

01177₁₇

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**



PROGRAMA DE POSGRADO EN INGENIERIA

EVALUACION DE LA REMOCION BIOTICA Y ABIOTICA DE FOSFATOS
EN REACTORES EMPACADOS CON DIFERENTES MATERIALES DE USO
POTENCIAL EN HUMEDALES ARTIFICIALES.

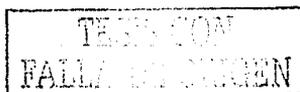
T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN INGENIERIA
(AMBIENTAL)

P R E S E N T A :

HECTOR FAUSTINO RAMIREZ CARRILLO

DIRECTOR DE TESIS: DR. VICTOR MANUEL LUNA PABELLO



MEXICO, D. F.,

2003

A



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Este trabajo fue realizado en los laboratorios de ingeniería ambiental de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ingeniería y en el de Microbiología Experimental, del Departamento de Biología de la Facultad de Química de la UNAM. Contó con los apoyos siguientes:

- Beca concedida por el CONACYT para la realización de los estudios de posgrado.
- PAIP 5290-12 del año 2001 y 2002, otorgado por la Facultad de Química de la UNAM.

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo profesional.

NOMBRE: Ramírez Carrillo

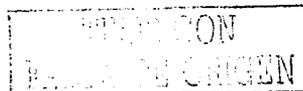
Héctor Agustín

FECHA: 19 de mayo de 2003

FIRMA: Héctor Ramírez

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

ÍNDICE	Página
Resumen	1
Abstract	2
CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN	3
1.1. Objetivos	4
1.2. Alcances y limitaciones	5
CAPÍTULO 2: GENERALIDADES	6
2.1. Problemática actual de las aguas residuales en México	6
2.2. Descripción general de los humedales artificiales	7
2.2.1. Constituyentes principales de los humedales artificiales	8
2.2.2. Clasificación de los humedales artificiales	10
CAPÍTULO 3: FUNDAMENTOS	11
3.1. El fósforo como contaminante del agua	11
3.1.1. Química del fósforo	11
3.1.2. El ciclo biogeoquímico del fósforo	13
3.1.3. Eutroficación	15
3.2. Sistemas de remoción de fósforo en aguas residuales	16
3.2.1. Remoción fisicoquímica	16
3.2.2. Remoción biológica	20
3.3. Remoción de fósforo en los humedales artificiales	24
3.3.1. El ciclo del fósforo en los humedales artificiales	31
3.3.2. Importancia del lecho en la remoción de fósforo	26
3.3.3. Importancia de las plantas en la remoción de fósforo	30
3.3.4. Importancia de los microorganismos en la remoción de fósforo	31
3.4. Modelo de balance general de fósforo en los humedales artificiales	32
3.4.1. Modelo de diseño de un humedal artificial para la remoción de fósforo	33
CAPÍTULO 4: MATERIALES Y MÉTODOS	35
4.1. Preparación y acondicionamiento de materiales de empaque, columnas, sistemas con y sin plantas y recipientes de almacenamiento del influente	36
4.2. Pruebas fisicoquímicas a los materiales de empaque	40
4.3. Alimentación a columnas y sistemas con y sin plantas y toma de muestras	41
4.4. Análisis fisicoquímicos al influente-efluente	43
4.5. Pruebas de tiempo de reacción y capacidad de adsorción de la piedra caliza	43
4.5.1. Tiempo de reacción	43
4.5.2. Capacidad adsorción	43



CAPÍTULO 5: RESULTADOS Y DISCUSIÓN	45
5.1. Pruebas fisicoquímicas a los materiales de empaque	45
5.2. Columnas empacadas con tres diferentes materiales	47
5.3. Sistemas con y sin plantas	50
5.4. Columnas empacadas con piedra caliza y gravilla	53
5.5. Tiempo de reacción y capacidad de adsorción del ortofosfato en piedra caliza	57
5.5.1. Área superficial de la piedra caliza	62
5.6. Tiempo de residencia hidráulico	63
CAPÍTULO 6: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	64
ANEXOS	66
ANEXO A: Condensado de resultados experimentales	67
ANEXO B: Análisis estadísticos	73
ANEXO C: Propiedades físicas y químicas de los materiales de empaque y plantas utilizados	81
ANEXO D: Base de datos: humedales artificiales actualmente construidos. Eficiencia en la remoción de fósforo	86
REFERENCIAS	88

