas, ahijados, compadres, amigos todos, gracias por su apoyo, cariño y buenos deseos.

- **A mis amigos:**

Raq, Isa, Nef, Luis Miguel, Reynaldo, Vicente, Rosario, Antonio, Santiago, Luis G., Adrián, Alejandra, Manuel, Lupita, Marce, Rosa Ma., Soledad, Juan Manuel, Norma, José Antonio, a todos, por su apoyo y amistad.

## INDICE

<b>RESUMEN</b>	<i>i</i>
<b>ABSTRACT</b>	<i>ii</i>
<b>LISTA DE TABLAS</b>	<i>ix</i>
<b>LISTA DE FIGURAS</b>	<i>xii</i>
<b>NOMENCLATURA</b>	<i>xvi</i>
<b>1. INTRODUCCIÓN</b>	1
1.1 Justificación	3
1.2 Hipótesis	6
1.3 Objetivos	6
1.3.1 Objetivo General	6
1.3.2 Objetivos Específicos	6
<b>2. ANTECEDENTES</b>	8
2.1 Intercambio iónico con zeolita clinoptilolita para la remoción de nitrógeno amoniacal	8
2.1.1 El nitrógeno amoniacal en el ciclo del nitrógeno	8
2.1.2 Producción de amoníaco y aplicaciones	9
2.1.3 El nitrógeno amoniacal como contaminante	10
2.1.4 Las zeolitas en el proceso de intercambio iónico	14
2.2 La ozonación en la remoción de compuestos contaminantes	21

2.2.1 Hidrocarburos nitroaromáticos y el 2,6-dinitrotolueno	21
2.2.2 Aplicaciones del ozono en el tratamiento de agua para uso potable.	22
2.2.3 Tipos de reacciones de oxidación con ozono	26
2.2.4 Reacciones directas del ozono en fase acuosa	27
2.2.5 Reacciones indirectas del ozono en fase acuosa	29
2.2.6. El ozono en los procesos de oxidación avanzada aplicando peróxido de hidrógeno	29
<b>3. METODOLOGÍA</b>	<b>38</b>
Fase 1. Establecimiento de las condiciones iniciales de calidad Mediante el muestreo y realización de diversos análisis de las fuentes de agua seleccionadas	38
3.1 Determinación de la calidad del agua subterránea	38
3.1.1 Análisis de características bacteriológicas	39
3.1.2 Análisis de características fisicoquímicas	39
3.1.3 Análisis de elementos	40
3.1.4 Análisis de carbono	40
3.1.5 Análisis de compuestos orgánicos semivolátiles	40
3.1.6 Análisis de compuestos orgánicos volátiles	41
3.1.7 Análisis de plaguicidas organoclorados	41
Fase 2. Evaluación de la remoción de nitrógeno amoniacal con zeolita clinoptilolita en reactores intermitentes y sus ciclos de regeneración.	41
3.2 Remoción de nitrógeno amoniacal en reactores intermitentes con zeolita	41
3.2.1 Proceso de acondicionamiento de la zeolita	41

3.2.2 Remoción de nitrógeno amoniacal con zeolita homoiónica sódica en reactores intermitentes de mezcla completa	42
Etapa 1	43
Etapa 2	44
3.2.3 Influencia del número de ciclos de regeneración de la zeolita sobre su eficiencia de remoción de nitrógeno amoniacal	45
3.2.3.1 La capacidad de remoción de nitrógeno amoniacal en reactores intermitentes de mezcla completa bajo un diseño unifactorial, con zeolita con diferentes ciclos de regeneración	45
3.2.3.2 Propiedades de textura	46
3.2.3.3 Potencial zeta	47
3.2.3.4 Espectrometría dispersiva de rayos X y microscopía electrónica de barrido	47
3.2.4 Determinación de la densidad real	47
3.2.5 Determinación del tiempo de contacto en el equilibrio de adsorción	48
3.2.6 Determinación de los parámetros $k_d$ y N de la isoterma de Freundlich	48
Fase 3. Evaluación de la remoción de nitrógeno amoniacal con zeolita tipo clinoptilolita en reactor de lecho fijo.	49
3.3.1 Perfil de remoción de nitrógeno amoniacal en un reactor de lecho fijo con zeolita homoiónica sódica	49
3.3.2 Obtención de la curva de desorción	49
3.3.3 Cálculo del coeficiente de difusión de película	49
Fase 4. Evaluación de la oxidación del 2,6-dinitrotolueno por ozonación del agua en estudio a nivel laboratorio	50
3.4.1 Evaluación de la eficiencia de transferencia de ozono	50
3.4.2 Evaluación de la cinética de oxidación del 2,6-dinitrotolueno	51



Fase 5. Evaluación del uso del sistema acoplado ozonación-zeolitas naturales (sozen: sistema ozonación-zeolitas naturales) en la remoción de los compuestos en estudio a nivel laboratorio	51
3.5 Sistema acoplado ozonación-zeolitas naturales	51
<b>4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>54</b>
Fase 1. Establecimiento de las condiciones iniciales de calidad mediante el muestreo y realización de diversos análisis de las fuentes de agua seleccionadas	54
4.1 Determinación de la calidad del agua subterránea	54
4.1.1 Análisis de características bacteriológicas	54
4.1.2 Análisis de características fisicoquímicas	54
4.1.3 Análisis de elementos	56
4.1.4 Análisis de carbono	56
4.1.5 Análisis de compuestos orgánicos semivolátiles	57
4.1.6 Análisis de compuestos orgánicos volátiles	69
4.1.7 Análisis de plaguicidas organoclorados	69
Fase 2. Evaluación de la remoción de nitrógeno amoniacal con zeolita clinoptilolita en reactores intermitentes y sus ciclos de regeneración	73
4.2 Remoción de nitrógeno amoniacal en reactores intermitentes con zeolita	73
4.2.1 Proceso de acondicionamiento de la zeolita	73
4.2.2 Remoción de nitrógeno amoniacal con zeolita homoiónica sódica en reactores intermitentes de mezcla completa	73
Etapa 1	73
Etapa 2	76

4.2.3 Influencia del número de ciclos de regeneración de la zeolita sobre su eficiencia de remoción de nitrógeno amoniacal	81
4.2.3.1 La capacidad de remoción de nitrógeno amoniacal en reactores intermitentes de mezcla completa bajo un diseño unifactorial, con zeolita con diferentes ciclos de regeneración	81
4.2.3.2 Propiedades de textura	82
4.2.3.3 Potencial zeta	85
4.2.3.4 Espectrometría dispersiva de rayos X y microscopia electrónica de barrido	88
4.2.4 Determinación de la densidad real	97
4.2.5 Determinación del tiempo de contacto en el equilibrio de Adsorción	98
4.2.6 Determinación de los parámetros $k_d$ y N de la Isoterma de Freundlich.	98
Fase 3. Evaluación de la remoción de nitrógeno amoniacal con zeolita clinoptilolita en reactor de lecho fijo	99
4.3.1 Perfil de remoción de nitrógeno amoniacal en un reactor de lecho fijo con zeolita homoiónica sódica	99
4.3.2 Obtención de la curva de desorción	100
4.3.3 Cálculo del coeficiente de difusión de película	100
Fase 4. Evaluación de la oxidación del 2,6-dinitrotolueno por ozonación del agua en estudio a nivel laboratorio	101
4.4.1 Evaluación de la eficiencia de transferencia de ozono	101
4.4.2 Evaluación de la cinética de oxidación del 2,6-dinitrotolueno	104
Fase 5. Evaluación del uso del sistema acoplado ozonación-zeolitas en la remoción de los compuestos en estudio a nivel laboratorio	107
4.5 Sistema acoplado zeolitas naturales-ozonación	107

<b>5. CONCLUSIONES</b>	111
<b>6. REFERENCIAS</b>	114
<b>ANEXOS</b>	130
<b>ANEXO A. ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LOS DATOS</b>	131
A. 1 Análisis estadísticos de los resultados obtenidos de la Fase 2: remoción de nitrógeno amoniacal con zeolita homoiónica sódica en reactores intermitentes de mezcla completa, Etapa 1	131
A.2 Análisis estadísticos de los resultados obtenidos de la Fase 2: remoción de nitrógeno amoniacal con zeolita homoiónica sódica en reactores intermitentes de mezcla completa, Etapa 2	135
A.3 Análisis estadísticos de los resultados obtenidos de la Fase 2: evaluación de los ciclos de regeneración de la zeolita	141
A.4 Análisis estadístico de las características fisicoquímicas de la zeolita, con diferentes ciclos de regeneración	143
A.5 Análisis estadísticos de los resultados obtenidos de la Fase 5: sistema acoplado ozonación-zeolitas naturales	147
<b>ANEXO B. CALIBRACIÓN DE PICNÓMETROS</b>	159
<b>ANEXO C. CARACTERIZACIÓN DEL EQUIPO GENERADOR DE OZONO</b>	161

## LISTA DE TABLAS

Tabla N°		Página:
1.1	Aplicaciones del proceso de intercambio iónico con zeolita clinoptilolita.	2
2.1	Procesos empleados para la eliminación de nitrógeno.	13
2.2	Composición de zeolitas naturales.	16
2.3	Eficiencia de intercambio en diferentes zeolitas.	16
2.4	Propiedades de resinas sintéticas y zeolitas naturales.	19
2.5	Aplicaciones de la remoción de hidrocarburos nitroaromáticos.	22
2.6	Tratamientos reportados de aguas naturales con ozono o procesos asociados con la oxidación y sus efectos resultantes.	23
2.7	Potencial de oxidación de distintos compuestos y su relación frente al ozono.	24
2.8	Constantes físicas del ozono.	25
2.9	Principales efectos del ozono en el tratamiento de agua.	26
2.10	Tipos de reacción del ozono molecular.	28
2.11	Condiciones que favorecen la descomposición del ozono.	29
2.12	Relaciones experimentales de $H_2O_2 / O_3$ .	30
2.13	Radicales producidos por la descomposición del Ozono.	31
3.1	Claves de los pozos estudiados.	38
3.2	Diseño trifactorial balanceado de efectos fijos, etapa 1.	43
3.3	Diseño multifactorial balanceado de efectos fijos, etapa 2.	44
3.4	Distribución de datos en experimento unifactorial de efectos fijos.	45
3.5	Claves para identificar zeolitas.	46
3.6	Distribución de datos en experimento factorial de efectos fijos.	52
4.1	Resultados de análisis de características bacteriológicas.	54
4.2	Resultados de análisis de características fisicoquímicas.	55
4.3	Resultados de análisis de elementos (mg/L).	56
4.4	Resultados de análisis de carbono (mg/L).	57
4.5	Resultados de análisis de compuestos orgánicos semivolátiles realizados al agua en estudio A1 (con estándar sustituto).	59
4.6	Resultados de análisis de compuestos orgánicos semivolátiles realizados al agua en estudio A1 (sin estándar sustituto).	62
4.7	Resultados de análisis de compuestos orgánicos semivolátiles.	66
4.8	Resultados de análisis de plaguicidas organoclorados del agua en estudio del pozo A1 (con estándar sustituto).	70
4.9	Resultados de análisis de plaguicidas organoclorados.	71

4.10	Propiedades de textura determinadas a zeolitas con diferentes ciclos de regeneración por el método de adsorción de nitrógeno.	83
4.11	Clasificación de los tamaños de poros (UIPAC).	83
4.12	Análisis de elementos por espectrometría dispersiva de rayos X de zeolitas con diferentes ciclos de regeneración.	89
4.13	Análisis de variancia (ANOVA) de las características fisicoquímicas de la zeolita, con diferentes ciclos de regeneración.	97
4.14	Resultados de la densidad real de la zeolita homoiónica.	97
4.15	Coeficientes de película a diferentes concentraciones en la saturación del lecho.	101
4.16	Eficiencia de la transferencia de ozono en agua sintética y subterránea por ozonación directa e indirecta.	102
4.17	Resultados de la cinética de ozonación directa del 2,6-dinitrotolueno en agua de origen subterráneo.	105
4.18	Resultados de la cinética de ozonación indirecta ( $O_3/H_2O_2$ ) del 2,6-dinitrotolueno en agua de origen subterráneo.	106
A.1	Características de los factores evaluados en el ANOVA 1.	132
A.2	Análisis de varianza para la remoción de nitrógeno Amoniacal, Etapa 1 (ANOVA 1)	132
A.3	Comparación de medias, Etapa 1.	133
A.4	Análisis de regresión de los datos, Etapa 1.	135
A.5	Características de los factores evaluados en el ANOVA 2.	137
A6	Análisis de varianza para la remoción de nitrógeno amoniacal, Etapa 2 (ANOVA 2).	137
A.7	Comparación de medias, Etapa 2.	138
A.8	Análisis de regresión de los datos, Etapa 2.	140
A.9	Análisis de regresión de los datos simplificado (sin el factor Tipo de Zeolita) , Etapa 2.	140
A.10	Resultados del análisis de variancia para el % de remoción, ciclos de regeneración. ANOVA 3.	142
A.11	Comparación de medias, vida útil. ANOVA 3.	142
A.12	Características fisicoquímicas de la zeolita con diferentes ciclos de regeneración a evaluar.	144
A.13	Resultados del análisis de variancia para las características fisicoquímicas de la zeolita con diferentes ciclos de regeneración.	145
A.14	Comparación de medias del área superficial (BET) incluyendo a la zeolita natural ZN.	146
A.15	Comparación de medias del área de micro-poros incluyendo a la zeolita natural ZN.	146
A.16	Comparación de medias del volumen de micro-poros incluyendo a la zeolita natural ZN	147

<b>A.17</b>	Resultados del análisis de variancia para el % de remoción de 2,6-DNT. ANOVA 4.	148
<b>A.18</b>	Comparación de medias, ciclos de regeneración. ANOVA 4.	149
<b>A.19</b>	Resultados del análisis de variancia para el % de remoción de nitrógeno amoniacal. ANOVA 5.	151
<b>A.20</b>	Comparación de medias, ciclos de regeneración. ANOVA 5.	151
<b>A.21</b>	Resultados del análisis de variancia para el % de remoción de 2,6-DNT. ANOVA 6.	153
<b>A.22</b>	Comparación de medias, vida útil. ANOVA 6.	154
<b>A.23</b>	Resultados del análisis de variancia para el % de remoción de nitrógeno amoniacal. ANOVA 7.	156
<b>A.24</b>	Comparación de medias, ciclos de regeneración. ANOVA 7.	156
<b>B.1</b>	Resultados de la calibración de picnómetros.	159

## LISTA DE FIGURAS

Figura N°:		Página:
2.1	Ciclo del nitrógeno.	8
2.2	Estructura en túneles de una zeolita	15
2.3	Morfología tubular de la clinoptilolita	17
2.4	Plantas de tratamiento de agua potable en operación en EU que utilizan ozono	33
4.1	Remoción de nitrógeno amoniacal con concentración inicial de 1 g/L (Etapa 1).	74
4.2	Remoción de nitrógeno amoniacal con concentración inicial de 2 g/L (Etapa 1).	74
4.3	Remoción de nitrógeno amoniacal con concentración inicial de 3 g/L (Etapa 1).	75
4.4	Remoción de nitrógeno amoniacal con concentración inicial de 4 g/L (Etapa 1).	75
4.5	Remoción de nitrógeno amoniacal con concentración inicial de 1 g/L y pH 7, Etapa 2.	78
4.6	Remoción de nitrógeno amoniacal con concentración inicial de 1 g/L y pH 11, Etapa 2.	78
4.7	Remoción de nitrógeno amoniacal con concentración inicial de 0.5 g/L y pH 7, Etapa 2.	79
4.8	Remoción de nitrógeno amoniacal con concentración inicial de 0.5 g/L y pH 11, Etapa 2.	79
4.9	Remoción de nitrógeno amoniacal con concentración inicial de 0.25 g/L y pH 7, Etapa 2.	80
4.10	Remoción de nitrógeno amoniacal con concentración inicial de 0.5 g/L y pH 11, Etapa 2.	80
4.11	Por ciento de remoción de nitrógeno amoniacal por zeolita homoiónica sódica. Condiciones de prueba: concentración inicial de 50 mg/L de N-NH <sub>3</sub> , pH 7, tiempo de contacto de 30 minutos y agitación de 100 rpm.	82
4.12	Área superficial de las zeolitas con diferentes ciclos de regeneración.	84
4.13	Volumen de microporos de zeolitas con diferentes ciclos de regeneración.	84
4.14	Diámetro de poros de zeolitas con diferentes ciclos de regeneración.	85
4.15	Evaluación del potencial zeta (mV) en zeolitas con diferentes ciclos de regeneración a pH 7 (Valores promedio de 15 determinaciones por muestra con $\sigma = 3.5$ ).	86
4.16	Evaluación del potencial zeta (mV) en zeolita natural, homoiónica nueva y con diferentes ciclos de regeneración ante variaciones de pH.	87

<b>4.17</b>	Variación del potencial zeta (mV) en zeolita natural, homoiónica y regeneradas ante un proceso de remoción de nitrógeno amoniacal a pH 7.	88
<b>4.18</b>	Análisis de elementos de zeolita natural (ZN) por espectrometría dispersiva de rayos X.	89
<b>4.19</b>	Análisis de elementos de zeolita homoiónica (ZO) por espectrometría dispersiva de rayos X.	90
<b>4.20</b>	Micrografía de la zeolita natural, ZN (20 000 X).	90
<b>4.21</b>	Micrografía de la zeolita homoiónica Z0 (20 000X).	91
<b>4.22</b>	Micrografía de la zeolita homoiónica Z1 (20 000X).	91
<b>4.23</b>	Micrografía de la zeolita homoiónica Z2 (20 000X).	92
<b>4.24</b>	Micrografía de la zeolita homoiónica Z3 (20 000X).	92
<b>4.25</b>	Micrografía de la zeolita homoiónica Z4 (20 000 X).	93
<b>4.26</b>	Micrografía de la zeolita homoiónica Z5 (20 000 X).	93
<b>4.27</b>	Micrografía de la zeolita homoiónica Z6 (20 000 X).	94
<b>4.28</b>	Micrografía de la zeolita homoiónica Z7 (20 000 X).	94
<b>4.29</b>	Micrografía de la zeolita homoiónica Z8 (20 000 X).	95
<b>4.30</b>	Micrografía de la zeolita homoiónica Z9 (20 000 X).	95
<b>4.31</b>	Micrografía de la zeolita homoiónica Z10 (20 000 X).	96
<b>4.32</b>	Gráfica de Tiempo de contacto para alcanzar el equilibrio en la remoción de nitrógeno amoniacal por zeolita homoiónica. Condiciones de experimentación: temperatura 20 °C ( $\pm$ 2), pH 7, 200 r.p.m., zeolita homoiónica.	98
<b>4.33</b>	Isoterma de Freundlich para la remoción de nitrógeno amoniacal con zeolita. Condiciones de experimentación: temperatura 20 °C ( $\pm$ 2), pH 7, 200 r.p.m., zeolita homoiónica malla +30, -40.	99
<b>4.34</b>	Perfil de remoción de nitrógeno amoniacal en un reactor de lecho fijo. Condiciones experimentales: Co= 50 mg/L N-NH <sub>3</sub> , zeolita homoiónica malla +30, -40, flujo: 2 mL/min.	99
<b>4.35</b>	Curva de desorción de nitrógeno amoniacal reactivando la columna de zeolita con una solución de NaCl 1M.	100
<b>4.36</b>	Ozono residual obtenido por ozonación directa de agua sintética con 2,6-dinitrotolueno.	103
<b>4.37</b>	Ozono residual obtenido por ozonación directa de agua subterránea con 2,6-dinitrotolueno.	103
<b>4.38</b>	Ozono residual obtenido por ozonación indirecta de agua sintética con 2,6-dinitrotolueno.	104
<b>4.39</b>	Ozono residual obtenido por ozonación indirecta de agua subterránea con 2,6-dinitrotolueno.	104
<b>4.40</b>	Curva de decaimiento del 2,6-dinitrotolueno por ozonación directa a 20°C.	105



<b>4.41</b>	Curva de decaimiento del 2,6-dinitrotolueno por ozonación indirecta a 20°C.	106
<b>4.42</b>	Resultados del % de remoción de 2,6-dinitrotolueno aplicando el sistema de ozonación y zeolitas naturales en agua sintética conteniendo 2,6-dinitrotolueno y nitrógeno amoniacal.	107
<b>4.43</b>	Resultados del % de remoción de Nitrógeno amoniacal aplicando el sistema de ozonación y zeolitas naturales en agua sintética conteniendo 2,6-dinitrotolueno y nitrógeno amoniacal.	108
<b>4.44</b>	Resultados del % de remoción de 2,6-dinitrotolueno aplicando el sistema de ozonación y zeolitas naturales en agua de origen subterráneo conteniendo 2,6-dinitrotolueno y nitrógeno amoniacal.	108
<b>4.45</b>	Resultados del % de remoción de nitrógeno amoniacal aplicando el sistema de ozonación y zeolitas naturales en agua de origen subterráneo conteniendo 2,6-dinitrotolueno y nitrógeno amoniacal.	109
<b>A.1</b>	Gráfica de valores residuales vs. orden de los datos, Etapa 1.	134
<b>A.2</b>	Gráfica normal de probabilidad de los valores residuales, Etapa 1.	134
<b>A.3</b>	Histograma de los valores residuales, Etapa 1.	134
<b>A.4</b>	Gráfica de valores residuales vs. orden de los datos, Etapa 2.	139
<b>A.5</b>	Gráfica normal de probabilidad de los valores residuales, Etapa 2.	139
<b>A.6</b>	Histograma de los valores residuales, Etapa 2.	139
<b>A.7</b>	Gráfica de valores residuales vs. orden de los datos. Evaluación de los ciclos de regeneración de la zeolita, ANOVA 3.	143
<b>A.8</b>	Gráfica normal de probabilidad de los valores residuales. Evaluación de los ciclos de regeneración de la zeolita, ANOVA 3.	143
<b>A.9</b>	Gráfica de valores residuales vs. orden de los datos. ANOVA 4.	149
<b>A.10</b>	Gráfica de probabilidad normal de los valores residuales. ANOVA 4.	149
<b>A.11</b>	Histograma de los valores residuales. ANOVA 4.	150
<b>A.12</b>	Gráfica de puntos para el % de remoción del 2,6-DNT por tratamiento aplicado. ANOVA 4.	150
<b>A.13</b>	Gráfica de valores residuales vs. orden de los datos. ANOVA 5.	151
<b>A.14</b>	Gráfica de probabilidad normal de los valores residuales. ANOVA 5.	152

<b>A.15</b>	Histograma de los valores residuales. ANOVA 5.	152
<b>A.16</b>	Gráfica de puntos para el % de remoción del nitrógeno amoniacal por tratamiento aplicado. ANOVA 5.	153
<b>A.17</b>	Gráfica de valores residuales vs. orden de los datos. ANOVA 6.	154
<b>A.18</b>	Gráfica de probabilidad normal de los valores residuales. ANOVA 6.	154
<b>A.19</b>	Histograma de los valores residuales. ANOVA 6.	155
<b>A.20</b>	Gráfica de puntos para el % de remoción del 2,6-DNT por tratamiento aplicado. ANOVA 6.	155
<b>A.21</b>	Gráfica de valores residuales vs. orden de los datos. ANOVA 7.	156
<b>A.22</b>	Gráfica de probabilidad normal de los valores residuales. ANOVA 7.	157
<b>A.23</b>	Histograma de los valores residuales. ANOVA 7.	157
<b>A.24</b>	Gráfica de puntos para el % de remoción del nitrógeno Amoniacal por tratamiento aplicado. ANOVA 7.	158
<b>C.1</b>	Relación entre el flujo de gas alimentado al generador de ozono y la concentración obtenida de ozono. Condiciones de operación: 32V, T y P ambiente.	161
<b>C.2</b>	Relación entre voltaje aplicado y la concentración de ozono en fase gas. Condiciones de operación: 1 L/min a T y P ambiente.	162

## 1. INTRODUCCIÓN

La importancia del agua subterránea en el abastecimiento de agua para uso y consumo humano es indiscutible pues gracias a ella muchas regiones del mundo han podido ser habitadas. Este es el caso de la Ciudad de México, en donde el abastecimiento por esta fuente es del 70%.

En décadas pasadas (en los años sesenta y anteriores) el agua subterránea se consideraba de buena calidad para consumo humano. Se asumía que los procesos naturales durante su infiltración hacia el subsuelo eran suficientes para su depuración. No obstante, en los sesenta se conocían ya estudios que reportaban contaminación por bacterias y nitratos. Sin embargo, no eran tomados en cuenta (Gillham, 1994).

Posteriormente, desde finales de los años setenta y principios de los ochenta, surgió la preocupación por la calidad del agua subterránea. Desafortunadamente, la contaminación de este recurso se ha incrementado y el origen de la misma es muy variado, encontrándose entre los causantes a los desechos urbanos e industriales, los drenados de la agricultura y minas, la erosión, los derrames de sustancias tóxicas (accidentales o intencionales), los efluentes de plantas de tratamiento de aguas residuales, los subproductos de los procesos de tratamiento, la ruptura de drenajes y el lavado de la atmósfera, entre otros (Jiménez, 2001).

Algunas de las fuentes de abastecimiento de agua subterránea en la Ciudad de México presentan serios problemas de contaminación (DGCOH, 1998). La presencia de amoníaco ( $> 0.5$  mg/L, límite establecido por la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994), en fuentes de abastecimiento y aguas subterráneas, es considerada como un claro indicador de contaminación y su permanente incremento ha llegado a ser un problema común en años recientes (Dimova, *et al.*, 1999). Por otra parte, también se encuentran contaminantes xenobióticos (Álvarez, 2000), como es el caso del 2,6-dinitrotolueno.

El ozono es un fuerte oxidante con múltiples aplicaciones, entre ellas la oxidación de compuestos orgánicos complejos, y dado que día a día las regulaciones de control en agua potable son más estrictas (Amendments to the Safe Drinking Water Act of EUA PL 99-339, de 1986 y la nueva Amendments de 1996, The Disinfectans/Disinfection ByProducts Rule of EUA D/DBP Stage 1-Nov. 1998, The Ground Water Disinfection Rule of USA GWDR-1999, The final Enhanced Surface Water Treatment Rule of USA FESWTR, 2002, Journal Officiel des Communautés Europeénes-80/778/CEE, Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994), el interés internacional en su uso se ha incrementado en los últimos años (Rice, 1999; Langlais, *et al.*, 1991).

Los métodos más usados para la remoción de nitrógeno amoniacal incluyen la

desorción con aire, el intercambio iónico y la nitrificación/desnitrificación (Beler-Baykal y Akca, 1997; Sheng y Chang, 1996; Ellis, 1990; Townsend, 1986; Semmens, *et al.*, 1977). De éstos, las zeolitas naturales han ganado un significativo interés en la comunidad científica en las últimas décadas por sus propiedades de intercambiador iónico y su bajo costo. El descubrimiento de depósitos naturales ha contribuido a incrementar el uso de estos minerales para remover o disminuir muchos problemas de contaminación. En particular la clinoptilolita ha tenido un creciente interés para remover iones amonio de aguas como se observa en la tabla 1.1.

**Tabla 1.1** Aplicaciones del proceso de intercambio iónico con zeolita clinoptilolita.

<i>INTERCAMBIO IONICO CON ZEOLITA CLINOPTILOLITA</i>	
<i>APLICACIÓN</i>	<i>REFERENCIA</i>
Remoción de metales en aguas de tormentas de zonas urbanas.	Johnson, 2006
Remoción de nitrógeno amoniacal en soluciones acuosas.	Du, <i>et al.</i> , 2005
Remoción de nitrógeno amoniacal en agua.	Rozic, <i>et al.</i> , 2000
Limpieza de desechos radioactivos líquidos.	Elizondo, <i>et al.</i> , 2000
Remoción de Pb(II), Cd(II), Cr(II) y fenol en soluciones simples y multicomponentes.	Vaca, 1999
Remoción de nitrógeno amoniacal en agua.	Dimova, <i>et al.</i> , 1999
Sorción de Pb <sup>2+</sup> de soluciones acuosas.	Jacobs y Förstner, 1999
Remoción de picos de amonio de aguas residuales domésticas.	Beler-Baykal y Akca, 1997
Remoción de nitrógeno amoniacal en agua.	Chávez, 1997
Remoción de cadmio y plomo de aguas residuales	Curkovic, <i>et al.</i> , 1997
Remoción de amoníaco (estudios de equilibrio).	Jama y Yucel, 1990
Remoción de metal pesado (plomo)	Leppert, 1990
Remoción de amoníaco en aguas residuales sintéticas.	Linne y Semmens, 1985
Remoción de nitrógeno amoniacal en aguas residuales sintéticas.	Semmens, <i>et al.</i> , 1977
Remoción de amoníaco de aguas residuales municipales.	Koon y Kaufman, 1975
Remoción de nitrógeno amoniacal de efluentes secundarios.	Mercer, <i>et al.</i> , 1970

El presente estudio se centra en evaluar la eficiencia del acoplamiento de ozono y zeolita tipo clinoptilolita para la remoción específica de 2,6-dinitrotolueno y nitrógeno amoniacal, los cuales son contaminantes presentes en aguas de origen subterráneo de la Ciudad de México.

En este capítulo se establecen la justificación, hipótesis y objetivos de esta tesis.

En el segundo capítulo de este documento se presentan los antecedentes. En él se describe la importancia del nitrógeno amoniacal en el ciclo del nitrógeno, su producción y aplicaciones así como sus efectos como contaminante. Se establece el uso de la zeolita clinoptilolita como intercambiador iónico para la remoción de nitrógeno amoniacal. También se mencionan los usos de los hidrocarburos nitroaromáticos, específicamente el 2,6-dinitrotolueno, su presencia como contaminante y los procesos aplicados para su remoción, de los que predominan los de oxidación con ozono. Finalmente, en este capítulo se describe a la ozonación en la remoción de compuestos contaminantes.

En el tercer capítulo se presenta la metodología experimental utilizada en el estudio de la remoción de nitrógeno amoniacal y 2,6-dinitrotolueno por efecto de la aplicación de zeolita clinoptilolita y ozono. Se presentan cinco etapas de experimentación para alcanzar los objetivos originalmente planteados.

El cuarto capítulo contiene los resultados obtenidos en cada etapa de la experimentación, mientras que en el capítulo cinco se presentan las conclusiones del trabajo de investigación respecto a la hipótesis y objetivos planteados en el estudio.

Finalmente, en el anexo se incluye el análisis estadístico de los resultados obtenidos.

## **1.1 Justificación**

El amoníaco se produce en forma natural (por desaminación de compuestos orgánicos nitrogenados y por hidrólisis de la urea, también es producido naturalmente en el suelo por bacterias, por plantas y animales en descomposición y por desechos animales; es esencial para muchos procesos biológicos) y de manera sintética (proceso de Harber:  $N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \leftrightarrow 2NH_{3(g)}$  ; proceso de cianamida:  $N_{2(g)} + CaC_2 \rightarrow CaCN_2 + C$  ;  $CaCN_2 + 3H_2O \rightarrow CaCO_3 + 2NH_3$ ) y tiene múltiples aplicaciones.

La cantidad de amoníaco producido industrialmente cada año es casi igual a la producida por la naturaleza. La mayor parte del amoníaco producido en plantas químicas es usado para fabricar abonos. El resto es usado en textiles, plásticos, explosivos, en la producción de pulpa y papel, alimentos y bebidas, productos de

limpieza domésticos, refrigerantes y otros productos. También se usa en sales aromáticas.

El amoníaco como compuesto natural o sintético se puede encontrar tanto en aguas superficiales como subterráneas. Sin embargo, cuando su concentración es superior a los límites permisibles de calidad para el agua potable (0.5 mg/L como  $\text{NH}_3$ , NOM-127-SSA1-1994) indica contaminación con importantes implicaciones en los recursos hídricos, tales como:

- Causa toxicidad para peces y vida acuática.
- A pH alcalino provoca la reducción de los niveles de oxígeno disuelto en el agua receptora al oxidarse el  $\text{N-NH}_4^+$  en  $\text{N-NO}_x$ .
- Interfiere en la desinfección del agua, principalmente la de tipo potable, al reaccionar el  $\text{N-NH}_4^+$  con el cloro, disminuyendo la efectividad de la cloración.
- El amoníaco puede contribuir al crecimiento excesivo de algas, promoviendo la eutroficación acelerada cuando se haya también como  $\text{N-NO}_3^-$ .
- Produce la metahemoglobinemia en infantes en sus formas oxidadas  $\text{NO}_x$ .
- Provoca la corrosión de ciertos metales y materiales de construcción.

El amoníaco se ha encontrado en por lo menos 134 de los 1,613 sitios de la Lista de Prioridades Nacionales identificados por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos Americanos (U.S.EPA, por sus siglas en inglés) (ATSDR, 2002).

Por otra parte, el 2,6-dinitrotolueno (2-metil-1,3-dinitrobenceno) es una sustancia sintética, que representa una de las seis formas del compuesto químico de nombre dinitrotolueno (DNT). El DNT no es una sustancia que se encuentre en forma natural en el ambiente. El 2,6-DNT (2,6-dinitrotolueno) se produce mezclando tolueno con ácidos nítrico y sulfúrico. Se usa generalmente para fabricar espumas flexibles de poliuretano usadas en industrias de muebles y colchones. Se utiliza en la producción de explosivos, municiones y tinturas. Se usa también en la fabricación de bolsas de aire para automóviles.

El 2,6-DNT se ha encontrado en el suelo, aire, aguas superficiales y subterráneas, por ejemplo, en vertederos donde hay residuos de municiones así como en las cercanías a las fábricas donde se manufacturan. En el agua, el DNT tiende a ser más estable y por tanto menos propenso a la degradación. Éste puede pasar a las plantas desde el suelo o de agua contaminada a través de la raíz y puede llegar al hombre al tomar agua contaminada, comer alimentos contaminados o por exposición directa.

En animales, el 2,6-DNT produce cáncer en el hígado de ratas. La Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC, por sus siglas en inglés) ha

determinado que el 2,6-DNT es posible carcinogénico en seres humanos. En trabajadores que estuvieron expuestos a DNT se observó una tasa de mortalidad por enfermedad al corazón más alta de lo normal. Sin embargo, estos trabajadores también estuvieron expuestos a otros productos químicos. El 2,6-DNT puede también perjudicar al sistema nervioso y la sangre en trabajadores expuestos. La Agencia Internacional para la Investigación del cáncer observó una reducción en el número de espermatozoides en trabajadores expuestos a DNT. Sin embargo, otros estudios no han confirmado este hallazgo. En animales expuestos a altos niveles de DNT se observó reducción de espermatozoides y de fertilidad. También se observó una reducción de glóbulos rojos, trastornos al sistema nervioso y daño al hígado y a los riñones (ATSDR, 2002).

El 2,6-DNT está clasificado como un agente químico al que se aplica el Valor Límite Biológico de los inductores de la metahemoglobina y se puede absorber por vía cutánea, por esto aparece señalado en la lista de agentes químicos cancerígenos y mutágenos con la notación "vía dérmica". Esta llamada advierte, por una parte, de que la medición de la concentración ambiental puede no ser suficiente para cuantificar la exposición global y, por otra, de la necesidad de adoptar medidas para prevenir la absorción cutánea, señalando un límite adoptado de  $0.15 \text{ mg/m}^3$  (OMS, 2004). Se ha encontrado en por lo menos 53 de los 1,613 sitios de la Lista de Prioridades Nacionales identificados por la U.S.EPA (ATSDR, 2002).

El ozono es un poderoso oxidante y tiene muchas aplicaciones en el tratamiento de agua, incluyendo la oxidación de sustancias químicas orgánicas. El ozono es efectivo para la degradación de un amplio conjunto de plaguicidas y otros compuestos químicos orgánicos (OMS, 2004; Le Pauloue y Langlais, 1999; Rice, 1999; Orta de Velásquez, 1992), por otra parte, la utilización de la zeolita clinoptilolita para la remoción del nitrógeno amoniacal presenta amplias ventajas en cuanto a costo, abundancia, eficiencia y reactivación (Rozic, *et al.*, 2000; Vaca, 1999; Dimova, *et al.*, 1999; Beler-Baykal y Akca, 1997; Semmens, *et al.*, 1977; Mercer, *et al.*, 1970).

En este trabajo se aborda el estudio de la remoción de dos contaminantes tóxicos presentes en aguas subterráneas de la Ciudad de México, el nitrógeno amoniacal y el 2,6-dinitrotolueno, aplicando ozono y zeolita tipo clinoptilolita. Se pretende evaluar el acoplamiento de un sistema de intercambio iónico-oxidación bajo condiciones específicas que no han sido hasta la fecha publicadas. En esta tesis se experimenta con agua sintética y natural, con una problemática de contaminación específica, que puede ser aplicable en otros sitios que presenten dichos contaminantes.

## 1.2 Hipótesis

La aplicación de un sistema acoplado de intercambio iónico-oxidación utilizando zeolita homoiónica tipo clinoptilolita y ozono, removerá o disminuirá la presencia de nitrógeno amoniacal y 2,6-dinitrotolueno en aguas sintéticas y naturales.

## 1.3 Objetivos

### 1.3.1 Objetivo General

Evaluar a nivel laboratorio la remoción de 2,6-dinitrotolueno y nitrógeno amoniacal mediante el acoplamiento de un sistema de oxidación por ozonación e intercambio iónico utilizando zeolita homoiónica tipo clinoptilolita en agua sintética y natural.

### 1.3.2 Objetivos Específicos

- Evaluar la remoción de nitrógeno amoniacal por intercambio iónico con zeolita tipo clinoptilolita en reactores intermitentes frente a condiciones específicas de concentración inicial de nitrógeno amoniacal, pH y tiempo de contacto.
- Determinar en zeolita homoiónica sódica con diferentes ciclos de regeneración, la capacidad de remoción de nitrógeno amoniacal.
- Comparar las variaciones que, en área superficial, porosidad, potencial zeta, relación Si/Al y morfología tuvieran las zeolitas debidas a las regeneraciones.
- Calcular las constantes de la isoterma de Freundlich,  $k_d$  y  $N$ , de la remoción de nitrógeno amoniacal en soluciones sintéticas por intercambio iónico con la zeolita clinoptilolita homoiónica en reactores intermitentes.
- Evaluar la remoción del nitrógeno amoniacal en soluciones sintéticas con zeolita tipo clinoptilolita, utilizando reactores de lecho fijo.
- Calcular la eficiencia de transferencia de ozono en el reactor utilizado mediante la medición de su concentración en el gas de alimentación ( $O_3$  entrada) y en la salida ( $O_3$  salida) y su relación.
- Determinar la cinética de oxidación del 2,6-dinitrotolueno por oxidación directa ( $O_3$ ) e indirecta ( $O_3/H_2O_2$ ).



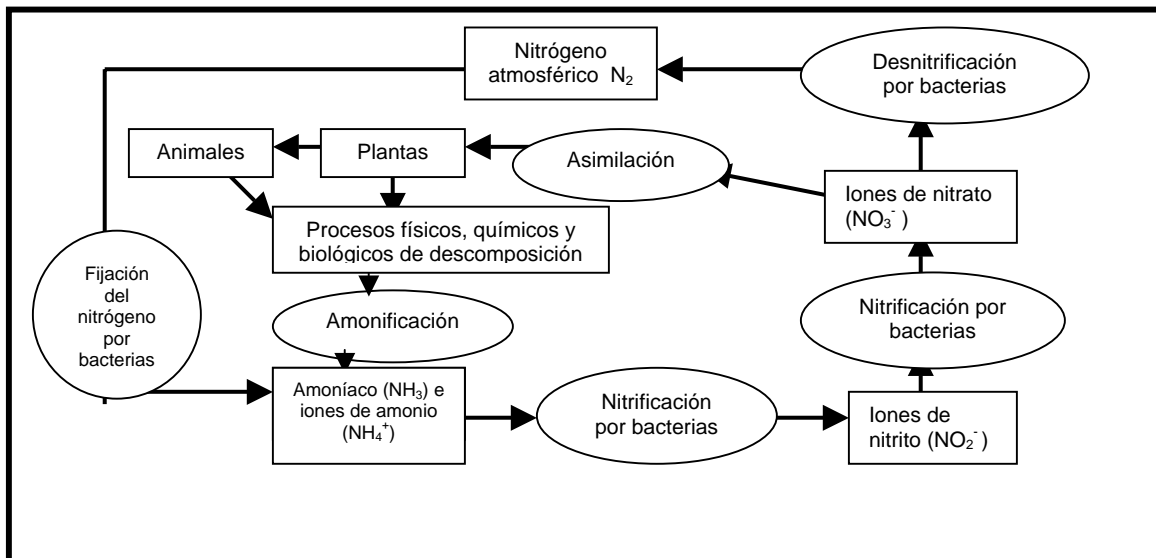
- Evaluar la aplicación del sistema acoplado de ozonación y zeolitas naturales (sozen: sistema de ozonación y zeolitas naturales) en aguas sintéticas y naturales que contienen nitrógeno amoniacal y 2,6-dinitrotolueno bajo un diseño factorial balanceado de efectos fijos, cuantificando la remoción de estos contaminantes mediante análisis de Cromatografía de Gases/Espectrometría de Masas (CG/EM).

## 2. ANTECEDENTES

### 2.1 Intercambio iónico con zeolita clinoptilolita para la remoción de nitrógeno amoniacal

#### 2.1.1 El nitrógeno amoniacal en el ciclo del nitrógeno

El nitrógeno es un nutriente esencial para todas las formas de vida, ya que es uno de los constituyentes celulares, pero su disponibilidad para los organismos depende del estado de oxidación en que se encuentre. La forma en que el nitrógeno circula sobre la superficie de la tierra y en su atmósfera se representa en el ciclo del nitrógeno (Figura 2.1). Muchas de las reacciones del ciclo del nitrógeno son reacciones de oxido-reducción catalizadas por microorganismos.



**Figura 2.1** Ciclo del nitrógeno (Tyler, 2003).

En el primer paso del ciclo del nitrógeno, llamado fijación del nitrógeno, bacterias especializadas convierten el nitrógeno gaseoso ( $N_2$ ) en amoniacal ( $NH_3$ ) que puede ser utilizado por las plantas. Esto se realiza principalmente por las cianobacterias del suelo y del agua y por las bacterias *Rhizobium* que viven en pequeños nódulos de los sistemas radicales de una amplia variedad de especies de plantas, como la soya, alfalfa y trébol. Posteriormente, en un proceso de dos pasos, denominado nitrificación, la mayor parte del amoníaco del suelo es convertido por bacterias aeróbicas especializadas en iones nitrito ( $NO_2^-$ ), los cuales son tóxicos para las plantas, y después en iones nitrato ( $NO_3^-$ ) que las plantas toman fácilmente como nutriente.

Después de que el nitrógeno ha servido a su propósito en los organismos vivos, bacterias especializadas de descomposición convierten los complejos compuestos

ricos en nitrógeno presentes en los residuos, partículas desechadas y cuerpos muertos de organismos en compuestos más sencillos del nitrógeno. Este proceso se conoce como amonificación. Tanto la amonificación como la incorporación de  $\text{NH}_4^+$  a la materia orgánica que contiene nitrógeno (amonación) son las únicas reacciones del nitrógeno en que se verifica una transformación de este elemento y no corresponden al tipo oxido-reducción (redox), el resto de las reacciones son del tipo redox. Finalmente, en un proceso denominado desnitrificación, otras bacterias especializadas convierten entonces las formas más sencillas de nitrógeno en gas que se libera a la atmósfera para volver a comenzar el ciclo (Tyler, 2003).

### 2.1.2 Producción de amoníaco y aplicaciones

El amoníaco se forma continuamente en la naturaleza en las putrefacciones de sustancias nitrogenadas de procedencia animal o vegetal y pasa a los suelos o al aire. Por esta razón, se le obtuvo hace tiempo por destilación seca de residuos animales (cuernos, huesos, etc.). Es un producto secundario en las fábricas de gas y de coque.

Las combinaciones de amonio y amoníaco eran ya conocidas entre los egipcios y los árabes. El nombre "amoníaco" es quizá de origen egipcio (el dios del Sol "Ra Ammon").

Industrialmente, el proceso "Haber-Bosch", es el más utilizado para la síntesis del amoníaco, es una reacción en fase gaseosa en el cual se usa un catalizador heterogéneo para promover la velocidad de reacción a partir de los elementos nitrógeno e hidrógeno, según la ecuación:



El mejor rendimiento se logra a temperatura de 673.15 a 873.15 K (400 a 600 °C) y presiones de 10,132.5 a 30,397.5 KPa (100 a 300 atmósferas), en presencia de un catalizador de hierro, óxido de hierro y aluminato potásico. También se obtiene como producto intermedio en la refinación de petróleo (Fisicanet, 2005).

El amoníaco es una valiosa materia prima para la fabricación de numerosos productos de la industria pesada (CCE, 2004) como son la:

- Producción de fertilizantes, ácido nítrico y explosivos.
- Industria frigorífica.
- Industria de plásticos y fibras sintéticas.
- Fabricación de productos farmacéuticos.
- Fabricación de pegamentos
- El plateado de espejos.

### 2.1.3 El nitrógeno amoniacal como contaminante

Aunque las diferentes formas del nitrógeno son útiles dentro del ciclo del nitrógeno y es un nutriente esencial para los organismos vivos, en grandes cantidades, pueden ser tóxicas. La presencia de nitrógeno en exceso en el ambiente, causa serias distorsiones del ciclo natural de nutrientes entre la vida del planeta, el agua, la tierra y la atmósfera (Forsberg, 1998).