TRIS CON
FALDA DE ORIGEN

D

RESUMEN

La remoción de ortofosfatos ($H_xPO_4^n$) es una actividad que implica serias dificultades para la tecnología del tratamiento de aguas residuales. Los humedales artificiales (HA) no son la excepción, ya que su eficiencia de remoción para estas sustancias, por lo general, es inferior al 50% y conforme transcurre su tiempo de operación decrece hasta alcanzar, en algunos casos, rendimientos negativos. Estos sistemas, típicamente están constituidos por tres componentes principales, a saber, el lecho o medio de soporte, las plantas vasculares y los microorganismos. En los HA los mecanismos más importantes para la remoción de $H_xPO_4^n$ son la adsorción-precipitación, la cual ocurre en el lecho, la fijación de las plantas y la asimilación microbiana. Los objetivos del presente trabajo fueron: a) evaluar la capacidad para remover $H_xPO_4^n$ de tres materiales (piedra caliza, cascajo y escoria volcánica) potencialmente útiles para conformar el medio de soporte en los HA; b) evaluar el porcentaje de remoción de $H_xPO_4^n$ de la planta vascular *Arundo donax*, la cual es empleada en esta clase de plantas de tratamiento, y c) comparar, con reducción y sin reducción de la carga microbiana en el influente, la capacidad de la piedra caliza y de la gravilla para remover $H_xPO_4^n$. Con el fin de alcanzar dichos objetivos, se realizaron los análisis que se mencionan a continuación: porosidad, densidad aparente, conductividad hidráulica y capacidad de adsorción de $H_xPO_4^n$ (relativo a los materiales); $H_xPO_4^n$, pH, alcalinidad, unidades formadoras de colonias y DBO₅ (respecto al influente y al efluente). Las pruebas se llevaron a cabo durante un periodo de 12 semanas, empacando, con dichos materiales, columnas de cloruro de polivinilo (PVC) y recipientes de polietileno (PET) con y sin plantas. Como influente para la mayoría de las pruebas se utilizó agua residual pretratada biológicamente y enriquecida con K_2HPO_4 hasta una concentración aproximada de 22 mg/L de $H_xPO_4^n$. De acuerdo con los resultados obtenidos, la característica más importante, común a los materiales empleados, fue su capacidad de remoción de $H_xPO_4^n$, la cual, y en razón de las concentraciones de pH alimentadas a las columnas y recipientes con y sin plantas (superiores a 8.4 unidades en promedio), estuvo relacionada con sus contenidos relativos de calcio (Ca^{2+}). Cabe señalar que se emplearon dos lotes distintos de piedra caliza, provenientes de la misma mina, cuyas concentraciones de Ca^{2+} fueron de 324 y 209 mg/g, mientras que para el cascajo y la escoria volcánica se ubicaron en 233 y 0.82 mg/g, respectivamente. Según lo anterior, el cascajo, la piedra caliza (del lote con mayor concentración de Ca^{2+}) y la escoria volcánica alcanzaron porcentajes promedio de remoción de 94%, 92% y 40%, respectivamente. Asimismo, los dos primeros materiales lograron una capacidad máxima de adsorción de $H_xPO_4^n$ de 11.92 y 10.58 mg/g, respectivamente, y un tiempo de agotamiento estimado de 7.25 años y 6.44 años, para uno y otro material. Los recipientes con plantas removieron un promedio de 97% de $H_xPO_4^n$, mientras que los que no tuvieron plantas removieron un 5% menos. Con relación a la prueba de columnas alimentadas con y sin reducción de la carga microbiana, en la primera se alcanzó una capacidad de remoción de $H_xPO_4^n$ superior al 4% con respecto a la segunda. En conjunto, para el presente estudio, la presencia de plantas y microorganismos incrementó hasta en un 9% la capacidad de remoción de $H_xPO_4^n$, en comparación con la actividad por sí sola del material de soporte.