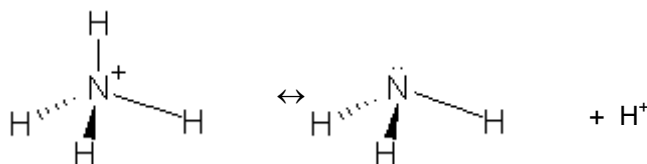
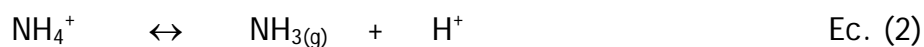
El nitrógeno forma varios compuestos que afectan a los ecosistemas (demanda de oxígeno, toxicidad) y a los seres humanos (metahemoglobinemia). Una de las consecuencias de estas alteraciones humanas del ciclo del nitrógeno se ejemplifica con la eutroficación de estuarios y mares costeros (Forsberg, 1998).

La actividad humana ha alterado el ciclo del nitrógeno sobre la Tierra más rápidamente que el de ningún otro elemento principalmente en las últimas décadas (Howarth, 2004).

La fijación global de nitrógeno por actividades humanas (incluyendo la fijación de nitrógeno bacterial en agroecosistemas, la utilización de nitrógeno como fertilizante y la combustión de combustibles fósiles) se ha incrementado dramáticamente de la segunda mitad del siglo XX a fechas recientes alcanzando valores de 160 Tg de nitrógeno por año. Por lo tanto, la actividad humana contribuye con un 30% a 45% del total de nitrógeno fijado sobre la Tierra a partir de todos los procesos posibles (Galloway, 2003).

Las aguas de desecho provenientes de centros urbanos son también un componente significativo en el problema de la alteración del ciclo del nitrógeno, contribuyendo con el 12% de la contaminación por nitrógeno en ríos de EU, el 12% en Europa y el 33% en China (Howarth, 2004).

El nitrógeno orgánico y el amoniacal son las formas principales de nitrógeno presentes en aguas residuales, aunque también existe un incremento en la concentración de compuestos del nitrógeno en aguas subterráneas y superficiales lo que ha llegado a ser un problema común en años recientes (Dimova, *et al.*, 1999). El amoníaco como ión amonio es el contaminante nitrogenado que se encuentra con mayor frecuencia en el agua ya que además de ser un producto natural de descomposición es un producto industrial clave. El ión amonio que es un ácido débil ( $\text{NH}_4^+$ ) y el amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) se ionizan en forma limitada, por lo que ambas formas existen en solución en el equilibrio describiéndose de acuerdo con la ecuación 2.



El porcentaje de  $\text{NH}_4^+$  presente en una solución se obtiene en términos de la constante de ionización ( $k_a$ ):

$$\% \text{NH}_4^+ = 100 / (1 + K_a / [\text{H}^+]) \quad \text{Ec. (3)}$$

donde el valor de  $k_a$  es de  $3.98 \times 10^{-10}$  a  $20^\circ\text{C}$ .

De la ecuación 3 es posible demostrar que a pH de 7 y temperatura de  $20^\circ\text{C}$  el 99% del nitrógeno está en forma de  $\text{NH}_4^+$  (Horstkotte, *et al.*, 1974).

En la mayor parte de la literatura sobre el tratamiento de aguas, los términos amonio y amoniaco se suelen usar indistintamente para referirse al nitrógeno que existe en el equilibrio ácido-base  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ .

El amoníaco es un gas incoloro, menos denso que el aire (aproximadamente la mitad), con un característico olor punzante y muy hidrosoluble. Es un álcali fuerte, muy irritante y corrosivo en contacto con las mucosas (CCE, 2004).

A concentraciones mayores a 1.5 mg/L es tóxico para los organismos acuáticos, especialmente para los peces, Debido a que el amoníaco predomina en condiciones alcalinas su toxicidad es más severa cuando existen descargas de agua con pH elevado, o bien cuando hay fotosíntesis intensa provocando la disminución de los bicarbonatos y la elevación del pH (Semmens y Porter, 1979).

Constituye uno de los componentes de la intoxicación por humo en incendios. Al combinarse con el agua de las mucosas se forma hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) que daña fundamentalmente el tracto respiratorio superior y ocasiona lesiones similares a las producidas por los cáusticos alcalinos tipo lejía. Produce edema de glotis. También produce lesión térmica a consecuencia de las elevadas temperaturas alcanzadas. Estas lesiones van desde el eritema y edema de las mucosas, hasta quemaduras de todas las capas del tracto respiratorio. Las quemaduras conducen a una necrosis por licuefacción de los tejidos y a una agresión química más profunda (CCE, 2004; ATSDR, 2002).

En el caso del tratamiento de agua para reuso con propósitos de abastecimiento municipal, la presencia de amoníaco afectará negativamente la eficiencia en la cloración y aumentará el consumo de cloro (USEPA, 1971).

De acuerdo con Patterson (1985) la elección del tratamiento a aplicar dependerá de la naturaleza de los desechos (principalmente en aguas residuales), el nivel de tratamiento deseado y la economía. Los métodos para su remoción deben además, ser seleccionados en función de la concentración de nitrógeno amoniacal presente en el agua a tratar, clasificándolas como:

Concentradas	(>500 mg N-NH <sub>3</sub> /L)
Intermedias	(50-500 mg N-NH <sub>3</sub> /L)
Diluidas	(< 50 mg N-NH <sub>3</sub> /L)

La contaminación con altas concentraciones de nitrógeno amoniacal puede provenir de aguas (>500 mg N-NH<sub>3</sub>/L) que resultan de la coquefacción del carbón, el refinamiento del petróleo, las agroindustrias, la fabricación de fertilizantes, la producción de aleaciones de hierro, la gasificación del carbón, la elaboración de bulbos incandescentes y la fabricación de rayón.

Dentro del intervalo de concentración intermedia se encuentran las aguas residuales de diferentes industrias como son la farmacéutica, de fertilizantes, la de procesamiento de papas, tenerías, refinerías, entre otras.

Existen diversas fuentes que generan bajas concentraciones de nitrógeno amoniacal entre las que se incluyen los procesadores de comidas enlatadas vegetales, fabricación de pulpa y papel, almidón y molidoras de maíz (USEPA, 1998).

La tabla 2.1 muestra los procesos comúnmente empleados para la eliminación del nitrógeno. Se observa que el intercambio iónico junto con la oxidación con cloro son los de mayor eficiencia.

La oxidación con cloro requiere de la adición de cloro hasta obtener un nivel mínimo de cloro residual (punto de quiebre) pudiendo requerir de 9 a 10 mg de cloro por cada mg N-NH<sub>3</sub> presente (dependiendo de la temperatura, pH y concentración de las especies reactantes). El cloro adicionado reacciona con el amonio y se elimina como N<sub>2</sub> gaseoso. Es necesario aplicar un proceso de descloración para remover el exceso de cloro residual (Patterson, 1985).

El intercambio iónico es un proceso recomendado con un intercambiador iónico selectivo para el tratamiento del nitrógeno amoniacal como lo es la zeolita clinoptilolita.

**Tabla 2.1** Procesos empleados para la eliminación de nitrógeno (Patterson, 1985).

PROCESO DE TRATAMIENTO	EFECTO SOBRE EL:		REMOCIÓN ESPERADA DEL NITRÓGENO TOTAL (%) *
	N- ORGÁNICO	N- NH <sub>3</sub>	
Intercambio iónico selectivo	Remoción incierta	90 –97 % removido	80-95
Punto de quiebre de la cloración	Remoción incierta	90 – 100 % removido	80-95
Osmosis inversa	100 % de N-orgánico (suspendido) removido	85 % removido	80-90
Desorción con aire (air stripping)	Sin efecto	90-95% removido	50-90
Electrolisis	100% de remoción de N-orgánico (suspendido)	85% remoción	80-90
Asimilación bacteriana	Sin efecto	40-70 % remoción	30-70
Nitrificación	Efecto limitado	Conversión a: $\rightarrow\text{NO}_3^-$ , 100% removido.	5-10
Sistema de carbón activado	30- 50 % removido	Nada	10-20
Coagulación química (a)	50-70 % removido	Nada	20-30
Lagunas de oxidación Desorción por algas (stripping algae)	Transformación parcial a NH <sub>3</sub> /NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Remoción parcial por células	20-90 50-80

\* depende de la fracción de nitrógeno en el influente para que el proceso sea efectivo.

(a) se puede usar para remover carbono orgánico en plantas donde el amonio o nitrato se remueva por otros procesos.

La clinoptilolita es muy efectiva en la remoción de nitrógeno amoniacal y en la igualación de picos de amonio, como lo han reportado Weber (1972), Koon y Kaufman (1975), Czaran *et al.* (1988) y Beler-Baykal *et al.* (1994, 1996,1997).

#### 2.1.4 Las zeolitas en el proceso de intercambio iónico

Las operaciones de intercambio iónico son básicamente reacciones químicas de sustitución entre un electrolito en solución y otro en estado insoluble. El mecanismo de estas reacciones y las técnicas utilizadas para lograrlas son tan parecidos a las de adsorción que para la mayoría de los fines de la ingeniería, el intercambio iónico puede considerarse simplemente como un caso especial de la adsorción (Treybal, 1990).

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

Los materiales intercambiadores más comunes son las zeolitas naturales las cuales han sido formadas sobre diferentes áreas de la superficie terrestre incluyendo el fondo del mar. Inicialmente se consideraba que las zeolitas minerales se encontraban en cavidades de rocas basálticas y volcánicas. Sin embargo, el uso de la difracción de rayos X ha permitido examinar rocas sedimentarias para la identificación de diferentes zeolitas minerales las cuales fueron formadas por la alteración natural de cenizas volcánicas en ambientes alcalinos. Los tipos de zeolitas más comúnmente encontradas incluyen a la clinoptilolita, mordenita, chabazita y heroinita (Kirk-Othmer, 2004).

Las zeolitas forman una gran familia de aluminosilicatos que ha sido estudiada por más de 200 años desde el punto de vista mineralógico, a raíz del descubrimiento de la estilbita por Crostedt en 1756 (Breck, 1974).

Se han identificado más de 40 zeolitas naturales, pero sólo siete de ellas se han encontrado en cantidades explotables: la mordenita, la chabazita, la clinoptilolita, la erionita, la ferrerita, la filipsita y la analcima (Bosch y Schifter, 1995). De éstas últimas, la clinoptilolita, la chabazita, la mordenita y la erionita son las que se encuentran en mayor cantidad además de estar con una razonable alta pureza y están disponibles como productos comerciales. En general, estas zeolitas se originaron por la alteración de cenizas de aluminosilicatos de origen volcánico, y se encuentran en dos tipos de depósitos, principalmente (Kirk-Othmer, 2004):

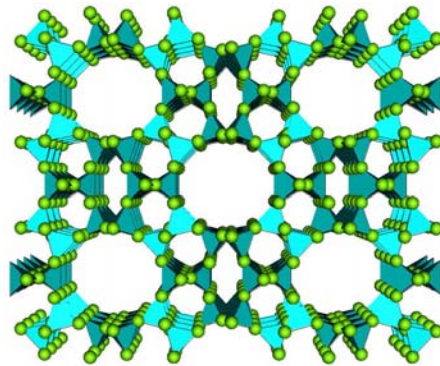
- Depósitos en sistemas cerrados. En estos depósitos, las cenizas volcánicas fueron depositadas en los lagos de la época cenozoica (por ejemplo los lagos del Oeste de los Estados Unidos) y después de largos periodos de tiempo fueron convertidas a zeolitas. Debido a la hidrólisis de los constituyentes alcalinos de las cenizas volcánicas, el agua se convirtió en salada y alcalina y las cenizas cristalizaron como zeolitas, pudiendo alcanzar un pH de hasta 9.5.



- Depósitos en sistemas abiertos. Estos sistemas se refieren a los depósitos de sedimentos sobre terrenos formando camas espesas que subsecuentemente se convierten en zeolitas por la percolación descendente de aguas superficiales.

En México, las zeolitas fueron formadas posiblemente en un sistema hidrológico abierto. Se encuentran a una elevación entre 1500 y 1540 msnm en el margen Noroeste de las bases de lagos donde hay clinoptilolita ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ), la cual fue cristalizada de los residuos de vidrios, posteriormente, Si,  $\text{Al}^{+++}$ ,  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$  fueron parcialmente lixiviados además de Fe, Mg, Ca y la relación Si/Al relativamente se incrementó por una infiltración del fluido alcalino (De Pablo-Galán, 1986).

Las zeolitas son tectosilicatos, es decir, están formadas por la unión de unidades fundamentales tetraédricas de  $\text{SiO}_4$ , que constituyen redes aniónicas tridimensionales en las que cada oxígeno de un tetraedro se comparte con otros cuatro tetraedros. Por tanto, no existen oxígenos sin compartir en las estructuras, lo cual implica que en todos los tectosilicatos la relación  $(\text{Al} + \text{Si}):\text{O} = 1:2$ . Por cada  $\text{Si}^{+4}$  que es reemplazado en la estructura por  $\text{Al}^{+3}$  se crea una carga que se neutraliza por un equivalente electroquímico de cationes. La estructura de las zeolitas es lo suficientemente amplia para albergar tanto moléculas de agua como cationes, esta amplitud le imparte propiedades características a la zeolita: las moléculas de agua y los cationes pueden moverse fácilmente dentro de los cristales y por tanto los cationes pueden intercambiarse rápidamente con otros cationes.



**Figura 2.2** Estructura en túneles de una zeolita

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

- La estructura.
- El contenido de aluminosilicato.
- Grado de hidratación y comportamiento de las zeolitas frente al agua.
- Densidad y volumen vacío cuando se hidratan.

- Estabilidad de la estructura cristalina en zeolitas deshidratadas a un 50 % y deshidratadas totalmente.
- Propiedad de intercambio catiónico.
- El cristal deshidratado muestra uniformidad en el tamaño de sus canales.
- Conductividad eléctrica.
- Adsorción de vapores y gases.
- Propiedades catalíticas.

En la tabla 2.2. se muestra la composición de diferentes zeolitas naturales.

**Tabla 2.2.** Composición de zeolitas naturales (Hay, 1978).

<i>Zeolita</i>	<b>RELACIÓN Si/Al</b>	<b>MOLÉCULAS DE AGUA POR ÁTOMO DE ALUMINIO</b>	<b>CATIONES DOMINANTES</b>
Fierrita	4.0-7.0	2.4-4.5	K
Clinoptilolita	4.0-5.1	3.0-3.5	K, Na, Ca
Mordenita	4.3-5.3	3.2-3.5	Na, K
Heulandita	2.9-4.0	2.5-3.0	Ca, Na
Heroinita	3.0-3.6	3.0-3.4	Na, K
Chabazita	1.7-3.8	2.7-4.1	Ca, Na
Philipsita	1.3-3.4	1.7-3.3	K, Na, Ca
Analista	1.7-2.9	1.0-1.3	Na
Laumintita	2.0	2.0	Ca
Wairakita	2.0	1.0	Ca
Natrolita	1.5	1.0	Na

Investigaciones realizadas por Zamzow y Murphy (1992), mostraron que la selectividad por el amonio de varias zeolitas fue la siguiente: philipsita > chabazita > erionita > clinoptilolita > mordenita, lo que se explica porque una baja relación Si/Al significa una capacidad de las zeolitas alta hacia el intercambio iónico, como se observa en la tabla 2.3, donde se presenta la eficiencia de intercambio en varios tipos de zeolitas naturales.

**Tabla 2.3** Eficiencia de intercambio en diferentes zeolitas (Adaptado de Zamzow y Murphy, 1992).

<b>TIPO DE ZEOLITA</b>	<b>RELACIÓN Si/Al</b>	<b>DENSIDAD (g/cc)</b>	<b>meq CATION/g ZEOLITA</b>
Philipsita	3.6	0.67	0.91-1.64
Chabazita	3.2-3.8	0.59-0.63	0.55-1.29
Heroinita	3.7-4.3	0.48-0.93	0.54-1.54
Clinoptilolita	4.5-5.7	0.60-0.63	0.27-0.58
Mordenita	5.5-6.0	0.46-0.90	0.27-0.58

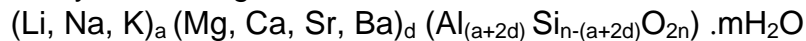
La capacidad de intercambio, propiedad principal, es función de la relación entre el Si/Al, de la estructura de las zeolitas y del acceso de los fluidos intersticiales a los iones atrapados.

Helfferich (1962), Sherry (1969) y Marshall (1949) obtuvieron capacidades de intercambio de 2.3 a 5.3  $\mu\text{eq amonio /g}$  zeolita cuando la relación Si/Al se encontraba entre valores de 4 a 5, en función principalmente del tamaño de abertura de los canales.

La clinoptilolita tiene alta capacidad de intercambio por su separación molecular basada en el tamaño, la configuración y la geometría de las principales aberturas de sus estructuras, en particular aquellas con un momento dipolo permanente los cuales ofrecen efectos de interacción que no se encuentran en otros sólidos adsorbentes (Kirk-Othmer, 2004).

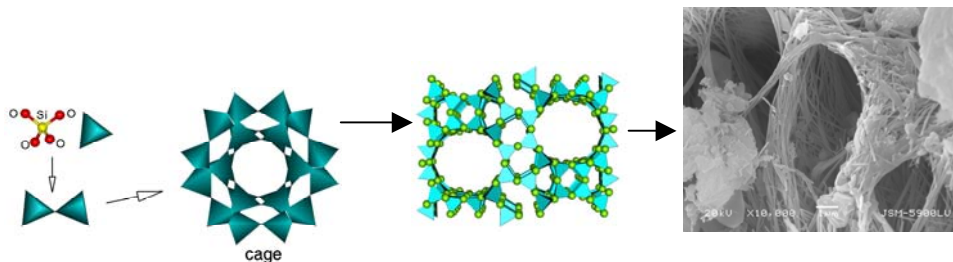
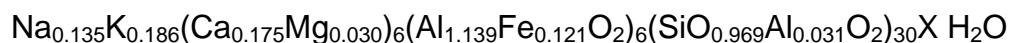
De acuerdo con la notación de Flanigen (1980) las zeolitas se clasifican como bajas en sílica si  $1 \leq \text{Si/Al} \leq 2$ , mientras que las ricas contienen  $2 \leq \text{Si/Al} \leq 5$ . Alrededor de la década de 1960 se sintetizaron las zeolitas con alto contenido de sílica  $\text{Si/Al} > 5$ .

La clinoptilolita, cuya fórmula general es:



Es la más abundante de las zeolitas naturales conocidas, pero su pureza y composición varía entre los numerosos depósitos encontrados en diferentes partes del mundo (Bosch y Schifter, 1995; Ming y Dixon, 1987).

De Pablo-Galán (1986) reporta grandes depósitos de zeolitas al sureste de México (Oaxaca) que son el resultado de la transformación del vidrio volcánico con una composición para clinoptilolita dada por.



**Figura 2.3** Morfología tubular de la clinoptilolita

La morfología tabular característica de la clinoptilolita presenta una estructura reticular abierta de fácil acceso, conformada por canales de anillos de ocho y diez miembros que se interceptan (Mondale, *et al.*, 1988). Esta estructura cristalina está bien definida, donde su unidad constructora básica es el tetraedro  $TO_4$  (donde T= Si, Al,...) cuya unión tridimensional a través de los átomos de oxígeno da lugar a la estructura poliédrica típica de las zeolitas con pequeños poros y canales en los que se alojan los iones intercambiables y donde tiene lugar la reacción de intercambio iónico. Las unidades  $TO_4$  más comunes son  $SiO_4^{-4}$  y  $AlO_4^{-5}$ .

La capacidad de intercambio de cationes de las zeolitas proviene de la carga negativa que lleva asociada la unidad  $AlO_4$ . Cuando  $n$   $Al^{3+}$  sustituyen a  $Si^{4+}$ , es necesario un contracación  $M^{n+}$  para neutralizar la carga negativa resultante. El contracación  $M$  suele ser el ion  $Na^+$  o  $H^+$  (en cuyo caso la zeolita constituye un ácido sólido) y tienen la particularidad de ser fácilmente reemplazables por otros cationes que puedan difundir a través de los canales de la zeolita.

El intercambio iónico en la clinoptilolita es reversible (Loizidou y Townsend, 1987). La regeneración de la zeolita se puede llevar a cabo mediante el lavado con una solución de NaCl. Carland y Aplan, (1995) propusieron la siguiente serie de efectividad para las soluciones de regeneración de la clinoptilolita:



En la tabla 2.4 se comparan las propiedades de las resinas sintéticas con respecto a las zeolitas naturales, y se puede observar que existen diferencias muy marcadas, entre otras la del costo. Por otra parte, las zeolitas naturales frente a las zeolitas sintéticas presentan un comportamiento y capacidad de intercambio iónico semejantes entre sí, dependientes ambas de:

- Naturaleza de los cationes a remover: tamaño, carga iónica, forma
- Temperatura
- Concentración de los cationes en solución
- Aniones asociados con los cationes en solución
- Solvente (agua, solventes orgánicos)
- Estructura de la zeolita (topología de la red, densidad de carga de la red)

Sin embargo, desde el punto de vista del control ambiental para la eliminación de contaminantes, las zeolitas naturales muestran superioridad atendiendo a:

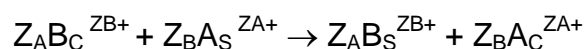
- su bajo costo de extracción y acondicionamiento para el intercambio,
- la disponibilidad de grandes volúmenes,
- la excelente estabilidad a los procesos químicos y térmicos que permite su reactivación y
- la posibilidad de utilización en varios ciclos (Higueras y Oyarzun, 1999).

**Tabla 2.4** Propiedades de resinas sintéticas y zeolitas naturales (Townsend, 1984).

PROPIEDADES	RESINAS SINTÉTICAS	ZEOLITAS NATURALES
<b>Naturaleza química</b>	Co - polímero orgánico	Cristales de aluminosilicatos
Estructura	Amorfa	Cristalina
Porosidad	Disperso, (10 nm)	Específica ( <1 nm )
Tamaño de partícula	Variable ( 0.41-1 nm )	0.1- 50 μm
Sitios iónicos	No específico	Claramente definidos
Estabilidad térmica	Bajo	Alto
Estabilidad a solución	Alto	Bajo
Estabilidad a radiación	Bajo	Alto
Esfuerzo mecánico	Variable	Alto
Resistencia a la trituración	Alto	Variable
Costo	Alto	Bajo

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

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



Donde:

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

c, s: Fases de intercambio en el cristal (c) y solución (s).

Uno de los cationes que más fácilmente se intercambia con las zeolitas naturales es el protón (Barrer, 1978; Breck, 1974). El intercambio iónico es una reacción estequiométrica reversible donde no hay cambios en la estructura del sólido (Helfferich, 1962).

El comportamiento de intercambio iónico de la zeolita tipo clinoptilolita depende significativamente del pretratamiento químico del material (Carland y Aplan, 1988; Louzidou y Townsend, 1987; Misaelides y Godelitsas, 1995, Semmens y Martín, 1988).

La selectividad de la clinoptilolita para remover amonio se debe a las propiedades moleculares iónicas propias de su estructura. Existen diferencias en los grados de selectividad en las zeolitas debido al tamaño de la criba iónica.

Ames (1967), determinó las isotermas de equilibrio para el amonio y otros cationes comunes presentes en aguas residuales. Los resultados de estos estudios mostraron la preferencia de la clinoptilolita al ión amonio en primer lugar, así como para otros iones ( $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  y  $Cu^{2+}$ ) con excepción del potasio.

Los modelos matemáticos utilizados para describir el intercambio iónico pueden facilitar el diseño de sistemas a gran escala. Sin embargo, a medida que los modelos son más complejos tratando de describir con mayor precisión los fenómenos involucrados, mayor es la sofisticación de su solución y por tanto menor su utilidad práctica (Weber y Smith, 1987). Por tanto, las ventajas que se pueden ganar con los refinamientos de un modelo se pierden con mucho con las imprecisiones e incertidumbre asociadas a la evaluación de los coeficientes de equilibrio y transporte de masa que requieren la simulación y el escalamiento (Smith y Weber, 1989).

Los modelos semiempíricos, tales como la ecuación de Freundlich, generalmente ajustan bien los datos de solutos puros y reconocen una heterogeneidad de la superficie del adsorbato, por tanto son empleados con frecuencia en el diseño de adsorbentes.

El uso extensivo de la isoterma de Freundlich ha producida una base de datos importante de coeficientes asociados al modelo para diferentes sistemas adsorbato-adsorbente simple (Mertz *et al.*, 1998).

## 2. 2 La ozonación en la remoción de compuestos contaminantes

### 2.2.1 Hidrocarburos nitroaromáticos y el 2,6-dinitrotolueno

Los hidrocarburos nitroaromáticos se emplean como materia prima de muchos procesos industriales tales como la preparación de plaguicidas, explosivos, textiles, pulpa y papel entre otros. Consecuentemente, estos compuestos han sido encontrados en ambientes acuosos como resultado de su liberación en aguas residuales industriales (Hashimoto, *et al.*, 1982).

La manufactura y las operaciones de manejo de las municiones militares facilitan la generación de volúmenes significativos de efluentes acuosos contaminados con compuestos orgánicos nitrados, particularmente 2,4,6-trinitrotolueno (TNT), 1,3,5-trinitrohexahidro-1,3,5-triazina (RDX) y menores cantidades de otros compuestos tales como 2,4-dinitrotolueno (2,4-DNT) y 2,6-dinitrotolueno (2,6-DNT), los cuales son particularmente peligrosos para la biota (Patience, 1986). Los aminodinitrotoluenos (ADNT) como 2-amino-4,6-dinitrotolueno (2-ADNT) y 4-amino-2,6-dinitrotolueno (4-ADNT) y los DNT son comúnmente encontrados en suelos y aguas subterráneas cerca de sitios de producción de TNT en los Estados Unidos y Europa (Spanggord, *et al.*, 2000).

Howard (1989) y Duguet, *et al.* (1990) han reportado la presencia de estos compuestos no sólo en aguas residuales industriales, sino también en aguas superficiales y aún en aguas subterráneas con concentraciones de hasta 1.4 mg/L.

Como otros contaminantes del agua, los hidrocarburos nitroaromáticos también presentan efectos adversos a la salud humana (King, 1982), por lo que son necesarios estudios específicos sobre la remoción de estos compuestos del agua (Beltrán, *et al.*, 1998).

Aunque los hidrocarburos nitroaromáticos están incluidos en las listas de contaminantes prioritarios del agua (Harrison, 1990), existen pocos estudios acerca de su remoción del agua.

En la tabla 2.5 se muestran los métodos aplicados para la transformación de hidrocarburos nitroaromáticos, predominando la aplicación de procesos de oxidación avanzada, tales como la ozonación y la mezcla de ozono con peróxido de hidrógeno (peroxono), en donde los radicales libres producidos (radicales •OH) son un poderoso oxidante capaz de oxidar un gran número de contaminantes en solución acuosa.

**Tabla 2.5** Aplicaciones de la remoción de hidrocarburos nitroaromáticos.

HIDROCARBURO NITROAROMÁTICO	TRATAMIENTO APLICADO PARA SU REMOCIÓN	REFERENCIA
p-Nitrofenol	O <sub>3</sub>	Chang-Ping y Yue-Hwa, 2001
2-NT 2,4-DNT 2,4,6-TNT	O <sub>3</sub> O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup>	Bin, <i>et al.</i> , 2001
2-ADNT 4-ADNT	O <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Spangord, <i>et al.</i> , 2000
2,4,6-TNT RDX HMX	UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Alnaizy y Akgerman, 1999
2,6-DNT NB	O <sub>3</sub> O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Beltrán, <i>et al.</i> , 1998
2,4-DNT 1,3-DNB 2,4-DNBA	UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Patlence, 1986
Abreviaturas: NT : Nitrotolueno                      ADNT: Aminodinitrotolueno DNT: Dinitrotolueno                 RDX: Ciclotrimetilenotrinitroamina (o royal demolition explosives) TNT: Trinitrotolueno                 HMX: Ciclotetrametilenotetranitroamina (o high melting explosives) NB: Nitrobenzeno                        DNB: Dinitrobenzeno                      DNBA: Dinitrobenzaldehido		

### 2.2.2 Aplicaciones del ozono en el tratamiento de agua para uso potable

La obtención de agua potable es una preocupación constante en todos los países del mundo. Esto justifica día a día el uso de tecnologías avanzadas como la ozonación frente a los retos de contaminación a tratar en las fuentes de agua.

El uso del ozono debido a sus propiedades físicas ha causado interés desde los tiempos de los grandes científicos del siglo XIX tales como Pasteur, Bunsen y Fremy, por mencionar algunos, inclusive Bunsen declaró que: “cuando el ozono pueda ser producido comercialmente, se encontrarán para él miles de usos” (Le Page, 1996) y efectivamente ha sido ampliamente usado en el tratamiento para la obtención de agua potable como se observa en la tabla 2.6.



**Tabla 2.6** Tratamientos reportados de aguas naturales con ozono o procesos asociados con la oxidación y sus efectos resultantes.

TRATAMIENTO	AGUA	OXIDANTE	EFECTOS RESULTANTES	REFERENCIAS	
Preoxidación	Aguas superficiales	O <sub>3</sub>	Incremento o decremento de la FPTHM*.	Rice, 1980	
			Formación de aldehídos y ácidos carboxílicos.	Van Hoof, <i>et al.</i> , 1986	
			Decremento de FPTHM*	Graham, <i>et al.</i> , 1994	
			Mejora de la filtración con CAG, remoción de color, baja remoción de COD*.	Odegaard, <i>et al.</i> , 1986	
			Remoción de COT* y COD*, mejora en la coagulación.	Casellas, <i>et al.</i> , 1983	
			Formación de aldehídos.	Schechter y Singer, 1995	
			Formación de CODB*.	Albidress, <i>et al.</i> , 1995	
		O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Ayuda en la coagulación-floculación.	Paode, <i>et al.</i> , 1995	
	Aguas superficiales (con bromo)	O <sub>3</sub>	Ligera reducción en THM*, formación de THM* con bromo.	Amy, <i>et al.</i> , 1991	
	Aguas subterráneas	O <sub>3</sub>	Remoción de hierro.	Cromley y O'Connor, 1976	
			Remoción de metales (Fe, Mn, Pb, Cu, As, Cd, Zn).	Nieminski y Evans, 1995	
		O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Remoción de olor y sabor, reducción de COT*.	Martin, 1993	
			Degradación de plaguicidas	Paillard, <i>et al.</i> , 1992	
	Aguas superficiales y subterráneas	O <sub>3</sub>	Control de SPD*.	Shukairy y Summers, 1992	
		O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Formación de aldehídos.	Glaze, <i>et al.</i> , 1989	
		O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Remoción de precursores de THM*.	Duguet, <i>et al.</i> , 1985	
	Oxidación intermedia	Aguas superficiales y subterráneas (con bromo)	O <sub>3</sub>	Formación de bromato.	Lefebvre, <i>et al.</i> , 1995
Reducción de color (57%), decremento de turbiedad (40%), decremento de FPHOA* (48%), decremento de FPTHM*, incremento de la biodegradabilidad.				Kainulainen, <i>et al.</i> , 1995	
Aguas superficiales		O <sub>3</sub>	Remoción de color, oxidación de plaguicidas, reducción de FPTHM*.	Hart, <i>et al.</i> , 1995	
			Formación de CODB*.	Lefebvre y Croué, 1994, Lefebvre y Croué, 1995	
			Incremento de CODB*, formación de oxalato, aldehídos y ácido pirúvico.	Presvost, <i>et al.</i> , 1995	
			Formación de CODB*, reducción de FPTHM*, formación de bromato.	Wricke, <i>et al.</i> , 1995	
			O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Degradación de plaguicidas	Paillard, <i>et al.</i> , 1990 Prados, <i>et al.</i> , 1995
			O <sub>3</sub> O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Degradación de plaguicidas	Meijers, <i>et al.</i> , 1995, Lambert, <i>et al.</i> , 1996

**Tabla 2.6** Tratamientos reportados de aguas naturales con ozono o procesos asociados con la oxidación y sus efectos resultantes (continuación).

TRATAMIENTO	AGUA	OXIDANTE	EFFECTOS RESULTANTES	REFERENCIAS
	Aguas superficiales (con bromo)	O <sub>3</sub>	Formación de bromoformo y bromato. Reducción de FPTHM*.	Baumgardt, <i>et al.</i> , 1995
		O <sub>3</sub> O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Formación de bromato.	Kruithof, <i>et al.</i> , 1995
	Agua profunda	O <sub>3</sub> /UV O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Remoción de hidrocarburos clorados.	Schwämmlein y Leitzke, 1995
	Aguas superficiales y profundas	O <sub>3</sub> O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Formación de aldehídos, ácidos aldo y ceto.	Jammes, <i>et al.</i> , 1994,1995
	Aguas superficiales y profundas (con bromo)	O <sub>3</sub>	Formación de bromato.	Lefebvre, <i>et al.</i> , 1995
		O <sub>3</sub> O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Formación de bromato.	Legube, <i>et al.</i> , 1995
Desinfección	Aguas superficiales	O <sub>3</sub> O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Inactivación de quistes de <i>Giardia muris</i>	Wolfe, <i>et al.</i> , 1989
		O <sub>3</sub>	Inactivación de quistes de <i>Cryptosporidium</i> .	Reading y Bell, 1995
<p>* Abreviaturas:            CAG: Carbón activado granular            COD: Carbón orgánico disuelto            CODB: Carbón orgánico disuelto biodegradable            COT: Carbón orgánico total            FPHOA: Formación potencial de halógenos orgánicos adsorbibles            FPTHM: Formación potencial de trihalometanos            SPD: Subproductos de desinfección            THM: Trihalometanos</p>				

Las características oxidantes del ozono (superiores a las del cloro, peróxido de hidrógeno y permanganato de potasio entre otros, como se muestra en la tabla 2.7) favorecen las reacciones rápidas con la mayoría de los compuestos orgánicos y microorganismos, con la ventaja de no impartir sabores u olores en las aguas aplicadas.

**Tabla 2.7** Potencial de oxidación de distintos compuestos y su relación frente al ozono (Adaptado de Seng y Kuo, 1993).

COMPUESTO	POTENCIAL DE OXIDACIÓN (Volts)	RELATIVO AL OZONO
Ozono	2.07	1.0
Peróxido de hidrógeno	1.77	0.86
Radical perhidroxilo	1.70	0.82
Permanganato de potasio	1.67	0.80
Oxido de cloro	1.50	0.725
Ácido hipocloroso	1.49	0.720
Cloro	1.36	0.66
Bromo	1.09	0.53
Yodo	0.54	0.26
Oxígeno	0.40	0.19

Los valores de las constantes físicas del ozono están listadas en la Tabla 2.8. Para el uso del ozono en el tratamiento de agua, una de las 8 más importantes propiedades físicas es su solubilidad en agua (de 66 a 50% más soluble que el oxígeno del aire dependiendo de la temperatura). El ozono tiene un olor pungente característico el cual es detectable a concentraciones tan bajas como 0.01 a 0.05 ppm (Pryor, 1990).

**Tabla 2.8** Constantes físicas del ozono (Adaptado de Razumouskii, 1984 y Pryor, 1990).

CONSTANTE	VALOR
Peso molecular	48
Punto de ebullición (760 mm Hg)	-111.9 °C
Punto de fusión (760 mm Hg)	-192.7 ± ° C
Temperatura crítica	-12.1°C
Presión crítica	54.6 kgf/cm <sup>2</sup>
Densidad crítica	0.437g/mL
Volumen crítico	0.147 L/mol
Densidad fase gas (0°C)	2.144g/L
Densidad fase líquida (-183 °C)	1.151g/mL
(-195.4 °C)	1.614g/mL
Tensión superficial (-183°C)	48.4 dinas/cm
Capacidad calorífica, Cp (100°C)	43.4kJ/mol
(-173°C)	33.2kJ/mol
Viscosidad (líquido, -183°C)	1.55 ±0.22cp
Calor de evaporación (-112°C)	316kJ/g
Calor de formación (H, 25°C)	144kJ/mol
Calor de solución (H <sub>2</sub> O, 18°C)	15.3kJ/mol
Energía libre (F, 25°C)	135.1kJ/mol
Constantes de van der Waals a	3.545 kgf/cm <sup>2</sup> ·L <sup>2</sup> ·mol <sup>-2</sup>
b	0.04903 L/mol
Susceptibilidad magnética x10 <sup>-6</sup> Gas	0.002 unidades cgs
Líquido	0.15 unidades cgs
Coeficiente de expansión térmica x10 <sup>3</sup> (-183°C)	2.0
(-112.4°C)	2.5
Entropía S <sub>T</sub> + R	234.5 kJ/mol
S <sub>V</sub>	1.59kJ/mol
Potencial de ionización	12.8eV
Afinidad electrónica	1.9-2.7eV
Solubilidad a 0 °C	a 3% de concentración: 20 mg/L
a 20 °C	8.9mg/L

Los principales efectos del ozono sobre los compuestos contaminantes se presentan en la tabla 2.9.

**Tabla 2.9** Principales efectos del ozono en el tratamiento de agua (Adaptado de Hoigné, 1998).

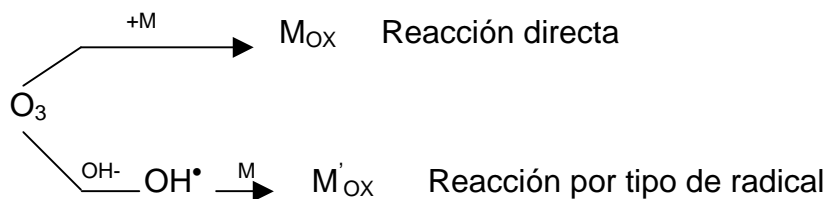
<b>EFFECTOS DEL OZONO EN EL TRATAMIENTO DE AGUA</b>			
<b>DESINFECCION Y CONTROL DE ALGAS</b>	<b>OXIDACIÓN</b>	<b>INCREMENTO DE LA BIODEGRADABILIDAD</b>	<b>MEJORAMIENTO DE ELIMINACIÓN DE PARTÍCULAS</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• La eliminación de bacterias y virus principalmente patógenos se aplica tanto en agua residual tratada como en agua potable.</li> <li>• En agua potable se recomienda mantener un residual de 0.4 mg/L de O<sub>3</sub> durante 4 min.</li> <li>• Destrucción de la formación potencial de trihalometanos, haluros orgánicos y disminución de la demanda de cloro.</li> </ul>	<p>De:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Metales como Fe y Mn</li> <li>• Compuestos que producen color y sabor</li> <li>• Halógenos como Cl, Br y I.</li> <li>• Nitrógeno amoniacal</li> <li>• Nitritos</li> <li>• Sulfuros</li> <li>• Cianuros</li> <li>• Hidrocarburos alifáticos y sus derivados halogenados</li> <li>• Alcoholes, éteres, aldehídos y ácidos carboxílicos.</li> <li>• Compuestos aromáticos.</li> </ul>	<p>De:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• La materia orgánica disuelta</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mejora en los procesos de: coagulación-floculación, flotación, sedimentación y filtración.</li> </ul>

### 2.2.3 Tipos de reacciones de oxidación con ozono

En solución acuosa, el ozono puede actuar con varios componentes (M) por medio de:

- Reacción directa con el ozono molecular, y
- Reacción con especies de radicales formados cuando el ozono se descompone en agua (Hoigné y Bader, 1978).

Estas 2 reacciones básicas del ozono en agua se ilustran en el siguiente esquema (Langlais *et al.*, 1991):

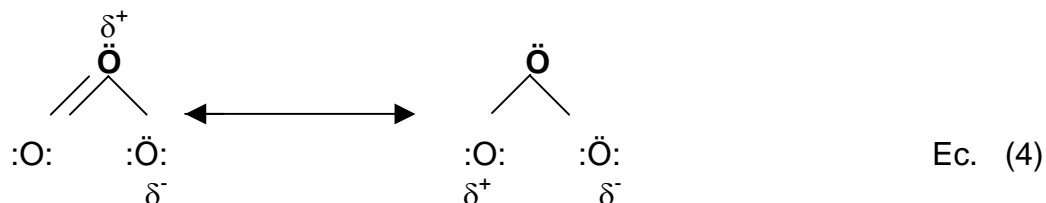


M: Contaminante

$M_{OX}$ : Contaminante oxidado

### 2.2.4 Reacciones directas del ozono en fase acuosa

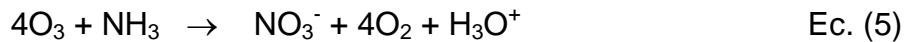
Las formas extremas de la estructura de resonancia en la molécula de ozono han sido representadas como sigue (Langlais *et al.*, 1991):



Esta estructura molecular favorece los mecanismos de oxidación directa, pues el ozono puede reaccionar como un dipolo, un agente electrófilo, o agente nucleófilo, como se describen en la tabla 2.10. Como resultado de su estructura dipolar, la molécula del ozono ataca a los enlaces insaturados de las moléculas. Por otra parte, la reacción electrofílica del ozono le dá la propiedad de atacar moléculas que tienen sitios de alta densidad electrónica, es decir, moléculas aromáticas, sustituyendo a grupos donadores de electrones (OH, NH<sub>2</sub>, y grupos similares). Por el contrario, si la molécula tiene grupos receptores de electrones (-COOH, -NO<sub>2</sub>), reaccionará débilmente con el ozono (Langlais *et al.*, 1991).

Los compuestos orgánicos, en algunos casos, pueden ser completamente oxidados a CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O con ozono, pero tales reacciones requieren generalmente, largos periodos de contacto con el ozono con altas dosis del mismo. En la mayoría de los casos los compuestos orgánicos se oxidan en tanto más y más átomos de oxígeno les han sido incorporados durante la ozonación (Chang-Ping, y Yue-Hwa 2001).

El ozono oxida al amoníaco de acuerdo a la siguiente reacción:



La velocidad de oxidación es pequeña, especialmente a valores de pH debajo de 9.0 de acuerdo con la protonación del  $\text{NH}_3$  a  $\text{NH}_4^+$ . El bromo en el agua puede acelerar la reacción de descomposición del amoníaco, ya que la presencia del ión bromuro ( $\text{Br}^-$ ) cataliza la reacción de eliminación del  $\text{NH}_3$ . Sin embargo, la ozonación de aguas que contienen bromo y no contienen amoníaco, pueden llevar a la formación de compuestos bromoorgánicos ( $\text{CHBr}_3$ ) (Haag, *et al.*, 1984). El ión bromuro es un precursor para la formación de bromato y de compuestos bromoorgánicos, los cuales han sido declarados como potencialmente carcinogénicos (WHO, 1996).

**Tabla 2.10** Tipos de reacción del ozono molecular (Adaptado de Doré, 1989 y Langlais, *et al.*, 1991).

MECANISMOS DE OXIDACIÓN	TIPOS DE COMPUESTOS QUE ATACAN	PRODUCTOS OBTENIDOS DE LA REACCIÓN
Como dipolo	Cicloadición dipolar 1-3 sobre ligaduras insaturadas	<p>Cetona</p> $\begin{array}{c} \text{R}_1 \\ > \text{C} = \text{O} \\ \text{R}_2 \end{array}$ <p>ALDEHÍDO</p> $\begin{array}{c} \text{R}_3 \\ > \text{C} = \text{O} \\ \text{H} \end{array}$
Como agente electrofílico	Esta forma de acción es sobre sitios moleculares con fuerte densidad electrónica como los grupos aromáticos sustituidos con grupos donadores de electrones como OH, $\text{NH}_2$ y compuestos similares.	<p>Ácidos:</p> $\text{HOOC} - \underset{\begin{array}{c}   \\ \text{O} \end{array}}{\text{C}} - \text{COOH}, \begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{COOH} \end{array}$ <p>Otros:</p> $\text{Cl}, \text{NH}_4^+, \text{NO}_3, \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$
Como agente nucleofílico	En teoría esta forma de acción existe sobre dobles ligaduras entre carbono-nitrógeno ( $> \text{C} = \text{N} -$ ) en solventes inertes.	No hay ejemplos

El ozono es ampliamente utilizado para la oxidación de compuestos aromáticos, ya que estos, sean simples o compuestos, constituyen la familia más grande de

compuestos contaminantes en el agua. Los compuestos aromáticos se pueden clasificar de la siguiente manera:

- Los que tienen uno o varios grupos receptores de electrones (-OH, -NH<sub>2</sub>), éstos compuestos reaccionan rápidamente con el ozono (reacción electrofílica).
- Los que tienen grupos receptores de electrones (NO<sub>2</sub>, Cl), como es el caso del 2,6-DNT, que reaccionan lentamente con el ozono. Sin embargo, se puede usar el ozono y peróxido de hidrógeno para aumentar la velocidad de la reacción, esta combinación de oxidantes es muy usada para eliminar nitrobenzeno y clorobenzeno del agua (Langlais *et al.*, 1991).

### 2.2.5 Reacciones indirectas del ozono en fase acuosa

La molécula del ozono no es estable en agua y se descompone para generar radicales, principalmente el muy reactivo OH<sup>•</sup>. De manera general, las condiciones que favorecen la descomposición del ozono se describen en la tabla 2.11.

**Tabla 2.11** Condiciones que favorecen la descomposición del ozono (Adaptado de Doré, 1989).

CONDICIÓN	DESCRIPCIÓN
pH >9	Presencia de iones hidróxidos: OH <sup>•</sup>
Fe <sup>2+</sup> ↔ Fe <sup>3+</sup> Mn <sup>2+</sup> ↔ Mn <sup>3+</sup>	Presencia de iones metálicos que forman una pareja óxido-reductora.
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Adición de peróxido de hidrógeno (agua oxigenada).
Radiación UV	Aplicaciones de radiación UV favoreciendo la fotólisis.

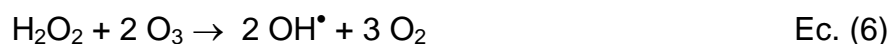
### 2.2.6. El ozono en los procesos de oxidación avanzada aplicando peróxido de hidrógeno

Los procesos basados en la formación de especies altamente reactivas, como el OH<sup>•</sup>, son designados con el nombre de procesos avanzados de oxidación. Recientemente, este término ha sido también aplicado a las tecnologías que emplean especies altamente reactivas como las formadas por la fotocatalisis mediante óxido de titanio.