TRIPLO CON
FALETA DE ORIGEN

ABSTRACT

The orthophosphate removal ($H_xPO_4^n$) is an activity that implies serious difficulties for the technology of the wastewaters treatment. The constructed wetlands (CW) are not the exception, since its efficiency of removal for these substances, generally, is less than 50% and in agreement its time of operation passes decreases until reaching, in some cases, negative yields. These systems typically are constituted by three main components, that is to say, the bed or means of support, the vascular plants and the microorganisms. In CW the most important mechanisms for the removal of $H_xPO_4^n$ are the adsorption-precipitation, which happens in the bed, the fixation of the plants and the microbial assimilation. The objectives of the present work were: a) to evaluate the capacity to remove $H_xPO_4^n$ of three materials (limestone stone, gravel and volcanic dreg) potentially useful to conform means of support in CW; b) to evaluate the percentage of removal of $H_xPO_4^n$ of the vascular plant *Arundo donax*, which is used in CW, and c) to compare, with reduction and without reduction of the microbial load in the influent, the capacity of the limestone stone and gravel to remove $H_xPO_4^n$. With the purpose of reaching these objectives, the analyses were made that are mentioned next: porosity, apparent density, hydraulic conductivity and capacity of adsorption of $H_xPO_4^n$ (relative to the materials), $H_xPO_4^n$, pH, alkalinity, training units of colonies and DBO_5 (referring to the influente and the effluente). The tests were carried out during a period of 12 weeks, packing, with these materials, polyvinyl chloride (PVC) columns and polyethylene (PET) containers with and without plants. As influente it stops most of the tests was used wastewater residual treat biologically and enriched with K_2HPO_4 until 22 an approximated concentration of mg/L of $H_xPO_4^n$. In agreement with the obtained results, the most important, common characteristic to the used materials, was its capacity of removal of $H_xPO_4^n$, which, and in regard to the concentrations of pH fed the columns and containers with and without plants (up to 8,4 units in average), was related to its relative calcium contents (Ca^{2+}). It is possible to indicate that two lots different from limestone stone were used, originating of the same mine, whose concentration of $209 Ca^{2+}$ was of 324 and mg/g, whereas for the gravel and the volcanic dreg they were located in 233 and 0.82 mg/g, respectively. According to the previous thing, the gravel, the limestone stone (of the lot with greater concentration of Ca^{2+}) and the volcanic dreg reached percentage of removal of 94%, 92% and 40%, respectively in average. Also, both first materials obtained a maximum capacity of $H_xPO_4^n$ adsorption of 17,44 of 17,93 and mg/g, respectively, and a time of exhaustion considered of 8,09 and 9,06 years, for both material. The containers with plants removed an average of 97% of $H_xPO_4^n$, whereas those that did not have plants removed a 5% less. In relation to the test of columns fed with and without reduction of the microbial load, in first a capacity of removal of $H_xPO_4^n$ up to 4% was reached with respect to second. Altogether, for the present study, the presence of plants and microorganisms increased until in a 9% the capacity of removal of $H_xPO_4^n$, in comparison with the activity by itself of the support material.

TRABAJOS CON
FALLA DE ORIGEN

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

El agua es un compuesto vital y se utiliza en prácticamente todas las actividades que realiza el ser humano. Labores tales como la agricultura, los procesos industriales y de manufactura, la generación de energía eléctrica, la recreación, la navegación, la pesca, etcétera, no podrían ejecutarse, siquiera unas pocas horas, sin la presencia de este recurso.

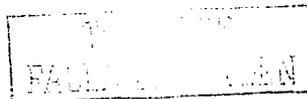
Durante muchos años, el agua se empleó como vehículo para eliminar toda clase de desechos y no se tuvo suficiente conciencia y conocimiento sobre el impacto que los contaminantes podrían tener sobre el ecosistema y la salud humana. Infortunadamente, y a pesar de los beneficios que traen para el desarrollo de la sociedad, las actividades arriba mencionadas y las de tipo doméstico son las principales generadoras de la contaminación del agua. Específicamente, se ha visto que ciertos contaminantes han propiciado epidemias de tipo viral o bacterial, como el problema del cólera o la presencia de sustancias tóxicas en los organismos vivos, entre las que se incluyen los compuestos xenobióticos, metales pesados, dioxinas y agroquímicos, entre otros.

Hoy en día, en el ámbito mundial, el manejo del agua adquiere mayor relevancia ya que, independientemente de las características físicas, sociales y económicas que prevalecen en cada región, se reconoce que la disponibilidad de agua adecuada para los diferentes usos, se torna cada vez más escasa. Al mismo tiempo, los ecosistemas acuáticos de los cuales depende la pirámide alimentaria del planeta sufren un deterioro cada vez más agudo, ya que casi siempre son receptores directos de las aguas usadas o residuales, por lo que su conservación requiere especial atención (Luna Pabello *et al.*, 1998).

En el caso de México, aproximadamente un 70% de los cuerpos de agua superficiales presentan problemas de contaminación de diversos grados y tipos (INEGI, 1999). Lo anterior como consecuencia de que la mayoría de las descargas que se vierten a estos cuerpos no han recibido tratamiento alguno. En particular, un tipo específico de contaminación es la que se estimula por efecto de los llamados nutrimentos inorgánicos (nitrógeno y fósforo, principalmente), los cuales provocan un excesivo crecimiento orgánico en los cuerpos de agua receptores. Este fenómeno, conocido como eutroficación, tiene como principal consecuencia el envejecimiento y extinción acelerada de los cuerpos acuáticos (Boon, 1985).

Los compuestos del fósforo (P) son característicos de los organismos vivos y, por lo general, se liberan por la descomposición celular; de manera que los residuos domésticos, los de la industria alimentaria y de los que procesan materiales biológicos constituyen sus fuentes principales. Asimismo, son de particular interés los detergentes y los fertilizantes debido a que sus constituyentes cuentan con altos contenidos de dicho nutrimento (Welch, 1992).