Sin embargo, de los diferentes métodos de oxidación avanzada, la producción de la especie OH<sup>•</sup> a partir del ozono es la más económica. El proceso generalmente se inicia elevando el pH, adicionando peróxido de hidrógeno o aplicando radiación

UV. La presencia de carbón activado en suspensión estimula dicho proceso (Hoigné, 1998).

El sistema ozono-peróxido de hidrógeno ( $O_3/H_2O_2$ ) también llamado peroxono produce radicales hidroxilo ( $OH^\bullet$ ) por medio de diferentes reacciones en las que participan moléculas intermediarias como:  $H^\bullet, HO^{2+}$  y  $O^{3+}$ . La suma de estas reacciones a una temperatura de 30 a 35 °C produce:



Este proceso se aplica para eliminar ciertos compuestos que imparten color y sabor, y que son resistentes a otros oxidantes incluyendo al ozono mismo. Como consecuencia de la gran reactividad de los radicales libres, el proceso permite la remoción con bajas dosis de ozono.

Un aspecto importante de considerar cuando se evalúa el uso de radicales libres para la desinfección de agua potable es la considerable reducción del tiempo de contacto.

El peroxono es efectivo para controlar coliformes (McGuire y Davis., 1988), y si se mantiene algún exceso de ozono molecular se logra una efectiva remoción de virus colifagos, quistes de *Giardia muris* y bacterias heterotróficas (Ferguson *et al.*, 1990).

Esto se puede lograr si se mantiene un nivel de  $H_2O_2$  en la alimentación suficientemente bajo para limitar la reacción con ozono y permitir la existencia de residual de ozono molecular.

La tabla 2.12 muestra valores experimentales de la relación de  $H_2O_2 / O_3$  recomendados para diferentes aplicaciones en sistemas de oxidación avanzada.

**Tabla 2.12** Relaciones experimentales de  $H_2O_2 / O_3$ .

RELACION $H_2O_2/O_3$ (g/g)	APLICACIÓN	REFERENCIA
0 – 1	Remoción de nitrógeno	Paillard <i>et al.</i> , 1990
0.3	Remoción de atrazina	Duguet <i>et al.</i> , 1991
0 – 2	Remoción de atrazina	Chramosta <i>et al.</i> , 1991
0.4	Remoción de materia orgánica natural	Allemane <i>et al.</i> , 1993



En general, los mecanismos de reacción y descomposición del ozono están regidos por diferentes especies como se muestra en la tabla 2.13, entre las cuales el radical hidróxido (o hidroxilo) es el más reactivo.

**Tabla 2.13** Radicales producidos por la descomposición del ozono (Adaptado de Hoigné, 1998).

TIPO DE RADICAL	SIMBOLO	REACTIVIDAD
Radical hidróxido	OH <sup>•</sup>	muy reactivo
Ion radical superóxido	O <sup>•</sup> 2 <sup>-</sup>	activo
Ion radical ozónido	O <sup>•</sup> 3 <sup>-</sup>	poco reactivo
Ion radical óxido	O <sup>•</sup> -	poco activo
Radical hidroperoxilo	HO <sub>2</sub> <sup>•</sup>	casi inerte

Es necesario considerar que:

- Ciertas reacciones son imposibles que se lleven a cabo por vía directa.
- Los ataques por reacciones directas son selectivos.
- Las reacciones por acción de los radicales no son selectivas.
- La presencia de consumidores del radical hidroxilo, como: HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, influye en las reacciones radicalarias.

Sin adicionar peróxido de hidrógeno, la cantidad y concentración de radicales que se forman depende de la materia orgánica contenida en el agua la cual se representa por las sustancias húmicas y fúlvicas y tienen la propiedad de iniciar, promover y consumir el ozono.

Por regla general en aguas naturales con bajos contenidos de materia orgánica se parte de la hipótesis de que el consumo de ozono sigue una cinética de primer orden:

$$\frac{d[O_3]}{dt} = w[O_3] \quad \text{Ec. (7)}$$

donde:

[O<sub>3</sub>]: Concentración de ozono, g/m<sup>3</sup>

w: Velocidad de utilización específica del ozono, s<sup>-1</sup>

El término *w* es posible determinarlo en función del pH, el carbono orgánico total y la alcalinidad del agua a tratar según la ecuación (Orta de Velásquez, 1992, Yurteni y Gurol, 1988):

$$\log w = -393 + 0.24 \text{ pH} + 0.75 \log (\text{Abs } 254 \text{ nm}) + 1.08 \log(\text{COT}) - 0.19 \log(\text{alcalinidad}) \quad \text{Ec. (8)}$$

Un valor típico de  $w$  es de  $3 \text{ s}^{-1}$  para sistemas de agua relativamente limpia (Yurteni y Gurol, 1988).

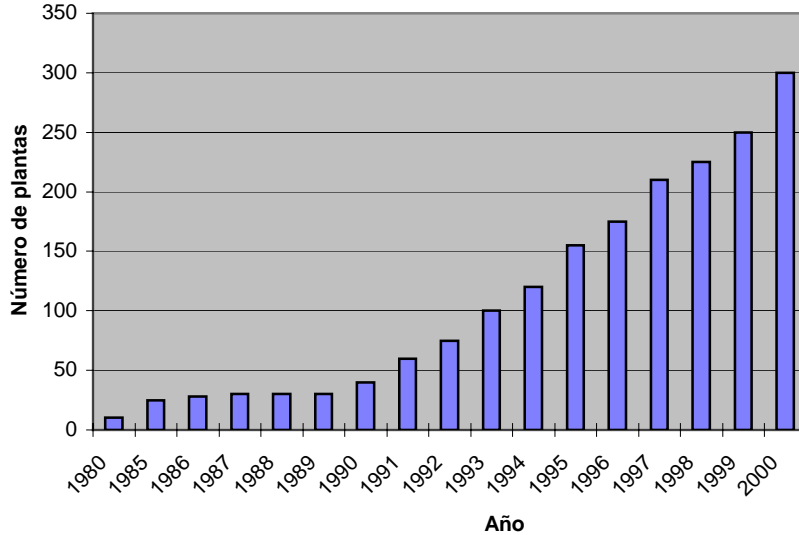
Por lo general a nivel laboratorio, los reactores para el tratamiento peroxono consisten en torres de contacto hechas de acero inoxidable o acrílico. Las torres contienen un mecanismo para mezclar al agua y al ozono y mantener un flujo turbulento. El peróxido es inyectado con ayuda de un mezclador estático localizado antes de la entrada a la columna. En este lugar el ozono entra en un difusor de burbujas finas por el fondo, el flujo de agua puede ser a cocorriente o a contracorriente (Vázquez, 1996).

A nivel plantas de tratamiento, generalmente las cámaras de contacto se construyen de concreto con cemento Portland tipo 5 o tipo 2 (Langlais *et al.*, 1991), los cuales se recomiendan para estructuras sanitarias que requieren resistencia a la humedad y la corrosión.

Las primeras aplicaciones del ozono en el tratamiento de agua para uso potable estaban dirigidas a la desinfección. En 1906, después de dos años de experimentación realizadas por Mr. Otto, las autoridades de salud francesas promulgaron la autorización oficial para tratar con ozono el agua potable pública en Francia. Antes de la segunda guerra mundial existían en Francia 250 plantas potabilizadoras que utilizaban ozono para la desinfección, actualmente con las mejoras significativas en los generadores de ozono, sistemas de contacto y equipos de disolución, las aplicaciones se han incrementado como en la oxidación de contaminantes inorgánicos, en la remoción de plaguicidas y carbono orgánico disuelto biodegradable (Le Paulouë y Langlais, 1999).

En Estados Unidos (EU), las aplicaciones del ozono se han desarrollado a través de un lento proceso, iniciando con desinfección y remoción de sabor, color y olor en los primeros años de 1900, con un lento crecimiento hasta que se aceleró a mediados de 1980. En 1986, el Congreso de los Estados Unidos aprueba la “enmienda al acta de agua potable segura” (Safe Drinking Water Act Amendments of 1986) y recientemente la enmienda de 1996, las cuales involucran nuevas regulaciones en agua potable (Rice, 1999), así mismo, la legislación Europea (European Directive 98/83/EEC) que rige a todos los Estados miembros de la Comunidad Europea define los límites máximos permitidos para contaminantes orgánicos en agua potable (Suty *et al.*, 2004) en donde el ozono tiene un papel principal para alcanzar dichas regulaciones, lo cual ha estimulado las instalaciones con ozono en muchas plantas de tratamiento de agua en los últimos años.

A mediados de 1997 en Estados Unidos, se identificaron más de 200 plantas que utilizan ozono, incrementándose a 300 plantas operando en el año 2000, como se muestra en la figura 2.2.



**Figura 2.4** Plantas de tratamiento de agua potable en operación en EU que utilizan ozono (Rice, 1999).

La ozonación es utilizado en EU para el control de la formación de trihalometanos, el mejoramiento de la coagulación, la remoción de plaguicidas, la oxidación del carbono orgánico total, hierro y manganeso, el control de sabor y olor y en la reducción de color (Rice, 1999).

La legislación Europea (European Directive 98/83/EEC) define, de acuerdo con la tabla 2.13, los límites máximos permitidos para contaminantes orgánicos en agua potable. Esta legislación rige a todos los Estados miembros de la Comunidad Europea.

Las aplicaciones del ozono en Canadá inician en 1954 y han mostrado un continuo crecimiento debido a los significativos avances en los equipos productores de ozono y de mezclado así como por la disminución de costos en la generación del ozono. En este país la principal aplicación del ozono es en el tratamiento de agua potable contando actualmente con 68 instalaciones, 40 de las cuales se localizan en Quebec (Larocque, 1999).

En 1930 se inician las pruebas de aplicación del ozono para el tratamiento de agua potable en Japón. Sin embargo, la alta humedad y los altos costos de la electricidad detuvieron esta aplicación. De 1941 a 1945 todos los recursos de Japón fueron destinados para la guerra. De finales de 1960 a finales de 1980, Japón tuvo un crecimiento significativo industrial y económico. Este crecimiento va acompañado de contaminación ambiental por diferentes desechos deteriorándose la calidad del agua en lagos y presas. Los problemas de olor en agua potable para abastecer a grandes ciudades cuyas fuentes de agua son lagos o presas tales

como Biwako, Kasumigaura, Inbanuma, etc. se han resuelto efectivamente con la utilización del proceso combinado de carbón activado y ozonación. Japón cuenta con 75 plantas de tratamiento de agua potable con ozonación, con una producción de ozono total de 395,315 g/h (Matsumoto y Watanabe, 1999).

Los principales objetivos en el tratamiento de agua potable son un control de la contaminación microbiológica y orgánica y la producción de un agua estable biológicamente. En vista de estos objetivos, muchas compañías proveedoras de agua en Benelux (Holanda, Bélgica y Luxemburgo) han mejorado sus plantas de tratamiento y en muchas de ellas han implementado a la ozonación.

En Benelux, 21 plantas con ozonación han sido instaladas, once de estas se utilizan con agua de origen subterráneo y las diez restantes con agua superficial. Las plantas para aguas de origen subterráneo aplican la ozonación para la remoción de color, sabor y olor, microcontaminantes orgánicos y desinfección. La principal desventaja de la ozonación es la formación de bromatos. Cuando la ozonación es usada para propósitos de desinfección se debe cumplir con un estándar para bromato de 10  $\mu\text{g/L}$ , sin embargo cuando el único propósito es el control de contaminantes orgánicos el estándar de bromato a cumplir es de 0.5  $\mu\text{g/L}$ , el cual puede hacer prohibitivo el uso de ozono (Kruithof y Masschelein, 1999).

En Alemania se han generado 6566 plantas productoras de ozono en los últimos 45 años (instaladas tanto en Alemania como en otras partes del mundo) con una capacidad de producción aproximada de 2 825 kg/h  $\text{O}_3$ , de las cuales 10.5 % del total (694) están dirigidas al tratamiento de agua potable de acuerdo al reporte de la Asociación Federal de Compañías en la Industria del Agua y Gas (Federal Association of Companies in the Gas and Water Industry, FIGAWA).

La calidad del agua potable de acuerdo con el acta para el agua potable de Alemania frecuentemente no puede ser alcanzada sin el uso de ozono. Las fuentes de agua municipal usan el ozono para remover tanto sustancias húmicas, como sabores y olores indeseables. En estas áreas de implementación, los sistemas de ozonación pueden ser acoplados a métodos de clarificación. La ozonación también es utilizada para la remoción de hierro y manganeso presentes como coloides (sustancias húmicas) en aguas superficiales y subterráneas con la ventaja de que en este proceso las reacciones llevadas a cabo son ampliamente independientes de los valores de pH del agua a tratar. Las cantidades de ozono utilizadas por etapa de tratamiento en el suministro de agua municipal varían de 0.5 a 1.2  $\text{g/m}^3$   $\text{O}_3$ , pudiendo ser mayor para casos de alta contaminación (Böhme, 1999).

En Suiza tienen la experiencia del uso del ozono en el tratamiento del agua de cinco décadas, contando con el diseño y operación de más de 40 plantas de tratamiento de agua a la fecha (Geering, 1999).

El uso del ozono en el Reino Unido alcanzó un significativo nivel al final de 1960 con una gran instalación en Escocia para la remoción de color. Alrededor de 50 plantas fueron instaladas en la década de los años 90 para el tratamiento de agua potable. Algunas de estas plantas tuvieron dificultades operacionales debidas a la falta de entendimiento fundamental en buenas prácticas para la aplicación del ozono (Lowndes, 1999).

En las últimas décadas se han obtenido importantes desarrollos tanto en tecnología como en las aplicaciones del ozono en el mundo, haciéndolo apropiado y práctico para utilizarse en el tratamiento de agua. Este conocimiento incluye el uso del ozono como un agente para las siguientes funciones:

- Desinfección bacteriana
- Inactivación de virus
- Oxidación de hierro y manganeso
- Decoloración
- Remoción de olor y sabor
- Eliminación de algas
- Oxidación de sustancias orgánicas
- Microfloculación de sustancias orgánicas disueltas
- Reducción de turbiedad
- Pretratamiento para procesos biológicos.

El ozono es un desinfectante muy efectivo, actúa más rápidamente frente a otros agentes desinfectantes como cloro, dióxido de cloro, plata o monocloramina además de utilizarse a menores concentraciones.

La combinación de ozonación en combinación con filtración con carbón activado es un método exitoso para remover contaminantes orgánicos del agua vía oxidación. De esta forma, el ozono remueve tanto sustancias orgánicas como hierro y manganeso. Este resultado es importante pues existe una reducción en la formación de compuestos cancerígenos tales como el clorofenol.

Otra aplicación del ozono es en la micro-floculación de sustancias orgánicas disueltas, típicamente en una etapa de pre-ozonación. Con una dosis correcta, el ozono mejora la precipitación de ácidos húmicos y con esto optimiza la floculación subsecuente. Una disminución significativa de la turbiedad se puede obtener como resultado de la ozonación. El ozono también es utilizado aplicando su propiedad de decoloración en la obtención de agua potable, siendo también efectivo para otras funciones estéticas tales como la remoción de olor y materiales que producen sabor (Geering, 1999).

En el resto de los países de América, la aplicación del ozono ha sido restringida tanto por cuestiones económicas como por falta de conocimiento profundo de la tecnología. En México el uso del ozono empieza a justificarse, se tienen cinco plantas de tratamiento para agua potable (con caudales de 14 a 41 L/s) y una planta piloto para estudios experimentales que cuentan con sistema de ozonación en la ciudad capital (DGCOH, 1998).

Cuando el ozono es aplicado como un preoxidante en el tratamiento de aguas, este puede reaccionar rápidamente con la materia orgánica natural presente en el agua cruda (Bose, *et al.*, 1994). Estudios recientes (Kim, *et al.*, 1997) muestran como la ozonación mejora la biodegradabilidad de sustancias orgánicas medidas como carbono orgánico disuelto en la obtención de agua para uso potable.

Las investigaciones ubican al proceso de ozonación como competitivo en eficiencia y en costo para otras aplicaciones como son el control de subproductos de desinfección (mediante la reducción de precursores), como mejorador del proceso de floculación, y en procesos de oxidación avanzada en combinación con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y UV. Kang *et al.*, (1997) reportan el efecto de la ozonación para el tratamiento de microcontaminantes como plaguicidas, hidrocarburos alifáticos y aromáticos y compuestos fenólicos presentes en fuentes de abastecimiento para agua potable, sin embargo, no se conoce este efecto ante altas concentraciones de estos contaminantes.

De acuerdo con el análisis de las publicaciones científicas del período de 1975 al 2000 realizado por Suty *et al.*(2004), el uso de los procesos de oxidación avanzada (POA, o por sus siglas en ingles AOP's de advanced oxidation processes) para la remoción de contaminates en el tratamiento de agua a tenido un creciente interés, habiendo un importante incremento en el número de publicaciones en el periodo 1995-2000.

Este creciente interés en la aplicación de POA ha sido estimulado por la aplicación de normas de regulación más estrictas así como por el incremento de contaminantes en las fuentes de abastecimiento de agua debido a las actividades agrícolas e industriales principalmente.

En la aplicación y la selección de procesos de oxidación avanzada para la remoción de contaminantes deben considerarse los siguientes factores (Suty, *et al.*, 2004):

- La naturaleza, las propiedades fisicoquímicas y la concentración de los contaminantes a tratar
- La biodegradabilidad de los contaminantes
- La presencia de consumidores de radicales hidroxilo y de compuestos que absorban la radiación UV (dependiendo del POA a aplicar)

- El contenido de materiales en suspensión
- La existencia de catalizadores
- El grado de remoción que se desea alcanzar
- El costo del proceso a aplicar.

Dentro de las aplicaciones de procesos avanzados de oxidación utilizando  $O_3$  (ozonación bajo condiciones básicas),  $O_3/H_2O_2$  y  $O_3/UV$ , se encuentra el uso del ozono para reducir o transformar compuestos recalcitrantes ( Monje-Ramírez y Orta de Velásquez, 2004; Bijan y Mohseni, 2004; Slomczynska, *et al.*, 2004), para el incremento de la biodegradabilidad de COD (carbono orgánico disuelto) en aguas tratadas para recarga de agua subterránea (Schumacher, *et al.*, 2004), para la reducción de la toxicidad de contaminantes (Schrank, *et al.*, 2004; Nakamura, *et al.*, 2004) y en la optimización de sistemas de desinfección y sus subproductos (Hulsey *et al.*, 2006; Zhou y Neemann, 2005; Tang, *et al.*, 2005; Rojas-Valencia, *et al.*, 2004; Mysore, *et al.*, 2004).

### 3. METODOLOGÍA

La metodología aplicada para alcanzar los objetivos establecidos, se planteó en cinco fases, descritas a continuación.

**Fase 1:** Establecimiento de las condiciones iniciales de calidad mediante el muestreo y realización de diversos análisis de las fuentes de agua seleccionadas

#### 3.1 Determinación de la calidad del agua subterránea

La Dirección General de Construcción y Operación Hidráulica (DGCOH) de la Ciudad de México cuenta con un monitoreo de calidad del agua de las fuentes de abastecimiento que se encuentran operando, en construcción o en propuesta. Dichos valores, permiten detectar las concentraciones de algunos parámetros superiores a la norma e instrumentar medidas que aseguren el cumplimiento de los estándares vigentes.

Los pozos estudiados se seleccionaron sobre la base de los problemas de contaminación que éstos presentan, además de considerar que se encuentran en operación, con disponibilidad hacia su acceso para muestreo, así como aquellos con el mayor volumen (m<sup>3</sup>) de agua disponible, de acuerdo con la DGCOH. Existe un convenio de colaboración (N° 1-07-CO-04-1-0660) firmado entre la DGCOH y el Instituto de Ingeniería de la UNAM, en el cual se garantiza la confidencialidad de la información proporcionada por la DGCOH, motivo por el cual los pozos sólo serán identificados con las claves de la tabla 3.1.

**Tabla 3.1** Claves de los pozos estudiados.

<b>CLAVE:</b>	<b>POZO:</b>
A1	Pozo monitoreado 1
A2	Pozo monitoreado 2
A3	Pozo monitoreado 3
A4	Pozo monitoreado 4
A5	Pozo monitoreado 5

Para determinar la calidad del agua subterránea de los pozos seleccionados se llevaron a cabo los muestreos en cada pozo en coordinación con el personal de la DGCOH. Las variables evaluadas en cada muestreo fueron:

- Características bacteriológicas
- Características fisicoquímicas



- Análisis de elementos
- Análisis de carbono
- Análisis de compuestos orgánicos semivolátiles
- Análisis de compuestos orgánicos volátiles
- Análisis de plaguicidas organoclorados

### **3.1.1 Análisis de características bacteriológicas**

Se hicieron las determinaciones de cuenta estándar en plato (o conteo de bacterias heterotróficas en plato: heterotrophic plate count, HPC), organismos coliformes totales y fecales utilizando la técnica de sembrado por microfiltración (9215D, 9222B y 9222D. Standard Methods1989,17<sup>th</sup> Edition). Todas las valoraciones se hicieron por triplicado en cada pozo, reportándose su valor promedio.

### **3.1.2 Análisis de características fisicoquímicas**

Las pruebas de turbiedad (UTN) se midieron por el método nefalométrico (2130B. Standard Methods1989,17<sup>th</sup> Edition) con un turbidímetro (equipo Hach, modelo 2100P turbidimeter) y el color (U Pt-Co) se determinó por el método espectrofotométrico ( 2120C., Standard Methods1989,17<sup>th</sup> Edition, equipo Hach DR/2000, Direct reading spectrophotometer).

Las pruebas de conductividad y sólidos disueltos totales se determinaron por el método de laboratorio de conductimetría ( 2510B. Standard Methods1989,17<sup>th</sup> Edition, equipo Hach Conductivity/ TDS meter, modelo P/N 44600-00).

Las determinaciones de pH se realizaron por el método electrométrico (4500-H<sup>+</sup> B, Standard Methods1989,17<sup>th</sup> Edition, con potenciómetro Cole-Palmer, Modelo 05669-20 Microcomputer pH-visión).

Las determinaciones de nitrógeno amoniacal se hicieron por el método titulométrico (4500-NH<sub>3</sub>, Standard Methods1989,17<sup>th</sup> Edition).

Las determinaciones de demanda química de oxígeno (DQO) se realizaron aplicando el método colorimétrico (5250D., Standard Methods1989,17<sup>th</sup> Edition con equipo digestor para DQO HACH COD reactor y espectrofotómetro HACH DR/2000 Direct reading spectrophotometer).

### **3.1.3 Análisis de elementos**

Los análisis de elementos se hicieron por espectrofotometría de absorción atómica (equipo Perkin Elmer, modelo 1100B). Cada resultado es el promedio de tres análisis hechos por muestra.

### **3.1.4 Análisis de carbono**

Se determinaron el carbono total y el orgánico y por diferencia, el inorgánico mediante el uso de un equipo Analizador de Carbono Orgánico Total (marca Shimadzu Corporation Environmental, Modelo TOC-500 con Inyector de automuestreo de la misma marca modelo ASI-502).

### **3.1.5 Análisis de compuestos orgánicos semivolátiles**

Se determinaron por extracción con un solvente orgánico mediante la técnica de extracción líquido-líquido con embudo de separación (EPA 3510) y mediante la técnica de extracción Solid Phase Extraction (SPE) (EPA 3535) y analizados en un sistema de Cromatografía de Gases/Espectrometría de Masas (CG/EM) con muestreador automático (Automuestreador de series, marca Hewlett Packard modelo 6890, Cromatógrafo de gases, marca Hewlett Packard modelo 6890HP, Detector Selectivo de Masas marca Hewlett Packard modelo 5973HP).

El método utilizado para la extracción de la muestra se resume como sigue: un litro de muestra de agua se extrae con el disolvente orgánico cloruro de metileno (bidestilado), primero en medio básico (con disolución de hidróxido de sodio), y después en medio ácido (con dilución de ácido sulfúrico), el extracto se seca con sulfato de sodio anhidro. Se concentra a un mililitro y se inyectan 2  $\mu\text{L}$  al sistema CG/EM con muestreador automático, donde se realiza la separación (tiempo de retención), identificación (m/z) y cuantificación (por estándar externo) de los compuestos.

Para esta determinación se utilizaron en un primer análisis una mezcla de Fenantreno-d10 y Acenafteno-d10 (10 mg/L de cada uno) en la matriz de la muestra como estándar sustituto para evaluar el desempeño del método. Posteriormente se hace la determinación sin la adición del estándar sustituto (Fenantreno-d10 y Acenafteno-d10) para incrementar la resolución de los picos del cromatograma que son característicos de los compuestos presentes en la muestra A1 así como en el resto de los pozos muestreados.

### 3.1.6 Análisis de compuestos orgánicos volátiles

Determinados por el método de purga y trampa con cromatografía de gases/espectrometría de masas (Cromatógrafo de gases, marca Hewlett Packard modelo HP5890A, Detector Selectivo de Masas marca Hewlett Packard modelo HP5970B).

### 3.1.7 Análisis de plaguicidas organoclorados

Determinados en un sistema de extracción líquido-líquido con un disolvente orgánico, inyectados con un equipo muestreador automático (marca Helwlett Packard, modelo 7673 A), separados por cromatografía de gases (marca Hewlett Packard, modelo 5890, serie II) y cuantificados por detector de captura de electrones (marca Hewlett Packard, modelo 19233).

El método utilizado para la extracción de la muestra se resume como sigue: un litro de muestra de agua se extrae con el disolvente orgánico cloruro de metileno (bidestilado) en medio básico (con disolución de hidróxido de sodio) usando un embudo de separación. El extracto de cloruro de metileno se seca con sulfato de sodio anhidro, se concentra a un mililitro y se disuelve en hexano, se concentra nuevamente a un mililitro y se inyectan 2  $\mu\text{L}$  con un equipo muestreador automático al sistema Cromatógrafo de Gases / Detector de Captura de Electrones, donde se realiza la separación (tiempo de retención) y cuantificación (por estándar externo) de los compuestos.

Para esta determinación se utilizó en un primer análisis un estándar sustituto que es un analito poco probable de encontrar en las muestras para evaluar el desempeño del método, en este caso se adicionó pentacloronitrobenceno (PCNB) en la matriz de la muestra A1. Posteriormente se hace la determinación sin la adición del analito (PCNB) para incrementar la resolución de los picos del cromatograma de los compuestos presentes en la muestra A1, así como en las muestras A2, A3, A4 y A5 respectivamente.

**Fase 2:** Evaluación de la remoción de nitrógeno amoniacal con zeolita clinoptilolita en reactores intermitentes y sus ciclos de regeneración

## 3.2 Remoción de nitrógeno amoniacal en reactores intermitentes con zeolita

### 3.2.1 Proceso de acondicionamiento de la zeolita

Las muestras de clinoptilolita fueron recolectadas de un depósito ubicado en Etlá, Oaxaca, en el Sureste de México (17°14' N, 97°13' W). Estos depósitos se

originaron durante el periodo precámbrico, habiendo sido reconocida esta área geológica por Wilson y Clabaugh (1970), siendo la mayor y más conocida (Mumpton, 1973). El mineral natural de este yacimiento fue caracterizado como zeolita clinoptilolita por difracción de rayos X por Vaca (1999).

La zeolita recolectada fue molida y tamizada a +30, -40. El material tamizado se somete a un lavado constante con agua destilada para eliminar partículas finas. Se seca posteriormente a 60 °C por 12 horas.

Con la finalidad de incrementar la capacidad de intercambio catiónico y trabajar con la muestra homogénea, la zeolita previamente triturada y tamizada se sometió a un proceso de acondicionamiento descrito por Carland y Aplan (1995) y Vaca (1999), en el cual se lava la zeolita con agua destilada, se seca a 110°C durante 24 horas, se divide en lotes de 15 g y se adicionan 100 mL de una solución 1M de NaCl por cada lote, los cuales se calientan en autoclave durante dos horas a 120°C y 2 atm. Después de un período de enfriamiento las muestras fueron filtradas y lavadas tres veces con agua destilada. Se repite el procedimiento completo dos veces más y finalmente la zeolita se seca a 65°C durante 12 horas y se conserva en un desecador.

### **3.2.2 Remoción de nitrógeno amoniacal con zeolita homoiónica sódica en reactores intermitentes de mezcla completa**

Para establecer el efecto que la zeolita homoiónica sódica tiene sobre la remoción de nitrógeno amoniacal en reactores intermitentes de mezcla completa, se plantearon dos etapas.

En la primera etapa, se evalúa la remoción ante altas concentraciones iniciales de nitrógeno amoniacal (de 1 a 4 g N-NH<sub>3</sub>/L), a tres niveles de pH (4, 7 y 11) y con tiempos de reacción en nueve niveles.

Posteriormente se plantea una segunda etapa, con concentraciones iniciales de nitrógeno amoniacal menores (0.25, 0.50 y 1 g N-NH<sub>3</sub>/L), en dos niveles de pH (7 y 11) y con tiempos de reacción en seis niveles, evaluándose además el efecto de la zeolita homoiónica nueva o regenerada sobre la remoción del nitrógeno amoniacal.

La experimentación se planteó bajo un diseño de experimentos multifactorial balanceado de efectos fijos (Montgomery, 2004). Este diseño experimental permite conocer el efecto de cada uno de los parámetros de tratamiento evaluados y sus niveles de acción, así como la relación existente entre factores. A fin de comprobar la hipótesis acerca de la igualdad de los efectos de los tratamientos, así como las posibles interacciones entre ellos, los datos experimentales son sometidos a un

análisis de variancia mediante un modelo de efectos fijos como se describe en el Anexo A (Sección A.1 y A.2).

En caso de existir diferencia en algunos de los niveles medios de los factores de tratamiento, se aplicará la prueba de comparación de medias. Finalmente se corroborará la idoneidad del modelo y en caso de ser requerido se realizará la estimación de parámetros del mismo. Previamente se verificará que las observaciones están distribuidas de manera independiente y normal realizando pruebas de análisis de residuos y pruebas de normalidad de los datos (Montgomery, 2004).

El arreglo de datos para el diseño trifactorial de la etapa 1, se muestra en la tabla 3.1 y el arreglo para el diseño multifactorial de la etapa 2, se muestra en la tabla 3.2 respectivamente.

### Etapa 1:

En reactores intermitentes de mezcla completa se estudió, la remoción de nitrógeno amoniacal por la zeolita homoiónica sódica, investigando el efecto de tres factores: pH, concentración inicial de nitrógeno amoniacal y tiempo de reacción, bajo el diseño multifactorial (en este caso, trifactorial) balanceado de efectos fijos (Anexo A, sección A.1) de acuerdo a la distribución de la tabla 3.1.

**Tabla 3.2** Diseño trifactorial balanceado de efectos fijos, etapa 1.

				TIEMPO DE REACCIÓN (HORAS)	TOTALES	PROMEDIOS	
				0 1 6 . . . . c			
PH	4	Concentración inicial	1	$y_{1111}$ $y_{1112}$ $y_{1113}$ (tres resultados para cada pH, concentración inicial y tiempo de contacto)	$y_{1..}$	$y_{1..}$	
	7		2	$y_{2111}$ , $y_{2211}$ , $y_{2bc}$	$y_{2..}$	$y_{2..}$	
	.		.	.	.	.	.
	.		.	.	.	.	.
	a		b	$y_{a11}$ , $y_{a21}$ , $y_{abc}$	$y_{a..}$	$y_{a..}$	
		Totales		$y_{.1}$ $y_{.2}$ $y_{.b}$	$y_{....}$	$y_{....}$	
		Promedios		$y_{.1}$ $y_{.2}$ $y_{.b}$			

La variable de respuesta es el contenido de nitrógeno amoniacal y los tres factores fijos son:

- Concentración inicial en 4 niveles: 1, 2, 3 y 4 g N-NH<sub>3</sub>/L
- pH en tres niveles: 4, 7 y 11

- Tiempo de reacción (Horas), en nueve niveles: 0, 1, 6, 12, 18, 24, 48, 72 y 120 horas.

Generándose 108 tratamientos y cada uno se hizo por triplicado dando un total de 324 evaluaciones.

## Etapa 2:

En reactores intermitentes de mezcla completa se estudió, la remoción de nitrógeno amoniacal por la zeolita homoiónica sódica, investigando el efecto de la concentración inicial de nitrógeno amoniacal a dos valores de pH, con zeolita homoiónica nueva y regenerada y a diferentes tiempos de reacción, bajo un diseño multifactorial balanceado de efectos fijos (Anexo A, sección A.2), con el esquema de la tabla 3.2.

**Tabla 3.3** Diseño multifactorial balanceado de efectos fijos, etapa 2.

					TIEMPO DE REACCIÓN (HORAS)			TOTALES	PROMEDIOS	
					0	1	6 . . . . d			
pH	7	Concentración inicial	0.25	Tipo de Zeolita	1	$y_{11111}$	$y_{11112}$	$y_{11113}$	$y_{1..}$	$y_{1..}$
					(tres resultados para cada pH, concentración inicial, tipo de zeolita y tiempo de contacto)					
	0.5		$y_{2111}$		$y_{2211}$	$y_{2bcd}$	$y_{2..}$	$y_{2..}$		
	.		.		.	.	.	.		
.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	
a	.	b	c	$y_{a111}$	$y_{a211}$	$y_{abcd}$	$y_{a..}$	$y_{a..}$		
Totales Promedios					$y_{.1.}$	$y_{.2.}$	$y_{.b.}$	$y_{....}$	$y_{....}$	
					$y_{.1.}$	$y_{.2.}$	$y_{.b.}$			

La variable de respuesta es el contenido de nitrógeno amoniacal y los cuatro factores fijos son:

- Concentración inicial en 3 niveles: 0.25, 0.50 y 1 g N-NH<sub>3</sub>/L
- pH en dos niveles: 7 y 11
- Tiempo de reacción (Horas), en seis niveles: 0, 6, 12, 18, 24, 48 horas.
- Tipo de zeolita: homoiónica nueva (1) y homoiónica regenerada (2).

Generándose 72 tratamientos y cada uno se hizo por duplicado dando un total de 144 evaluaciones.

Al final de cada tratamiento se determinó el contenido de nitrógeno amoniacal por el método estandarizado titulométrico 4500-NH<sub>3</sub> E y se calculó el % de remoción obtenido.

### 3.2.3 Influencia del número de ciclos de regeneración de la zeolita sobre su eficiencia de remoción de nitrógeno amoniacal

Para la evaluación de las características de remoción de nitrógeno amoniacal por la zeolita frente a los ciclos de regeneración se compararon sus propiedades fisicoquímicas tanto en la zeolita natural como en la homoiónica sódica, desde cero hasta diez regeneraciones en cuanto a:

- La capacidad de remoción de nitrógeno amoniacal en reactores intermitentes de mezcla completa bajo un diseño unifactorial (Anexo A, sección A.3).
- El valor del área superficial evaluada por el método de adsorción de nitrógeno.
- El valor del potencial zeta (mV) evaluado por el método del potencial electrocinético.
- La variación en la relación Si/Al mediante el análisis de elementos por espectrometría dispersiva de rayos X
- La morfología a través de micrografías tomadas con un microscopio electrónico de barrido.

#### 3.2.3.1 La capacidad de remoción de nitrógeno amoniacal en reactores intermitentes de mezcla completa bajo un diseño unifactorial, con zeolita con diferentes ciclos de regeneración

En reactores intermitentes de mezcla completa se estudiará la vida útil de la zeolita homoiónica sódica regenerada frente a la remoción de nitrógeno amoniacal, bajo un diseño unifactorial balanceado de efectos fijos (Anexo A, sección A.3), con el esquema de la tabla 3.3.

**Tabla 3.4** Distribución de datos en experimento unifactorial de efectos fijos.

Tipo de zeolita	Remoción de nitrógeno amoniacal (%)	Totales	Promedios
Z 0	$y_{11} \ y_{12}$	$y_{1.}$	$y_{1.}$
Z 1	$y_{21} \ y_{22}$	$y_{2.}$	$y_{2.}$
⋮	⋮	⋮	⋮
⋮	⋮	⋮	⋮
⋮	⋮	⋮	⋮
Zeolita n	$y_{n1} \ y_{n2}$	$y_{n.}$	$y_{n.}$
	Totales	$y_{..}$	$y_{..}$

La variable de respuesta seleccionada fue el porcentaje de remoción de Nitrógeno amoniacal, con las condiciones experimentales siguientes:

- Concentración inicial 50 mg N-NH<sub>3</sub>/L
- pH 7
- Tiempo de reacción: 30 minutos

El factor fijo fue:

- Tipo de zeolita: Evaluándose desde la zeolita homoiónica nueva hasta una que haya sido 10 veces regenerada, que se identificaron con las claves de la tabla 3.4.

**Tabla 3.5** Claves para identificar zeolitas.

TIPO DE ZEOLITA (HOMOIÓNICA):	CLAVE:
Nueva	Z0
Con 1 regeneración	Z1
Con 2 regeneraciones	Z2
Con 3 regeneraciones	Z3
Con 4 regeneraciones	Z4
Con 5 regeneraciones	Z5
Con 6 regeneraciones	Z6
Con 7 regeneraciones	Z7
Con 8 regeneraciones	Z8
Con 9 regeneraciones	Z9
Con 10 regeneraciones	Z10

Generándose 11 tratamientos, cada uno se hizo por triplicado dando un total de 33 evaluaciones.

Al final de cada tratamiento se determinó el contenido de nitrógeno amoniacal por el método estandarizado titulométrico 4500-NH<sub>3</sub> E y se calculó el porcentaje de remoción obtenido.

### 3.2.3.2 Propiedades de textura

A cada generación de zeolita sódica obtenida y la zeolita simple (lavada y tamizada pero sin homoiionización sódica) se le evaluaron sus propiedades de textura de área superficial (m<sup>2</sup>/g), volumen de poros (cm<sup>3</sup>/g) y diámetro de poros (Å) por el método de adsorción de nitrógeno utilizando un equipo ASAP 2000, Marca Micromeritics, usando la adsorción de nitrógeno a la temperatura de nitrógeno líquido. Antes de la medición de la adsorción de N<sub>2</sub> las muestras fueron



desgasificadas a 270° C, durante 3 horas a presión de 3 μm de mercurio. El error experimental del método utilizado es de ± 5-10%.

### 3.2.3.3 Potencial zeta

A cada generación de zeolita sódica obtenida y la zeolita simple (lavada y tamizada pero sin homoionización sódica) se le evaluó el valor de potencial zeta por microelectroforésis utilizando un equipo Zeta-Meter, modelo 3.0+. El error experimental del método utilizado es de ± 8 -10%.

### 3.2.3.4 Espectrometría dispersiva de rayos X y microscopia electrónica de barrido

Se realizó el análisis de elementos por espectrometría dispersiva de rayos-X (EDRX) y micrografías por microscopía electrónica de barrido con un equipo Jeol JSM-5900LV a cada generación de zeolita sódica obtenida y la zeolita simple (lavada y tamizada pero sin homoionización sódica).

### 3.2.4 Determinación de la densidad real

Mediante el método del picnómetro (ASTM D 854-83), se obtuvo la densidad de la zeolita homoiónica de tamaño +30, -40, previamente se calibraron los picnómetros.

La metodología para la calibración de los picnómetros aplicada consiste de los siguientes pasos:

1. Lavar y secar los picnómetros incluyendo el tapón.
2. Pesar el picnómetro (con tapón) y registrar el peso (Wf)
3. Llenar el picnómetro con agua destilada a temperatura ambiente y tapar, cuidando que no queden burbujas de aire.
4. Pesar el picnómetro con agua y tapón, registrar el peso (Wa).
5. Medir la temperatura del agua dentro del picnómetro inmediatamente después de pesar, registrar la temperatura (Ti) (se toma el grado completo más cercano).
6. Calcular el peso del picnómetro con agua (Wa) a la temperatura deseada (Tx) con la siguiente fórmula:

$$W_a(T_x) = (D_a(T_x)/D_a(T_i)) * (W_a(T_i) - W_f) + W_f \quad \text{Ec. (9)}$$

### 3.2.5 Determinación del tiempo de contacto en el equilibrio de adsorción

El tiempo de contacto es crítico dentro del proceso de adsorción, ya que debe ser suficiente para alcanzar el equilibrio de adsorción (Cheremisinoff y Morresi, 1980), por lo que para determinar este tiempo de contacto en el equilibrio de adsorción se preparó una serie de reactores intermitentes de mezcla completa, evaluando la concentración de nitrógeno amoniacal (mg/L N-NH<sub>3</sub>) a diferentes tiempos de contacto (0, 20, 40, 60, 80, 100 y 120 minutos) y así determinar el tiempo en que se alcanza el equilibrio. Cada evaluación se realizó por triplicado.

Se inician todas las corridas a las mismas condiciones de concentración inicial de nitrógeno amoniacal (42 mg/L N-NH<sub>3</sub>), temperatura de 20 °C (± 0.2), pH 7, a 200 r.p.m. de agitación continua, utilizando zeolita homoiónica sódica malla +30, -40.

### 3.2.6 Determinación de los parámetros $k_d$ y $N$ de la isoterma de Freundlich

La determinación experimental de la distribución de un soluto entre una fase líquida y una sólida en un medio poroso determinada por experimentación, se expresa comúnmente en forma gráfica, donde la masa adsorbida por unidad de masa del sólido seco ( $S$ ) se grafica contra la concentración del constituyente ( $C$ ) en solución. A esta relación gráfica de  $S$  versus  $C$  a una temperatura dada se le conoce como isoterma de adsorción (Bedient, *et al.* 1994).

La Isoterma de Freundlich es una isoterma en el equilibrio utilizada como modelo de adsorción empírico para sistemas sólido-líquido, y está dada por la expresión matemática:

$$S = k_d C^{1/N} \quad \text{Ec. ( 10 )}$$

donde  $k_d$  es la constante de adsorción de Freundlich, la cual está relacionada con la capacidad del material adsorbente para adsorber el adsorbato (a mayor valor de  $k_d$  mayor será el material adsorbido potencialmente).  $N$  es el exponente de Freundlich, esta constante está relacionada con la afinidad del adsorbato por la superficie (un pequeño valor de  $N$  corresponde a una gran afinidad del adsorbato por la superficie).  $C$  es la concentración de la solución (mg/L) y  $S$  es la concentración adsorbida (mg/kg) (Clark, 1996).

Al tiempo de contacto en el equilibrio de adsorción determinado en el punto 3.2.5, se procedió a determinar la Isoterma de Freundlich, todas las determinaciones se hicieron por triplicado, graficándose los datos promedio y así se obtuvo la ecuación que rige al sistema. Las condiciones de experimentación aplicadas fueron a una temperatura de 20 °C (± 2), pH 7, 200 r.p.m., zeolita homoiónica sódica malla +30, -40.

**Fase 3.** Evaluación de la remoción de nitrógeno amoniacal con zeolita tipo clinoptilolita en reactor de lecho fijo.

### **3.3.1 Perfil de remoción de nitrógeno amoniacal en un reactor de lecho fijo con zeolita homoiónica sódica**

Para el cálculo del perfil de remoción del nitrógeno amoniacal en un reactor continuo de lecho fijo con zeolita homoiónica sódica, se utilizó una columna de cristal de borosilicato de 1.0 cm de diámetro interno y 30 cm de altura, empacada con 15 g de zeolita homoiónica sódica de tamaño de +30, -40 a fin de obtener una relación de diámetro de columna/diámetro de partícula > 25 y evitar efectos hidrodinámicos de pared (Smith y Weber, 1988). Se hizo pasar una solución de nitrógeno amoniacal con concentración inicial 50 mg/L a pH 7, a un flujo de 2 mL/min. La experimentación se realizó por triplicado.

### **3.3.2 Obtención de la curva de desorción**

Se obtuvo la curva de desorción de nitrógeno amoniacal mediante la reactivación del reactor de lecho fijo utilizando NaCl 1M.

Para la reactivación de la columna saturada se hizo pasar a través de ella un flujo de 2 mL/min de NaCl 1M, evaluándose la concentración de nitrógeno amoniacal (método estandarizado titulométrico 4500-NH<sub>3</sub> E) a diferentes volúmenes de lecho, obteniéndose la curva de desorción.

### **3.3.3 Cálculo del coeficiente de difusión de película**

Para conocer el comportamiento del fenómeno de intercambio que se dá entre la superficie de la zeolita y el catión de la fase líquida, se requiere contar con valores del coeficiente de difusión para el catión en estudio en solución. La técnica del reactor de lecho corto se aproxima muy cercanamente a la hidrodinámica de las columnas a escala real, permitiendo la determinación de coeficientes de difusión (Roberts *et al.*,1985).

Se calculó el coeficiente de difusión de película,  $k_f$ , aplicando la ecuación (11) de Roberts *et al.* (1985):

$$k_f = -[(v \rho_b) / (a_{exp} M) \ln (q_s / C_0) ] \quad \text{Ec. (11)}$$

donde:

- $k_f$  : coeficiente de película experimental
- $v$  : caudal,  $m^3/s$
- $\rho_b$ : densidad del lecho,  $g/m^3$
- $M$ : masa de la zeolita, g
- $a_{exp}$ : área superficial específica de la zeolita, experimental,  $m^2/m^3$
- $q_s$ : concentración en la saturación del lecho,  $g/m^3$
- $C_0$ : concentración del afluente,  $g/m^3$

Los datos experimentales del perfil de remoción (planteados en el punto 3.3.1) se consideraron para el cálculo de éste coeficiente de película a diferentes concentraciones en la saturación del lecho.

**Fase 4.** Evaluación de la oxidación del 2,6-dinitrotolueno por ozonación del agua en estudio a nivel laboratorio

### 3.4.1 Evaluación de la eficiencia de transferencia de ozono

La eficiencia de la transferencia de ozono se evaluó en agua sintética (2,6-dinitrotolueno en agua destilada y desionizada) y en agua subterránea (agua subterránea con 2,6-dinitrotolueno), aplicando ozonación directa ( $O_3$ ) e indirecta ( $O_3/H_2O_2$ ) mediante la medición de la concentración de ozono en fase gas en la entrada y la salida. Cada serie se realizó por duplicado, reportándose el valor promedio.

La eficiencia de transferencia de ozono se calcula a partir de la concentración de ozono en el gas de alimentación ( $O_3$  entrada) y en el de salida ( $O_3$  salida), como se muestra en las siguientes ecuaciones (Langlais, *et. al.*, 1991):

$$TE = \frac{[(O_3 \text{ entrada}) - O_3 \text{ salida}]}{(O_3 \text{ entrada})} * 100 \quad \text{Ec. ( 12 )}$$

Con este dato se obtiene la masa transferida (TM)

$$TM = TE * [O_3 \text{ entrada}] * V_f \quad \text{Ec. ( 13 )}$$

la dosis en estudios por lote (*batch*) o continuos:

$$\text{Dosis}(O_3)_{\text{lote}} = \frac{[TM * T_{\text{alimentación}}]}{V_r} \quad \text{Ec. ( 14 )}$$

$$\text{Dosis}(\text{O}_3)\text{continuo} = \frac{\text{TM}}{\text{Vf}} \quad \text{Ec. ( 15 )}$$

donde

TE:	eficiencia de transferencia, %
TM:	masa transferida, mg O <sub>3</sub> /min
Talimentación:	tiempo de alimentación, min
Dosis(O <sub>3</sub> ) lote:	dosis de ozono para reactor tipo batch o por lote, mg /L
Dosis(O <sub>3</sub> ) continuo:	dosis de ozono para reactor tipo continuo, mg/L
O <sub>3</sub> entrada:	concentración de ozono en el gas de alimentación al reactor, mg/L
O <sub>3</sub> salida:	concentración de ozono en el gas de salida, mg/L
Vr :	volumen del reactor, L
Vf :	velocidad de flujo de gas, L/min

### 3.4.2 Evaluación de la cinética de oxidación del 2,6-dinitrotolueno

Se evaluó la cinética de oxidación del 2,6-dinitrotolueno por ozonación directa (O<sub>3</sub>) e indirecta (O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) y sus curvas de decaimiento en agua de origen subterráneo. La evaluación de la cinética de oxidación del 2,6-dinitrotolueno por ozonación directa (a pH natural 8.2) e indirecta (O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a pH inicial ajustado a 9) con agua de origen subterráneo con 2,6-dinitrotolueno, se realizó utilizando un flujo de ozono de 1 L/min, volumen de muestra de 1 L, en reactor intermitente de mezcla completa, con diferentes tiempos de contacto. El 2,6-dinitrotolueno fue cuantificado por Cromatografía de Gases/Espectrometría de Masas (CG/EM), midiéndose en cada tiempo de contacto además el pH inicial, pH final, color (U Pt-Co) y turbiedad (UTN).

**Fase 5.** Evaluar el uso del sistema acoplado ozonación-zeolitas naturales (sozen: sistema de ozonación-zeolitas naturales) en la remoción de los compuestos en estudio a nivel laboratorio

### 3.5 Sistema acoplado ozonación-zeolitas naturales

Se evaluó la factibilidad de uso de zeolitas naturales (tipo clinoptilolita) en acoplamiento con la ozonación para remover los compuestos en estudio. Esto se realizó bajo un diseño factorial balanceado de efectos fijos (tabla 3.5). Se evaluó como influye el efecto del tratamiento aplicado (o tratamientos) sobre la variable de respuesta de concentración (evaluada por CG/EM) y porcentaje de remoción de los contaminantes.

Este diseño de experimentos se analizó bajo dos variables de respuesta, por separado:

- Porcentaje de remoción de nitrógeno amoniacal,
- Porcentaje de remoción de 2,6-dinitrotolueno

El factor fijo fué:

El tipo de tratamiento aplicado, teniéndose las siguientes combinaciones:

- Sin tratamiento (patrón de referencia con valores iniciales)
- Aplicación de Intercambio Iónico (I.I.) con zeolita clinoptilolita homoiónica sódica.
- Aplicación de Oxidación Directa (O. D.) por ozonación simple.
- Aplicación de Oxidación Indirecta (O. I.) por ozonación + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>
- Aplicación de I.I. y O.D.
- Aplicación de I.I. y O.I.

**Tabla 3.6** Distribución de datos en experimento factorial de efectos fijos.

Tratamiento	Remoción de nitrógeno amoniacal y 2,6-DNT (%)	Totales	Promedios
Sin tratamiento	$y_{11}$ $y_{12}$	$y_{1.}$	$y_{1.}$
Intercambio Iónico	$y_{21}$ $y_{22}$	$y_{2.}$	$y_{2.}$
.	.	.	.
.	.	.	.
.	.	.	.
Tratamiento a	$y_{a1}$ $y_{a2}$	$y_{a.}$	$y_{a.}$
	Totales	$y_{..}$	$y_{..}$

Se aplicó el diseño en agua sintética (que contiene 2,6-dinitrotolueno y nitrógeno amoniacal) y en agua de origen subterráneo (que contiene 2,6-dinitrotolueno y nitrógeno amoniacal) como se describe en el Anexo A (sección A.4).

La remoción de nitrógeno amoniacal y 2,6-dinitrotolueno se realizó primero en agua sintética que contiene 40 mg/L N-NH<sub>3</sub> y 0.97 mg/L de 2,6-dinitrotolueno y posteriormente en agua de origen subterráneo que contenía 28 mg/L de N-NH<sub>3</sub> y 0.94 mg/L de 2,6-dinitrotolueno.

Se evaluó la aplicación del intercambio iónico con zeolita clinoptilolita homoiónica en reactor de lecho fijo. Se utilizó una columna de cristal de borosilicato de 1.0 cm de diámetro interno y 30 cm de altura, empacada con 15 g de zeolita homoiónica de tamaño de +30, -40, a un flujo de 2 mL/min. La experimentación se realizó por duplicado, reportándose el valor promedio.

Se evaluó la oxidación por ozonación directa (a pH inicial en agua sintética 7, y a pH natural en el agua subterránea, 8.2) y ozonación indirecta (ozono + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, relación 2:1, pH inicial ajustado a 9) utilizando un flujo de ozono de 1 L/min, volumen de muestra de 1 L, en reactor intermitente de mezcla completa, con tiempo de contacto de 20 minutos.

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

**Fase 1.** Establecimiento de las condiciones iniciales de calidad mediante el muestreo y realización de diversos análisis de las fuentes de agua seleccionadas

### 4.1 Determinación de la calidad del agua subterránea

#### 4.1.1 Análisis de características bacteriológicas

La tabla 4.1 resume los resultados (valores promedio de tres determinaciones, con error experimental de  $\pm 1-3\%$  en cuenta estándar y de  $\pm 0.0 - 0.5\%$  en coliformes totales y fecales) de las características bacteriológicas de los pozos seleccionados.

**Tabla 4.1** Resultados de análisis de características bacteriológicas.

<b>DETERMINACIÓN</b>	<b>A1</b> UFC/100 mL	<b>A2</b> UFC/100 mL	<b>A3</b> UFC/100 mL	<b>A4</b> UFC/100 mL	<b>A5</b> UFC/100 mL	<b>LÍMITE PERMISIBLE</b> NOM-127-SSA1-1994 UFC/100 mL
Cuenta estándar	244	592	4	12	32	---
Organismos coliformes totales	8	50	2	0	19	2
Organismos coliformes fecales	4	0	1	0	0	0
Símbolo: --- Valor no regulado.						

Los resultados microbiológicos muestran que solo en el pozo A4 no existe contaminación por coliformes totales ni fecales, mientras que los pozos A1, A2 y A5 están fuera del límite (A3 está en el límite) permisible de UFC/100 mL de organismos coliformes totales de acuerdo a la NOM-127-SSA1-1994 e inclusive A1 y A4 presentan organismos coliformes fecales, lo que indica que es necesario aplicar un proceso de desinfección antes de utilizar esta agua para consumo humano.

#### 4.1.2 Análisis de características fisicoquímicas

La tabla 4.2 resume los resultados de los análisis de las características fisicoquímicas realizadas por triplicado a las muestras de los pozos A1, A2, A3, A4 y A5, reportándose el valor promedio (con errores experimentales observados en los análisis de: color  $\pm 0.5-10\%$ , turbidez  $\pm 5-8\%$ , temperatura  $\pm 0.0-0.5$ , sólidos disueltos totales  $\pm 0.04 - 3\%$ , absorbancia  $\pm 2 - 5\%$ , conductividad  $\pm 2 - 4\%$ , pH  $0.2 - 1\%$ , nitrógeno amoniacal  $\pm 0.0 - 10\%$ , demanda química de oxígeno  $\pm 8 - 10\%$ )



De estos resultados se observan los siguientes parámetros fuera del límite de la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, lo cual es indicativo de contaminación:

- Un pozo (A5) fuera de norma en el parámetro de color (30 U Pt-Co).
- Características organolépticas:  
Olor: calificaciones de ligeramente agradable (A3) y desagradable (A5),  
Sabor: calificaciones de ligeramente agradable (A1, A3, A4 y A5).
- Contaminación por nitrógeno amoniacal en todos los pozos (valores de 7.3 a 11.9 mg/L vs. 0.500 mg/L NOM-127-SSA1-1994).
- Valores de Demanda Química de Oxígeno de 4 a 34 mg/L.

**Tabla 4.2** Resultados de análisis de características fisicoquímicas.

DETERMINACIÓN	A1	A2	A3	A4	A5	LÍMITE PERMISIBLE NOM-127-SSA1-1994
Color (U Pt-Co)	6	4	5	3	30	20
Olor	A	A	LA	A	D	Agradable
Sabor	LA	A	LA	LA	LA	Agradable
Turbidez (UTN)	0.26	0.31	0.39	0.15	0.71	5
Temperatura (° C)	19.90	19.60	20.0	20.5	20.0	---
Sólidos disueltos totales (mg/L)	163.5	140	190	73	447	1000.00
Absorbancia (%)	1.050	1.060	1.061	1.056	1.131	---
Conductividad (mS/cm)	0.38	0.27	0.38	0.144	0.889	---
pH (unidades de pH)	7.61	7.6	7.38	7.70	7.39	6.5 - 8.5
Nitrógeno amoniacal (mg/L)	8.02	11.2	8.4	7.3	11.9	0.500
Demanda Química de Oxígeno (DQO, mg/L).	16	8	15	4	34	---
Claves : A: Agradable; LA: Ligeramente agradable; D: Desagradable --- Valor no regulado						

### 4.1.3 Análisis de elementos

La tabla 4.3 resume los resultados obtenidos en los pozos en estudios (valores promedio de tres análisis por determinación, con error experimental de  $\pm 5\%$ ), de los cuales se puede observar que los metales con valores fuera de norma (NOM-127-SSA1-1994) son:

- Manganeso (A5: 0.444 mg/L vs. 0.15 mg/L)
- Mercurio (A2: 0.006 mg/L vs. 0.001 mg/L)
- Sodio (A1: 470 mg/L, A4: 490 mg/L vs. 200 mg/L)

**Tabla 4.3** Resultados de análisis de elementos (mg/L).

DETERMINACIÓN	A1	A2	A3	A4	A5	LÍMITE PERMISIBLE NOM-127-SSA1-1994 (mg/L)
Aluminio (Al)	< 1.1	< 1.1	< 1.1	< 1.1	< 1.1	0.20
Arsénico (As)	< 0.0005	0.0006	0.0011	0.0008	0.0014	0.05
Bario (Ba)	< 0.46	< 0.46	< 0.46	< 0.46	< 0.46	0.70
Cadmio (Cd)	< 0.028	< 0.028	< 0.028	0.005	< 0.028	0.005
Calcio (Ca)	21.70	2.892	11.04	16	19	30.0 **
Cobalto (Co)	< 0.12	< 0.12	< 0.12	0.002	< 0.12	---
Cobre (Cu)	< 0.077	< 0.077	< 0.077	< 0.077	< 0.077	2.00
Cromo (Cr)	< 0.078	< 0.078	< 0.078	< 0.077	< 0.077	0.05
Hierro (Fe)	0.1905	< 0.10	0.111	0.101	0.205	0.30
Magnesio (Mg)	54.3	9.975	24.4	28.0	52.0	125.0 *
Manganeso (Mn)	0.09	< 0.05	< 0.05	0.018	0.444	0.15
Mercurio (Hg)	< 0.0025	0.006	< 0.0025	0.0002	< 0.0025	0.001
Plata (Ag)	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	---
Plomo (Pb)	< 0.19	< 0.19	< 0.19	< 0.19	< 0.19	0.025
Potasio (K)	28.45	1.896	1.896	34		100.0 **
Sodio (Na)	470	0.512	27.275	490	75.05	200
Selenio (Se)	< 0.0004	< 0.0004	< 0.0004	0.0006	< 0.0004	0.01 ***
Zinc (Zn)	< 0.018	< 0.018	< 0.018	0.002	< 0.018	5.00

\* Valor establecido en el reglamento de la SSA 1988.

\*\* Valor establecido por la D.G.C.O.H.

\*\*\* Valor establecido por la O.M.S. 1995.

--- Valor no regulado.

### 4.1.4 Análisis de carbono

Las determinaciones de carbono total, inorgánico y orgánico se realizaron por triplicado, reportándose su valor promedio en la tabla 4.4 para las muestras de los pozos A1, A2, A3, A4 y A5, de los cuales se observa que en todas las muestras hay presencia de Carbono tanto de origen orgánico como inorgánico:

Valores de Carbono Total de 14.7 a 93.88 mg/L.

Valores de Carbono Inorgánico de 13.9 a 84.1 mg/L

Valores de Carbono Orgánico Total de 0.8 a 9.7 mg/L

**Tabla 4.4** Resultados de análisis de carbono (mg/L).

<b>DETERMINACIÓN</b>	<b>A1</b>	<b>A2</b>	<b>A3</b>	<b>A4</b>	<b>A5</b>	<b>LÍMITE PERMISIBLE NOM-127-SSA1-1994</b>
Carbono Total (CT)	26.5	27.7	44.7	14.7	93.88	---
Carbono Inorgánico (CI)	21.2	26.6	41.9	13.9	84.1	---
Carbono Orgánico Total (COT)	5.3	1.1	2.8	0.8	9.7	---

Símbolo: --- Valor no regulado.

Los compuestos químicos se dividen normalmente en compuestos inorgánicos y orgánicos. Los compuestos orgánicos contienen carbono (nombrado como carbono orgánico) que comúnmente está combinado con elementos como hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y azufre. El resto de los compuestos se clasifican como compuestos inorgánicos, algunos de éstos contienen carbono (llamado carbono inorgánico), como el monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), disulfuro de carbono (CS<sub>2</sub>), compuestos que tienen el grupo cianuro (CN<sup>-</sup>), así como los grupos carbonato (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) y bicarbonato (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>).

#### **4.1.5 Análisis de compuestos orgánicos semivolátiles**

Los resultados de la evaluación del desempeño del método de análisis de compuestos orgánicos semivolátiles realizados en la muestra A1 se muestran en la tabla 4.5. Se detectó en el cromatograma una concentración de 9.5 y 9.7 mg/L de la mezcla de fenantreno-d10 y acenafteno-d10 respectivamente. Estos valores corresponden a un 96% de recuperación en promedio.

El dietilftalato, di-n-butilftalato, bis(2-etilhexil)ftalato, ácido 1,2-benzendicarboxílico, ácido bis-1,2-benzendicarboxílico son compuestos identificados (cuantitativa o cualitativamente) que no pertenecen a la muestra del pozo en estudio. Son reportados como contaminantes del disolvente ya que se detectan al realizar un blanco de reactivos.

El blanco de reactivos se analiza para conocer si hay contaminantes o analitos en los reactivos utilizados para la extracción de las muestras y así poder distinguir estas interferencias. Se realiza procesando de igual forma que las muestras (sección 3.1.5) un litro de agua bidestilada y desionizada.

El decametil-ciclopentasiloxano es un compuesto (identificado cualitativamente) reportado como contaminante de la columna ya que se detecta al realizar un blanco de instrumentos.

El blanco de instrumentos sirve para conocer si hay contaminaciones o analitos en el sistema de Cromatografía de Gases /Espectrometría de Masas y se realiza inyectando aire en las mismas condiciones con las que se analizan las muestras y los estándares.

Otros blancos realizados para el control y la evaluación de los análisis son:

- Blanco de materiales: en el cual se enjuaga todo el material que se utiliza para la extracción y concentración con 360 mL de cloruro de metileno. Se concentra y analiza de igual forma que las muestras de acuerdo a lo descrito en la sección 3.1.5. Se utiliza para conocer si hay contaminaciones por el lavado del material.
- Blanco de campo: en el cual se coloca agua bidestilada y desionizada en una botella de muestra y se lleva a campo, se trata de igual forma que una muestra en todos los aspectos, incluyendo la exposición a los sitios de muestreo, almacenaje, preservación y proceso analítico. El propósito es determinar si los compuestos orgánicos semivolátiles del método u otras interferencias, se presentan en el ambiente de campo.
- Duplicados de campo: Dos alícuotas de una muestra son colectadas en recipientes diferentes al mismo tiempo y bajo las mismas condiciones, se tratan con el mismo procedimiento de campo y laboratorio. Con esto podemos conocer la precisión asociada con la recolección de la muestra, preservación y almacenamiento, así como para el procedimiento de laboratorio.
- Duplicados de laboratorio: Dos alícuotas de una muestra son separadas en el laboratorio y son analizadas con el mismo método ya descrito. Con esto podemos conocer la precisión asociada con los procedimientos de extracción y concentración.

Habiéndose encontrado resultados satisfactorios sin analitos detectados que reportar en el análisis.

El 2,6-dinitrotolueno fue identificado y cuantificado como contaminante presente en la muestra en una concentración de 3.2 µg/mL a un tiempo de retención de 11.34 minutos.

El dietil-hexil-ácido propanoico, el ácido hexadecanoico, el azufre y el (Z)-9-octadecenamida son compuestos presentes en la muestra los cuales son identificados solo cualitativamente con diferentes calidades de comparación frente a los datos de la biblioteca del paquete utilizado.

**Tabla 4.5** Resultados de análisis de compuestos orgánicos semivolátiles realizados al agua en estudio del pozo A1 (con estándar sustituto).

<b>COMPUESTOS CUANTIFICADOS POR ESTANDAR EXTERNO</b>			
NOMBRE DEL COMPUESTO	TIEMPO DE RETENCIÓN (min)	CANTIDAD (µg/mL) e INTERPRETACIÓN	LÍMITE PERMISIBLE NOM-127-SSA1-1994 (mg/L)
Fenantreno-d10	14.77	9.5 estándar sustituto	---
Acenafteno-d10	11.57	9.7 estándar sustituto	---
Fenol-d5	No se encontró	No se encontró	---
2-Fluorofenol	No se encontró	No se encontró	---
Hexacloroetano	No se encontró	No se encontró	---
Nitrobenzeno	No se encontró	No se encontró	---
Bis (2-Cloroetil)eter	No se encontró	No se encontró	---
1,3-diclorobenceno	No se encontró	No se encontró	---
1,4-diclorobenceno	No se encontró	No se encontró	---
1,2-diclorobenceno	No se encontró	No se encontró	---
Bis (2-coroisopropil)eter	No se encontró	No se encontró	---
N-ntirosodi-n-propilamina	No se encontró	No se encontró	---
Isoforona	No se encontró	No se encontró	---
Bis (2-cloroetoxi)metano	No se encontró	No se encontró	---
1,2,4-triclorobenceno	No se encontró	No se encontró	---
Hexaclorobutadieno	No se encontró	No se encontró	---
Hexaclorociclopentadieno	No se encontró	No se encontró	---
2-cloronaftaleno	No se encontró	No se encontró	---
Dimetilftalato	No se encontró	No se encontró	---
2,6-dinitrotolueno	11.34	3.2	---
2,4-dinitrotolueno	No se encontró	No se encontró	---
Dietilftalato	12.69	2.3 contaminante del disolvente	---
4-Clorofenilfenileter	No se encontró	No se encontró	---
n-Nitrosodifenilamina	No se encontró	No se encontró	---
Azobenceno	No se encontró	No se encontró	---
4-Bromofenilfenileter	No se encontró	No se encontró	---
Hexaclorobenceno	No se encontró	No se encontró	0.01
Carbazola	No se encontró	No se encontró	---

**Tabla 4.5** Resultados de análisis de compuestos orgánicos semivolátiles realizados al agua en estudio del pozo A1 (con estándar sustituto) (continuación).

<b>COMPUESTOS CUANTIFICADOS POR ESTANDAR EXTERNO</b>			
<b>NOMBRE DEL COMPUESTO</b>	<b>TIEMPO DE RETENCIÓN (min)</b>	<b>CANTIDAD (µg/mL) e INTERPRETACIÓN</b>	<b>LÍMITE PERMISIBLE NOM-127-SSA1-1994 (mg/L)</b>
di-n-butilftalato	16.76	2.5 contaminante del disolvente	---
Bencilbutilftalato	No se encontró	No se encontró	---
Bis(2-etilhexil)ftalato	23.01	3.2 contaminante del disolvente	---
Di-n-octilftalato	No se encontró	No se encontró	---
Naftaleno	No se encontró	No se encontró	---
Acenaftileno	No se encontró	No se encontró	---
Acenafteno	11.57	3.1 estándar sustituto	---
Fluoreno	No se encontró	No se encontró	---
Fenantreno	No se encontró	No se encontró	---
Antraceno	No se encontró	No se encontró	---
Fluorarteno	No se encontró	No se encontró	---
Pireno	No se encontró	No se encontró	---
Benzo(a)antraceno	No se encontró	No se encontró	---
Criseno	No se encontró	No se encontró	---
Benzo (b) fluoranteno	No se encontró	No se encontró	---
Benzo (k) fluoranteno	No se encontró	No se encontró	---
Benzo (a) pireno	No se encontró	No se encontró	---
Dibenzo (a,h) antraceno	No se encontró	No se encontró	---
Benzo (g,h,i) perileno	No se encontró	No se encontró	---
Indeno (1,2,3-c,d) pireno	No se encontró	No se encontró	---
Fenol	No se encontró	No se encontró	---
2-clorofenol	No se encontró	No se encontró	---
2-nitrofenol	No se encontró	No se encontró	---
2,4-dimetilfenol	No se encontró	No se encontró	---
2,4-diclorofenol	No se encontró	No se encontró	---
4-cloro-3-metilfenol	No se encontró	No se encontró	---
2,4,6-triclorofenol	No se encontró	No se encontró	---
Alfa-BHC	No se encontró	No se encontró	---
Beta- BHC	No se encontró	No se encontró	---
Gamma-BHC	No se encontró	No se encontró	2.00
Delta- BHC	No se encontró	No se encontró	---

**Tabla 4.5** Resultados de análisis de compuestos orgánicos semivolátiles realizados al agua en estudio del pozo A1 (con estándar sustituto) (continuación).

<b>COMPUESTOS CUANTIFICADOS POR ESTANDAR EXTERNO</b>				
NOMBRE DEL COMPUESTO	TIEMPO DE RETENCIÓN (min)	CANTIDAD (µg/mL) e INTERPRETACIÓN		LÍMITE PERMISIBLE NOM-127-SSA1-1994 (mg/L)
Heptacloro	No se encontró	No se encontró		0.03
Aldrin	No se encontró	No se encontró		0.03
Heptacloro epóxido	No se encontró	No se encontró		0.03
Endosulfan I	No se encontró	No se encontró		---
Dieldrin	No se encontró	No se encontró		0.03
4,4'-DDE	No se encontró	No se encontró		1.00
Endrin	No se encontró	No se encontró		---
Endosulfan II	No se encontró	No se encontró		---
Endrin aldehído	No se encontró	No se encontró		---
Endosulfan sulfato	No se encontró	No se encontró		---
4,4'-DDT	No se encontró	No se encontró		1.00
Endrin cetona	No se encontró	No se encontró		---
Metoxicloro	No se encontró	No se encontró		20.00
<b>COMPUESTOS CALIFICADOS POR DATOS DE BIBLIOTECA PAQUETE HPCHEM</b>				
NOMBRE DEL COMPUESTO	TIEMPO DE RETENCIÓN (min)	CALIDAD DE LA COMPARACIÓN	INTERPRETACION	LÍMITE PERMISIBLE NOM-127-SSA1-1994 (mg/L)
Decametil-ciclopentasiloxano	7.68	80	contaminante de la columna	---
Bifenil-D10	11.56	72	estándar sustituto	---
Dietil-hexil-ácido propanoico	12.55	35	compuesto de la muestra	---
Antraceno-D10	14.78	97	estándar sustituto	---
Ácido 1,2-Benzendicarboxílico	16.75	94	contaminante del disolvente	---
Ácido hexadecanoico	17.39	80	compuesto de la muestra	---
Azufre	17.85	78	elemento de la muestra	---
Ácido bis-1,2-Benzendicarboxílico	23.01	87	contaminante del disolvente	---
(Z)-9-octadecenamida	24.74	60	compuesto de la muestra	---

Símbolo: --- Valor no regulado.

Posteriormente, se repitió el análisis sin uso de estándar sustituto para verificar los resultados de los compuestos presentes en una muestra del pozo A1. Estos resultados se muestran en la tabla 4.6.

**Tabla 4.6** Resultados de análisis de compuestos orgánicos semivolátiles realizados al agua en estudio del pozo A1 (sin uso del estándar sustituto).

<b>COMPUESTOS CUANTIFICADOS POR ESTANDAR EXTERNO</b>			
<b>NOMBRE DEL COMPUESTO</b>	<b>TIEMPO DE RETENCIÓN (min)</b>	<b>CANTIDAD (µg/mL) e INTERPRETACIÓN</b>	<b>LÍMITE PERMISIBLE NOM-127-SSA1-1994 (mg/L)</b>
Fenantreno-d10	No se encontró	No se encontró	---
Acenafteno-d10	No se encontró	No se encontró	---
Fenol-d5	No se encontró	No se encontró	---
2-fluorofenol	No se encontró	No se encontró	---
Hexacloroetano	No se encontró	No se encontró	---
Nitrobenceno	No se encontró	No se encontró	---
Bis (2-Cloroetil)eter	No se encontró	No se encontró	---
1,3-diclorobenceno	No se encontró	No se encontró	---
1,4-diclorobenceno	No se encontró	No se encontró	---
1,2-diclorobenceno	No se encontró	No se encontró	---
Bis (2-cloroisopropil)eter	No se encontró	No se encontró	---
N-ntirosodi-n-propilamina	No se encontró	No se encontró	---
Isoforona	No se encontró	No se encontró	---
Bis (2-cloroetoxi)metano	No se encontró	No se encontró	---
1,2,4-triclorobenceno	No se encontró	No se encontró	---
Hexaclorobutadieno	No se encontró	No se encontró	---
Hexaclorociclopentadieno	No se encontró	No se encontró	---
2-cloronaftaleno	No se encontró	No se encontró	---
Dimetilftalato	No se encontró	No se encontró	---
2,6-dinitrotolueno	11.35	3.3	---
2,4-dinitrotolueno	No se encontró	No se encontró	---
Dietilftalato	12.68	2.3 contaminante del disolvente	---
4-clorofenilfenileter	No se encontró	No se encontró	---
n-nitrosodifenilamina	No se encontró	No se encontró	---
Azobenceno	No se encontró	No se encontró	---



**Tabla 4.6** Resultados de análisis de compuestos orgánicos semivolátiles realizados al agua en estudio del pozo A1 (sin uso del estándar sustituto) (continuación).

<b>COMPUESTOS CUANTIFICADOS POR ESTANDAR EXTERNO</b>			
NOMBRE DEL COMPUESTO	TIEMPO DE RETENCIÓN (min)	CANTIDAD (µg/mL) e INTERPRETACIÓN	LÍMITE PERMISIBLE NOM-127-SSA1-1994 (mg/L)
4-bromofenilfenileter	No se encontró	No se encontró	---
Hexaclorobenceno	No se encontró	No se encontró	0.01
Carbazola	No se encontró	No se encontró	---
di-n-butilftalato	16.74	2.4 contaminante del disolvente	---
Bencilbutilftalato	No se encontró	No se encontró	---
bis(2-etilhexil)ftalato	23.00	3.3 contaminante del disolvente	---
Di-n-octilftalato	No se encontró	No se encontró	---
Naftaleno	No se encontró	No se encontró	---
Acenaftileno	No se encontró	No se encontró	---
Acenafteno	No se encontró	No se encontró	---
Fluoreno	No se encontró	No se encontró	---
Fenantreno	No se encontró	No se encontró	---
Antraceno	No se encontró	No se encontró	---
Fluorarteno	No se encontró	No se encontró	---
Pireno	No se encontró	No se encontró	---
Benzo(a)antraceno	No se encontró	No se encontró	---
Criseno	No se encontró	No se encontró	---
Benzo (b) fluoranteno	No se encontró	No se encontró	---
Benzo (k) fluoranteno	No se encontró	No se encontró	---
Benzo (a) pireno	No se encontró	No se encontró	---
Dibenzo (a,h) antraceno	No se encontró	No se encontró	---
Benzo (g,h,i) perileno	No se encontró	No se encontró	---
Indeno (1,2,3-c,d) pireno	No se encontró	No se encontró	---
Fenol	No se encontró	No se encontró	---
2-clorofenol	No se encontró	No se encontró	---
2-nitrofenol	No se encontró	No se encontró	---
2,4-dimetilfenol	No se encontró	No se encontró	---
2,4-diclorofenol	No se encontró	No se encontró	---
4-cloro-3-metilfenol	No se encontró	No se encontró	---
2,4,6-triclorofenol	No se encontró	No se encontró	---

**Tabla 4.6** Resultados de análisis de compuestos orgánicos semivolátiles realizados al agua en estudio del pozo A1 (sin uso del estándar sustituto) (continuación).

<b>COMPUESTOS CUANTIFICADOS POR ESTANDAR EXTERNO</b>				
NOMBRE DEL COMPUESTO	TIEMPO DE RETENCIÓN (min)	CANTIDAD (µg/mL) e INTERPRETACIÓN	LÍMITE PERMISIBLE NOM-127-SSA1-1994 (mg/L)	
Alfa-BHC	No se encontró	No se encontró	---	
Beta- BHC	No se encontró	No se encontró	---	
Gamma-BHC	No se encontró	No se encontró	2.00	
Delta- BHC	No se encontró	No se encontró	---	
Heptacloro	No se encontró	No se encontró	0.03	
Aldrin	No se encontró	No se encontró	0.03	
Heptacloro epóxido	No se encontró	No se encontró	0.03	
Endosulfan I	No se encontró	No se encontró	---	
Dieldrin	No se encontró	No se encontró	0.03	
4,4'-DDE	No se encontró	No se encontró	1.00	
Endrin	No se encontró	No se encontró	---	
Endosulfan II	No se encontró	No se encontró	---	
4,4'-DDD	No se encontró	No se encontró	1.00	
Endrín aldehído	No se encontró	No se encontró	---	
Endosulfan sulfato	No se encontró	No se encontró	---	
4,4'-DDT	No se encontró	No se encontró	1.00	
Endrin cetona	No se encontró	No se encontró	---	
Metoxicloro	No se encontró	No se encontró	20.00	
<b>COMPUESTOS CALIFICADOS POR DATOS DE BIBLIOTECA PAQUETE HPCHEM</b>				
NOMBRE DEL COMPUESTO	TIEMPO DE RETENCIÓN (min)	CALIDAD DE LA COMPARACIÓN	INTERPRETACION	LÍMITE PERMISIBLE NOM-127-SSA1-1994 (mg/L)
Decametil-ciclopentasiloxano	7.67	14	contaminante de la columna	---
Dicloro metano	9.70	52	compuesto de la muestra	---
2,2 dim, 2-metil- ácido propanoico	10.12	43	compuesto de la muestra	---
ester hexil-ácido butanoico	10.35	72	compuesto de la muestra	---
2,6-dinitrotolueno	11.35	90	contaminante de la muestra A1	---
Diclorometano	12.54	64	compuesto de la muestra	---

**Tabla 4.6** Resultados de análisis de compuestos orgánicos semivolátiles realizados al agua en estudio del pozo A1 (sin uso del estándar sustituto) (continuación).

<b>COMPUESTOS CALIFICADOS POR DATOS DE BIBLIOTECA PAQUETE HPCHEM</b>				
NOMBRE DEL COMPUESTO	TIEMPO DE RETENCIÓN (min)	CALIDAD DE LA COMPARACIÓN	INTERPRETACION	LÍMITE PERMISIBLE NOM-127-SSA1-1994 (mg/L)
2-hidroxi, 2-metil ácido propanoico	12.64	64	compuesto de la muestra	---
Dicloro metano	13.65	55	compuesto de la muestra	---
Triacotano	14.76	20	compuesto de la muestra	---
Heneicosane	15.90	11	compuesto de la muestra	---
1,1'-oxibis-dodecano	16.63	35	compuesto de la muestra	---
Ácido 1,2-benzenodicarboxílico	16.74	91	contaminante del disolvente	---
éster metil de ácido carbónico	16.80	23	compuesto de la muestra	---
Azufre	17.84	76	elemento de la muestra	---
1-octanamina	20.13	10	compuesto de la muestra	---
4-metil-pentanamida	21.31	50	compuesto de la muestra	---
n-etil-n-fenil-formamida	22.01	35	compuesto de la muestra	---
Ácido bis 1,2-benzendicarboxílico	23.00	91	contaminante del disolvente	---
(Z)-9-octadecenamida	24.72	52	compuesto de la muestra	---
2- cloro-acetamida	24.90	37	compuesto de la muestra	---
2- cloro-acetamida	25.04	38	compuesto de la muestra	---
4'metil-2 fenilindol	26.98	38	compuesto de la muestra	---

Símbolo: --- Valor no regulado.

Se confirma la presencia del 2,6-dinitrotolueno como contaminante presente en el pozo A1 cuantificado a una concentración de 3.3 µg/mL en un tiempo de retención de 11.35 minutos.

Se observan también otros compuestos presentes en la muestra los cuales son identificados solo cualitativamente con diferentes calidades de comparación frente a los datos de la biblioteca del paquete utilizado

La tabla 4.7 resume los resultados obtenidos de los análisis de compuestos orgánicos semivolátiles realizados a las muestras de los pozos A1, A2, A3, A4 y A5. Se detecta la presencia (cualitativa y cuantitativamente) de dos compuestos orgánicos semivolátiles, el 2,6-dinitrotolueno en el pozo A1 (3.3 µg/mL) y el fenol en el pozo A3 (2.0 µg/mL).

**Tabla 4.7** Resultados de análisis de compuestos orgánicos semivolátiles.

<b>COMPUESTOS CUANTIFICADOS POR ESTANDAR EXTERNO</b>			
<b>NOMBRE DEL COMPUESTO</b>	<b>TIEMPO DE RETENCIÓN (min)</b>	<b>CANTIDAD (µg/mL) e INTERPRETACIÓN A1, A2, A3, A4,A5</b>	<b>LÍMITE PERMISIBLE NOM-127-SSA1-1994 (mg/L)</b>
Fenantreno-d10	No se encontró	No se encontró	---
Acenafteno-d10	No se encontró	No se encontró	---
Fenol-d5	No se encontró	No se encontró	---
2-fluorofenol	No se encontró	No se encontró	---
Hexacloroetano	No se encontró	No se encontró	---
Nitrobenceno	No se encontró	No se encontró	---
Bis (2-cloroetil)eter	No se encontró	No se encontró	---
1,3-diclorobenceno	No se encontró	No se encontró	---
1,4-diclorobenceno	No se encontró	No se encontró	---
1,2-diclorobenceno	No se encontró	No se encontró	---
Bis (2-cloroisopropil)eter	No se encontró	No se encontró	---
N-ntirosodi-n-propilamina	No se encontró	No se encontró	---
Isoforona	No se encontró	No se encontró	---
Bis (2-cloroetoxi)metano	No se encontró	No se encontró	---
1,2,4-triclorobenceno	No se encontró	No se encontró	---
Hexaclorobutadieno	No se encontró	No se encontró	---
Hexaclorociclopentadieno	No se encontró	No se encontró	---
2-cloronaftaleno	No se encontró	No se encontró	---
Dimetilftalato	No se encontró	No se encontró	---

**Tabla 4.7** Resultados de análisis de compuestos orgánicos semivolátiles (continuación).

<b>COMPUESTOS CUANTIFICADOS POR ESTANDAR EXTERNO</b>			
<b>NOMBRE DEL COMPUESTO</b>	<b>TIEMPO DE RETENCIÓN (min)</b>	<b>CANTIDAD (µg/mL) e INTERPRETACIÓN A1, A2, A3, A4,A5</b>	<b>LÍMITE PERMISIBLE NOM-127-SSA1-1994 (mg/L)</b>
2,6-dinitrotolueno	11.35	3.3 (Muestra: A1)	---
2,4-dinitrotolueno	No se encontró	No se encontró	---
Dietilftalato	12.68	2.3 contaminante del disolvente	---
4-clorofenilfenileter	No se encontró	No se encontró	---
n-nitrosodifenilamina	No se encontró	No se encontró	---
Azobenceno	No se encontró	No se encontró	---
4-bromofenilfenileter	No se encontró	No se encontró	---
Hexaclorobenceno	No se encontró	No se encontró	0.01
Carbazola	No se encontró	No se encontró	---
di-n-butilftalato	16.74	2.4 contaminante del disolvente	---
Bencilbutilftalato	No se encontró	No se encontró	---
bis(2-etilhexil)ftalato	23.00	3.3 contaminante del disolvente	---
Di-n-octilftalato	No se encontró	No se encontró	---
Naftaleno	No se encontró	No se encontró	---
Acenaftileno	No se encontró	No se encontró	---
Acenafteno	No se encontró	No se encontró	---
Fluoreno	No se encontró	No se encontró	---
Fenantreno	No se encontró	No se encontró	---
Antraceno	No se encontró	No se encontró	---
Fluorarteno	No se encontró	No se encontró	---
Pireno	No se encontró	No se encontró	---
Benzo(a)antraceno	No se encontró	No se encontró	---
Criseno	No se encontró	No se encontró	---
Benzo (b) fluoranteno	No se encontró	No se encontró	---
Benzo (k) fluoranteno	No se encontró	No se encontró	---
Benzo (a) pireno	No se encontró	No se encontró	---
Dibenzo (a,h) antraceno	No se encontró	No se encontró	---
Benzo (g,h,i) perileno	No se encontró	No se encontró	---

**Tabla 4.7** Resultados de análisis de compuestos orgánicos semivolátiles (continuación).

<b>COMPUESTOS CUANTIFICADOS POR ESTANDAR EXTERNO</b>			
<b>NOMBRE DEL COMPUESTO</b>	<b>TIEMPO DE RETENCIÓN (min)</b>	<b>CANTIDAD (µg/mL) e INTERPRETACIÓN A1, A2, A3, A4,A5</b>	<b>LÍMITE PERMISIBLE NOM-127-SSA1-1994 (mg/L)</b>
Indeno (1,2,3-c,d) pireno	No se encontró	No se encontró	---
Fenol	5.56	2.0 (Muestra A3)	---
2-clorofenol	No se encontró	No se encontró	---
2-nitrofenol	No se encontró	No se encontró	---
2,4-dimetilfenol	No se encontró	No se encontró	---
2,4-diclorofenol	No se encontró	No se encontró	---
4-cloro-3-metilfenol	No se encontró	No se encontró	---
2,4,6-triclorofenol	No se encontró	No se encontró	---
Alfa-BHC	No se encontró	No se encontró	---
Beta- BHC	No se encontró	No se encontró	---
Gamma-BHC	No se encontró	No se encontró	2.00
Delta- BHC	No se encontró	No se encontró	---
Heptacloro	No se encontró	No se encontró	0.03
Aldrin	No se encontró	No se encontró	0.03
Heptacloro epóxido	No se encontró	No se encontró	0.03
Endosulfan I	No se encontró	No se encontró	---
Dieldrin	No se encontró	No se encontró	0.03
4,4'-DDE	No se encontró	No se encontró	1.00
Endrin	No se encontró	No se encontró	---
Endosulfan II	No se encontró	No se encontró	---
4,4'-DDD	No se encontró	No se encontró	1.00
Endrín aldehído	No se encontró	No se encontró	---
Endosulfan sulfato	No se encontró	No se encontró	---
4,4'-DDT	No se encontró	No se encontró	1.00
Endrin cetona	No se encontró	No se encontró	---
Metoxicloro	No se encontró	No se encontró	20.00

Símbolo: --- Valor no regulado.

#### 4.1.6 Análisis de compuestos orgánicos volátiles

No se encontraron compuestos orgánicos volátiles en ninguna de las muestras analizadas de los pozos A1, A2, A3, A4 y A5. Esto indica que no hay contaminación en estas aguas por ninguno de los siguientes veinte compuestos orgánicos volátiles monitoreados:

benceno  
bromoformo  
clorobenceno  
clorodibromometano  
cloroformo  
1,3 – diclorobenceno  
1,2 – diclorobenceno  
1,4 – diclorobenceno  
diclorobromometano  
1,1 – dicloroetano  
1,2 – dicloroetano  
1,2 – dicloropropano  
etil benceno  
tetracloroetano  
1,1,2 –tetracloroetano  
tetracloruro de carbono  
tolueno  
1,1,1 – tricloroetano  
1,1,2 –tricloroetano  
tricloroetano

#### 4.1.7 Análisis de plaguicidas organoclorados

Para esta determinación se utilizó en un primer análisis (muestra del pozo A1) un estándar sustituto que es un analito poco probable de encontrar en las muestras para evaluar el desempeño del método, en este caso se adicionó 0.24 ppm de pentacloronitrobenceno (PCNB) en la matriz de la muestra y se detectó en el cromatograma 0.224 ppm, habiendo obtenido un 93.3% de recuperación. Al revisar cada pico del cromatograma con acercamiento se descartó la presencia de plaguicidas organoclorados por no tener una definición que correspondiera al compuesto identificado en la muestra del pozo A1, los resultados se muestran en la tabla 4.8.

**Tabla 4.8** Resultados de análisis de plaguicidas organoclorados del agua en estudio del pozo A1 (con estándar sustituto).

<b>NOMBRE DEL COMPUESTO</b>	<b>TIEMPO DE RETENCIÓN (min)</b>	<b>CANTIDAD (µg/mL)</b>	<b>LÍMITE PERMISIBLE NOM-127-SSA1-1994 (mg/L)</b>
Aldrin (1,2,3,4,10,10-hexacloro-1,4,4a,5,8,8a-hexahidro-1,4:5,8-dimetanonanaftaleno)	15.927	n. d.	0.03
Alfa-BHC (alfa-hexaclorociclohexano)	11.224	0.025658	---
Beta- BHC (beta-hexaclorociclohexano)	13.160	n. d.	---
Gamma-BHC (gamma-hexaclorociclohexano ó lindano)	12.829	0.0266069	2.00
Delta- BHC (delta-hexaclorociclohexano)	14.824	0.0312521	---
DDD (pp'-diclorofenil-1,1-dicloroetano)	24.739	n. d.	1.00
DDE (pp'-diclorofenil-1,1-dicloroetano)	22.124	n. d.	1.00
DDT (pp'-diclorofenil-1,1,1-tricloroetano)	25.997	n. d.	1.00
Dieldrin (6,7-epoxido de aldrin)	22.360	0.0128578	0.03
Endosulfan I (1,2,3,4,7,7-hexaclorobiciclo(2,2,1)hepten o-5,6-bisoximetilen-sulfito, alfa-isómero)	20.772	n. d.	---
Endosulfan II ( beta-isómero de endosulfan I)	24.914	n. d.	---
Endosulfan sulfato (1,2,3,4,7,7-hexaclorobiciclo(2,2,1)hepten o-5,6-bisoximetilen-sulfato)	26.815	n. d.	---
Endrin (isómero 1,4-endo-endo- del dieldrin)	24.081	n. d.	---
Endrín aldehído	26.289	n. d.	---
Endrin cetona	29.820	n. d.	---
HCB (hexaclorobenceno)	10.697	n. d.	0.01
Heptacloro (1,4,5,6,7,8,8-heptacloro-3 <sup>a</sup> ,4,7,7 <sup>a</sup> -tetrahidro-4,7-metanoindeno)	14.342	0.011981	0.03
Heptacloro epóxido	18.851	n. d.	0.03



**Tabla 4.8** Resultados de análisis de plaguicidas organoclorados del agua en estudio del pozo A1 (con estándar sustituto) (continuación).

<b>NOMBRE DEL COMPUESTO</b>	<b>TIEMPO DE RETENCIÓN (min)</b>	<b>CANTIDAD (µg/mL)</b>	<b>LÍMITE PERMISIBLE NOM-127-SSA1-1994 (mg/L)</b>
Metoxicloro (1,1,1-tricloro,2,2-bis(p-metoxifenil)etano)	29.423	n. d.	20.00
PCNB (pentacloronitrobenzeno)	12.243	0.2240111 (estándar sustituto)	---
Símbolo: --- = Valor no regulado n. d. = no detectado			

Posteriormente, se repitió el análisis sin uso de estándar sustituto para verificar los resultados de los posibles plaguicidas presentes en una muestra del pozo A1, encontrándose únicamente al alfa-BHC (alfa- hexaclorociclohexano) en una concentración de 0.0009µg/mL y a un tiempo de retención de 11.076 min, sin embargo, al revisar éste pico del cromatograma con acercamiento se descartó la presencia de éste plaguicida organoclorado por no tener una definición que corresponda al compuesto identificado.