A su vez, la mayoría de las plantas de tratamiento convencionales, actualmente construidas en México, presentan deficiencias para remover compuestos de P, debido a que casi todas ellas fueron construidas para remover materia orgánica de tipo carbonoso y microorganismos indeseables (Ramírez Carrillo, 1998). En el caso de sistemas que han sido construidos para retener nutrimentos, por lo general se ha optado por los de tipo fisicoquímico. Esta tecnología es capaz de operar con eficiencias aceptables, pero su inconveniente es que requiere de costos de operación elevados y genera altas cantidades de lodos, los que, a su vez, necesitan de trenes de tratamiento complejos para su estabilización (Cooper y Green, 1996; Suzuki *et al.*, 1988).



Ante esta situación, es necesario desarrollar alternativas de solución que sean acordes con las condiciones técnicas y económicas que prevalecen en México. Asimismo, que además, cumplan con los criterios y las disposiciones legales en términos de la calidad de las aguas tratadas (NOM-001-ECOL-1996), cuyos límites máximos permisibles para descarga en ríos (protección de la vida acuática), embalses naturales y artificiales (uso público urbano) y aguas costeras (estuarios) se establecen en 5 mg/L, medidos como fósforo total (PT). Debido a estas circunstancias se ha propuesto la implantación de sistemas biológicos y de tratamiento terciario que simulen a los medios naturales de autodepuración y que puedan eliminar de manera eficiente a este tipo de sustancias contaminantes (Luna-Pabello *et al.*, 1997).

Una de estas alternativas la constituyen los denominados humedales artificiales (HA), conocidos en inglés como *constructed wetlands* o *reed beds*, los cuales se emplean para tratar aguas residuales, contaminadas principalmente con sustancias orgánicas, sólidos suspendidos y, en menor medida, microorganismos indeseables. Su principio operativo consiste en hacer pasar el agua residual por un lecho relleno con material pétreo que permite el crecimiento de plantas vasculares y la proliferación de microorganismos depuradores.

El interés de emplear a los HA se debe a las considerables ventajas que como sistema de tratamiento posee, en comparación con los sistemas convencionales de tratamiento biológico; entre las principales destacan: elevada eficiencia de remoción de sólidos suspendidos y de materia orgánica disuelta en el agua, bajos costos de construcción y operación, mayor estabilidad operativa, limitada generación de subproductos no deseables (lodos), tiempo de vida operativa superior a los 20 años y estéticamente agradables (Schaller, 1998).

Respecto a los compuestos contaminantes conformados por nitrógeno y fósforo, los HA de tipo *convencional* (básicamente, aquellos que poseen un lecho conformado de gravilla y plantas vasculares de tipo *Phragmites australis*) presentan una limitada capacidad para removerlos. Para el caso de concentraciones de 22 mg/L como PT y 85 mg/L como nitrógeno total (NT), valores máximos presentes en las aguas residuales de tipo doméstico en México (Comisión Nacional del Agua, 1999), su eficiencia para ambos compuestos, en el mejor de los casos, es del 50% (Drizo *et al.*, A., 2000; Lin *et al.*, 2002). Por ello, en los últimos años, una de las vías más importantes de investigación sobre esta tecnología ha estado encaminada a superar dicha deficiencia (Kadlec, 1996).

En este trabajo, la propuesta que se presenta es la de seleccionar y evaluar tres materiales de amplia distribución en México, de uso potencial como medios de soporte en HA, cuya característica distintiva sea la capacidad para alcanzar altas eficiencias de remoción de ortofosfatos ($H_2PO_4^n$). Este compuesto se toma como base debido a que es la principal forma de P que se encuentra en las aguas residuales de tipo doméstico y a que es, por su naturaleza química, el ión que más contribuye a la aparición de la eutroficación. Específicamente, dichos materiales deben poseer una amplia capacidad de adsorción, que haga factible su uso por periodos al menos semejantes a los sistemas convencionales, pero con costos de implantación y operación más económicos.

1.1. Objetivos

El presente trabajo tuvo como objetivo general el de comparar experimentalmente la capacidad de remoción de ortofosfatos bajo las siguientes condiciones: a) empleando tres diferentes materiales pétreos, de uso potencial para la conformación de humedales artificiales, como medios de empaque en columnas de PVC (condiciones abióticas), b)



utilizando recipientes con presencia y sin presencia de plantas vasculares (condiciones bióticas) y c) empleando columnas alimentadas con influentes con reducción y sin reducción de la carga microbiana (condiciones bióticas).

Los objetivos particulares fueron:

1. Evaluar los parámetros: conductividad hidráulica, porosidad, densidad y compatibilidad con plantas vasculares de los materiales: piedra caliza, escoria volcánica y cascajo para su posible uso como medios de soporte en los HA.
2. Estimar el tiempo de vida útil para remover ortofosfatos de los tres materiales utilizados.

1.2. Alcances y limitaciones

Seleccionar un material, con amplia distribución en México y de bajo costo, que permita remover ortofosfatos a un límite permisible inferior, de acuerdo con las normas nacionales existentes para descarga a cuerpos superficiales.

Exclusivamente se seleccionaron tres materiales como medios de soporte, respecto de un conjunto de alternativas disponibles para remover ortofosfatos.

Únicamente se seleccionó un tipo de planta (*Arundo donax*), para comparar el efecto en la remoción de ortofosfatos por su presencia y ausencia.

No se hicieron costos de la propuesta de utilizar materiales como medios de soporte alternos, en comparación con los de tipo tradicional.

No se determinaron las características y composición de los productos obtenidos de las reacciones entre el ortofosfato y los distintos medios de soporte utilizados.

No se tuvieron condiciones de esterilidad para cuantificar la remoción de ortofosfatos en ausencia total de microorganismos.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

CAPÍTULO 2: GENERALIDADES

2.1. Problemática actual de las aguas residuales en México

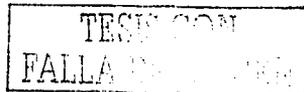
La creciente contaminación del agua en el mundo provoca una disminución en su disponibilidad como recurso. Su deterioro implica diversas repercusiones para el equilibrio de los ecosistemas, entre las que destacan, el agotamiento progresivo de los mantos friáticos, el empobrecimiento de los suelos y consecuente abatimiento de la productividad agropecuaria, la desertificación por pérdida de vegetación y diversidad microbiana y el aumento de enfermedades gastrointestinales por riego de aguas contaminadas en campos y cultivos, entre otros efectos (Comisión Nacional del Agua, 1999).

Aunado a esta situación, en México se presenta el problema de la deficiente disponibilidad de agua potable en todo el país. Aunque existe suficiente volumen para satisfacer la demanda de todos los sectores, la distribución geográfica es inadecuada para casi la mitad del territorio nacional, por lo que se provocan graves problemas de abastecimiento y sobreexplotación del recurso. En el país existen 320 cuencas hidrológicas, cuyo volumen de escurrimiento superficial virgen medio es de $410 \text{ km}^3/\text{año}$, cifra que representa el total nacional disponible. Sin embargo, la región norte sólo tiene un escurrimiento del 3% del total para un área equivalente al 30% del país, mientras que la región sureste posee aproximadamente un 50% de disponibilidad, equivalente al 20% de la superficie del país (SEDUE, 1990).

Por su parte, el volumen disponible de los 7 principales lagos de México (Chapala, Cuitzeo, Pátzcuaro, Yuriria, Tequesquitengo, Catemaco y el del tipo artificial Nabor Carrillo) es de 6717 hm^3 , que constituye cerca del 60% de total de agua contenida en este tipo de cuerpos. En tanto, las 28 principales presas poseen una capacidad al nivel máximo de aguas extraordinarias (NMAE) de 137917 hm^3 , cifra que representa aproximadamente el 80% del total en el país contenida en los cuerpos de este tipo (Comisión Nacional del Agua, 1997).

En contraparte, se estima que el volumen de aguas residuales generado en México es de poco más de $329 \text{ m}^3/\text{s}$, cuya tercera parte es aportada por los centros urbanos del Distrito Federal, Guadalajara y Monterrey. De este volumen, el 23.5% se vierte en los drenajes municipales, conteniendo materia orgánica y bacteriana, así como sustancias tóxicas de distinta naturaleza. De este total, la actividad agrícola genera un 76%, la doméstica 19% y la industrial un 5%. De 218 cuencas que cubren el 78% del territorio, en 22 hay registros de altos índices de contaminación, ya que en ellas se produce un 89% de la descarga total de materia orgánica, medida como DBO_5 (Comisión Nacional del Agua, 1997).

México cuenta con 1018 sistemas de depuración de aguas residuales municipales con una capacidad instalada de $75.954 \text{ m}^3/\text{s}$. De ellos, 793 se encuentran en operación, con un gasto tratado de $45.927 \text{ m}^3/\text{s}$, mientras que 193 están fuera de operación. Del volumen total de aguas residuales generadas, se trata menos del 14% (se descargan al ambiente $283 \text{ m}^3/\text{s}$). Los principales procesos utilizados son lagunas de estabilización y lodos activados, con cerca del 70% del total. La zona centro del país tiene el mayor número de sistemas (414), pero también el mayor número fuera de operación (106). Del total de plantas de tratamiento, 113 están en un intervalo de operación de 0 a 50% de su capacidad y 133 en un intervalo mayor a 50%. En consecuencia, sólo el 70% de plantas operan por arriba del 50% de su capacidad instalada (Comisión Nacional del Agua, 1999).