En la tabla 4.9 se resumen los resultados de los análisis de plaguicidas organoclorados realizadas a las muestras de los cinco pozos en estudio, en dichos resultados se observó que no hay presencia de estos contaminantes en estos pozos.

**Tabla 4.9** Resultados de análisis de plaguicidas organoclorados.

<b>NOMBRE DEL COMPUESTO</b>	<b>TIEMPO DE RETENCIÓN (min)</b>	<b>CANTIDAD (µg/mL) A1,A2,A2,A3,A4,A5</b>	<b>LÍMITE PERMISIBLE NOM-127-SSA1-1994 (mg/L)</b>
Aldrin (1,2,3,4,10,10-hexacloro-1,4,4a,5,8,8a-hexahidro-1,4:5,8-dimetanonanaftaleno)	15.819	n. d.	0.03
Alfa-BHC (alfa-hexaclorociclohexano)	11.076	0.0009 ( muestra A1)	---
Beta- BHC (beta-hexaclorociclohexano)	12.996	n. d.	---
Gamma-BHC (gamma-hexaclorociclohexano ó lindano)	12.679	n. d.	2.00

**Tabla 4.9** Resultados de análisis de plaguicidas organoclorados (continuación).

<b>NOMBRE DEL COMPUESTO</b>	<b>TIEMPO DE RETENCIÓN (min)</b>	<b>CANTIDAD (µg/mL) A1,A2,A2,A3,A4,A5</b>	<b>LÍMITE PERMISIBLE NOM-127-SSA1-1994 (mg/L)</b>
Delta- BHC (delta-hexaclorociclohexano)	14.665	n. d.	---
DDD (pp'-diclorofenil-1,1-dicloroetano)	24.442	n. d.	1.00
DDE (pp'-diclorofenil-1,1-dicloroetano)	21.853	n. d.	1.00
DDT (pp'-diclorofenil-1,1,1-tricloroetano)	25.685	n. d.	1.00
Dieldrin (6,7-epoxido de aldrin)	22.106	n. d.	0.03
Endosulfan I (1,2,3,4,7,7-hexaclorobiciclo(2,2,1)hepten o-5,6-bisoximetilen-sulfito, alfa-isómero)	20.516	n. d.	---
Endosulfan II ( beta-isómero de endosulfan I)	24.614	n. d.	---
Endosulfan sulfato (1,2,3,4,7,7-hexaclorobiciclo(2,2,1)hepten o-5,6-bisoximetilen-sulfato)	26.493	n. d.	---
Endrin (isómero 1,4-endo-endo- del dieldrin)	23.789	n. d.	---
Endrín aldehído	25.973	n. d.	---
Endrin cetona	29.461	n. d.	---
HCB (hexaclorobenceno)	10.693	n. d.	0.01
Heptacloro (1,4,5,6,7,8,8-heptacloro-3 <sup>a</sup> ,4,7,7 <sup>a</sup> -tetrahidro-4,7-metanoindeno)	14.173	n. d.	0.03
Heptacloro epóxido	18.616	n. d.	0.03
Metoxicloro (1,1,1-tricloro,2,2-bis(p-metoxifenil-etano)	29.068	n. d.	20.00
PCNB (pentacloronitrobenceno)	12.234	n. d.	---
Símbolo: --- = Valor no regulado n. d. = no detectado			

**Fase 2:** Evaluación de la remoción de nitrógeno amoniacal con zeolita clinoptilolita en reactores intermitentes y sus ciclos de regeneración

## **4.2 Remoción de nitrógeno amoniacal en reactores intermitentes con zeolita**

### **4.2.1 Proceso de acondicionamiento de la zeolita**

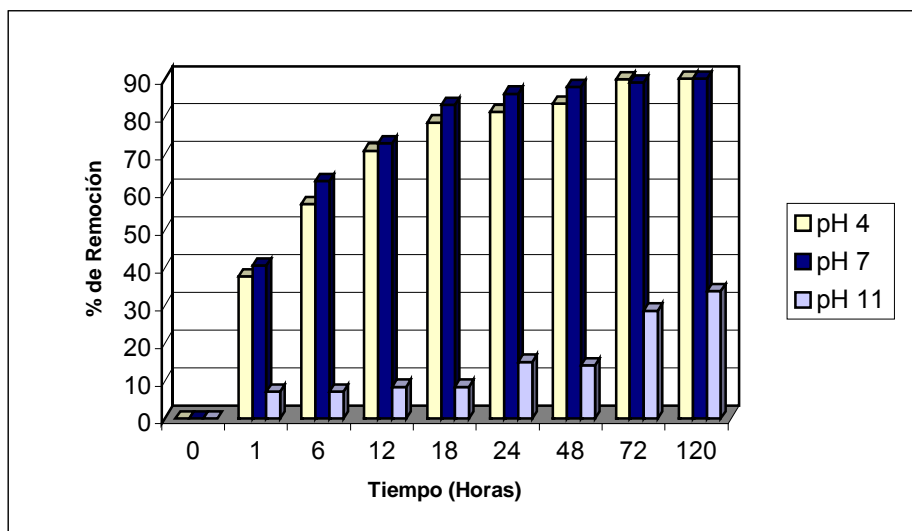
El proceso de homoionización de la zeolita incrementa su capacidad de intercambio iónico, como lo han reportado estudios previos (Semmens y Martín, 1988; Curković, *et al.*, 1997; Wark, *et al.*, 1994; Zamzow, *et al.*, 1990), permitiendo trabajar con una muestra homogénea.

### **4.2.2 Remoción de nitrógeno amoniacal con zeolita homoiónica sódica en reactores intermitentes de mezcla completa**

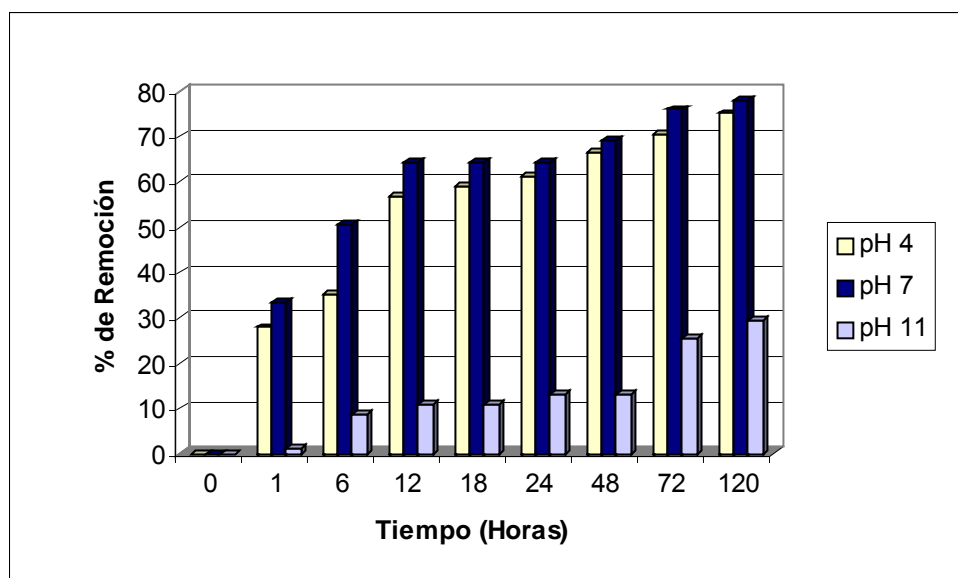
#### **Etapa 1:**

Los resultados promedio (de tres determinaciones por tratamiento) de la remoción de nitrógeno amoniacal a diferente concentración inicial de nitrógeno amoniacal, pH, tiempo de reacción, planteadas a las condiciones experimentales establecidas en la etapa 1 se muestran en las figuras 4.1 a 4.4. El análisis estadístico de los datos se muestra en el anexo A (sección A.1)

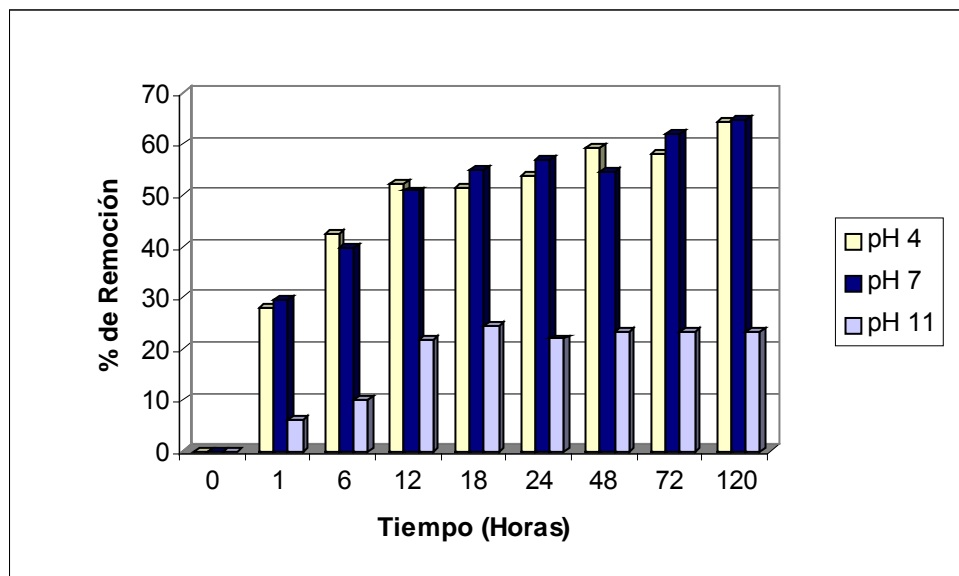
Estos datos presentan un comportamiento independiente y normal (Anexo A, figuras A.1, A.2 y A.3).



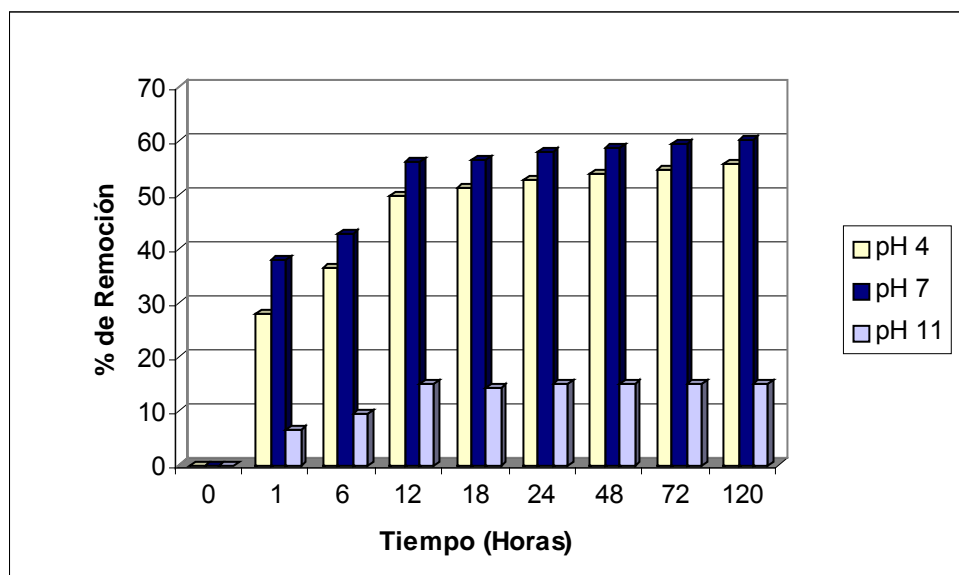
**Figura 4.1** Remoción de nitrógeno amoniacal con concentración inicial de 1 g/L con zeolita homoiónica sódica (Etapa 1).



**Figura 4.2** Remoción de nitrógeno amoniacal con concentración inicial de 2 g/L con zeolita homoiónica sódica (Etapa 1).



**Figura 4.3** Remoción de nitrógeno amoniacal con concentración inicial de 3 g/L con zeolita homoiónica sódica (Etapa 1).



**Figura 4.4** Remoción de nitrógeno amoniacal con concentración inicial de 4 g/L con zeolita homoiónica sódica (Etapa 1).

De acuerdo con los resultados obtenidos del análisis estadístico de los datos ( $\alpha=0.05$ ), la remoción de nitrógeno amoniacal (Anexo A, tablas A.1 y A.2) es dependiente de:

- **La concentración inicial** ( $Fo= 2.8 \times 10^4$ ): encontrando una mayor remoción a menor concentración inicial.
- **El pH** ( $Fo=1.23 \times 10^3$ ): verificándose que las mejores remociones en todas las combinaciones se dieron a pH 7, seguido del pH 4 (Análisis de comparación de medias, Anexo A, tabla A.3). A pH 11 se obtuvieron siempre las menores remociones en cualquier combinación.
- **Tiempo de reacción** ( $Fo= 2645.37$ ): A mayor tiempo de reacción mejor remoción, sin embargo debido a las altas concentraciones iniciales de nitrógeno amoniacal en las soluciones a tratar (3 y 4 g/L) se observa una tendencia de comportamiento asintótico en los últimos valores de tiempo (a partir de 12 horas) por saturación de la zeolita, ya que todos los lotes tenían la misma cantidad de zeolita.
- También existe efecto sobre la remoción de nitrógeno amoniacal por la interacción entre los parámetros, principalmente entre la concentración inicial y el pH ( $Fo= 432.45$ ).

Los mayores porcentajes de remoción de nitrógeno amoniacal se obtuvieron en la combinación:

Concentración inicial: 1 g/L  
pH: 7  
Tiempo de reacción (horas): 120 horas

Aunque puede observarse que desde un tiempo de 12 horas se obtienen remociones superiores al 70%.

La ecuación (obtenida por análisis de regresión, con coeficiente de correlación  $R=0.8933$  y coeficiente de determinación  $R^2= 0.798$ ) que rige el sistema (Anexo A, tabla A.4) es:

$$N-NH_3 = -0.928 + 0.731\text{Concentración inicial} + 0.13 \text{ pH} - 0.0069\text{Tiempo} \quad \text{Ec.(16)}$$

## Etapa 2:

Los resultados promedio (de dos determinaciones por tratamiento) del por ciento de remoción de nitrógeno amoniacal a diferente concentración inicial, pH, tiempo de reacción y tipo de zeolita, planteadas a las condiciones experimentales establecidas en la etapa 2, se muestran en las figuras 4.5 a 4.10, donde se puede observar que en cualquier combinación se obtienen mayores porcentajes de

remoción a valores de pH 7 que a 11. Así mismo, se observa que la zeolita 1 y 2 tienen un comportamiento muy similar a pH 7 en cuanto al amonio removido, pero a pH 11 la zeolita 1 logra mejores remociones. Los primeros valores de 100% de remoción se obtienen a las 12 horas con concentración inicial de 0.25 g/L, pH 7 y zeolita 1. Para la concentración inicial de 0.5 g/L, los primeros datos de 100% de remoción se obtuvieron a las 24 horas de tiempo de reacción, pH 7 y zeolita 1. El máximo porcentaje de remoción alcanzado para la concentración inicial de 1 g/L fue de 91% a las 48 horas con pH 7, con las zeolitas 1 y 2 (López-Vigil y Orta de Velásquez, 2002a).

En las figuras A.4 y A.5 del Anexo A, se observa que los resultados (datos) del experimento tienen una distribución independiente y normal. La figura A.6 muestra el histograma de los valores residuales.

En el estudio factorial existe diferencia significativa ( $\alpha= 0.05$ ) sobre la remoción de nitrógeno amoniacal debido a los cuatro factores evaluados, existiendo interacción significativa entre éstos factores excepto en la combinación concentración inicial \*Tipo de zeolita. De acuerdo con los resultados obtenidos del análisis estadístico de los datos (Anexo A, Tablas A.5, A.6 y A.7), la remoción de nitrógeno amoniacal es dependiente de:

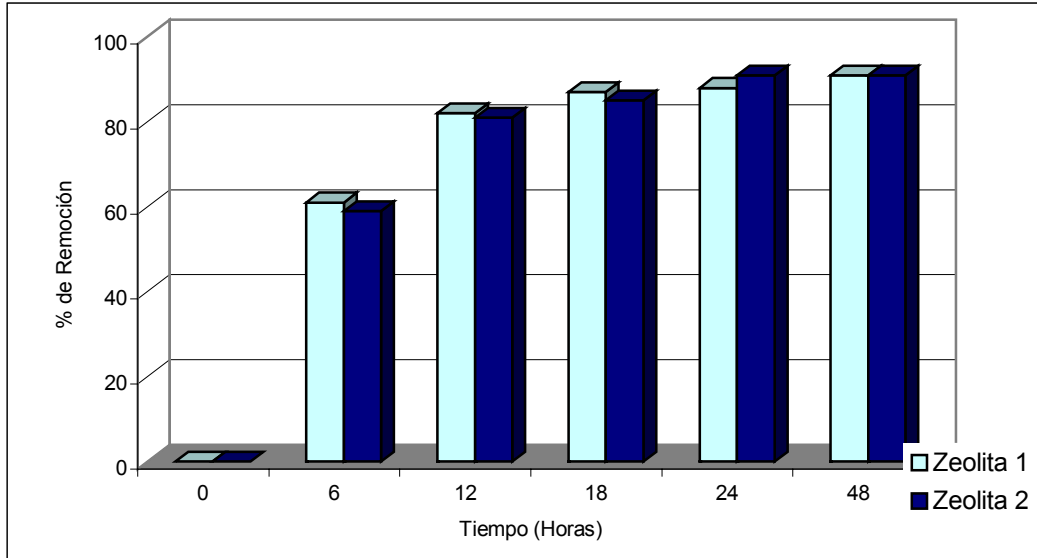
- **La concentración inicial** ( $F_0= 1.3 \times 10^3$ ): encontrando una mayor remoción a menor concentración inicial.
- **El pH** ( $F_0=1.23 \times 10^3$ ): verificándose que las mejores remociones en todas las combinaciones se dieron a pH 7, debido a que en este valor de pH y por debajo de la neutralidad, el ión amonio se encuentra en equilibrio con el amoniaco y los iones  $H^+$  facilitando su intercambio, mientras que en valores de pH mayores de 7, el equilibrio es desplazado de tal manera que se consigue tener principalmente amoniaco:



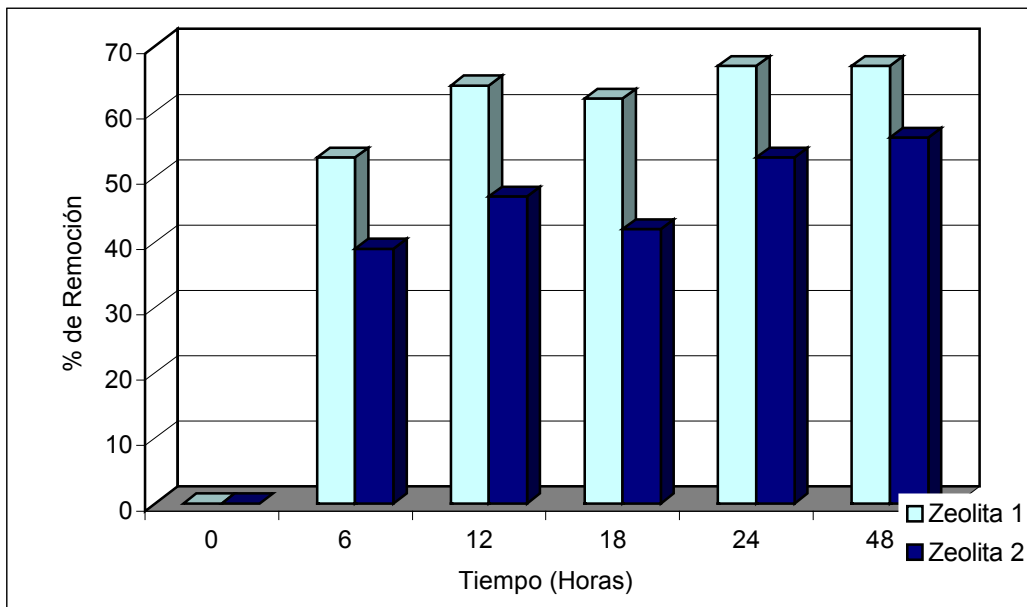
Así bien, a pH de 7, en un tiempo de 6 horas y a una concentración inicial de 0.25 g/L, se obtuvo un 90% de remoción de nitrógeno amoniacal tanto con zeolita 1 y 2, mientras que a pH de 11 sólo del 50% con zeolita 1 y del 37% con zeolita 2, a las mismas condiciones de tiempo y concentración inicial. Todas las remociones del 100% se alcanzaron en pH 7.

- **Tipo de zeolita** ( $F_0=20.49$ ): Con la zeolita 1 se obtienen mejores porcentajes de remoción que con la zeolita 2 (la cual ha sido regenerada). Sin embargo, a pH 7 con ambas se alcanzaron remociones del 100% (Ej.: concentración inicial 0.25 g/L, 18 horas para zeolita 1 y 24 horas para zeolita 2).

- **Tiempo de reacción** ( $Fo = 245.57$ ): A mayor tiempo de reacción mejor remoción, obteniendo los primeros valores de 100% de remoción en 18 horas a pH 7 con concentración inicial de 0.25 g/L y zeolita tipo 1.

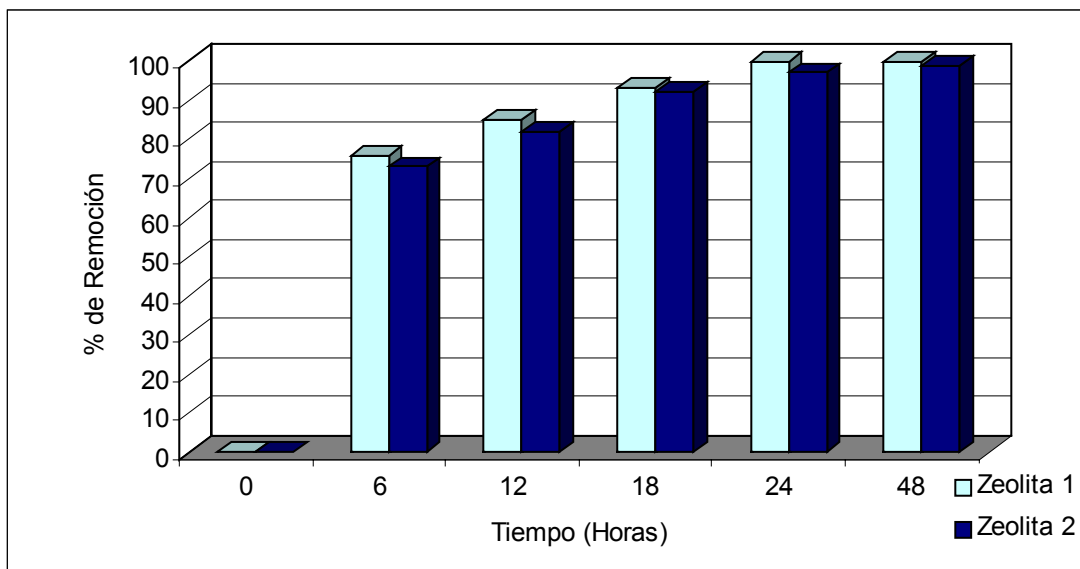


**Figura 4.5** Remoción de nitrógeno amoniacal con concentración inicial de 1 g/L y pH 7, Etapa 2.

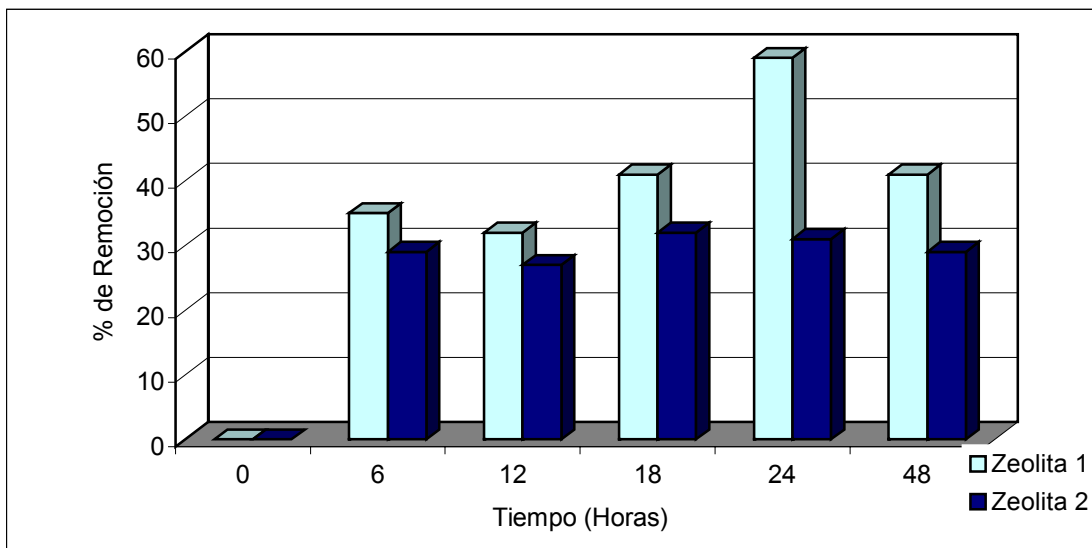


**Figura 4.6** Remoción de nitrógeno amoniacal con concentración inicial de 1 g/L y pH 11, Etapa 2.

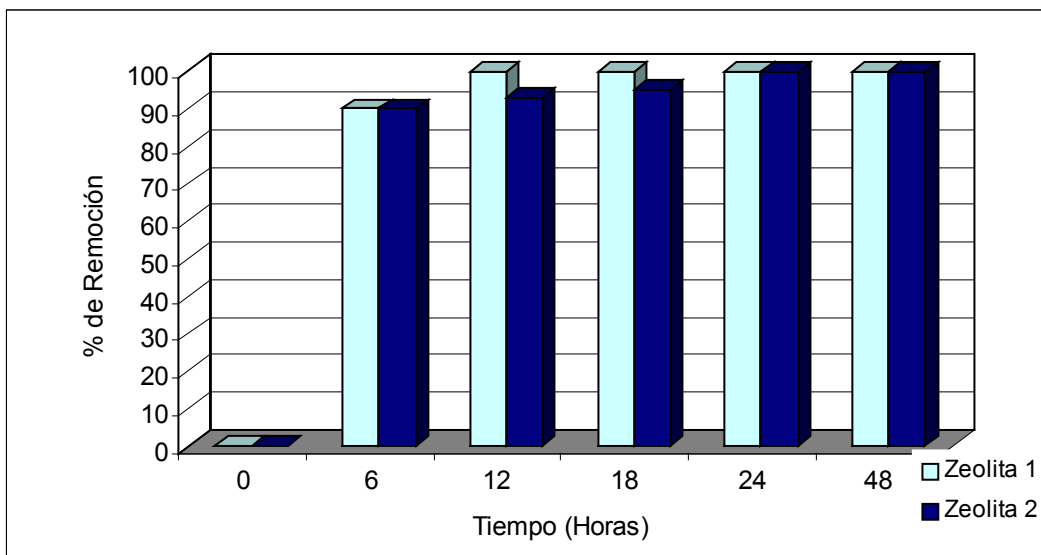




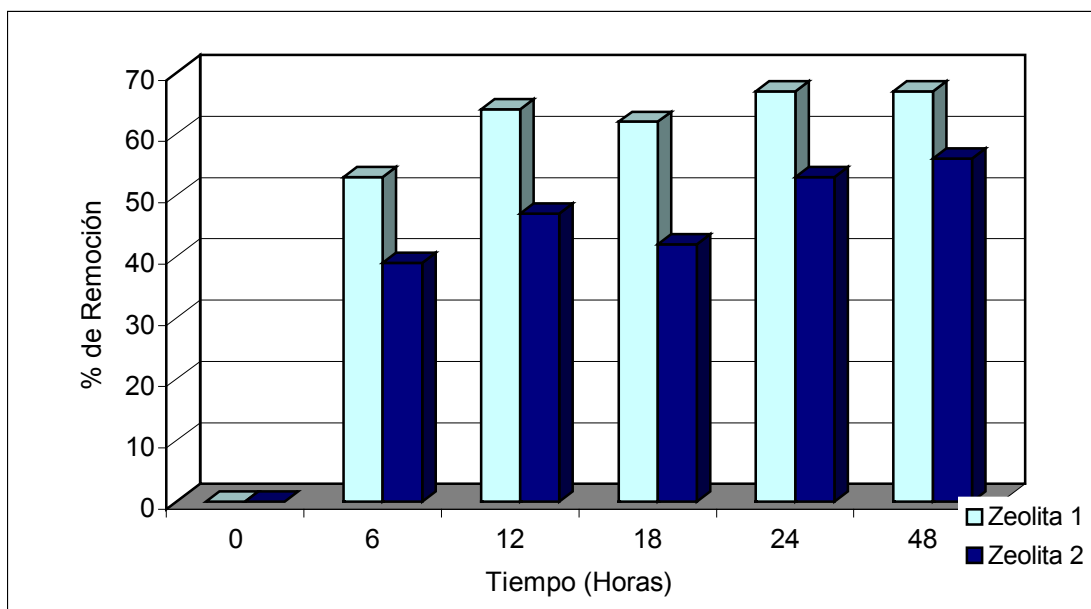
**Figura 4.7** Remoción de nitrógeno amoniacal con concentración inicial de 0.5 g/L y pH 7, Etapa 2.



**Figura 4.8** Remoción de nitrógeno amoniacal con concentración inicial de 0.5 g/L y pH 11, Etapa 2.



**Figura 4.9** Remoción de nitrógeno amoniacal con concentración inicial de 0.25 g/L y pH 7, Etapa 2.



**Figura 4.10** Remoción de nitrógeno amoniacal con concentración inicial de 0.25 g/L y pH 11, Etapa 2.

Los mayores porcentajes de remoción se obtuvieron en las siguientes combinaciones:

Concentración inicial:	0.25 g/L	0.25g/L	0.5 g/L
pH:	7	7	7
Tipo de zeolita:	1	2	1
Tiempo de reacción (horas):	12	24	24

Del análisis de regresión de los datos (Anexo A, Tabla A.8) se obtuvo la ecuación que rige éste sistema. La ecuación de regresión (con coeficiente de correlación  $R=0.8933$  y coeficiente de determinación  $R^2= 0.798$ ) obtenida es:

$$N-NH_3 = - 0,761 + 0,616 \text{ Conc. inicial} + 0,0878 \text{ pH} + 0,0340 \text{ Zeolita} - 0,00577 \text{ Tiempo} \quad \text{Ec (18)}$$

Se aplicó nuevamente el análisis de regresión de los datos (Anexo A, Tabla A.9) para calcular la ecuación del sistema considerando sólo una zeolita homoiónica (eliminando este factor del diseño):

La ecuación de regresión (con coeficiente de correlación  $R=0.8955$  y coeficiente de determinación  $R^2= 0.802$ ) obtenida es:

$$N-NH_3 = - 0,489 + 0,590 \text{ Conc. inicial} + 0,0586 \text{ pH} - 0,00600 \text{ Tiempo} \quad \text{Ec (19)}$$

### 4.2.3 Influencia del número de ciclos de regeneración de la zeolita sobre su eficiencia de remoción de nitrógeno amoniacal

#### 4.2.3.1 La capacidad de remoción de nitrógeno amoniacal en reactores intermitentes de mezcla completa bajo un diseño unifactorial, con zeolita con diferentes ciclos de regeneración

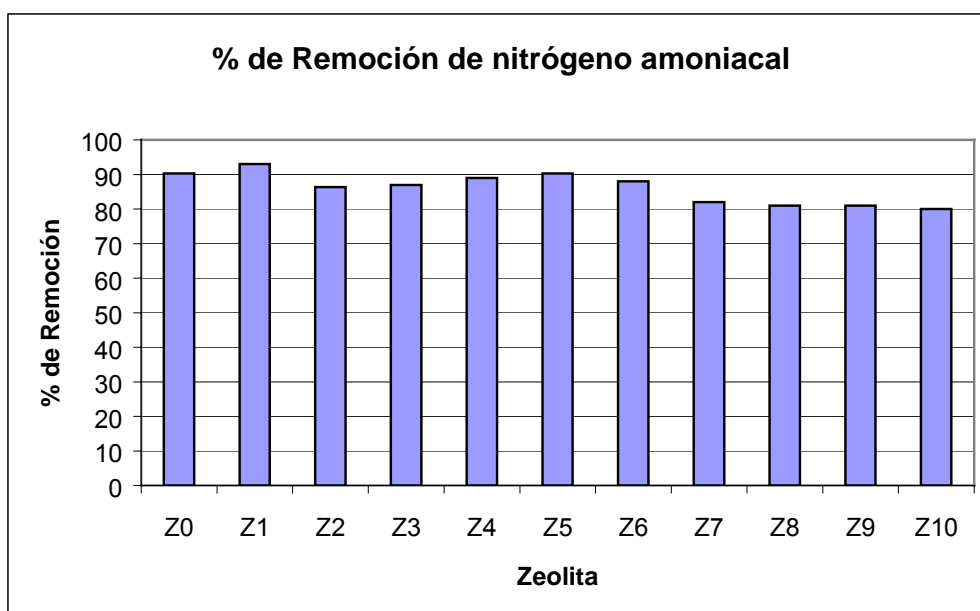
La figura 4.11 resume los resultados del porcentaje de remoción de nitrógeno amoniacal (valores promedio de tres determinaciones) obtenido por la zeolita homoiónica a las condiciones experimentales establecidas. Altos porcentajes de remoción se observan en las zeolitas Z0 a Z6 (valores de remoción superiores al 88%), habiendo una ligera disminución (de 8 a 10%) para las últimas 4 generaciones (Z7 a Z10). Estos altos porcentajes de remoción concuerdan con el comportamiento de remoción de la clinoptilolita ante el nitrógeno amoniacal de estudios previos (Rozic, *et al.*,2000; Beler-Baykal y Akca,1997; Koon and Kaufman, 1975).

La remoción de nitrógeno amoniacal depende de las veces que la zeolita ha sido regenerada ( $Fo= 8.98$ ,  $\alpha= 0.05$ ). En el análisis de comparación de medias se observa que la remoción más baja (Z10) sólo está un 7% abajo (Apéndice A, tabla

A.11) que las remociones promedio más altas alcanzadas (Z1) y a un 10% de la zeolita inicial (Z0), lo que hace muy atractivo el uso de la zeolita en el intercambio iónico por su capacidad de regeneración.

En el Anexo A se muestran los resultados del análisis de variancia para el porcentaje de remoción de nitrógeno amoniacal (tabla A.10) y la comparación de medias (tabla A.11) basadas en el por ciento de desviación estándar. Esta última determinación muestra que todas las remociones promedio de nitrógeno amoniacal son superiores al 80% (aún en el caso de Z10), teniendo los valores más altos de Z0 hasta Z6 (93 a 88% de remoción).

Las observaciones del experimento tienen una distribución independiente y normal (Anexo A, Figuras A.7 y A.8).



**Figura 4.11** Por ciento de remoción de nitrógeno amoniacal por zeolita homioónica sódica. Condiciones de prueba: concentración inicial de 50 mg/L de N-NH<sub>3</sub>, pH 7, tiempo de reacción de 30 minutos y agitación de 100 rpm.

#### 4.2.3.2 Propiedades de textura

En la tabla 4.12 se muestran los resultados de las propiedades de textura de la zeolita natural (sin tratamiento) y las homioónicas Z0 a Z10, y en las figuras 4.12, 4.13 y 4.14 se observan las variaciones que en área superficial, volumen de poros y diámetro de poros que presentan las zeolitas regeneradas.

**Tabla 4.10** Propiedades de textura determinadas a zeolitas con diferentes ciclos de regeneración por el método de adsorción de nitrógeno.

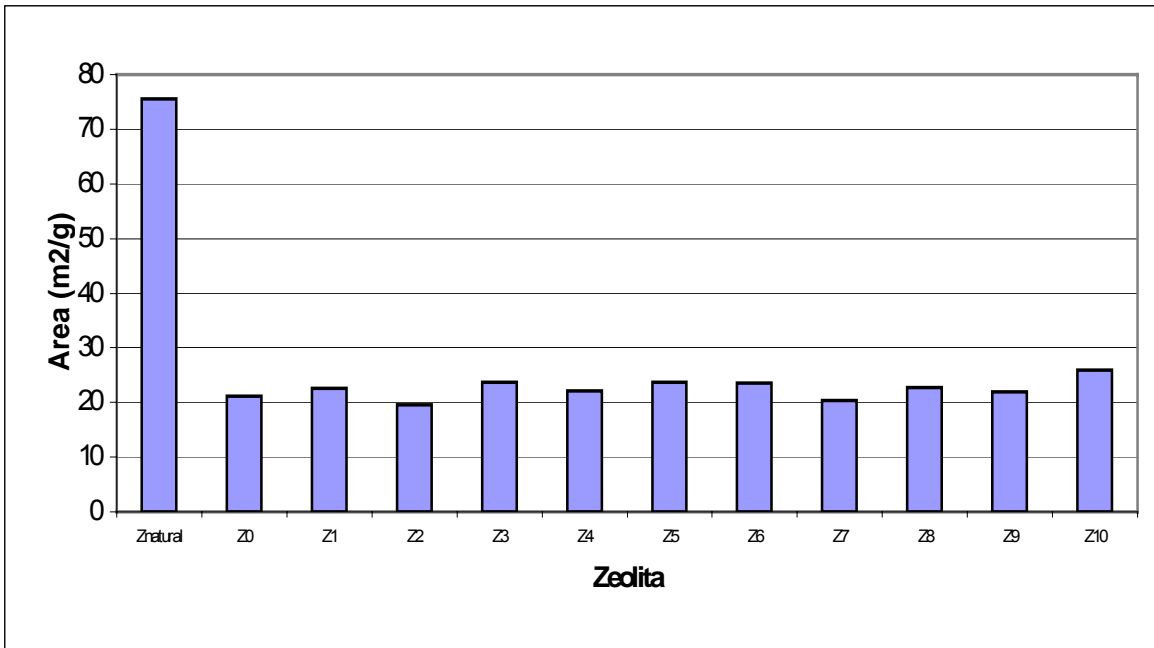
Muestra	Area (m <sup>2</sup> /g)		Volumen de Poros (cm <sup>3</sup> /g)		Diámetro de Poros (Å)
	BET	Microporos	Total	Microporos	
Zeolita natural					
ZN	75.5	49.6	0.061	0.0227	24
Zeolitas homoiónicas					
Z 0	21.1	5.6	0.034	0.0023	64
Z 1	22.6	3.3	0.044	0.0012	78
Z 2	19.5	3.5	0.033	0.0013	68
Z 3	23.7	2.5	0.046	0.0007	78
Z 4	22.1	5.99	0.033	0.0025	59
Z 5	23.7	5.4	0.041	0.0020	69
Z 6	23.6	3.2	0.037	0.0011	62
Z 7	19.3	5.2	0.033	0.0021	68
Z 8	22.7	6.7	0.030	0.0029	53
Z 9	18.7	3.0	0.033	0.0011	70
Z 10	25.9	7.3	0.040	0.0029	61
Promedio:	22.08	4.7	0.037	0.0018	66

De acuerdo con la clasificación de los tamaños de poros (tabla 4.11) propuesta por la IUPAC, los poros de las zeolitas evaluadas quedan clasificadas como mesoporos.

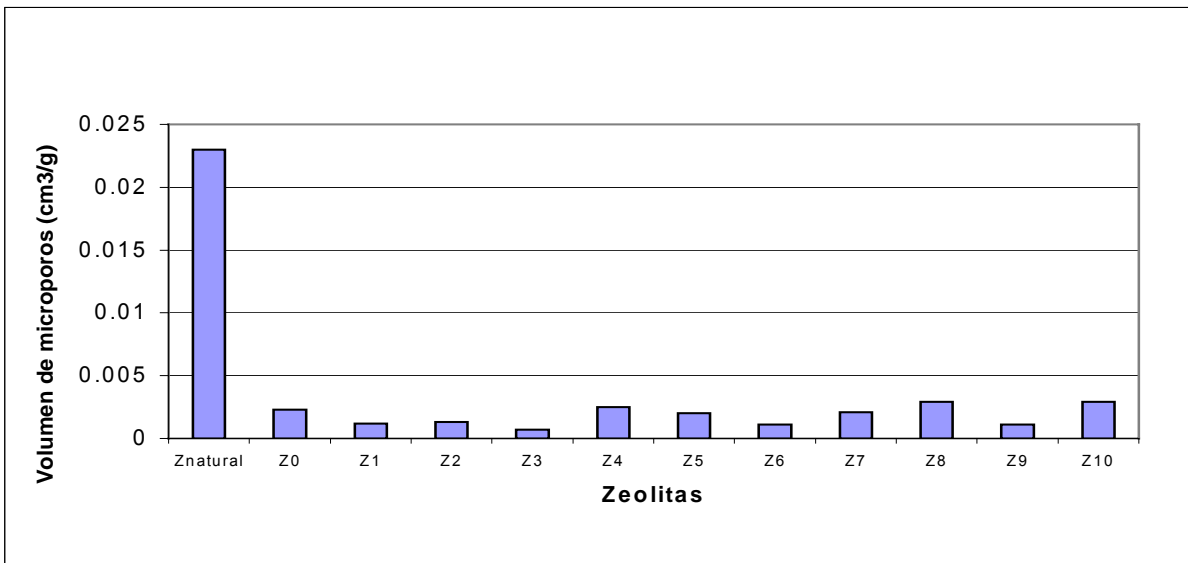
**Tabla 4.11** Clasificación de los tamaños de poros (IUPAC).

TIPO DE PORO	INTERVALO
Microporos	$r_p \leq 10 \text{ \AA}$
Mesoporos (poro transicional)	$10 \text{ \AA} < r_p < 250 \text{ \AA}$
Macroporos	$250 \text{ \AA} < r_p$
Abreviaturas:	
$r_p$ = radio de poro	

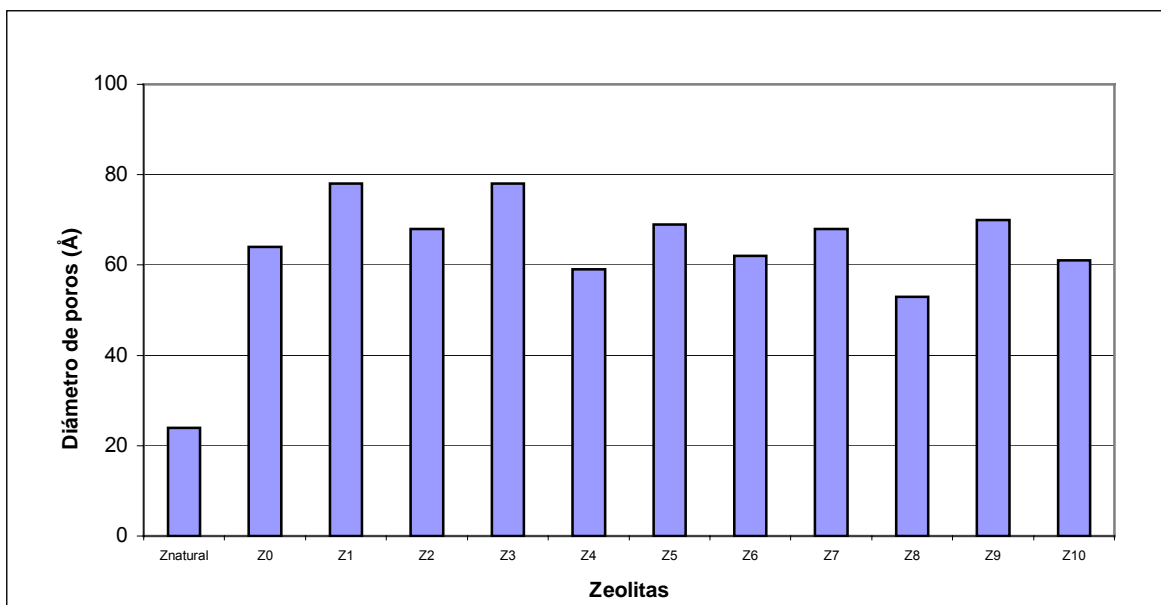
Fuente: Adaptado de Gregg y Sing, 1982



**Figura 4.12** Área superficial de las zeolitas con diferentes ciclos de regeneración.



**Figura 4.13** Volumen de microporos de zeolitas con diferentes ciclos de regeneración.



**Figura 4.14** Diámetro de poros de zeolitas con diferentes ciclos de regeneración.

De acuerdo con estos resultados, durante el proceso de homoionización no sólo son separadas las impurezas amorfas y los finos del material en la zeolita, sino también se llenan espacios por el cloruro de sodio, llegando a cubrir algunos poros (diferencias entre volumen y tamaño de microporos) lo que provoca una disminución del área superficial en la zeolita homoiónica respecto a la natural, sin embargo, los subsecuentes procesos de regeneración de la zeolita que implican lavados sucesivos del material, incrementan ligeramente su valor aunque siempre abajo del valor de la zeolita natural como es observado por López-Vigil y Orta de Velásquez (2002a) y en las microfotografías presentadas en la sección 4.2.3.4. y en la figura 4.12.