Pese a los esfuerzos realizados, la capacidad operativa de las plantas de tratamiento construidas, presentan, en el 70% de los casos, deficiencias que impiden obtener la calidad prevista para las que fueron diseñadas. Entre los principales problemas que aparecen están los siguientes: datos de calidad del agua a tratar no confiables, insuficiencia de información hidráulica actualizada de la localidad, defectos en el diseño y construcción, falta de recursos económicos o de personal capacitado para la operación y mantenimiento y elección de plantas que requieren altos costos para su construcción, operación y mantenimiento, entre otros.

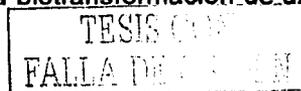
Ante este panorama, es obligada la búsqueda de alternativas de solución viables, en función del ahorro de recursos económicos y técnicos y que además cumplan con las nuevas disposiciones legales en términos de descargas de aguas residuales tratadas. En este sentido, se ha optado por la elección de sistemas biológicos que simulen a los medios naturales de autodepuración y que puedan eliminar las sustancias que afectan el ambiente. Una de estas alternativas la constituyen los denominados humedales artificiales (HA). Su implementación resulta una opción atractiva, debido principalmente a su bajo costo de construcción, operación y mantenimiento, así como al hecho de que sus efluentes cumplen con las normas nacionales vigentes en materia de calidad de agua tratada (Luna-Pabello *et al.*, 1997).

Generalmente estos sistemas han sido empleados en la depuración de aguas de tipo doméstico, aunque también han proporcionado buenos resultados para cierto tipo de aguas industriales (Verhoeven y Meuleman, 1999). En la actualidad, su uso en México se ha encaminado a la depuración de aguas residuales en pequeñas y medianas comunidades, tanto rurales como semiurbanas, en las cuales las obras de conexión a un colector central o la instalación de una planta de tratamiento convencional de aguas residuales resulta altamente costosa. De manera particular, es deseable su implementación en México, debido a que en más del 65% del total de las 198311 comunidades rurales existentes (Comisión Nacional del Agua, 1997), con menos de 2500 habitantes, no se cuenta con sistemas depuradores de las aguas que ahí se generan (Luna-Pabello *et al.*, 1997).

2.2. Descripción general de los humedales artificiales

En términos generales, los HA se fundamentan operativamente en la actividad bioquímica de los microorganismos y de la vegetación, adaptados a un lecho que está conformado por gravilla y/o arena, los cuales en conjunto eliminan materiales disueltos y suspendidos en el agua residual. Este proceso es principalmente aerobio en las áreas próximas a las raíces y en las áreas cercanas a la superficie, aunque también sigue un comportamiento anóxico-anaerobio en las zonas más alejadas, permitiéndose así que se desarrolle una gran variedad de microorganismos depuradores, encargados de transformar los materiales orgánicos hasta biodegradarlos (Burgoon, 1995; Ramírez Carrillo, 1998).

Respecto al funcionamiento del lecho, éste sirve como medio filtrante y de adsorción, así como de soporte para las plantas y permite la proliferación de los microorganismos depuradores. De manera particular, la llamada zona de la rizosfera, constituye un espacio entre los rizomas, las raíces y el suelo circundante en el cual se lleva a cabo la transformación aerobia y anaerobia de los contaminantes orgánicos disueltos. En las áreas circundantes, a medida que la difusión de oxígeno se reduce, la presencia y actividad de microorganismos anóxicos y anaerobios son las responsables de la **biotransformación de dichos compuestos y**



de los subproductos generados por los microorganismos aerobios. Cabe mencionar que comúnmente la gran mayoría de los microorganismos involucrados en los sistemas de tratamiento son de tipo facultativo, es decir que presentan actividad metabólica tanto en ambientes aerobios como anaerobios (Luna-Pabello *et al.*, 1997).

2.2.1. Constituyentes principales de los humedales artificiales

Los constituyentes principales de los HA se muestran en la figura 2.1. Sus características más importantes se describen a continuación:

a) Medio de soporte

El medio de soporte o lecho filtrante cumple una función fundamental. Es el responsable de remover los contaminantes del agua residual mediante interacciones físicas y químicas, en conjunto con las plantas y los microorganismos contenidos en él. De manera particular, permite la retención de partículas sólidas suspendidas no removidas en los tratamientos previos, mediante diversos mecanismos. Si las aguas residuales contienen trazas de metales pesados, un elevado porcentaje de ellas es retenida mediante los fenómenos de adsorción y precipitación. En el caso de microorganismos no deseados, su eliminación toma lugar principalmente por sedimentación y filtración. Con respecto a los compuestos que contienen fósforo, su eliminación se efectúa vía precipitación y adsorción del lecho, aunque es poco significativa si las características del lecho no son las adecuadas o si éstas se agotan por el tiempo de actividad del sistema (Butin *et al.*, 1996; Magmedov, 1986).