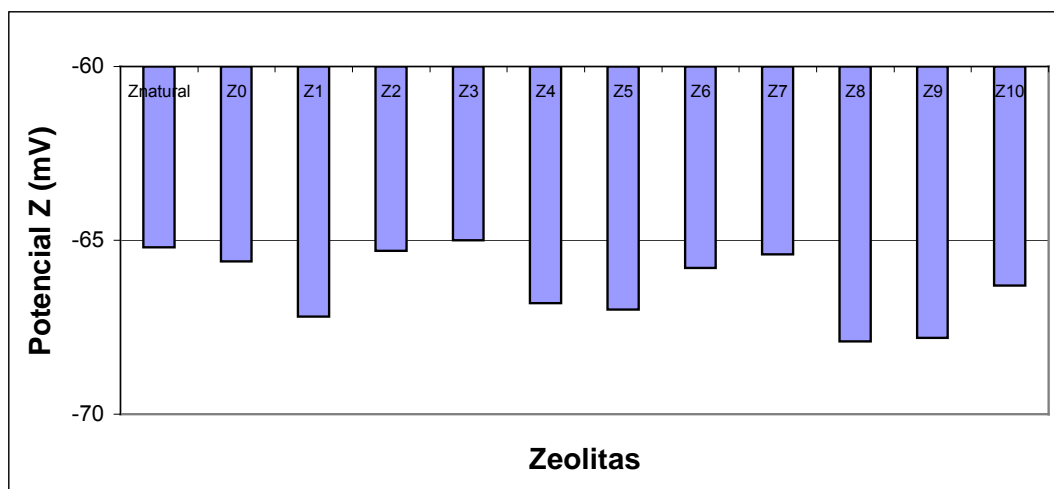
El volumen de microporos disminuye con los procesos de homoionización y su diámetro aumenta como se observa en las figuras 4.13 y 4.14.

Las propiedades de textura de la zeolita homoiónica indican que su estructura se mantiene sin destrucción significativa ante los procesos intercambio iónico y subsiguiente regeneración a los que se sometió, conservando sus propiedades de intercambiador iónico.

#### 4.2.3.3 Potencial zeta

El potencial zeta es utilizado para el conocimiento y control de sistemas coloidales que son comúnmente acuosas, aunque también pueden evaluarse suspensiones

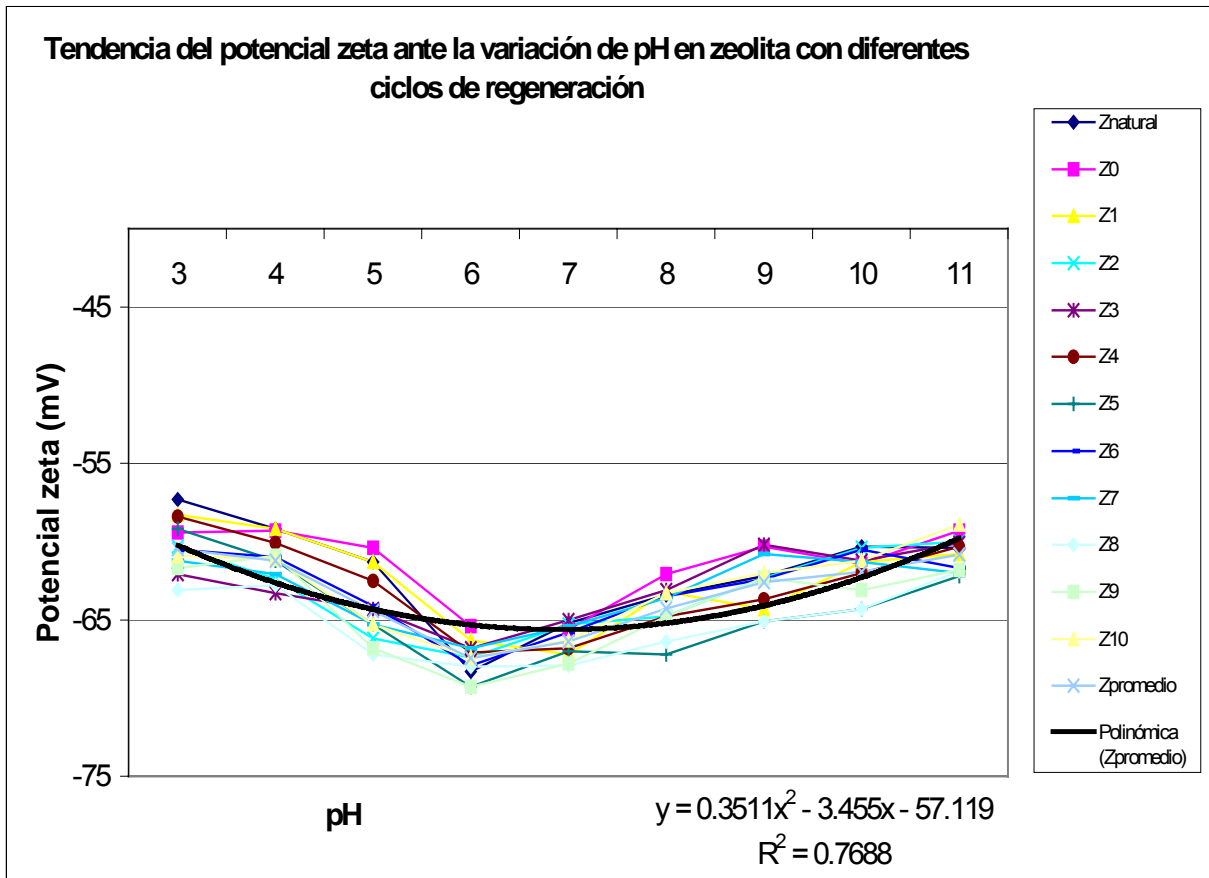
no acuosas. En este caso se hicieron suspensiones de zeolita tipo clinoptilolita en agua destilada a valores de pH desde 3 hasta 10, los cuales fueron ajustados con  $H_2SO_4$  y  $NaOH$  respectivamente, evaluándose tanto zeolita natural, homoiónica y regenerada (desde Z1 hasta Z10) en un equipo para determinar potencial electrocinético marca Zeta-Meter, modelo 3.0+. Las partículas de zeolita en suspensión tienen una carga eléctrica negativa, la cual varía en las zeolitas dependiendo los ciclos de regeneración a que ha sido sometida (Figura 4.15) y del valor del pH del medio, como se observa en la figura 4.16 .



**Figura 4.15** Evaluación del potencial zeta (mV) en zeolitas con diferentes ciclos de regeneración a pH 7 (Valores promedio de 15 determinaciones por muestra con  $\sigma = 3.5$ ).

El valor de la carga neta negativa se mantiene muy cercano entre la zeolita natural y la homoiónica regenerada, siendo ligeramente mayor en las zeolitas después de homoionizar. Al mismo valor de pH, el valor del potencial z se mantiene prácticamente estable (con una diferencia neta máxima de 2.6 entre los valores promedio de 15 determinaciones por zeolita,  $\sigma = 3.5$ ) entre las zeolitas evaluadas (figura 4.16), esto concuerda con los altos porcentajes de remoción obtenidos aún con zeolitas regeneradas 10 veces (López-Vigil y Orta de Velásquez, 2004).



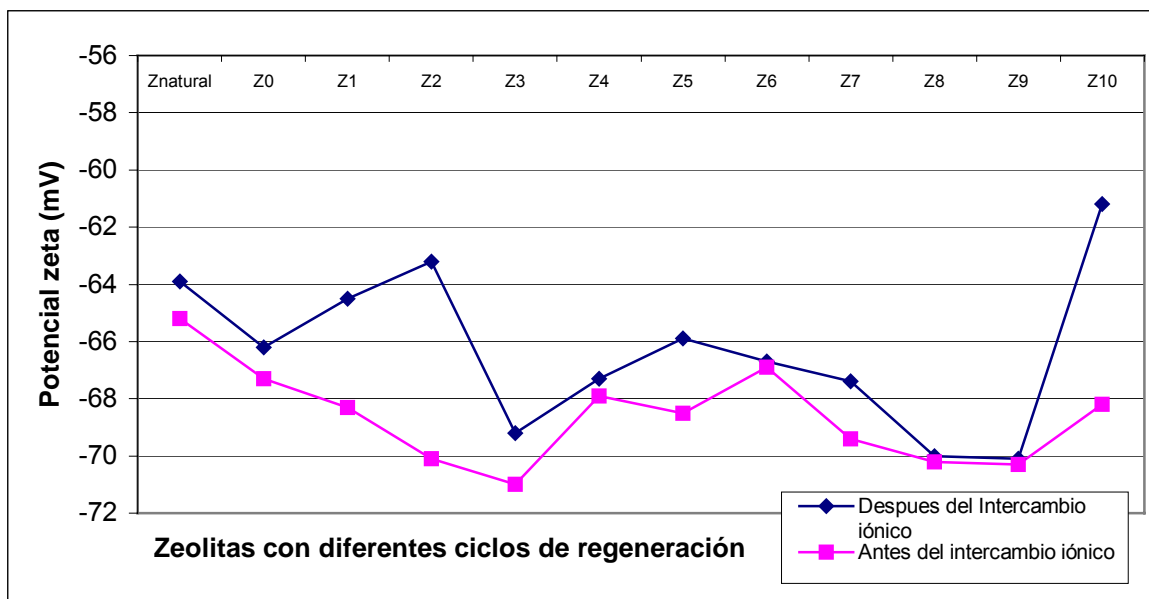


**Figura 4.16** Evaluación del potencial zeta (mV) en zeolita natural, homoiónica nueva y con diferentes ciclos de regeneración ante variaciones de pH.

El potencial zeta de las zeolitas varía con respecto al valor de pH, obteniéndose los valores absolutos mayores en el intervalo de pH de 6 y 7, aún para la zeolita natural, como se observa en la figura 4.16. La ecuación que representa la tendencia promedio de estas variaciones de potencial zeta es (con coeficiente de correlación  $R = 0.8768$  y coeficiente de determinación  $R^2 = 0.7688$ ):

$$y = 0.3511x^2 - 3.455x - 57.119 \quad \text{Ec. (20)}$$

Esta ecuación modela los valores de potencial zeta que las partículas en suspensión presentan frente a las variaciones de pH, observándose que las mayores cargas negativas se obtienen en valores cercanos a pH 7 y las menores cargas a pH cercanos a 11. Los valores de mayor remoción de nitrógeno amoniacal obtenidos por estas mismas zeolitas se obtuvieron a pH de 7. La carga eléctrica de naturaleza negativa de la zeolita favorece el fenómeno de intercambio iónico.



**Figura 4.17** Variación del potencial zeta (mV) en zeolita natural, homoiónica y regeneradas ante un proceso de remoción de nitrógeno amoniacal a pH 7.

Después de un proceso de remoción de nitrógeno amoniacal (condiciones de operación: concentración inicial de nitrógeno amoniacal 50 mg/L, pH 7, agitación a 100 r.p.m., tiempo de reacción 30 minutos) se observa una disminución en el valor absoluto del potencial zeta de las zeolitas como lo muestra la figura 4.17.

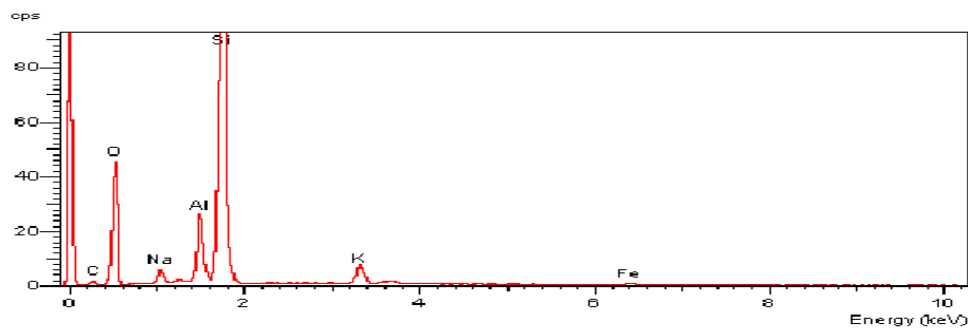
#### 4.2.3.4 Espectrometría dispersiva de rayos X y microscopía electrónica de barrido

El análisis de elementos (% Peso atómico, con error experimental de  $\pm 3\%$ ) muestra que pese a los continuos procesos de intercambio iónico y acondicionamientos a los que fue sometida la zeolita para estudiar su vida útil, la relación Si/Al se mantiene dentro de los intervalos normales (Zamzow, *et al.*, 1990; Hay, 1978) siendo ésta una de las principales propiedades de la capacidad de intercambio. El catión predominante es el Na. Por el proceso de acondicionamiento con NaCl, el Cl aparece en el análisis de las zeolitas homoiónicas, como se muestra en la tabla 4.12. Las figuras 4.18 y 4.19 muestran la espectrometría de la zeolita natural sin homoiionizar (ZN) y homoiónica sódica (ZO). Las micrografías de la zeolita natural y las homoiónicas ZO a Z10 se muestran en las figuras 4.20 a 4.31 respectivamente. En ellas se distingue que las características morfológicas se conservan comparando la zeolita natural y aquellas que han sido sometidas al proceso de acondicionamiento. Se observa un sistema poroso (mesoporos y macroporos, de acuerdo a tabla 4.11 y el análisis a escala de las micrografías obtenidas) con diferentes estructuras cristalinas de material mineral, presentándose

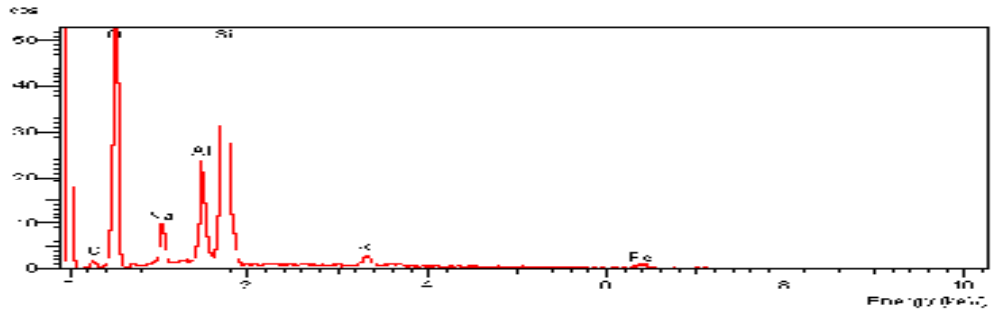
cristales en forma de fibras largas correspondientes a la morfología clásica (Ackley y Yang, 1991) de la clinoptilolita.

**Tabla 4.12** Análisis de elementos por espectrometría dispersiva de rayos X de zeolitas con diferentes ciclos de regeneración.

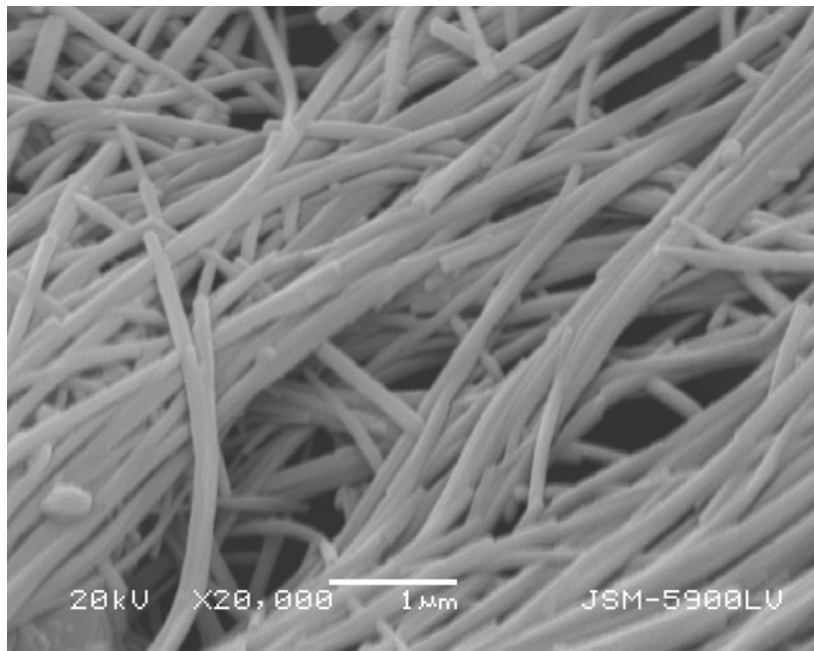
ZEOLITA	ANÁLISIS DE ELEMENTOS (% PESO ATÓMICO)								RELACION Si/Al	CATION PREDO- MINANTE
	C	O	Na	Al	Si	Cl	K	Fe		
Zeolita natural (sin homoionizar)										
ZN	15.27	56.43	1.62	3.97	21.23	--	1.26	0.23	5.4	Na, K
Zeolitas homoiónicas (con diferentes ciclos de regeneración)										
Z0	13.85	61.58	2.50	3.25	18.23	--	0.38	0.22	5.6	Na
Z1	18.68	57.85	3.06	3.45	15.90	0.46	0.49	0.12	4.6	Na
Z2	18.42	59.22	2.95	3.52	15.08	0.21	0.47	0.14	4.3	Na
Z3	15.17	56.48	3.27	3.92	20.57	0.25	0.17	0.16	5.3	Na
Z4	21.86	49.75	2.60	4.08	20.80	0.07	0.56	0.28	5.1	Na
Z5	17.14	58.28	3.15	3.80	17.04	0.09	0.34	0.16	4.5	Na
Z6	18.36	56.40	5.73	2.86	14.31	2.24	0.06	0.04	5.0	Na
Z7	19.93	49.78	2.04	4.50	22.00	--	1.27	0.48	4.9	Na
Z8	17.68	56.54	2.46	3.46	19.01	--	0.52	0.32	5.5	Na
Z9	18.35	55.86	2.94	3.60	18.74	--	0.33	0.18	5.2	Na
Z10	21.08	55.03	3.39	3.17	16.37	0.72	0.13	0.11	5.2	Na
Z11	14.55	57.13	5.40	3.54	17.51	1.75	0.06	0.06	5.0	Na
PROMEDIO	17.92	56.16	3.29	3.60	18.0	0.72	0.40	0.19	5.0	Na



**Figura 4.18** Análisis de elementos de zeolita natural (ZN) por espectrometría dispersiva de rayos X.



**Figura 4.19** Análisis de elementos de zeolita homoiónica (ZO) por espectrometría dispersiva de rayos X.



**Figura 4.20** Micrografía de la zeolita natural, ZN (20 000 X).

## 5. CONCLUSIONES

La zeolita tipo clinoptilolita mostró eficientes propiedades para la remoción de nitrógeno amoniacal en reactores intermitentes a nivel laboratorio. La eficiencia de la remoción dependió de la concentración inicial de la solución a tratar, obteniéndose mayores porcentajes de remoción a menor concentración inicial tanto en el intervalo de 1 a 4 g/L evaluado ( $Fo = 2.8 \times 10^4$ ) como en el de 0.25 a 1g/L ( $Fo = 1.3 \times 10^3$ ) y mayor tiempo de reacción ( $Fo = 2645.37$ ).

El valor del pH de la solución influyó en la eficiencia de la remoción del nitrógeno amoniacal ( $Fo = 1.2 \times 10^4$ ). De los tres niveles de pH evaluados (pH 4, 7 y 11), se verificó que las mejores remociones en todas las combinaciones se obtuvieron a pH 7, lo cual es favorable para aplicar en el tratamiento de aguas de origen subterráneo cuyo pH oscile cerca de este valor. El segundo valor más eficiente fué el pH 4 (análisis de comparación de medias) mientras que a pH 11 se obtuvieron siempre las menores remociones en cualquier combinación.

La remoción del nitrógeno amoniacal se vió influenciada también por la relación entre los factores evaluados (concentración inicial, pH y tiempo de reacción), es decir, existe interacción significativa entre éstos parámetros, principalmente en las combinaciones de concentración inicial y el pH ( $Fo = 432.45$ ).

Los ciclos de regeneración a los que fué sometida la zeolita homoiónica sódica, influyeron sobre su capacidad de remoción de nitrógeno amoniacal ( $Fo = 8.98$ ). Sin embargo, presentó altos porcentajes de remoción hasta su sexta regeneración (valores superiores a 88%), disminuyendo su eficiencia de un 7 a 10% de la séptima a décima regeneración estudiadas (análisis de comparación de medias). Estos resultados hacen atractivo el uso de zeolita clinoptilolita ya que seis ciclos de regeneración con altas capacidades de remoción implican una amplia vida útil.

Al estudiar las propiedades de área superficial, porosidad, potencial zeta, relación Si/Al y morfología de las zeolitas con uno a diez ciclos de regeneración se observó que la zeolita conserva sus propiedades características entre cada ciclo ( $\alpha = 0.05$ ) lo cual concuerda con los altos % de remoción de nitrógeno amoniacal obtenidos en estos diferentes ciclos de regeneración, corroborando su alta vida útil.

La zeolita natural presenta una mayor área superficial respecto a las zeolitas homoiónicas, debido a que en éstas últimas, durante el proceso de homoionización, se cubren espacios por el cloruro de sodio, provocando con ello una disminución de poros y por tanto del área superficial.

El estudio micrográfico mostró que en las zeolitas existen tanto mesoporos como macroporos, conservando los cristales en forma de fibras largas correspondientes a la morfología clásica (Ackley y Yang, 1991) de la clinóptilolita.

La ecuación de Freundlich para este sistema a 20 °C y pH 7 es ( $R^2=0.916$ ):

$$S=43.95C^{0.1899}$$

donde el valor de  $k_d$  es de 43.95, representando un valor potencialmente alto para adsorber al nitrógeno amoniacal y  $N$  de 5.27, correspondiente a la afinidad del adsorbato por la superficie. Estos datos indican que esta clase de zeolita tiene una excelente capacidad de remoción de nitrógeno amoniacal. Para esta misma zeolita, Vaca (1999), reporta un valor de  $k_d$  de 0.098 y de  $N$  de 2.94 para Cd (II) en una solución binaria Pb-Cd.

En las condiciones experimentales evaluadas, se obtuvo una remoción del 100% (relación  $C/C_0 = 0.0$ , Figura 4.46) hasta en 532 volúmenes de lecho pasados a través del reactor de lecho fijo. El coeficiente de difusión de película ( $k_f$ ) calculado por la ecuación de Roberts *et al.* (1985) es de  $2.13 \times 10^{-10}$  determinado a escala laboratorio. Éste valor es un parámetro utilizado para la evaluación del fenómeno de transporte de masa en la difusión de película del grueso del fluido hacia la superficie del sólido (Weber y Smith, 1987). Este coeficiente de difusión de película es menor que el obtenido para Cd(II), ( $k_{f, Cd(II)}$  de  $2.4 \times 10^{-8}$ , Vaca, 1999), lo cual es acorde con el fenómeno de transporte de una molécula o un elemento, respectivamente.

Existen altos porcentajes de eficiencia de transferencia de ozono en agua sintética y subterránea al ser tratada con ozonación directa ( $O_3$ ) (valores de hasta 98.4% en agua sintética y de 97.5% en agua subterránea) e indirecta ( $O_3/H_2O_2$ ) (valores de 93.1% en agua sintética y de 97.1% en agua subterránea) de acuerdo con la tabla 4.16, lo cual es un comportamiento deseado y muy importante para la aplicación del proceso de ozonación, ya que la transferencia de masa (difusión) del ozono de la fase gaseosa hacia la líquida no debe ser limitante durante éste proceso.

La cinética que exhibe la oxidación del 2,6-dinitrotolueno por ozonación directa ( $O_3$ ) bajo las condiciones experimentales evaluadas, se describe por la ecuación:

$$C/C_0 = -0.02t + 0.86$$

y por ozonación indirecta ( $O_3/H_2O_2$ ) por la ecuación:

$$C/C_0 = -0.0211t + 0.9786$$

donde los bajos valores de las constantes de velocidad obtenidas ( $0.020 \text{ min}^{-1}$  y  $0.0211 \text{ min}^{-1}$  para ozonación directa e indirecta, respectivamente), se deben principalmente a que los sustituyentes ( $-CH_3$ ,  $-NO_2$ ,  $-NO_2$ ) del grupo bencénico, lo hacen más resistente a la oxidación.

La aplicación de un sistema de intercambio iónico-oxidación utilizando zeolita homoiónica tipo clinoptilolita y ozono, (bajo las condiciones experimentales establecidas en la sección 3.5) disminuyó en 54% el 2,6-dinitrotolueno y en 100% el nitrógeno amoniacal en aguas de origen subterráneo mientras que disminuyó en un 35% el 2,6-dinitrotolueno y 100% de nitrógeno amoniacal en aguas sintéticas aplicando el mismo sistema (intercambio iónico con zeolita clinóptilolita y oxidación con ozonación directa). Estos resultados comprueban que la presencia de la materia orgánica contenida en el agua subterránea tiene la propiedad de iniciar y promover las reacciones de oxidación con el ozono, obteniéndose mejores resultados de remoción del hidrocarburo nitroaromático en estudio en el agua natural que en la sintética.

De acuerdo con Langlais *et al.*(1991), los compuestos aromáticos sustituidos con grupos receptores de electrones (como el  $-\text{NO}_2$  del 2,6-dinitrotolueno) reaccionan débilmente con el ozono por reacciones directas ya que estas reacciones son selectivas. El ataque inicial de la molécula de ozono toma lugar sobre la desactivación de los sustituyentes (iniciando por posición meta, cuando sea el caso), mientras que las reacciones indirectas por formación de radicales no son selectivas. Aunque es recomendable aplicar la ozonación indirecta ( $\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ ) para el caso del 2,6-dinitrotolueno, en este estudio, tanto en agua sintética como en agua subterránea se obtuvo mejor remoción de este contaminante con ozonación directa ( $\text{O}_3$ ).

La aplicación exclusiva del intercambio iónico con zeolita clinoptilolita logró remociones del 100% de nitrógeno amoniacal presente inicialmente, tanto en agua sintética como en subterránea, mientras que removió un 14 % del 2,6-dinitrotolueno en agua sintética y un 15% en subterránea.

La sola aplicación de oxidación por ozonación directa ( $\text{O}_3$ ) no logró remover el nitrógeno amoniacal en agua sintética ni subterránea, mientras que la ozonación indirecta removió un 5% en agua sintética y un 7% en agua subterránea de este compuesto. Por otra parte, el 2,6-dinitrotolueno fue removido en un 29% en agua sintética y 37% en subterránea por ozonación directa, mientras que la ozonación indirecta sólo removió 15 y 18% respectivamente.

En la evaluación del sistema de ozonación y zeolitas naturales (sozen) en agua sintética y agua de origen subterráneo, se concluyó que las mayores remociones de nitrógeno amoniacal y 2,6-dinitrotolueno se obtuvieron en la combinación de intercambio iónico con zeolita clinóptilolita con posterior ozonación directa.

## NOMENCLATURA

### Abreviaturas

ADNT	aminodinitrotolueno
2-ADNT	2-amino-4,6-dinitrotolueno
4-ADNT	4-amino-2,6-dinitrotolueno
CAG	carbón activado granular
CG/EM	Cromatografía de Gases/Espectrometría de Masas
COD	carbón orgánico disuelto
CODB	carbón orgánico disuelto biodegradable
COT	carbón orgánico total
DNB	dinitrobenceno
DNBA	dinitrobensaldehído
DNT	dinitrotolueno
2.6-DNT	2,6-dinitrotolueno
2,4-DNT	2,4-dinitrotolueno
FPHOA	formación potencial de halógenos orgánicos adsorbibles
FPTHM	formación potencial de trihalometanos
HMX	ciclotetrametilenotetranitroamina (o high melting explosives)
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	pPeróxido de hidrógeno
NB	nitrobenceno
NT	nitrotolueno
NH <sub>3</sub>	amoníaco
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	ión amonio
O <sub>3</sub>	ozono
OH <sup>•</sup>	radicales hidroxilo
RDX	ciclotrimetilenotritroamina; 1,3,5-trinitrohexahidro-1,3,5-triazina (o royal demolition explosives)
SPD	subproductos de desinfección
THM	trihalometanos
TNT	2,4,6-trinitrotolueno
UV	Luz ultravioleta

### Nomenclatura por fórmulas

% NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	porcentaje del ión amonio
[H <sup>+</sup> ]	concentración de iones hidrógeno
k <sub>a</sub>	constante de ionización
[O <sub>3</sub> ]	concentración de ozono, g/m <sup>3</sup>
w	velocidad de utilización específica del ozono, s <sup>-1</sup>



Da (Tx)	densidad del agua a temperatura Tx, g/mL
Da (Ti)	densidad del agua a temperatura Ti, g/mL
Wa (Ti)	peso del picnómetro más agua a Ti, g
Wa (Tx)	peso del picnómetro más agua a Tx, g
Wf	peso del picnómetro vacío, g
C	concentración de la solución, mg/L
k <sub>d</sub>	constante empírica de la capacidad de adsorción/intercambio de la ecuación de Freundlich
N	constante característica relacionada con la intensidad de adsorción/intercambio o exponente de Freundlich
S	concentración de la masa adsorbida, mg/kg
a <sub>exp</sub>	área superficial específica de la zeolita, experimental, m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup>
C <sub>0</sub>	concentración del afluente, g/m <sup>3</sup>
ρ <sub>b</sub>	densidad del lecho, g/m <sup>3</sup>
K <sub>f</sub>	coeficiente de película experimental
M	masa de la zeolita, g
q <sub>s</sub>	concentración en la saturación del lecho, g/m <sup>3</sup>
v	caudal, m <sup>3</sup> /s
Dosis(O <sub>3</sub> ) batch	dosis de ozono para reactor tipo batch o por lote, mg /L
Dosis(O <sub>3</sub> ) continuo	dosis de ozono para reactor tipo continuo, mg/L
O <sub>3</sub> entrada	concentración de ozono en el gas de alimentación al reactor, mg/L
O <sub>3</sub> salida	concentración de ozono en el gas de salida, mg/L
Talimentación	tiempo de alimentación de ozono, min
TE	eficiencia de transferencia, %
TM	masa transferida, mg O <sub>3</sub> /min
V <sub>f</sub>	velocidad de flujo de gas, L/min
V <sub>r</sub>	volumen del reactor, L

**ANEXOS**

## ANEXO A. ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LOS DATOS

### A. 1 Análisis estadísticos de los resultados obtenidos de la Fase 2: remoción de nitrógeno amoniacal con zeolita homioínica sódica en reactores intermitentes de mezcla completa, Etapa 1

El modelo estadístico que representa al sistema de tres factores fijos bajo un diseño factorial balanceado es el siguiente:

$$y_{ijk} = \mu + \tau_i + \beta_j + \gamma_k + (\tau\beta)_{ij} + (\tau\gamma)_{ik} + (\beta\gamma)_{jk} + (\tau\beta\gamma)_{ijk} + \varepsilon_{i(jk)}$$

En donde  $\mu$  es el efecto medio general,  $\tau_i$  es el efecto del  $i$ -ésimo nivel del factor renglón A,  $\beta_j$  es el efecto del  $j$ -ésimo nivel del factor columna B,  $\gamma_k$  es el efecto del  $k$ -ésimo nivel del factor columna C,  $(\tau\beta)_{ij}$  es el efecto de la interacción entre  $\tau_i$  y  $\beta_j$ ,  $(\tau\gamma)_{ik}$  es el efecto de la interacción entre  $\tau_i$  y  $\gamma_k$ ,  $(\beta\gamma)_{jk}$  es el efecto de la interacción entre  $\beta_j$  y  $\gamma_k$ ,  $(\tau\beta\gamma)_{ijk}$  es el efecto de la interacción entre  $\tau_i$ ,  $\beta_j$  y  $\gamma_k$ , y  $\varepsilon_{ijk}$  es el componente del error aleatorio (Montgomery, 2004). En este modelo se definen los efectos  $\tau_i$ ,  $\beta_j$ ,  $\gamma_k$ ,  $(\tau\beta)_{ij}$ ,  $(\tau\gamma)_{ik}$ ,  $(\beta\gamma)_{jk}$ ,  $(\tau\beta\gamma)_{ijk}$  como desviaciones a partir de la media, de modo que:

$$\sum_{i=1}^a \tau_i = 0, \quad \sum_{j=1}^b \beta_j = 0, \quad \sum_{k=1}^c \gamma_k = 0, \quad \sum_{i=1}^a (\tau\beta)_{ij} = 0, \quad \sum_{i=1}^a (\tau\gamma)_{ik} = 0, \quad \sum_{i=1}^a (\beta\gamma)_{jk} = 0, \quad \sum_{i=1}^a (\tau\beta\gamma)_{ijk} = 0,$$

Las hipótesis por probar son las siguientes:

1. **H<sub>0</sub>:**  $\tau_1 = \tau_2 = \dots = \tau_a = 0$  (ningún efecto principal del factor A)  
**H<sub>1</sub>:**  $\tau_i \neq 0$  al menos para una  $i$
2. **H<sub>0</sub>:**  $\beta_1 = \beta_2 = \dots = \beta_b = 0$  (ningún efecto principal del factor B)  
**H<sub>1</sub>:**  $\beta_i \neq 0$  al menos para una  $i$
3. **H<sub>0</sub>:**  $\gamma_1 = \gamma_2 = \dots = \gamma_c = 0$  (ningún efecto principal del factor C)  
**H<sub>1</sub>:**  $\gamma_k \neq 0$  al menos para una  $k$
4. **H<sub>0</sub>:**  $(\tau\beta)_{11} = (\tau\beta)_{12} = \dots = (\tau\beta)_{ab} = 0$  (no hay interacción)  
**H<sub>1</sub>:**  $(\tau\beta)_{ij} \neq 0$  al menos para una  $ij$
5. **H<sub>0</sub>:**  $(\tau\gamma)_{11} = (\tau\gamma)_{12} = \dots = (\tau\gamma)_{ac} = 0$  (no hay interacción)  
**H<sub>1</sub>:**  $(\tau\gamma)_{ik} \neq 0$  al menos para una  $ik$
6. **H<sub>0</sub>:**  $(\beta\gamma)_{11} = (\beta\gamma)_{12} = \dots = (\beta\gamma)_{bc} = 0$  (no hay interacción)  
**H<sub>1</sub>:**  $(\beta\gamma)_{jk} \neq 0$  al menos para una  $jk$
7. **H<sub>0</sub>:**  $(\tau\beta\gamma)_{111} = (\tau\beta\gamma)_{112} = \dots = (\tau\beta\gamma)_{abc} = 0$  (no hay interacción)  
**H<sub>1</sub>:**  $(\tau\beta\gamma)_{ijk} \neq 0$  al menos para una  $ijk$

Donde  $H_0$ : Hipótesis nula  
 $H_1$ : Hipótesis alternativa

En este caso el interés recae en probar las hipótesis nulas de que no hay efecto principal para el:

Factor A: pH,  
 Factor B: Concentración inicial.  
 Factor C: Tiempo de reacción y  
 Interacciones: AB, AC, BC, ABC.

Sobre la variable de respuesta: % de remoción de nitrógeno amoniacal. De no ser así, se rechaza la hipótesis nula correspondiente y se acepta la hipótesis alternativa, es decir, al menos uno de los tratamientos es diferente.

Con los resultados obtenidos se construyó el Análisis de Varianza (ANOVA) correspondiente, mismos que se presentan en las tablas A.1 de las características de los datos y la tabla A.2 del ANOVA 1.

**Tabla A.1** Características de los factores evaluados en el ANOVA 1.

FACTOR	TIPO	NIVELES	VALORES
pH	Fijo	3	4, 7, 11
Concentración inicial	Fijo	4	1, 2, 3, 4
Tiempo de reacción	Fijo	9	0, 1, 6, 12, 18, 24, 48, 72, 120

**Tabla A.2** Análisis de Varianza para la remoción de nitrógeno amoniacal, Etapa 1 (ANOVA 1)

FUENTE DE VARIACIÓN	DE GL	SC	MC	Fo	P
Concentración inicial (CI)	3	216.87	72.289	2.8E+04	0.00
pH	2	60.81	30.404	1.2E+04	0.00
Tiempo de reacción (TR)	8	54.39	6.799	2645.37	0.00
CI* pH	6	6.67	1.111	432.45	0.00
CI* TC	24	6.17	0.257	100.05	0.00
pH*TC	16	8.94	0.559	217.42	0.00
CI*pH*TC	48	1.60	0.033	12.99	0.00
Error	216	0.55	0.003		
Total	323	356.00			

Abreviaturas:  
 GL : Grados de Libertad, SC: Suma de Cuadrados, MC: Media de cuadrados

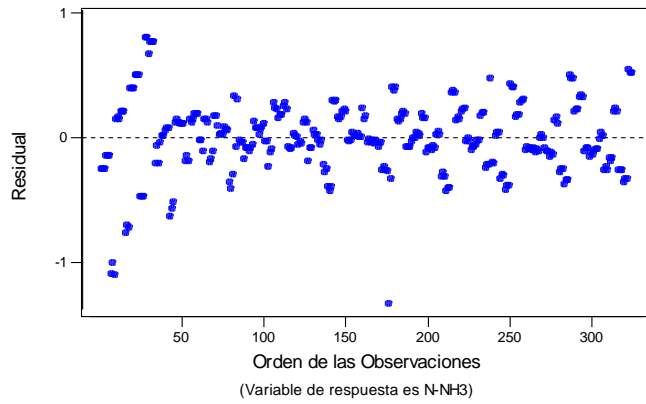
Existe diferencia significativa ( $\alpha = 0.05$ ) en el porcentaje de remoción de nitrógeno amoniacal debida a los tres factores (pH, Concentración inicial y Tiempo de contacto) y sus interacciones, por tanto se rechazan las hipótesis nulas y se aceptan las hipótesis alternativas.

Se aplicó la prueba de comparación de medias, para evaluar cada factor, resumiéndose los resultados en la tabla A.3.

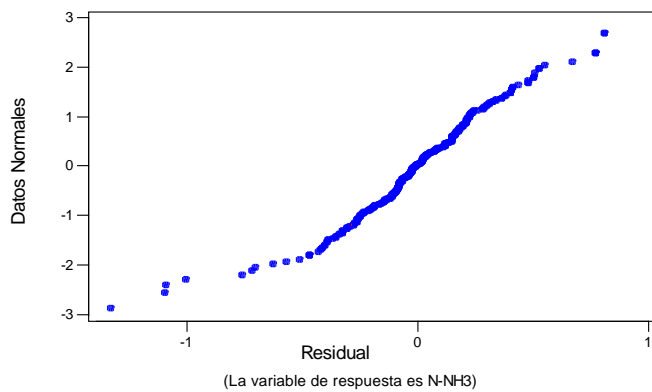
**Tabla A.3** Comparación de medias, Etapa 1.

<b>VALORES DE LAS MEDIAS (PARA CADA FACTOR):</b>		
Factor	N	mg/L N-NH <sub>3</sub>
Concentración Inicial (mg/L)		
1	81	0.503
2	81	1.296
3	81	1.997
4	81	2.708
pH		
4	108	1.367
7	108	1.274
11	108	2.236
Tiempo		
0	36	2.604
1	36	1.986
6	36	1.769
12	36	1.485
18	36	1.452
24	36	1.414
48	36	1.371
72	36	1.299
120	36	1.255

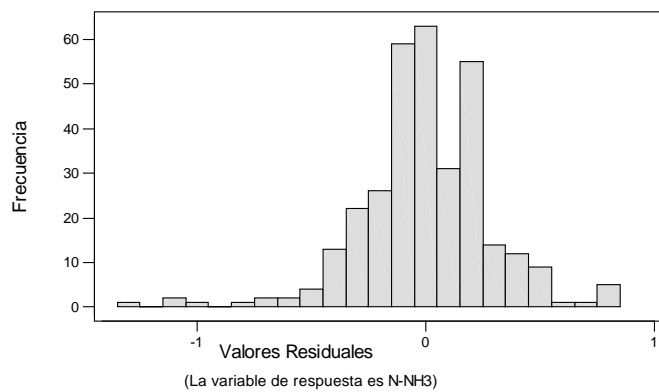
Se verificó que las observaciones están distribuidas de manera independiente, homoscedástica y normal realizando pruebas de análisis de residuos, pruebas de Bartlett y pruebas de normalidad de los datos, que se ilustran en las figuras A.1, A.2 y A.3 respectivamente.



**Figura A.1** Gráfica de valores residuales vs. orden de los datos, Etapa 1.



**Figura A.2** Gráfica normal de probabilidad de los valores residuales, Etapa 1.



**Figura A.3** Histograma de los valores residuales, Etapa 1.

Se aplicó el análisis de regresión de los datos (Tabla A.4) para calcular la ecuación que rige este sistema. La ecuación de regresión obtenida es:

$$\text{N-NH}_3 = -0.928 + 0.731 \text{ Concentración Inicial} + 0.130 \text{ pH} - 0.0069 \text{ Tiempo}$$

**Tabla A.4** Análisis de regresión de los datos, Etapa 1.

PREDICTOR	COEFICIENTE	DE	T	P	
Constante	-0.9279	0.0961	-9.66	0.00	
Concentración Inicial	0.731	0.02355	31.06	0.00	
pH	0.130	0.009182	14.20	0.00	
Tiempo	-0.0069	0.0006954	-9.93	0.00	
S= 0.4739    R <sup>2</sup> = 79.8%    R <sup>2</sup> (ajustada)= 79.6%					
ANÁLISIS DE VARIANZA					
FUENTE	GL	SC	MC	F <sub>O</sub>	P
Regresión	3	284.127	94.709	421.64	0.00
Error residual	320	71.878	0.225		
Total	323	356.005			
Abreviaturas: GL : Grados de Libertad, SC: Suma de Cuadrados, MC: Media de cuadrados, DE: Desviación Estándar					

## A.2 Análisis estadísticos de los resultados obtenidos de la Fase 2: remoción de nitrógeno amoniacal con zeolita homioónica sódica en reactores intermitentes de mezcla completa, Etapa 2

El modelo estadístico que representa al sistema de cuatro factores fijos bajo un diseño factorial balanceado es el siguiente:

$$y_{ijk} = \mu + \tau_i + \beta_j + \gamma_k + \delta_l + (\tau\beta)_{ij} + (\tau\gamma)_{ik} + (\tau\delta)_{il} + (\beta\gamma)_{jk} + (\beta\delta)_{jl} + (\gamma\delta)_{kl} + \varepsilon_{l(ijkl)}$$

En donde  $\mu$  es el efecto medio general,  $\tau_i$  es el efecto del i-ésimo nivel del factor renglón A,  $\beta_j$  es el efecto del j-ésimo nivel del factor columna B,  $\gamma_k$  es el efecto del k-ésimo nivel del factor columna C,  $\delta_l$  es el efecto del l-ésimo nivel del factor columna D,  $(\tau\beta)_{ij}$  es el efecto de la interacción entre  $\tau_i$  y  $\beta_j$ ,  $(\tau\gamma)_{ik}$  es el efecto de la interacción entre  $\tau_i$  y  $\gamma_k$ ,  $(\tau\delta)_{il}$  es el efecto de la interacción entre  $\tau_i$  y  $\delta_l$ ,  $(\beta\gamma)_{jk}$  es el efecto de la interacción entre  $\beta_j$  y  $\gamma_k$ ,  $(\beta\delta)_{jl}$  es el efecto de la interacción entre  $\beta_j$  y  $\delta_l$ ,  $(\gamma\delta)_{kl}$  es el efecto de la interacción entre  $\gamma_k$  y  $\delta_l$  y  $\varepsilon_{l(ijkl)}$  es el componente del error aleatorio (Montgomery, 2004). En este modelo se definen los efectos  $\tau_i$ ,  $\beta_j$ ,  $\gamma_k$ ,  $\delta_l$ ,  $(\tau\beta)_{ij}$ ,  $(\tau\gamma)_{ik}$ ,  $(\tau\delta)_{il}$ ,  $(\beta\gamma)_{jk}$ ,  $(\beta\delta)_{jl}$ ,  $(\gamma\delta)_{kl}$  como desviaciones a partir de la media, de modo que:

$$\sum_{i=1}^a \tau_i = 0, \quad \sum_{j=1}^b \beta_j = 0, \quad \sum_{k=1}^c \gamma_k = 0, \quad \sum_{l=1}^d \delta_l = 0, \quad \sum_{i=1}^a (\tau\beta)_{ij} = 0, \quad \sum_{j=1}^b (\tau\gamma)_{ik} = 0, \\ \sum_{k=1}^c (\tau\delta)_{il} = 0, \quad \sum_{j=1}^b (\beta\gamma)_{jk} = 0, \quad \sum_{k=1}^c (\beta\delta)_{jl} = 0, \quad \sum_{l=1}^d (\gamma\delta)_{kl} = 0$$

Las hipótesis por probar son las siguientes:

1. **H<sub>0</sub>**:  $\tau_1 = \tau_2 = \dots = \tau_a = 0$  (ningún efecto principal del factor A)  
**H<sub>1</sub>**:  $\tau_i \neq 0$  al menos para una  $i$
2. **H<sub>0</sub>**:  $\beta_1 = \beta_2 = \dots = \beta_b = 0$  (ningún efecto principal del factor B)  
**H<sub>1</sub>**:  $\beta_i \neq 0$  al menos para una  $i$
3. **H<sub>0</sub>**:  $\gamma_1 = \gamma_2 = \dots = \gamma_c = 0$  (ningún efecto principal del factor C)  
**H<sub>1</sub>**:  $\gamma_k \neq 0$  al menos para una  $k$
4. **H<sub>0</sub>**:  $\delta_1 = \delta_2 = \dots = \delta_d = 0$  (ningún efecto principal del factor D)  
**H<sub>1</sub>**:  $\delta_l \neq 0$  al menos para una  $l$
5. **H<sub>0</sub>**:  $(\tau\beta)_{11} = (\tau\beta)_{12} = \dots = (\tau\beta)_{ab} = 0$  (no hay interacción)  
**H<sub>1</sub>**:  $(\tau\beta)_{ij} \neq 0$  al menos para una  $i$
6. **H<sub>0</sub>**:  $(\tau\gamma)_{11} = (\tau\gamma)_{12} = \dots = (\tau\gamma)_{ac} = 0$  (no hay interacción)  
**H<sub>1</sub>**:  $(\tau\gamma)_{ik} \neq 0$  al menos para una  $i$
7. **H<sub>0</sub>**:  $(\tau\delta)_{11} = (\tau\delta)_{12} = \dots = (\tau\delta)_{ad} = 0$  (no hay interacción)  
**H<sub>1</sub>**:  $(\tau\delta)_{il} \neq 0$  al menos para una  $i$
8. **H<sub>0</sub>**:  $(\beta\gamma)_{11} = (\beta\gamma)_{12} = \dots = (\beta\gamma)_{bc} = 0$  (no hay interacción)  
**H<sub>1</sub>**:  $(\beta\gamma)_{jk} \neq 0$  al menos para una  $j$
9. **H<sub>0</sub>**:  $(\beta\delta)_{11} = (\beta\delta)_{12} = \dots = (\beta\delta)_{bd} = 0$  (no hay interacción)  
**H<sub>1</sub>**:  $(\beta\delta)_{jl} \neq 0$  al menos para una  $j$
10. **H<sub>0</sub>**:  $(\gamma\delta)_{11} = (\gamma\delta)_{12} = \dots = (\gamma\delta)_{cd} = 0$  (no hay interacción)  
**H<sub>1</sub>**:  $(\gamma\delta)_{cd} \neq 0$  al menos para una  $j$

Donde **H<sub>0</sub>**: Hipótesis nula

**H<sub>1</sub>**: Hipótesis alternativa

En este caso el interés recae en probar las hipótesis nulas de que no hay efecto principal para el:

Factor A:                   pH,  
Factor B:                   Concentración inicial.