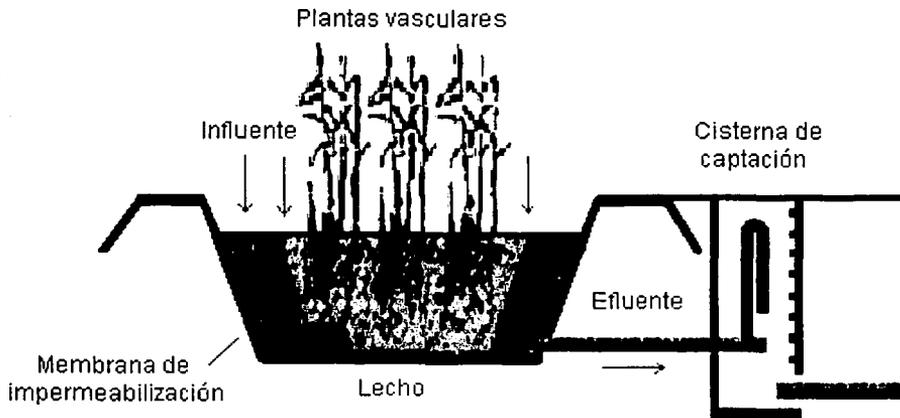


Figura 2.1. Características generales de un humedal artificial de flujo vertical

b) Plantas

Las plantas acuáticas usadas en los HA son conocidas también como macrofitas. En ellas se incluyen las plantas vasculares (angiospermas y helechos), musgos acuáticos y diferentes tipos de algas. Dentro de estas últimas las más usuales son las Cladoforas. En cuanto a los

helechos, los más empleados son las Salvinias y las Azolas. En particular, las macrofitas son organismos fotoautótrofos, ya que emplean la energía solar para asimilar el carbono inorgánico de la atmósfera y producir materia orgánica (Brix *et al.*, 2000). A su vez, estas plantas proveen de energía a los organismos herótrofos: animales, bacterias y hongos; en especial, estos últimos son los que desarrollan la mayor actividad degradadora de materia orgánica (Brix, 1996; Geller, 1996).

La presencia de plantas es quizá la característica más importante que poseen los HA. Según el documento *Clean Water Act of the US Government*, publicado en 1986, los HA se definen como "una superficie de suelo inundada o saturada de agua, en donde prevalece una vegetación típica adaptada a esas condiciones, en la cual se favorecen diversos mecanismos fisicoquímicos y biológicos, capaces de eliminar una gran cantidad de contaminantes que se encuentran en el agua residual" (Bogdanowicz, 1996).

De manera general, las plantas ofrecen diversos beneficios al sistema. En principio, gracias al crecimiento de las raíces y los tallos (zona de la rizosfera), se facilita la presencia de microorganismos de tipo aerobio, que aumentan y agilizan la eficiencia depurativa de los compuestos orgánicos; benefician los fenómenos de sedimentación y filtración de las partículas sólidas. Además, reducen los riesgos de erosión por efecto de los contaminantes en el agua y limitan los riesgos por asolvamiento en el lecho (Brix, 1996; Davies y Cottingham, 1993).

c) *Microorganismos*

Uno de los constituyentes más importantes en los HA son los microorganismos, dado que gracias a su actividad metabólica remueven la mayor cantidad de materiales orgánicos. Son capaces de transformar compuestos nitrogenados, fósforo, metales pesados, algunas sustancias tóxicas y eliminar bacterias no deseables. Los mecanismos depurativos más comunes son la descomposición, predación, amonificación, nitrificación, desnitrificación y desfosfatación, entre otros (Wood, 1990).

En relación con su actividad bioquímica, la principal fuente de energía proviene de la oxidación de compuestos del carbono, tanto del orgánico como del presente en el aire, en forma de CO₂. En particular, los microorganismos de tipo autótrofo toman el carbono que se encuentra en el CO₂ y los heterótrofos lo adquieren de los compuestos orgánicos. Los llamados microorganismos fotótrofos reciben la energía proveniente de la luz solar y los quimiótrofos la asimilan de la óxido-reducción de los compuestos inorgánicos (amoníaco, nitritos y nitratos).

El principal objetivo del tratamiento de los HA es la reducción del contenido de materia orgánica. Comparativamente, los organismos heterótrofos son los que más contribuyen a este efecto, debido a la gran actividad metabólica que poseen; de éstos, los quimioheterótrofos degradan compuestos químicos solubles en condiciones aerobia-anaerobias. Por su parte, los quimioautótrofos oxidan nitrógeno amoniacal y lo transforman a nitratos y nitritos (nitrificación).