Factor C: Tipo de Zeolita y  
 Factor D: Tiempo de reacción  
 Interacciones: AB, AC, AD, BC, BD y CD

Sobre la variable de respuesta: % de remoción de nitrógeno amoniacal. De no ser así, se rechaza la hipótesis nula correspondiente y se acepta la hipótesis alternativa, es decir, al menos uno de los tratamientos es diferente.

Con los resultados obtenidos se construyó el Análisis de Varianza (ANOVA) correspondiente, mismos que se presentan en las tablas A.5 de las características de los datos y la tabla A.6 del ANOVA 2.

**Tabla A.5** Características de los factores evaluados en el ANOVA 2.

FACTOR	TIPO	NIVELES	VALORES
pH	Fijo	2	7, 11
Concentración inicial	Fijo	3	0.25, 0.50, 1.0
Tipo de Zeolita	Fijo	2	1 (Homoiónica nueva), 2 (Homoiónica regenerada)
Tiempo de reacción	Fijo	6	0, 6, 12, 18, 24, 48

**Tabla A.6** Análisis de varianza para la remoción de nitrógeno amoniacal, Etapa 2 (ANOVA 2).

FUENTE DE VARIACIÓN	GL	SC	MC	Fo	P
Concentración inicial (CI)	2	5.333	2.666	1313.09	0.00
pH	1	2.498	2.498	1230.30	0.00
Tipo de Zeolita (TZ)	1	0.047	0.042	20.49	0.00
Tiempo de reacción (TR)	5	2.493	0.499	245.57	0.00
CI* pH	2	1.081	0.540	266.19	0.00
CI*TZ	2	0.010	0.005	2.65	0.075
CI* TC	10	0.459	0.045	22.63	0.00
pH+TZ	1	0.028	0.028	14.06	0.00
pH*TC	5	0.489	0.097	48.24	0.00
TZ*TC	5	0.012	0.002	1.21	0.311
Error	109	0.221	0.002		
Total	143	12.671			

Abreviaturas:  
 GL : Grados de Libertad, SC: Suma de Cuadrados, MC: Media de cuadrados

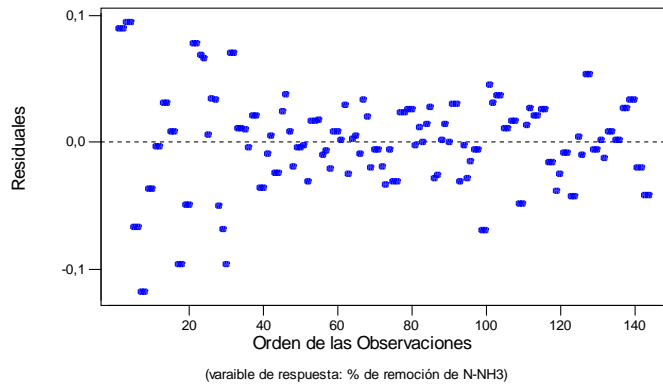
Existe diferencia significativa ( $\alpha = 0.05$ ) en el porcentaje de remoción de nitrógeno amoniacal debida a los cuatro factores (pH, Concentración inicial, Tipo de Zeolita y Tiempo de reacción) y sus interacciones, excepto las interacciones de Concentración Inicial\*Tipo de Zeolita ( $F_0=2.65$ ) y Tipo de Zeolita\*Tiempo de reacción ( $F_0= 1.21$ ) (se aceptan las hipótesis nulas, no hay efecto significativo por estas interacciones), por tanto se rechazan las hipótesis nulas y se aceptan las hipótesis alternativas del resto del diseño.

Se aplicó la prueba de comparación de medias, para evaluar cada factor, resumiéndose los resultados en la tabla A.7.

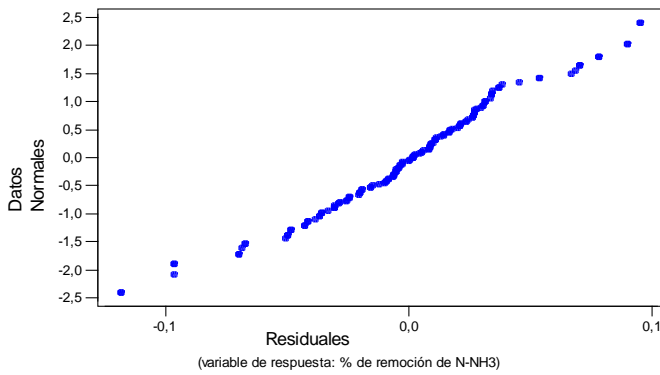
**Tabla A.7** Comparación de medias, Etapa 2.

<b>VALORES DE LAS MEDIAS (PARA CADA FACTOR):</b>		
Factor	N	mg/L N-NH <sub>3</sub>
Concentración Inicial (mg/L)		
0.25	48	0,096
0.50	48	0,227
1.00	48	0,554
pH		
7	72	0,160
11	72	0,424
Tipo de Zeolita		
1	72	0,275
2	72	0,309
Tiempo		
0	24	0.574
6	24	0.313
12	24	0.241
18	24	0.223
24	24	0.201
48	24	0.200

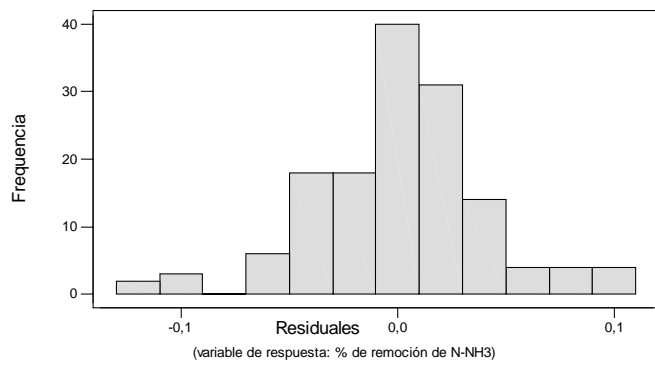
Se verificó que las observaciones están distribuidas de manera independiente, homoscedástica y normal realizando prueba de análisis de residuos, pruebas de normalidad de los datos y pruebas de distribución de frecuencias, que se ilustran en las figuras A.4, A.5 y A.6 respectivamente.



**Figura A.4** Gráfica de valores residuales vs. orden de los datos, Etapa 2.



**Figura A.5** Gráfica normal de probabilidad de los valores residuales, Etapa 2.



**Figura A.6** Histograma de los valores residuales, Etapa 2.

Se aplicó el análisis de regresión de los datos (Tabla A.8) para calcular la ecuación que rige este sistema. La ecuación de regresión obtenida es:

$$\text{N-NH}_3 = -0,761 + 0,616 \text{ Conc. Inicial} + 0,0878 \text{ pH} + 0,0340 \text{ Zeolita} - 0,00577 \text{ Tiempo}$$

**Tabla A.8** Análisis de regresión de los datos, Etapa 2.

PREDICTOR	COEFICIENTE	DE	T	P	
Constante	-0.761	0.09268	-8.21	0.00	
Concentración Inicial	0.616	0.04337	14.21	0.00	
pH	0.0878	0.00901	9.74	0.00	
Tipo de Zeolita	0.0340	0.02705	1.26	0.21	
Tiempo	-0.00577	0.00087	-6.61	0.00	
S= 0.4739    R <sup>2</sup> = 79.8%    R <sup>2</sup> (ajustada)= 79.6%					
ANÁLISIS DE VARIANZA					
FUENTE	GL	SC	MC	F <sub>0</sub>	P
Regresión	4	9.009	2.252	85.81	0.00
Error residual	139	3.661	0.026		
Total	143	12.670			
Abreviaturas: GL : Grados de Libertad, SC: Suma de Cuadrados, MC: Media de cuadrados, DE: Desviación Estándar					

Se aplicó el análisis de regresión de los datos (Tabla A.9) para calcular la ecuación que rige el sistema considerando sólo una zeolita homioónica (eliminando este factor del diseño):

La ecuación de regresión es:

$$\text{N-NH}_3 = -0,489 + 0,590 \text{ Conc. Inicial} + 0,0586 \text{ pH} - 0,00600 \text{ Tiempo}$$

**Tabla A.9** Análisis de regresión de los datos simplificado (sin el factor tipo de zeolita) , Etapa 2.

PREDICTOR	COEFICIENTE	DE	T	P	
Constante	-0.489	0.09567	-5.11	0.00	
Concentración Inicial	0.590	0.06006	9.82	0.00	
pH	0.0586	0.00936	6.26	0.00	
Tiempo	-0.00599	0.00120	-4.96	0.00	

S= 0.1589    R <sup>2</sup> = 80.2%    R <sup>2</sup> (ajustada)= 78.9%					
ANÁLISIS DE VARIANZA					
FUENTE	GL	SC	MC	F <sub>o</sub>	P
Regresión	3	4.048	1.349	53.44	0.00
Error residual	68	1.717	0.025		
Total	71	5.765			
Abreviaturas: GL : Grados de Libertad, SC: Suma de Cuadrados, MC: Media de cuadrados, DE: Desviación Estándar					

### A.3 Análisis estadísticos de los resultados obtenidos de la Fase 2: evaluación de los ciclos de regeneración de la zeolita

El modelo estadístico que representa al sistema unifactorial bajo un diseño balanceado es el siguiente:

$$y_{ijk} = \mu + \tau_i + \varepsilon_i$$

En donde  $\mu$  es el efecto medio general,  $\tau_i$  es el efecto del i-ésimo nivel del factor renglón A, y  $\varepsilon_i$  es el componente del error aleatorio (Montgomery, 2004). En este modelo se definen el efecto  $\tau_i$  como desviaciones a partir de la media, de modo que:

$$\sum_{i=1}^a \tau_i = 0,$$

La hipótesis por probar es la siguiente:

1. **H<sub>0</sub>**:  $\tau_1 = \tau_2 = \dots = \tau_a = 0$  (ningún efecto principal del factor A)  
**H<sub>1</sub>**:  $\tau_i \neq 0$  al menos para una  $i$

Donde **H<sub>0</sub>**: Hipótesis nula

**H<sub>1</sub>**: Hipótesis alternativa

En este caso el interés recae en probar la hipótesis nula de que no hay efecto principal para el:

Factor A:                                    Tipo de Zeolita  
Niveles del Factor A:                    Z0, Z1, Z2, Z3, Z4, Z5, Z6, Z7, Z8, Z9, Z10

Sobre la variable de respuesta: % de remoción de nitrógeno amoniacal. De no ser así, se rechaza la hipótesis nula establecida y se acepta la hipótesis alternativa, es decir, al menos uno de los tratamientos es diferente.

Con los resultados obtenidos se construyó el Análisis de Varianza (ANOVA) correspondiente, mismo que se presenta en la tabla A.10 con los resultados del ANOVA 3.

**Tabla A.10** Resultados del análisis de variancia para el % de remoción, ciclos de regeneración. ANOVA 3.

FUENTE DE VARIACIÓN	DE GL	SC	MC	Fo	P
Zeolita	10	623,21	62,32	8,98	2.30
Error	22	152,67	6,94		
Total	32	775,88			

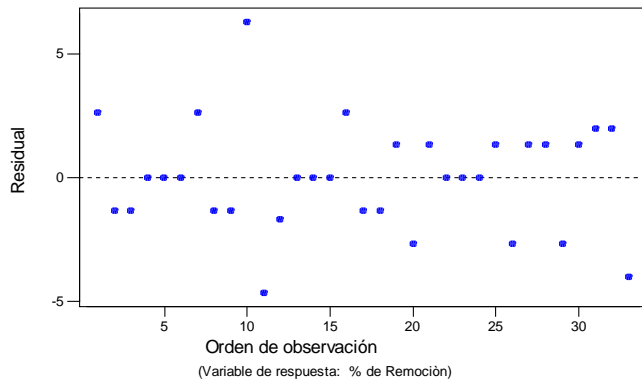
Abreviaturas:  
GL : Grados de Libertad, SC: Suma de Cuadrados, MC: Media de cuadrados

De acuerdo con el resultados del ANOVA 3, existe diferencia significativa en el porcentaje de remoción de nitrógeno amoniacal (Fo = 8.98) debido a el tipo de zeolita utilizada.

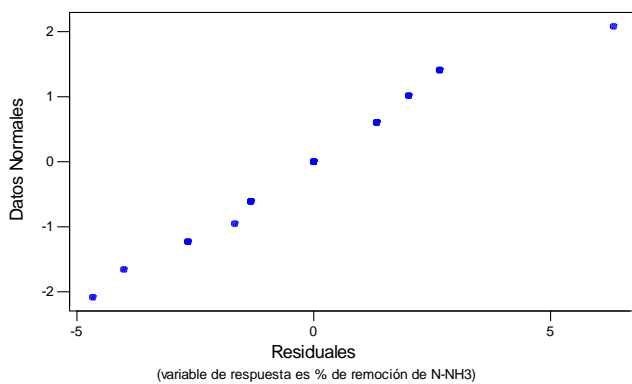
**Tabla A.11** Comparación de medias, ciclos de regeneración. ANOVA 3.

Nivel	N	Media	Desv. Est.	---+-----+-----+-----
Z0	3	90,333	2,309	(-----*-----)
Z1	3	93,000	0,000	(-----*-----)
Z2	3	86,333	2,309	(-----*-----)
Z3	3	86,667	5,686	(-----*-----)
Z4	3	89,000	0,000	(-----*-----)
Z5	3	90,333	2,309	(-----*-----)
Z6	3	87,667	2,309	(-----*-----)
Z7	3	82,000	0,000	(-----*-----)
Z8	3	80,667	2,309	(-----*-----)
Z9	3	80,667	2,309	(-----*-----)
Z10	3	80,000	3,464	(-----*-----)
---+-----+-----+-----				
Desv. Estand.comb. = 2,634    78,0    84,0    90,0    96,0				

En las figuras A.7 y A.8 se observa que las observaciones del experimento tienen una distribución independiente y normal.



**Figura A.7** Gráfica de valores residuales vs. orden de los datos. Evaluación de los ciclos de regeneración de la zeolita, ANOVA 3.



**Figura A.8** Gráfica normal de probabilidad de los valores residuales. Evaluación de los ciclos de regeneración de la zeolita, ANOVA 3.

#### **A.4 Análisis estadístico de las características fisicoquímicas de la zeolita, con diferentes ciclos de regeneración**

El modelo estadístico que representa al sistema unifactorial bajo un diseño balanceado es el siguiente:

$$y_{ijk} = \mu + \tau_i + \varepsilon_i$$

En donde  $\mu$  es el efecto medio general,  $\tau_i$  es el efecto del  $i$ -ésimo nivel del factor renglón A, y  $\varepsilon_i$  es el componente del error aleatorio (Montgomery, 2004). En este modelo se definen el efecto  $\tau_i$  como desviaciones a partir de la media, de modo que:

$$\sum_{i=1}^a \tau_i = 0,$$

La hipótesis por probar es la siguiente:

1.  $H_0: \tau_1 = \tau_2 = \dots = \tau_a = 0$  (ningún efecto principal del factor A)  
 $H_1: \tau_i \neq 0$  al menos para una  $i$

Donde  $H_0$ : Hipótesis nula

$H_1$ : Hipótesis alternativa

El interés recae en probar la hipótesis nula de que no hay efecto principal para el factor A, que en este caso, este factor tomará el valor de cada una de las características fisicoquímicas enlistadas en la tabla A.12, con su variable de respuesta y niveles respectivos.

**Tabla A.12** Características fisicoquímicas de la zeolita con diferentes ciclos de regeneración a evaluar.

CARACTERÍSTICA FÍSICOQUÍMICA A EVALUAR FACTOR A:	VARIABLE DE RESPUESTA	NIVELES DEL FACTOR A:	
		Incluyendo a ZN	Sin ZN
Potencial zeta	mV	ZN, Z0, Z1, Z2, Z3, Z4, Z5, Z6, Z7, Z8, Z9, Z10	
Área Superficial (BET)	m <sup>2</sup> /g	ZN, Z0, Z1, Z2, Z3, Z4, Z5, Z6, Z7, Z8, Z9, Z10	Z0, Z1, Z2, Z3, Z4, Z5, Z6, Z7, Z8, Z9, Z10
Área de micro-poros	m <sup>2</sup> /g	ZN, Z0, Z1, Z2, Z3, Z4, Z5, Z6, Z7, Z8, Z9, Z10	Z0, Z1, Z2, Z3, Z4, Z5, Z6, Z7, Z8, Z9, Z10
Volumen total de poros	cm <sup>3</sup> /g	ZN, Z0, Z1, Z2, Z3, Z4, Z5, Z6, Z7, Z8, Z9, Z10	
Volumen de micro-poros	cm <sup>3</sup> /g	ZN, Z0, Z1, Z2, Z3, Z4, Z5, Z6, Z7, Z8, Z9, Z10	Z0, Z1, Z2, Z3, Z4, Z5, Z6, Z7, Z8, Z9, Z10
Diámetro de poros	Å	ZN, Z0, Z1, Z2, Z3, Z4, Z5, Z6, Z7, Z8, Z9, Z10	
Relación Si/Al	Valor adimensional	ZN, Z0, Z1, Z2, Z3, Z4, Z5, Z6, Z7, Z8, Z9, Z10	

De no ser así, se rechaza la hipótesis nula establecida y se acepta la hipótesis alternativa, es decir, al menos uno de los tratamientos es diferente.

Con los resultados obtenidos se construyó el Análisis de Varianza (ANOVA) correspondiente, mismo que se presenta en la tabla A.13 con el resumen de los resultados de ANOVAS para cada factor A evaluado.



**Tabla A.13** Resultados del análisis de variancia para las características fisicoquímicas de la zeolita con diferentes ciclos de regeneración

CARACTERÍSTICA FISICOQUÍMICA	FUENTE DE VARIACIÓN	GL	SC	MC	Fo	P
<b>FACTOR A</b>						
Potencial zeta	Potencial zeta	11	60.40	5.49	1.04	0.443
	Error	24	126.39	5.27		
	Total	35	186.79			
Área Superficial (BET) (incluyendo ZN)	Área superficial	11	5515.9	501.4	45.33	0.000
	Error	12	132.7	11.1		
	Total	23	5648.6			
Área Superficial (BET) (sin incluir ZN)	Área superficial	10	78.6	7.9	0.65	0.745
	Error	11	132.3	12.0		
	Total	21	210.9			
Área de micro-poros (incluyendo ZN)	Área de microporos	11	3890.93	353.72	117.35	0.000
	Error	12	36.17	3.01		
	Total	23	3927.10			
Área de micro-poros (sin incluir ZN)	Área de microporos	10	26.30	2.63	0.80	0.634
	Error	11	36.16	3.29		
	Total	21	62.46			
Volumen total de poros	Volumen total de poros	11	0.00144	0.00013	1.99	0.127
	Error	12	0.00079	0.00006		
	Total	23	0.00224			
Volumen de micro-poros (incluyendo ZN)	Volumen de microporos	11	0.00084	0.000076	151.32	0.00
	Error	12	0.000006	0.0000005		
	Total	23	0.000849			
Volumen de micro-poros (sin incluir ZN)	Volumen de microporos	10	0.0000049	0.0000005	0.89	0.572
	Error	11	0.0000060	0.0000005		
	Total	21	0.0000109			
Diámetro de poros	Diámetro de poro	11	8813	801	1.33	0.316
	Error	12	7246	604		
	Total	23	16059			
Relación Si/Al	Relación Si/Al	11	2.618	0.238	0.73	0.699
	Error	12	3.937	0.328		
	Total	23	6.555			
Abreviaturas: GL : Grados de Libertad, SC: Suma de Cuadrados, MC: Media de cuadrados						

De acuerdo con el resultados de los ANOVAS de la tabla A13, sólo existe diferencia significativa en los factores:

- Área Superficial (BET) incluyendo a la zeolita natural ZN
- Área de micro-poros incluyendo a la zeolita natural ZN y
- Volumen de micro-poros incluyendo a la zeolita natural ZN

De estos tres conjuntos de datos se realizó el análisis de comparación de medias reportados en las tablas A14, A15 y A16 respectivamente.

**Tabla A.14** Comparación de medias del área superficial (BET) incluyendo a la zeolita natural ZN

Nivel	N	Media	Desv. Est.	-----+-----+-----+-----+
Z 0	2	22.800	2.404	(-***)
Z 1	2	18.050	6.435	(--**)
Z 10	2	22.650	4.596	(-***)
Z 2	2	16.650	4.031	(-***)
Z 3	2	20.900	3.960	(-***)
Z 4	2	19.650	3.465	(--**)
Z 5	2	21.950	2.475	(--**)
Z 6	2	22.750	1.202	(-***)
Z 7	2	19.850	0.778	(--**)
Z 8	2	20.900	2.546	(-***)
Z 9	2	20.350	2.333	(-***)
ZN	2	75.050	0.636	(--**)
				-----+-----+-----+-----+
Desv. Estand.comb. = 3.326				20 40 60 80

**Tabla A.15** Comparación de medias del área de micro-poros incluyendo a la zeolita natural ZN

Nivel	N	Media	Desv. Est.	-+-----+-----+-----+-----+
Z 0	2	4.665	1.322	(-**-)
Z 1	2	3.450	0.212	(*-)
Z 10	2	4.950	3.323	(*-)
Z 2	2	2.450	1.485	(-*)
Z 3	2	2.950	0.636	(-**-)
Z 4	2	4.245	2.468	(-**-)
Z 5	2	3.330	2.927	(-**-)
Z 6	2	2.200	1.414	(*-)
Z 7	2	3.950	1.768	(-*)
Z 8	2	6.050	0.919	(-**-)
Z 9	2	3.200	0.283	(-**-)
ZN	2	49.680	0.113	(-**-)
				-+-----+-----+-----+-----+
Desv. Estand.comb. = 1.736				0 15 30 45

**Tabla A.16** Comparación de medias del volumen de micro-poros incluyendo a la zeolita natural ZN

Nivel	N	Media	Desv. Est.	
Z 0	2	0.041500	0.010607	(-----*-----)
Z 1	2	0.045500	0.002121	(-----*-----)
Z 10	2	0.044000	0.005657	(-----*-----)
Z 2	2	0.036000	0.004243	(-----*-----)
Z 3	2	0.048000	0.002828	(-----*-----)
Z 4	2	0.037000	0.005657	(-----*-----)
Z 5	2	0.044500	0.004950	(-----*-----)
Z 6	2	0.044000	0.009899	(-----*-----)
Z 7	2	0.042500	0.013435	(-----*-----)
Z 8	2	0.035500	0.007778	(-----*-----)
Z 9	2	0.042000	0.012728	(-----*-----)
ZN	2	0.066500	0.007778	(-----*-----)
Desv. Estand.comb. = 0.008129				-----+-----+-----+-----+
				0.032      0.048      0.064      0.080

### A.5 Análisis estadísticos de los resultados obtenidos de la Fase 5: sistema acoplado ozonación-zeolitas naturales

El modelo estadístico que representa al sistema unifactorial bajo un diseño balanceado es el siguiente:

$$y_{ijk} = \mu + \tau_i + \varepsilon_i$$

En donde  $\mu$  es el efecto medio general,  $\tau_i$  es el efecto del  $i$ -ésimo nivel del factor renglón A, y  $\varepsilon_i$  es el componente del error aleatorio (Montgomery, 2004). En este modelo se definen el efecto  $\tau_i$  como desviaciones a partir de la media, de modo que:

$$\sum_{i=1}^a \tau_i = 0,$$

La hipótesis por probar es la siguiente:

1.  $H_0: \tau_1 = \tau_2 = \dots = \tau_a = 0$  (ningún efecto principal del factor A)  
 $H_1: \tau_i \neq 0$  al menos para una  $i$

Donde  $H_0$ : Hipótesis nula

$H_1$ : Hipótesis alternativa

En este caso el interés recae en probar la hipótesis nula de que no hay efecto principal para el:

Factor A:	Tratamiento Aplicado	
Niveles Factor A:	Sin Tratamiento	S. T.
	Intercambio Iónico	I. I.
	Oxidación Directa	O. D.

Oxidación Indirecta	O. I.
Intercambio Iónico + Oxidación Directa	I. I. + O. D.
Intercambio Iónico + Oxidación Indirecta	I. I. + O. I.

Variables de Respuesta: % de Remoción de 2,6-dinitrotolueno (2,6-DNT)  
% de Remoción de Nitrógeno amoniacal

Tipo de agua: Agua Sintética  
Agua subterránea

Generándose cuatro combinaciones a evaluar:

- Combinación 1: Factor A, con variable de respuesta % de Remoción de 2,6-DNT, evaluada en agua sintética.
- Combinación 2: Factor A, con variable de respuesta % de Remoción de Nitrógeno amoniacal, evaluada en agua sintética.
- Combinación 3. Factor A, con variable de respuesta % de Remoción de 2,6-DNT, evaluada en agua subterránea.
- Combinación 4: Factor A, con variable de respuesta % de Remoción de Nitrógeno amoniacal, evaluada en agua subterránea.

Si existe diferencia significativa por el tipo de tratamiento aplicado (Factor A), se rechaza la hipótesis nula establecida y se acepta la hipótesis alternativa, es decir, al menos uno de los tratamientos es diferente.

Con los resultados obtenidos se construyó el Análisis de Varianza (ANOVA) correspondiente a cada combinación.

### **Combinación 1:**

El ANOVA se presenta en la tabla A.17, y el análisis de medias en la tabla A.18. Se verificó que las observaciones están distribuidas de manera independiente y normal realizando prueba de análisis de residuos, pruebas de normalidad de los datos y pruebas de distribución de frecuencias, que se ilustran en las figuras A.9, A.10 y A.11 respectivamente. La figura A.12 muestra la gráfica de puntos del % de remoción de 2,6-DNT por tratamiento aplicado.

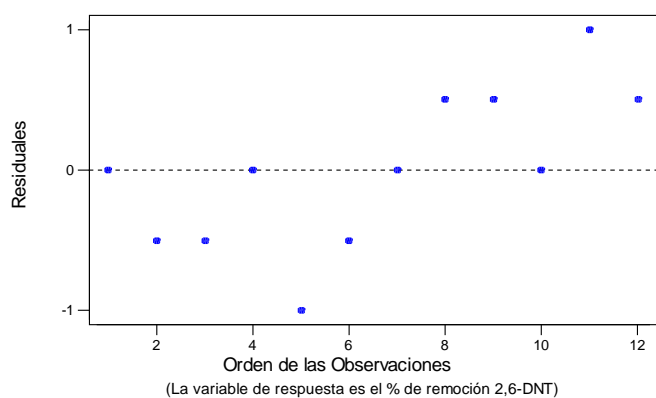
**Tabla A.17** Resultados del análisis de variancia para el % de remoción de 2,6-DNT. ANOVA 4.

FUENTE DE VARIACIÓN	GL	SC	MC	Fo	P
Tratamiento Aplicado	5	1546.667	309.333	530.29	0.00
Error	6	3.500	0.583		
Total	11	1550.167			

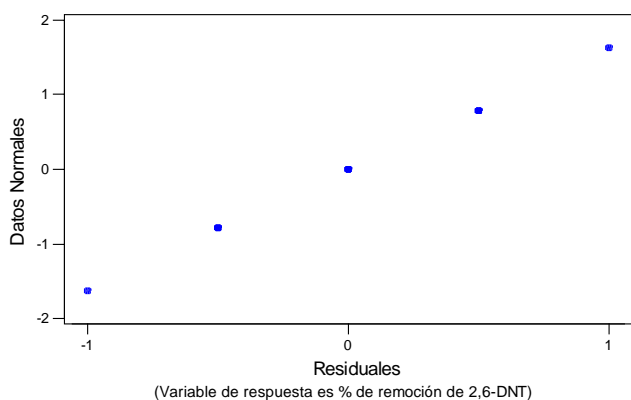
Abreviaturas:  
GL : Grados de Libertad, SC: Suma de Cuadrados, MC: Media de cuadrados

**Tabla A.18** Comparación de medias, ciclos de regeneración. ANOVA 4.

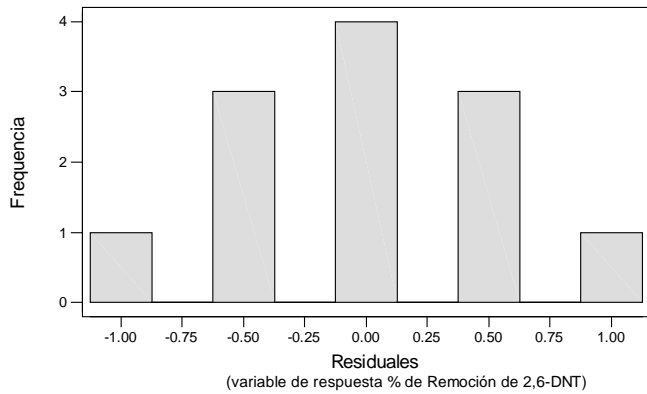
Nivel	N	Media	Desv. Est.				
I.I.+ O.D.	2	35.000	1.414				
I.I.+ O.I.	2	23.000	0.707			(*)	(*)
I. I.	2	14.000	0.707		(*)		
O. D.	2	29.000	0.707				(*)
O. I.	2	15.000	0.000		(*-)		
S. T.	2	0.000	0.000	(*)			
Desv. Estand.comb. = 0.764				0	12	24	36



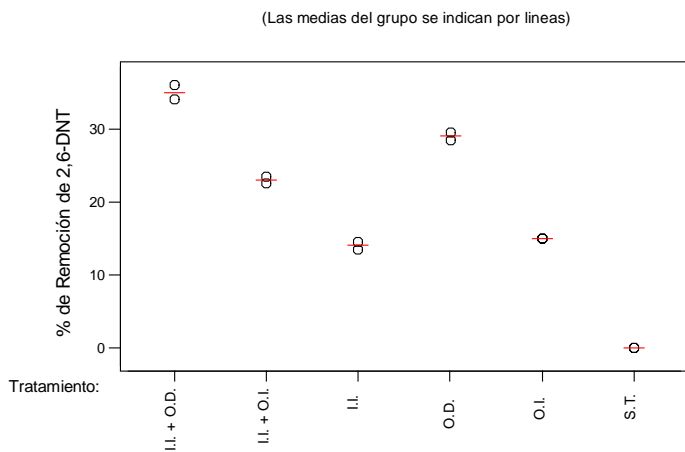
**Figura A.9** Gráfica de valores residuales vs. orden de los datos. ANOVA 4.



**Figura A.10** Gráfica de probabilidad normal de los valores residuales. ANOVA 4.



**Figura A.11** Histograma de los valores residuales. ANOVA 4.



**Figura A.12** Gráfica de puntos para el % de remoción del 2,6-DNT por tratamiento aplicado. ANOVA 4.

### **Combinación 2:**

El ANOVA se presenta en la tabla A.19, y el análisis de medias en la tabla A.20. Se verificó que las observaciones están distribuidas de manera independiente y normal realizando prueba de análisis de residuos, pruebas de normalidad de los datos y pruebas de distribución de frecuencias, que se ilustran en las figuras A.13, A.14 y A.15 respectivamente. La figura A.16 muestra la gráfica de puntos del % de remoción de nitrógeno amoniacal por tratamiento aplicado.

**Tabla A.19** Resultados del análisis de variancia para el % de remoción de nitrógeno amoniacal. ANOVA 5.

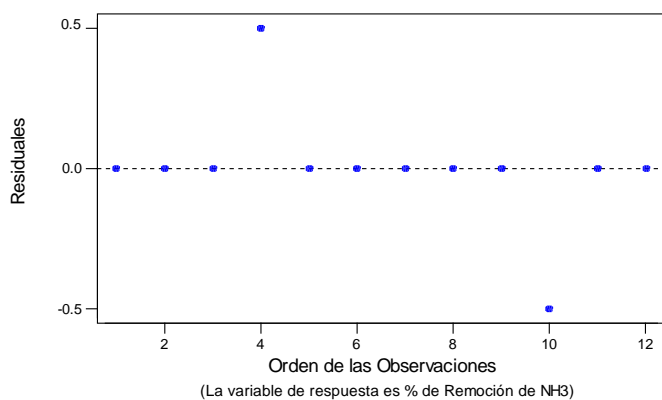
FUENTE DE VARIACIÓN	GL	SC	MC	Fo	P
Tratamiento Aplicado	5	29041.67	5808.33	7.0E+04	0.00
Error	6	0.50	0.08		
Total	11	29042.17			

Abreviaturas:  
 GL : Grados de Libertad, SC: Suma de Cuadrados, MC: Media de cuadrados

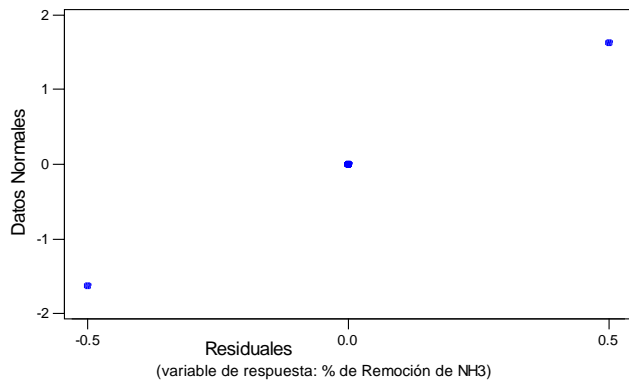
**Tabla A.20** Comparación de medias, ciclos de regeneración. ANOVA 5.

Nivel	N	Media	Desv. Est.	
I.I.	2	100.000	0.000	*
I.I.+O.D	2	100.000	0.000	*
I.I.+O.I	2	100.000	0.000	*
O.D.	2	0.000	0.000	*
O.I.	2	5.000	0.707	*
S.T.	2	0.000	0.000	*

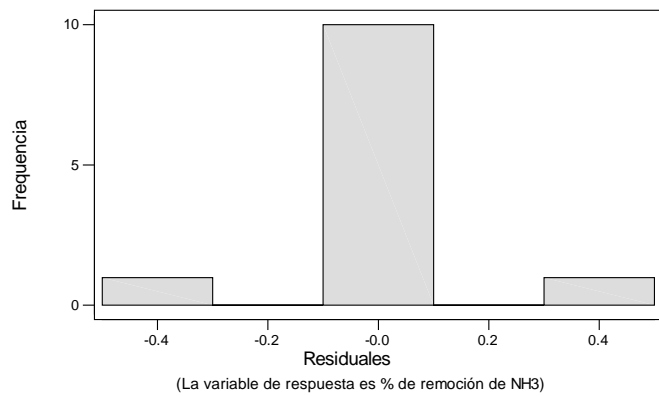
Desv. Estand.comb. = 0.289



**Figura A.13** Gráfica de valores residuales vs. orden de los datos. ANOVA 5.

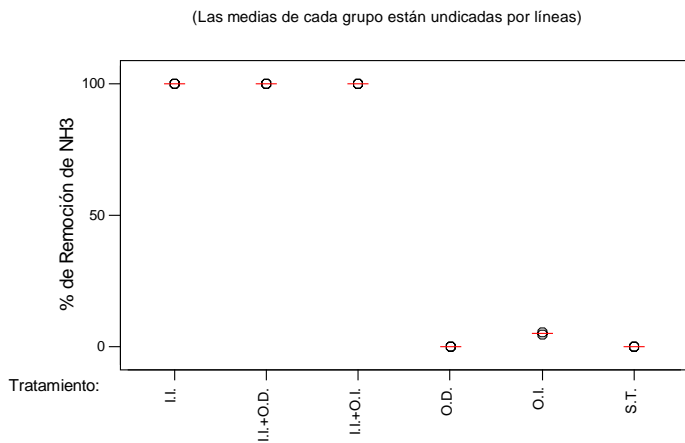


**Figura A.14** Gráfica de probabilidad normal de los valores residuales. ANOVA 5.



**Figura A.15** Histograma de los valores residuales. ANOVA 5.





**Figura A.16** Gráfica de puntos para el % de remoción del nitrógeno amoniacal por tratamiento aplicado. ANOVA 5.

### **Combinación 3:**

El ANOVA se presenta en la tabla A.21 y el análisis de medias en la tabla A.22. Se verificó que las observaciones están distribuidas de manera independiente y normal realizando prueba de análisis de residuos, pruebas de normalidad de los datos y pruebas de distribución de frecuencias, que se ilustran en las figuras A.17, A.18 y A.19 respectivamente. La figura A.20 muestra la gráfica de puntos del % de 2,6-DNT por tratamiento aplicado.

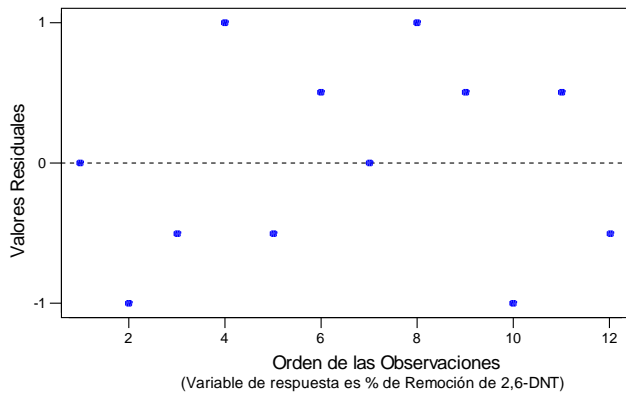
**Tabla A.21** Resultados del análisis de variancia para el % de remoción de 2,6-DNT. ANOVA 6.

FUENTE DE VARIACIÓN	GL	SC	MC	Fo	P
Tratamiento Aplicado	5	4132.00	826.40	901.53	0.00
Error	6	5.50	0.917		
Total	11	4137.50			

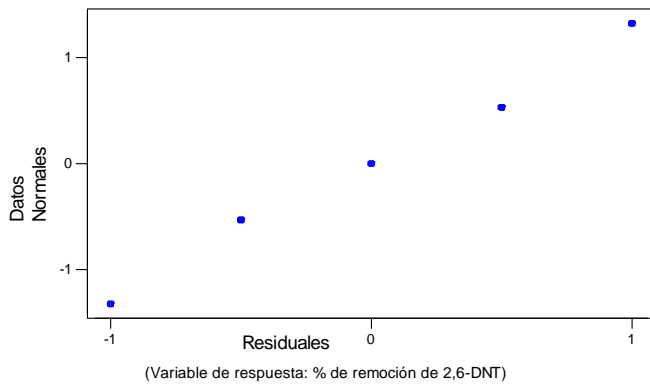
Abreviaturas:  
GL : Grados de Libertad, SC: Suma de Cuadrados, MC: Media de cuadrados

**Tabla A.22** Comparación de medias, ciclos de regeneración. ANOVA 6.

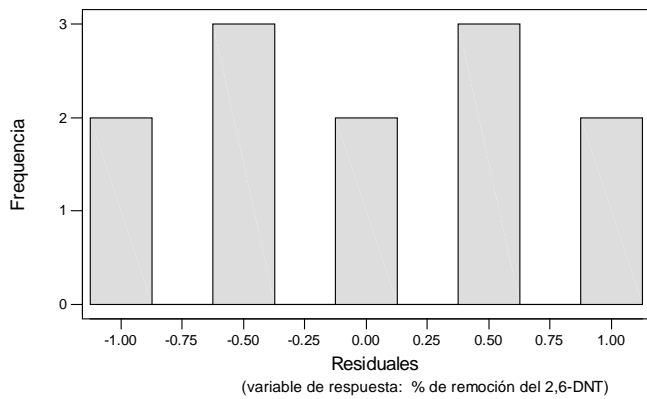
Nivel	N	Media	Desv. Est.				
I.I.	2	15.000	1.414		(*)		
I.I.+O.D	2	54.000	0.707				(*)
I.I.+O.I	2	44.000	0.707			(*-)	
O.D.	2	37.000	0.707			(*)	
O.I.	2	18.000	1.414		(*)		
S.T.	2	0.000	0.000		(*)		
Desv. Estand.comb. = 0.957							
				0	16	32	48



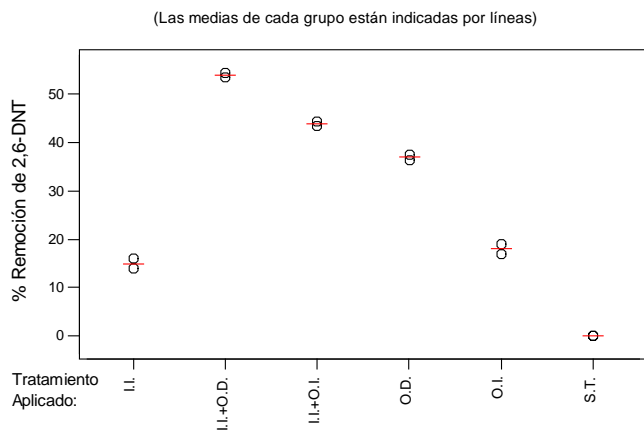
**Figura A.17** Gráfica de valores residuales vs. orden de los datos. ANOVA 6.



**Figura A.18** Gráfica de probabilidad normal de los valores residuales. ANOVA 6.



**Figura A.19** Histograma de los valores residuales. ANOVA 6.



**Figura A.20** Gráfica de puntos para el % de remoción del 2,6-DNT por tratamiento aplicado. ANOVA 6.

#### **Combinación 4:**

El ANOVA se presenta en la tabla A.23 y el análisis de medias en la tabla A.24. Se verificó que las observaciones están distribuidas de manera independiente y normal realizando prueba de análisis de residuos, pruebas de normalidad de los datos y pruebas de distribución de frecuencias, que se ilustran en las figuras A.21, A.22 y A.23 respectivamente. La figura A.24 muestra la gráfica de puntos del % de Nitrógeno Amoniacal por tratamiento aplicado.

**Tabla A.23** Resultados del análisis de variancia para el % de remoción de nitrógeno amoniacal. ANOVA 7.

FUENTE DE VARIACIÓN	GL	SC	MC	Fo	P
Tratamiento Aplicado	5	28681.66	5736.33	2.08E+05	0.00
Error	6	0.13	0.02		
Total	11	28681.79			

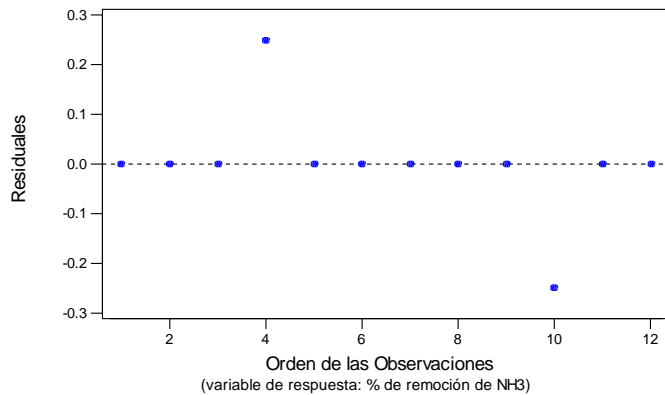
Abreviaturas:  
 GL : Grados de Libertad, SC: Suma de Cuadrados, MC: Media de cuadrados

**Tabla A.24** Comparación de medias, vida útil. ANOVA 7.

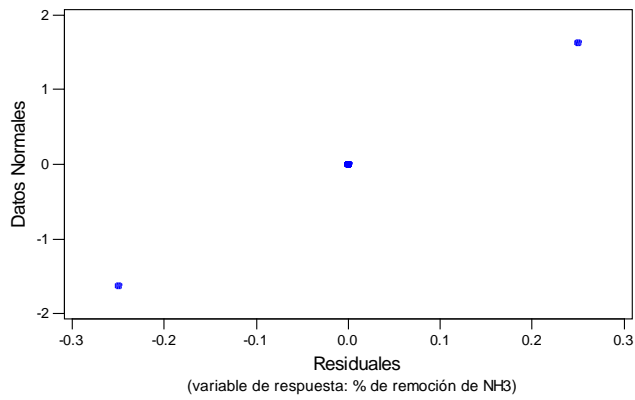
Nivel	N	Media	Desv. Est.		
I.I.	2	100.000	0.000		*
I.I.+O.D	2	100.000	0.000		*
I.I.+O.I	2	100.000	0.000		*
O.D.	2	0.000	0.000	*	
O.I.	2	7.000	0.354	*	
S.T.	2	0.000	0.000	*	

Desv. Estand.comb. = 0.144

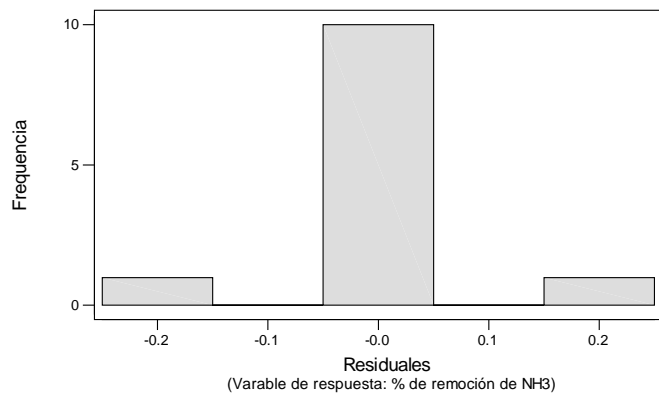
0                      30                      60                      90



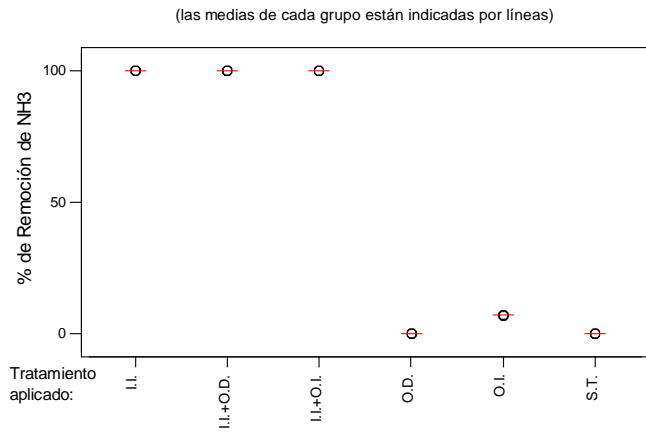
**Figura A.21** Gráfica de valores residuales vs. orden de los datos. ANOVA 7.



**Figura A.22** Gráfica de probabilidad normal de los valores residuales. ANOVA 7.



**Figura A.23** Histograma de los valores residuales. ANOVA 7.



**Figura A.24** Gráfica de puntos para el % de remoción del nitrógeno amoniacal por tratamiento aplicado. ANOVA 7.

## ANEXO B. CALIBRACIÓN DE PICNÓMETROS

**Tabla B1** Resultados de la calibración de picnómetros.

<b>Calibración de Picnómetros</b>							
$W_a(T_x) = (D_a(T_x)/D_a(T_i))^* (W_a(T_i) - W_f) + W_f$							
N° del Picnómetro	Temperatura (°C)	Densidad Agua a Tx	Temperatura (°C)	Densidad del agua a Ti	Peso del Picnómetro más agua a Ti	Peso del picnómetro vacío	Peso del picnómetro más agua a Tx
	Tx	Da(Tx)	Ti	Da(Ti)	Wa(Ti)	Wf	Wa(Tx)
1	18	0.9986244	22	0.9978019	44.3215	18.7551	44.3426
	19	0.9984347	22	0.9978019	44.3215	18.7551	44.3377
	20	0.9982343	22	0.9978019	44.3215	18.7551	44.3326
	21	0.9980233	22	0.9978019	44.3215	18.7551	44.3272
	22	0.9978019	22	0.9978019	44.3215	18.7551	44.3215
	23	0.9975702	22	0.9978019	44.3215	18.7551	44.3156
	24	0.9973286	22	0.9978019	44.3215	18.7551	44.3094
	25	0.9970770	22	0.9978019	44.3215	18.7551	44.3029
	26	0.9968156	22	0.9978019	44.3215	18.7551	44.2962
	27	0.9965451	22	0.9978019	44.3215	18.7551	44.2893
	28	0.9962652	22	0.9978019	44.3215	18.7551	44.2821
	29	0.9959761	22	0.9978019	44.3215	18.7551	44.2747
30	0.995678	22	0.9978019	44.3215	18.7551	44.2671	
2	18	0.9986244	22	0.9978019	44.1590	18.7865	44.1799
	19	0.9984347	22	0.9978019	44.1590	18.7865	44.1751
	20	0.9982343	22	0.9978019	44.1590	18.7865	44.1700
	21	0.9980233	22	0.9978019	44.1590	18.7865	44.1646
	22	0.9978019	22	0.9978019	44.1590	18.7865	44.1590
	23	0.9975702	22	0.9978019	44.1590	18.7865	44.1531
	24	0.9973286	22	0.9978019	44.1590	18.7865	44.1470
	25	0.9970770	22	0.9978019	44.1590	18.7865	44.1406
	26	0.9968156	22	0.9978019	44.1590	18.7865	44.1339
	27	0.9965451	22	0.9978019	44.1590	18.7865	44.1270
	28	0.9962652	22	0.9978019	44.1590	18.7865	44.1199
	29	0.9959761	22	0.9978019	44.1590	18.7865	44.1126
30	0.995678	22	0.9978019	44.1590	18.7865	44.1050	
3	18	0.9986244	22	0.9978019	44.2236	18.9504	44.2444
	19	0.9984347	22	0.9978019	44.2236	18.9504	44.2396
	20	0.9982343	22	0.9978019	44.2236	18.9504	44.2346
	21	0.9980233	22	0.9978019	44.2236	18.9504	44.2292
	22	0.9978019	22	0.9978019	44.2236	18.9504	44.2236
	23	0.9975702	22	0.9978019	44.2236	18.9504	44.2177
	24	0.9973286	22	0.9978019	44.2236	18.9504	44.2116
	25	0.9970770	22	0.9978019	44.2236	18.9504	44.2052
	26	0.9968156	22	0.9978019	44.2236	18.9504	44.1986
27	0.9965451	22	0.9978019	44.2236	18.9504	44.1918	

	28	0.9962652	22	0.9978019	44.2236	18.9504	44.1847
	29	0.9959761	22	0.9978019	44.2236	18.9504	44.1774
	30	0.995678	22	0.9978019	44.2236	18.9504	44.1698



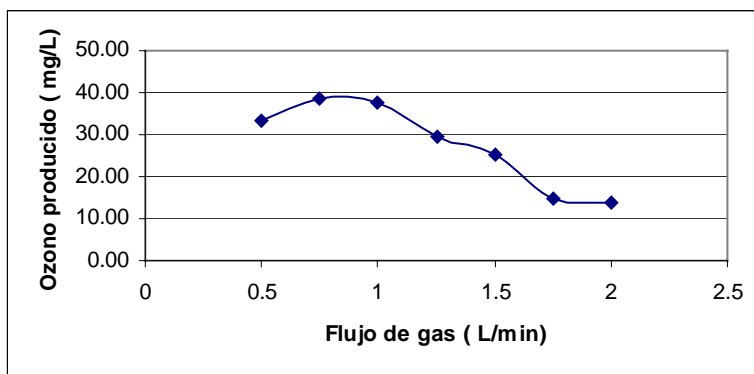
## ANEXO C. CARACTERIZACIÓN DEL EQUIPO GENERADOR DE OZONO

La caracterización del equipo generador de ozono se realizó mediante la:

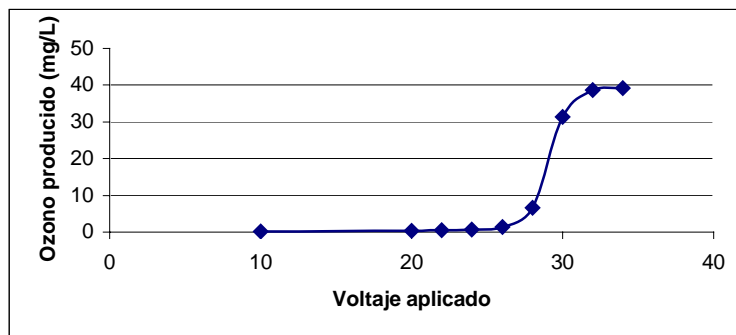
- variación del voltaje aplicado al generador de ozono y
- la evaluación de la relación entre el flujo de gas alimentado al generador (aire enriquecido con oxígeno) y la concentración de ozono en fase gas,

Esta caracterización del equipo se realizó a fin de conocer su rendimiento ante variaciones de voltaje (V) y flujo de gas alimentado y así elegir las condiciones de operación apropiadas.

El gas alimentado al generador de ozono tiene una concentración del 95% en volumen de oxígeno, a temperatura (T) y presión ambiente (P), 20°C y 585 mmHg en la Ciudad de México. Cada evaluación se realizó por triplicado. Los resultados de esta caracterización se observan en las figuras C.1 y C.2, (se graficaron los valores promedio)



**Figura C.1** Relación entre el flujo de gas alimentado al generador de ozono y la concentración obtenida de ozono. Condiciones de operación: 32V, T y P ambiente.



**Figura C.2** Relación entre voltaje aplicado y la concentración de ozono en fase gas. Condiciones de operación: 1 L/min a T y P ambiente.

De acuerdo con los resultados obtenidos, se observa que la más alta concentración de ozono producido al variar el flujo de gas alimentado al generador, se encuentra entre 0.75 y 1 L/min. A mayores valores de flujo de gas, la concentración disminuye debido a que el tiempo de residencia del oxígeno en el generador es menor, disminuyendo por tanto su tiempo de contacto. A menores valores de flujo de gas (< 0.75 L/min), la concentración de ozono producida se ve limitado por el oxígeno disponible en el flujo de gas alimentado.

Se trabajó con un flujo de 1 L/min para tener suficiente presión para vencer la carga hidrostática en el reactor.

A nivel laboratorio, al incrementar el voltaje aplicado, la concentración de ozono en la fase gaseosa aumenta. Por lo tanto, en un experimento de tratamiento con ozono, manteniendo constante el tiempo de contacto, el flujo de gas y el volumen de reacción, la generación de ozono se controla variando el voltaje. Los resultados obtenidos muestran que la máxima concentración de ozono se obtiene a 34 V, sin embargo a 32 V se obtiene el 99% de esta máxima concentración y no se trabaja el equipo a su máximo voltaje, lo que es más recomendable.

## 6. REFERENCIAS

Ackley, M. y Yang, R. (1991). *Adsorption characteristics of high-exchange clinoptilolites*. Industrial Engineering Chemical Research, Vol. 30, pp. 2523-2531.

Albidress L., Horwedel J., Hil G., Borchardt J. y Price D. (1995). *Effects of ozone on biodegradable dissolved organic carbon and heterotrophic plate counts in the distribution system*. Ozone Science and Engineering, Vol. 17, pp. 283-295.

Allemane, H., Delouane, B., Paillard, H. y Legube, B. (1993). *Comparative efficiency of three systems ( $O_3$ ,  $O_3/H_2O_2$ ,  $O_3/TiO_2$ ) for the oxidation of natural organic matter in water*. Ozone Science and Engineering. U.S.A., Vol. 15, pp. 419-432.

Alnaizy, R. y Akgerman, A. (1999). *Oxidative treatment of high explosives contaminated wastewater*. Water Research, Vol.33, No. 9, pp.2021-2030.

Alvarez, P. (2000). Memorias del curso *Biodegradación de xenobióticos*. Simposium organizado por Universidad Autónoma Metropolitana, Colegio de Ingenieros Ambientales de México, A.C. e Instituto de Ingeniería de la Universidad Nacional Autónoma de México, México, D.F., 07-10 Noviembre.

Ames, L. (1967). *Zeolites removal of ammonium ions from agricultural and other wastewater*. 13<sup>th</sup> Pacific Northwest Industrial Waste Conference Proceedings, Washington State University, Pullman, US.

Amy G., Tan L. y Davis M. (1991). *The effects of ozonation and activated carbon adsorption on trihalomethane speciation*, Water Research, Vol. 25, pp. 191-202.

ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry). (2002). *Managing hazardous materials incidents*. Vol.III, Medical Management Guidelines for Acute Chemical Exposures. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services.

Barrer, R. (1978). *Zeolites and clay minerals as sorbets and molecular sieves*. London: Academic Press, pp. 407-416.

Baumgardt, W., Weber, A., Schmidt, W., Wricke, B. y Kühn, W. (1995). *The application of ozone for the treatment of bromide containing surface water*. En Proceedings of the 12th Ozone World Congress, Lille, Francia, 15-18 Mayo, Vol. 1, pp. 251-261.

Bedient, P., Rifai, H. y Newell, C. (1994). *Ground water contamination, transported and remediation*. Prentice Hall, Inc. New Jersey, U.S.A.

Belser-Baykal, B., Oldenburg, M. y Sekoulov, I. (1994). *Post equalization of ammonia peaks*. Water Research, Vol. 28, No. 9, pp. 2039-2042.

Belser-Baykal, B., Oldenburg, M. y Sekoulov, I. (1996). *The use of ion exchange in ammonia removal under constant and variable loads*. Environmental Technology, Vol. 17, pp.717-726.

Belser-Baykal, B. y Akca, D. (1997). *Performance of clinoptilolite alone and in combination with sand filters for the removal of ammonia peaks from domestic wastewater*. Water Science and Technology. Vol. 35, No. 7, pp. 47-54.

Beltrán, F., Encinar, J. y Alonso, M. (1998). *Nitroaromatic hydrocarbon ozonation in water.1. Single ozonation*. Industrial Engineering Chemical Research, Vol. 37, No. 1, pp. 25-31.

Bijan, L. y Mohsene, M. (2004). *Using ozone to reduce recalcitrant compounds and to enhance biodegradability of pulp and paper effluents*. Water Science and Technology. Vol. 50, No. 3, pp. 173-182.

Bin, A., Machniewski, P., Sakowicz, R., Ostrowska, J. y Zielinski, J. (2001). *Degradation of nitroaromatics (MNT, DNT y TNT) by AOPs*. Ozone Science and Engineering, Vol. 23, No. 5, pp. 343-349.

Böhme, A. (1999). *Ozone technology of German industrial enterprises*. Ozone Science and Engineering, Vol. 21, No. 2, pp. 163-176.

Bosch, P. y Schifter, I. (1995). *La zeolita. Una piedra que hierve*". Fondo de Cultura económica, Cuarta reimpresión, México.

Bose, P., Bezbarua, B. y Reckhow, D. (1994). *Effect of ozonation on some physical and chemical properties of aquatic natural organic matter*. Ozone Science and Engineering, Vol. 16, pp. 89-112.

Breck, D. W. (1974). *Zeolite molecular sieves*. Wiley Interscience. New York. USA.

Camel, V. y Bermond, A., (1998). *The use of ozone and associated oxidation processes in drinking water treatment*, Water Research, Vol. 32, No 11, pp. 3208-3222.

Carland, R. y Aplan, F. (1988). *Stability and ion exchange capacity of natural sedimentary zeolites in acidic solutions*. ACS Symposium Series No. 368. Flank, W. H., White, Jr., T. E., Eds. Capítulo 18. pp. 292-305.

Carland, R. y Aplan, F. (1995). *Use of natural sedimentary zeolites for metal ion recovery from hydrometallurgical solutions and for the environmental remediation of acid mine drainage*. Herbst, J. A., Ed., Proc. XIX International Mineral Processing Congress. Vol. 4, pp. 95-100.

Casellas, C., Mathonnet, S., Bablon, G. y Bontoux, J. (1983). *Particulate, colloidal and dissolved organic matter in the Seine river water*, Revue France des Sciences de l'Eau, Vol. 2, pp. 281-296.

CCE. (2004). *Fichas internacionales de seguridad química, amoniaco (anhidro)*, Clave ICSC 0414, Comisión de las Comunidades Europeas en contexto de colaboración con IPCS, actualización, disponible en: [www.atsdr.cdc.gov/es/](http://www.atsdr.cdc.gov/es/).

Clark M. (1996). *Transport modeling for environmental engineers and scientists*, John Wiley & Sons, USA, pp.109-142.

Cromley, J. y O'Connor, J. (1976). *Effect of ozonation on the removal of iron from a ground water*. Journal American Water Works Association, Vol. 68, pp. 315-319.

Curković, L., Cerjan-Stefanović, S. y Filipan, T. (1997). *Metal ion exchange by natural and modified zeolites*. Water Research. Vol. 23, No. 4, pp. 303-312.

Czaran, E., Meszaros-Kis, A. y Domokos, E. (1988). *Separation of ammonia from wastewater using clinoptilolite as ion exchanger*. Nuclear and Chemical Waste Management, Vol. 8, pp.107-113.

Chang-Ping, Y. y Yue-Hwa, Y. (2001). *Mechanisms of the reaction of ozone with p-nitrophenol*. Ozone Science and Engineering, Vol. 21, No. 2, pp. 153-162.

Chávez, A. (1997). *"Determinación de la capacidad de remoción de nitrógeno amoniacal con zeolita natural tipo clinoptilolita"*. Tesis de Maestría en Ingeniería Ambiental. DEPMI-UNAM. México. pp. 38-90.

Cheremisinoff, P. y Morresi, A. (1980). *Carbon adsorption applications*. Carbon Adsorption Handbook, Cheremisinoff Paul N. and Ellerbusch Fred Editors. Ann Arbor Science Publishers Inc. The Butterwith Group, chapter 1, pp. 1-5.

Chramosta, N., De Laat, J., Doré, M. y Suty, H. (1991). *Effects of alkalinity and dissolved organic matter on the degradation of atrazine by O<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>*. En Proc. 10<sup>th</sup> Ozone World Congress, March, Paris, Francia, International Ozone Association, Vol. 1, pp. 291-300.

De Pablo-Galan, L. (1986). *Geochemical trends in the alteration of miocene vitric tuffs to economic zeolite deposits, Oaxaca, México*. Applied Geochemistry, Vol. 1, pp. 273-285.

DGCOH. (1998). Dirección General de Construcción y Operación Hidráulica, *Fuentes de abastecimiento con problemas de calidad*, Dirección Técnica, Subdirección de Desarrollo Tecnológico, Unidad Departamental de usos del agua y efectos en la salud. México.

Dimova, G., Mihailov, G. y Tzankov, T. (1999). *Combined filter for ammonia removal –Part I: minimal zeolite contact time and requirements for desorption*. Water Science and Technology. Vol. 39, No. 8, pp. 123-129.

Doré M. (1989), *Chimie des oxydants et traitement des eaux*, Technique et Documentation-Lavoisier, Francia, 275-363.

Du, Q., Liu S., Cao, Z. y Wang Y. (2005). *Ammonia removal from aqueous solution using natural chinese clinoptilolite*. Separation and Purification Technology. Vol. 44, pp. 229-234.

Duguet, J., Anselme, C., Mazounie, P. y Mallevalle, J. (1990). *Application of combined ozone-hydrogen peroxide for the removal of aromatic compounds from a Ground Water*. Ozone Science and Engineering, Vol. 12, pp. 281-294.

Duguet, J., Brodard, E., Dussert, B. y Mallevalle, J. (1985). *Improvement in the effectiveness of ozonation of drinking water through the use of hydrogen peroxide*. Ozone Science and Engineering. Vol. 7, pp 241-258.

Duguet, J., Wable, O., Richard, Y., Toffany, G. y Dalga, N. (1991). *Removal of atrazine from the Seine River by the ozone-hydrogen peroxide combination in a full-scale plant*. En Proc. 10<sup>th</sup> Ozone World Congress, March, Paris, Francia, International Ozone Association, Vol. 1, pp. 301-312.

Elizondo, V., Ballesteros, E. y Kharisov, I. (2000). *Cleaning of liquid radioactive wastes using natural zeolites*. Applied Radiatium and Isotopes, Vol. 52, pp. 27-30  
Ellis, S. (1990). *Removing nitrates from drinking water*. Water Works Association, Vol. 85, pp. 36-40.

Ferguson, D., McGuire, M., Koch, B., Wolfe, L. y Aieta, E.M. (1990). *Comparing peroxone and ozone for controlling taste and odor compounds, Disinfections by-products, and Microorganisms*. Journal American Water Works Association Vol. 82, No. 4, pp. 181-91.

Fisicanet (2005). *Síntesis del amoníaco*. Versión actualizada, disponible en: [www.fisicanet.com.ar/quimica/q3ap01/apq3\\_21f\\_procesos\\_amoníaco.html](http://www.fisicanet.com.ar/quimica/q3ap01/apq3_21f_procesos_amoníaco.html) .

Flanigen, E. M. (1980). *Zeolite chemistry and catalysis*. En Proceedings of the 5<sup>th</sup> Conference on zeolites. Naples. (Ed. L. V. C. Ress, Heyden, London). pp. 690-780.

Forsberg, C. (1998). *Which policies can stop large scale eutrophication?* Water Science and Technology, Vol. 37, pp. 193.

Galloway, J., Aber, J., Erisman, J. Seitzinger, S., Howarth, R., Cowling, E. y Cosby, B. (2003). *The nitrogen cascade*. BioScience. Vol. 53, pp.341-356.

Geering, F. (1999), *Ozone applications the state of art in Switzerland*. Ozone Science and Engineering, Vol. 21, No. 2, pp. 187-200.

Gillham, R. (1994). *Avances recientes en la rehabilitación de acuíferos: pantallas permeables de reacción colocadas en el lugar*. Duodécima Conferencia Nabor Carrillo, Sociedad Mexicana de Mecánica de Suelo, Jalapa, México, pp. 1-35.

Glaze, W., Koga, M. y Cancilla, D. (1989). *Ozonation byproducts. 2. Improvement of an aqueous-phase derivatization method for the detection of formaldehyde and other carbonyl compounds formed by the ozonation of drinking water*, Environmental Science and Technology, Vol. 23, pp. 838-847.

Graham, N., Preis, S., Lambert, S., Ma, J. y Li, G. (1994). *The impact of pretreatment with ozone, chlorine dioxide and potassium permanganate on THM formation: laboratory case studies*. En Proceedings of the first International Research Symposium on Water Treatment By-Products, Poitiers, France, 29-30 September, Vol. 1, pp. 9.1-9.15.

Gregg, S. y Sing, K. (1982). *Adsorption, surface area and porosity*. Segunda edición. Academic Press Inc. New York.

Haag, W., Hoiné, J. y Bader, H. (1984). *Improved ammonia oxidation by ozone in the presence of bromide ion during water treatment*. Water Research. Vol. 18, No. 9, pp. 1125-1128.

Harrison, R. (1990). *Pollution: causes, effects and control*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge.

Hart, J., Walker, I. y Armstrong, D. (1995). *The use of high concentration ozone for water treatment*. Ozone Science and Engineering. Vol. 17, pp. 485-497.

Hashimoto, A., Sakino, H., Kojima, T., Yamagami, E., Tateishi, S. y Akiyama. (1982). *Sources and behavior of dinitrotoluene isomers in sea water*. Water Research, Vol. 16, pp. 891-897.

Hay L. (1978). *Natural zeolites, occurrence, properties and use*, (Eds. L. B. Sand y F.A. Mumpton). Pergamon Press. Oxford. pp. 144.

Helferich, F. (1962). *Ion exchange*, Mc Graw-Hill. USA pp. 250-285.

Higeras, P. y Oyarzun, R. (2000). *Mineralogía y geoquímica ambiental*. Disponible en: [http://www.uclm.es/users/higueras/MGA/Port\\_MGA.htm](http://www.uclm.es/users/higueras/MGA/Port_MGA.htm)

Hoigné, J. (1998). *Chemistry of aqueous ozone and transformation of pollutants by ozonation and advanced oxidation processes*. The Handbook of Environmental Chemistry. Vol. 5, Parte C, Quality and Treatment of Drinking Water II. J. Hrubec Ed., pp. 84-137.

Hoigné, J. y Bader, H. (1978). *Ozone Initiated Oxidations of Solutes in Wastewater: A Reaction Kinetic Approach*. Progress in Water Technology. Vol. 10, pp. 657.

Horstkotte, D., Niles, D., Parker, D. y Caldwell, D. (1974). *Full Scale Testing a water reclamation System*. Journal Water Pollution Control Federation. Vol. 46, pp. 181-197.

Howard, P. (1989). *Handbook of environmental fate and exposure data for organic chemicals*. Lewis Publication Chelsea, MI, Vol. 1, Large Production and Priority Pollutants.

Howarth, R. (2004). *Human acceleration of the nitrogen cycles: drivers, consequences and steps toward solutions*. Water Science and Technology. Vol. 49, pp. 7-13.



Hulsey, R., Capuzzi, A., Spencer, C., Malley, J. y Farabaugh, S. (2006). *Evaluation of ozone and ultraviolet light*. Awwa Research Foundation Reports. Vol. Junio, pp. 144-149.

Jacobs, P. y Förstner, U. (1999). *Concept of subaqueous capping of contaminated sediments with active barrier systems (ABS) using natural and modified zeolites*. Water Research. Vol. 33, No. 9, pp. 2083-2087.

Jama, M. y Yucel, H. (1990). *Equilibrium studies of sodium-ammonium, potassium-ammonium, and calcium-ammonium exchanges on clinoptilolite zeolite*. Separation Science and Technology. Vol. 24, No. 15, pp. 1393-1416.

Jammes, C., Hochereau, C. y Bruchet, A. (1994). *Occurrence and behavior of some disinfections by-products during drinking water treatment processes including an ozonation step*. In Proceedings of the First International Research Symposium on Water Treatment By-Products, Poitiers, Francia, 29-30 Septiembre, Vol. 1, pp. 10.1-10.17.

Jammes, C., Hochereau, C. y Bruchet, A. (1995). *Formation et evolution de quelques cetoacides et aldehydes dans les usines de traitement d'eau potable comportant une etape d'ozonation*. Revue des Sciences de l'Eau, Vol. 8, pp. 333-354.

Jiménez, B. (2001). *La contaminación ambiental en México, causas, efectos y tecnología apropiada*. Editorial Limusa. México.

Johnson, P. (2006). *Metals removal technologies for urban stormwater*. Water Environment Research Foundation Reports. Vol. Abril, pp. 348-352.

Kainulainen, T., Tuhkanen, T. , Vartainen, T. y Kalliokoski P. (1995). *Removal of residual organics from drinking water by ozonation and activated carbon filtration: a pilot plant study*. Ozone Science and Engineering. Vol.17, pp. 449-462.

Kang, J., W., Park, H. S., Wang, R. Y., Koga, M., Kadokami, K., Kim, H. Y., Lee, E. T. y Oh, S. M. (1997). *Effect of ozonation for treatment of micropollutants present in drinking water source*. Water Science and Technology. Vol. 36, No. 12, pp. 299-307.

Kim, W., H., Nishijima, W., Baes, A. U. y Okada, M. (1997). *Micropollutant removal with saturated Biological Activated Carbon (BAC) in ozonation-ac process*. Water Science and Technology. Vol. 35, No. 8, pp. 21-28.

King, C. (1982). *N-Substituted Aromatic Compounds. Chemical Carcinogenesis*. Plenum Press: New York.

Kirk-Othmer. (2004). *Molecular Sieves*. Encyclopedia of Chemical Technology. Third Edition, Thomson Ed., Vol. 15, pp. 639-669.

Koon, J. y Kaufman, W. (1975). *Ammonia removal from municipal wastewaters by ion exchange*. Journal Water Pollution Control Fed., Vol. 47, No. 3, pp. 448-465.

Krivácsy, Z. y Hlavay, J. (1995). A simple method for the determination of clinoptilolite in natural zeolite rocks. *Zeolites*, Vol. 15, pp. 551-555.

Kruihof, J. y Masschelein, W. (1999). *State of the art of the application of ozonation in BENELUX drinking Water Treatment*. Ozone Science and Engineering, Vol. 21, No. 2, pp. 139-152.

Kruihof, J., Oderwald-Muller, E. y Meijers R. (1995). *Control strategies for the restriction of bromate formation*. En Proceedings of the 12th Ozone World Congress, Lille, Francia, 15-18 Mayo, Vol. 1, pp. 209-221.

Lambert, S. , Graham, N. y Croll, B. (1996). *Degradation of selected herbicides in a lowland surface water by ozone and ozone-hydrogen peroxide*. Ozone Science and Engineering Vol. 18, pp. 251-269.

Langlais, B., Reckhow, D. y Brink, D. (1991). *Ozone in water treatment, application and engineering*, Cooperative Research Report. , AWWA Research Foundation, Lewis Publisher Inc. USA.

Larocque, R. L. (1999). *Ozone applications in Canada a state of the art review*. Ozone Science and Engineering, Vol. 21, No. 2, pp. 119-125.

Lefebvre, E. y Croué, J. (1994). *Modification of organic matter during conventional drinking water treatment*. En Proceedings of the First International Research Symposium on Water Treatment By-Products, Poitiers, Francia, 29-30 Septiembre, Vol. 1, pp. 21.1-21.13.

Lefebvre, E. y Croué, J. (1995). *Change of dissolved organic matter during conventional drinking water treatment steps*. *Revue Science Eau*. Vol. 8, pp. 463-479.

Lefebvre, E., Racaud, R., Parpaillon, Th. y Deguin, A. (1995). *Results of bromide and bromate monitoring at several water treatment plants*. Ozone Science and Engineering. Vol. 17, pp. 311-327.

Legube, B., Bourbigot, M., Deguin, A., Kruthof J., Fielding, M., Mallevalle, J., Matia, L., Montiel, A. y Wilbourn J. (1995). *A survey of bromate in European drinking water*. In Proceedings of the 12th Ozone World Congress, Lille, Francia, 15-18 Mayo, Vol. 1, pp. 129-153.

Le Page, W. L. (1996). *Retrofitting of ozonation*. Ozone News. Vol. 24, No. 5, pp. 21-31.

Le Paulouë, J. y Langlais, B. (1999). *State of the Art of Ozonation in France*. Ozone Science and Engineering, Vol. 21, No. 2, pp. 153-162.

Leppert, D. (1999). *Heavy metal sorption with clinoptilolite zeolite: Alternatives for treating contaminated soil and water*. Mining Engineering, Vol. June, pp. 604-608.

Linne, S. y Semmens, M. (1985). *Studies on the ammonium removal and filtration performance and regeneration of clinoptilolite*. Proc. 39<sup>th</sup> Industrial Wastewater Conference, Purdue University Ann Arbor Science Pub., Woburn Mass, 39, pp.757-770.

López-Vigil, M. y Orta de Velásquez M. (2002). *Remoción de nitrógeno amoniacal con zeolita tipo clinoptilolita*. XXVIII Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y ambiental. AIDIS y FEMISCA. Cancún, Quintana Roo, México.

López-Vigil, M. y Orta de Velásquez M. (2002a). *Uso de zeolita tipo clinoptilolita para la remoción de nitrógeno amoniacal*. XIII Foro Nacional de Ingeniería Química y II Coloquio de Investigación. Instituto Tecnológico de Orizaba. Orizaba, Ver., México.

López-Vigil, M. y Orta de Velásquez M. (2004). *Evaluación del potencial zeta de la zeolita clinoptilolita ante la remoción de nitrógeno amoniacal*. III Congreso Internacional y XIV Congreso Nacional de Ingeniería Bioquímica. Instituto Tecnológico de Veracruz, Veracruz, Ver., México.

López-Vigil, M., Orta de Velásquez M. y Ramírez R. (2006). *Influence of the number of regeneration cycles on the removal of ammoniacal nitrogen with zeolite clinoptilolite*. Water Science and Technology: Water Supply, Vol. 6, No. 3, pp.1-8.

Loizidou, M. y Townsend, R. P. (1987). *Ion exchange properties of natural clinoptilolite, ferrierite and mordenite: Part 2. Lead-sodium and lead-ammonium equilibria*. Zeolites. Vol. 7, pp. 153-159.

Lowndes, R. (1999). *State of the art for ozone U.K. experience*. Ozone Science and Engineering, Vol. 21, No. 2, pp. 201-205.

Marshall, C. E. (1949). *The colloid chemistry of the silicates minerals*. Academic Press. New York. USA.

Martin, N. (1993). *The Ozocarb process for the removal of micropollutants*, Eau Industrie les Nuisances, Vol. 70, pp 64-66.

Matsumoto, N. y Watanabe, K. (1999). *Foot prints and future steps of ozone applications in Japan*. Ozone Science and Engineering, Vol. 21, No. 2, pp. 127-138.

McGuire, M. y Davis, M.(1988). *Treating water with peroxone: a revolution in the making*. Water Engineering Manage. Vol. 42, No. 9, pp. 135-139.

Meijers, R., Oderwald-Muller, E., Nuhn, P. y Kruithof, J. (1995). *Degradation of pesticides by ozonation and advanced oxidation*. Ozone Science and Engineering. Vol. 17, pp. 673-686.

Mercer, B., Ames, L., Touhill, C., VanSlyke, W. y Dean R. (1970). *Ammonia removal from secondary effluents by selective ion exchange*. Journal Water Pollution Control Fed., Vol.42, No. 2, pp. 59-71.

Mertz, K., Gobin, F., Hand, D., Hokanson, D. y Crittenden, J. *Adsorption design software for windows (AdDesignS<sup>TM</sup>)*, Manual, Verisón 1.0 (Beta), Michigan Technological University.

Ming, D. W. y Dixon, J. B. (1987). *Quantitative determination of clinoptilolite in soils by a cation-exchange capacity method*. Clays and Clay Minerals. Vol. 35, No. 6, pp. 463-468.

Misaelides, P. y Godelitsas, A. (1995). *The use of zeolitefereous rocks from Metaxades-Trace, Greece, for the removal of cesium from aqueous solution.* Fresenius Enviroment Bulletin, Vol. 4, No. 22, pp. 227-231.

Mondale, K., Mumpton, F. y Aplan, F. (1988). *Properties and beneficiation of natural sedimentary zeolites,* Process Mineralogy VIII. Carson, J. and Vassiliou, A. Eds., The Minerals, Metals & Materials Society. pp. 249-275.

Monje-Ramirez, I. Y Orta-de-Velásquez M. (2004). *Removal and transformation of recalcitrant organic matter from stabilized saline landfill leachates by coagulation-ozonation coupling proceses.* Water Research, Vol. 38., pp. 2359-2367.

Montgomery D. (2004). *Design and Analysis of experiments.* 6th Edition. John Wiley and Sons Ed. Pp. 45-222.

Montgomery, M. J. (1985). *Ion exchange and demineralization.* Water treatment principles and design (Wiley-interscience publication). U.S.A. Copyright.

Mumpton A. (1973). *First reported occurrence of zeolites in sedimentary rocks of Mexico.* American Mineral, Vol. 58, pp. 287.

Mysore, C., Leparc, J., Smith, D., Craik, S., Finch, G., Lake, R., Agutter, P., Traversay, C., Wolbert, D. y Amy, G. (2204). *Improvement of the ozonation process through the use of static mixers.* Awwa Research Foundation Reports, Vol. Mayo, pp. 224-228.

Nakamura, Y., Daidai, M. y Kobayashi, F. (2004). *Ozonolysis mechanism of lignin model compounds and microbial treatment of organic acids produced.* Water Science and Technology, Vo. 50, No. 3, pp. 167-172.

Nieminski, E. y Evans, D. (1995). *Pilot testing of trace metals removal with ozone at snowbird ski resort.* Ozone Science and Engineering, Vol. 17, pp. 297-309.

Odegaard, H., Brattebo, H., Eikebrookk, B. y Thorsen, T. (1986). *Advanced techniques for removal of humic substances in potable water.* Water Supply, Vol. 4, pp. 129-158.

Organización Mundial de la Salud (OMS) (2004). *Guías para la calidad del agua potable*, Vol. 1, Recomendaciones, Tercera edición, Génova.

Orta de Velásquez M. (1992), *Elimination des micropolluants dans les filieres d'ozonation du traitement de l'eau potable*. Tesis de Doctorado, A L'Universite de Rennes UFR Ecole Nationale Supérieure de Chimie, 6 Julio 1992.

Paillard, H., Ciba, N., Martin, N. y Hoteher, J. (1992). *Elimination des pesticides par oxydation comparison water by ozonation*, Journal Water Pollution Control Federal. Vol. 56, pp. 983-988.

Paillard, H., Cleret, D. y Bourbigot, M. (1990). *Elimination des pesticides par oxydation et par adsorption sur charbon activate*. In Proceedings of the 9th Journées Informations Eaux, Poitiers, Francia, 26-28 Septiembre, Vol. 1, pp. 12.1-12.15.

Paode, R., Chandrakanth, M., Amy, G., Gramith, J. y Ferguson, D. (1995). *Ozone vs. ozone/peroxide induced particle destabilization and aggregation: a pilot plant study*. Ozone Science and Engineering. Vol. 17, pp. 25-51.

Patience C. (1986). *Photooxidation of 2,4-dinitrotoluene in aqueous solution in the presence of hydrogen peroxide*. Environmental Science and Technology, Vol. 20, No. 3, pp. 260-267.

Patterson, W. (1985). *Organic and ammonia nitrogen*. Industrial wastewater treatment technology, Segunda edición (Derechos de Butterworth- Heinemann Ed.) pp. 235-259.

Prados, M., Paillard, H. y Roche, P. (1995). *Hydroxyl radical oxidation processes for the removal of triazine from natural water*. Ozone Science and Engineering. Vol. 17, pp. 183-194.

Prevost, M., Niquette, P., Maclean, R., Thibault, D., Lafrance, P. y Desjardins, R. (1995). *Removal of various biodegradable organic compounds by first and second stage filtration*. En Proceedings of the 12th Ozone World Congress, Lille, Francia, 15-18 Mayo, Vol. 1, pp. 531-545.

Pryor, A. (1990). *Ozone toxicology, exposure threshold limit values, and safety precautions*. International Ozone Association News. Vol. 18, No. 6, pp. 1-8.

Razumouskii S.D. (1984), *Ozone in reactions with Organic Compounds*, Ed. Elsevier, New York, USA, pp. 5-6.

Reading, A. y Bell, J. (1995). *Inactivation of Cryptosporidium oocysts in surface waters using ozonation*. In Proceedings of the 12th Ozone World Congress, Lille, France, 15-18 May, Vol. 1, pp. 467-476.

Rice, R. (1980). *The use of ozone to control trihalomethanes in drinking water treatment*, Ozone Science and Engineering. Vol. 2, pp 75-99. Printed in U.S.A., International Ozone Association Copyright.

Rice, R.G. (1999). *Ozone in the United States of America - state of the art*. Ozone Science and Engineering, Vol. 21, No. 2, pp. 99-118.

Roberts P. V., Cornel, P. y Summers, R.S., (1985), *External mass-transfer rate in fixed-bed adsorption*, Journal of Environmental Engineering, Vol. III, N° 6, 891-905.

Rojas-Valencia, M., Orta-de-Velásquez M., Vaca-Mier, M. y Franco, V. (2004). *Ozonation by-products issued from the destruction of microorganisms present in wastewaters treated for reuse*. Water Science and Technology, Vol. 50, No. 2, pp. 187-193.

Rozic, M., Cerjan-Stefanović, S., Kurajica, S., Vancina, V. y Hodzic, E. (2000). *Ammoniacal nitrogen removal from water by treatment with clays and zeolites*. Water Research. Vol. 34, No. 14, pp. 3675-3681.

Schechter, D. y Singer, P. (1995). *Formation of aldehydes during ozonation*. Ozone Science and Engineering. Vol. 17, pp 53-69.

Schrank, S., José H., Moreira, R. y Schröder, H. (2004). *Comparison of different advanced oxidation process to reduced toxicity and mineralisation of tannery wastewater*. Water Science and Technology, Vol. 50, No. 5, pp. 329-334.

Schumacher, J., Pi, Y. y Jekel, M. (2004). *Ozonation of persistent DOC in municipal WWTP effluent for groundwater recharge*. Water Science and Technology, Vol. 49, No. 4, pp. 305-310.

Schwämmlein, K. y Leitzke, O. (1995). *Field tests for the elimination of chlorinated hydrocarbon compounds in ground water by combined oxidation processes*. En Proceedings of the 12th Ozone World Congress, Lille, Francia, 15-18 Mayo, Vol. 1, pp. 325-336.

Semmens, M., Wang, J. y Booth, A. (1977). *Nitrogen removal by ion exchange: biological regeneration of clinoptilolite*. Journal Water Pollution Control Federation, Dec., pp. 2431-2444.

Semmens, M. y Porter, P. (1979). *Ammonia Removal by Ion Exchange: Using Biologically Re-store Regenerant*, Journal Water Pollution Control Federation, Vol. 51, No. 12, pp. 2928-2940.

Semmens, M. y Martin W. (1988). *The influence of pretreatment on capacity and selectivity of clinoptilolite for metal ions*. Water Research. Vol. 22, pp. 537-542.

Seng, H. y Kuo, L. (1993). *Looking to Treat Wastewater?: Try Ozone*. Chemical Engineering. Vol. 100, No. 5, May, pp.113-118.

Sheng, L. y Chang, W. (1996). Removal of nitrogenous compounds from aqueous solution by ozonation and ion exchange. Water Research. Vol. 30 No. 8, pp. 1851-1857.

Sherry, H. S. (1969). *The ion exchange properties of zeolites: in ion exchange*. 2<sup>nd</sup> Ed. por Jacob A. Marinsky. New York. U.S.A.

Shukairy, H. y Summers, R. (1992). *The impact of preozonation and biodegradation on disinfections by product formation*. Water Research. Vol. 26, pp. 1217-1227.

Slomczynska, B., Wasowski y Slomczynski, T. (2004). *Effect of advanced oxidation processes on the toxicity of municipal landfill leachates*. Water Science and Technology, Vol. 49, No. 4, pp. 273-277.

Smith, E. y Weber, Jr. (1988), *Modeling activated carbon adsorption of target organic compounds from leachate-contaminated groundwaters*, Environmental Science and Technology, Vol. 22, No 3, pp. 313-321.

Smith, E. y Weber, Jr. (1989), *Evaluation of mass transfer parameters for adsorption of organic compounds from complex organic matrices*. Environmental Science and Technology, Vol. 23, No 6, pp. 713-722.

Spanggord, R., Yao, D. y Mill, T. (2000). *Kinetics of aminodinitrotoluene oxidations with ozone and hydroxyl radical*. Environmental Science and Technology, Vol. 34, No. 3, pp. 450-454.

Suty, H., De Traversay, C. y Cost, M. (2004). *Applications of advanced oxidation processes: present and future*. Water Science and Technology. Vol. 49, No. 4, pp. 227-233.

Tang, G., Mariñas, B., Teefy, S. y Sakaji, R. (2005). *Optimization of ozone disinfection systems with fluorescent-dyed microspheres*. Awwa Research Foundation Reports, Vol. Febrero, pp. 146-150.



Townsend, R. (1984). *Ion exchange zeolites basic principles*. Chemical and Industrial Processing. pp. 246-251.

Townsend, R. (1986). *Ion exchange in zeolites: some recent developments in theory and practice*. Pure and Application Chemical, Vol. 58, No. 10, pp. 1354-1366.

Treybal, E. R. (1990). *Operaciones de transferencia de masa*. Segunda edición. Ed. McGraw-Hill. pp 707-771.

Tyler, M. (2003). *El ciclo del nitrógeno*. Ciencia Ambiental, preservemos la Tierra. Quinta edición. Editorial Ciencias e Ingeniería, México.

USEPA. (1971). *Optimization of ammonia removal by ion exchange using clinoptilolite*. Project No. 17080 DAR. Water Pollution Control Research Series, Berkeley, California, USA.

USEPA. (1998). *Development Document for Proposed Effluent Limitations Guidelines and standards for the Centralized Waste Treatment Industry*, Volume I and II, 821-R-98-020 Environmental Protection (4303) Agency.

Vaca, M. (1999). *"Remoción de metales y fenol con zeolita tipo clinoptilolita y establecimiento de series de competencia"*. Tesis doctoral. DEPMI-UNAM. México. pp. 30-34.

Vaca, M., López, R., Gehr, R., Jiménez, B. y Álvarez, P. (2001). *Heavy metal removal with Mexican clinoptilolite: Multi-component ionic exchange*. Water Research, Vol. 35, No. 2, pp. 373-378.

Van Hoof F., Janssens J. y Van Dyck H. (1986). *Formation of oxidation byproducts in surface water preozonation and their behavior in water treatment*. Water Supply. Vol. 4, pp. 93-102.

Vázquez, R. (1996). *¿Problemas con el tratamiento de aguas? : Prueba con el ozono*. Tesis, Facultad de Química, UNAM. México.

Wark, M., Lutz, W., Schulz-Ekloff, G. y Dyer, A. (1994). *Quantitative monitoring of side products during high loading of zeolites by heavy metals*. Zeolites, Vol. 13, pp. 658-670.

Weber, W. (1972). *Physicochemical processes for water quality control*. John Wiley & Sons.

Weber, Jr. y Smith, E. (1987). *Simulation and design models for adsorption processes*. Environmental Science and Technology, Vol. 21, No 11, pp. 1040-1050.

Wilson A. y Clabaugh E. (1970). *A new miocene formation and a description of volcanic rocks, Northern Valley of Oaxaca*. Libro Guía de la excursión México Oaxaca (Eds. L.R. Segura y R. Rodríguez) Sociedad Geológica de México. pp. 120-128.

Wolfe, R., Stewart, M., Scott, K. y McGuire M.(1989). *Inactivation of Giardia muris and indicator organisms seeded in surface water supplies by PEROXONE and ozone*. Environmental Science and Technology. Vol. 23, pp. 744-745.

Wricke, B., Heiser, H., Petzoldt, H., Krug, M. y Bunnemann, W. (1995). *Restriction of the THM-formation during final chlorination by means of ozonation prior to biological filtration*. In Proceedings of the 12th Ozone World Congress, Lille, Francia, 15-18 Mayo, Vol. 1, pp. 559-571.

WHO. (1996). World Health Organization. *Guidelines for drinking-water quality, 2<sup>nd</sup> Edition, Geneva*.

Yurteri, C. y Gurol M. (1988). *Ozone consumption in natural waters effects of background organic matter, pH and carbonate species*. Ozone Science and Engineering, Vol. 10, pp.277-290.

Zamzow M., Eichbaum B., Sandgren K. y Shanks D. (1990). *Removal of heavy metals and other cations from wastewater using zeolites*. Separation Science and Technology 25, pp. 1555-1569.

Zamzow, M. J. and Murphy, J. E. (1992). *Removal of metal cations from water using zeolites*, Separation Science and Technology, Vol. 27, No. 14, pp.1969-1984.

Zhou, P. y Neemann, J. (2005). *Use of chlorine and ozone for control of disinfection by-products*. Awwa Research Foundation Reports, Vol. Junio, pp. 126-130.