En cuanto a los microorganismos no deseables, existen mecanismos, tanto físicos como químicos y biológicos para su eliminación. Los de carácter químico incluyen la oxidación, adsorción y exposición de toxinas por efecto de las plantas. Dentro de los de tipo biológico se



incluyen la antibiosis, la ingestión por nemátodos y protozoarios hacia microorganismos de menor tamaño, ataques por bacterias y muerte natural (Verhoeven y Meuleman, 1999). Con respecto a los físicos, están los siguientes: infiltración, sedimentación, agregación y acción de rayos ultravioleta (Brix, 1987).

2.2.2. Clasificación de los humedales artificiales

Brix (1993) sugiere clasificar a los HA en cuatro tipos diferentes, para lo que toma como base la forma de vida de las macrofitas dominantes y el tipo de alimentación del influente al sistema; estos corresponden a:

1. Sistemas de plantas de libre flotación. Consisten generalmente de estanques o lagunas donde las plantas se multiplican sin crecer en un medio de soporte sólido.
2. Sistemas de plantas con raíces emergentes, como son los sistemas de flujo superficial y de flujo subterráneo; a diferencia de los de libre flotación, los rizomas y raíces de las plantas se desarrollan en un medio de soporte sólido, el cual a su vez participa en la remoción de los contaminantes por medio de fenómenos tales como la filtración, adsorción y formación de película biológica. Estos sistemas a su vez se subdividen en:
 - a) Sistemas de flujo horizontal; poseen una canaleta o tubo perforado que alimenta al sistema y que está situado en uno de los bordes de la planta; de tal manera que propicia que el fluido se conduzca en forma horizontal a largo de todo el lecho.
 - b) Sistemas de flujo vertical; poseen un arreglo de tuberías perforadas que se disponen en la superficie del lecho, de tal modo que distribuye al influente en forma vertical (figura 2.1).
3. Sistemas de plantas submergentes; la vegetación en estos sistemas tienen sus tejidos completamente sumergidos en el agua. Tienen la capacidad de asimilar nutrimentos de las aguas residuales, pero sólo crecen adecuadamente en aguas oxigenadas por lo que no pueden ser empleadas para aguas residuales con altas cargas orgánicas o con contaminantes de difícil biodegradación.
4. Sistemas multietapa; consisten en la combinación de los sistemas mencionados anteriormente y/o otros tipos de sistemas denominados de baja tecnología como son los sistemas de filtración por arena y las lagunas de oxidación (Pant y Reddy, 2000).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

CAPÍTULO 3: FUNDAMENTOS

En los últimos años, debido a la creciente escasez del agua, ha cobrado relevancia la prevención de la contaminación de los cuerpos de agua superficial. Es frecuente a nivel mundial que dichos cuerpos sufran un grave deterioro por los excesivos aportes de nutrimentos, materia orgánica y sedimentos, que se combinan para originar problemas tales como: crecimiento excesivo de biomasa de algas y plantas con raíz, disminución de la claridad del agua, empobrecimiento de su biodiversidad y por lo general reducción en sus volúmenes. El fósforo (P) es uno de los principales nutrimentos que provocan dicho deterioro, del cual se han utilizado sus niveles de concentración para fines de establecer estándares de calidad de los lagos. La importancia del P se debe a que es el elemento limitante del crecimiento de las especies vegetales y a que está relacionado con otras variables de la calidad del agua, como la biomasa de algas, la transparencia y la disponibilidad de oxígeno.

Una de las primeras medidas que se han tomado es la de reducir o eliminar los contaminantes que se encuentran en las descargas de aguas residuales, por medio de tratamientos biológicos, físicos y/o químicos. Dentro de éstos, los HA representan una alternativa viable para remover sustancias indeseables, aprovechando las características intrínsecas que poseen y que le permiten obtener una buena calidad de agua tratada (Arias *et al.*, 2001; Braskerud, 2000).

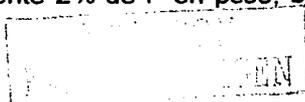
3.1. El fósforo como contaminante del agua

Los compuestos del P son característicos de los organismos vivos y comúnmente se liberan por la descomposición celular; de manera que los residuos humanos y de la industria alimentaria, así como de las que procesan materiales biológicos constituyen sus fuentes principales. Particular interés tienen los detergentes y fertilizantes debido a que son un aporte importante de contaminación por estas sustancias. En el caso de los detergentes domésticos, su componente principal es el tripolifosfato de sodio ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$), el cual se halla a una concentración aproximada del 22% p/p (Sedlack, 1992). Del total de P que está presente en las aguas residuales que se descargan en México, entre el 25 y 40% provienen de los detergentes (Mazari, 2000).

Otras fuentes de aguas residuales que contienen fósforo, aparte de las industrias biológicas, son las operaciones donde se fabrican ortofosfatos y ácido fosfórico, muy especialmente las industrias de los fertilizantes, de explosivos y de acabados de metales. En general, el P se utiliza para la inhibición de las incrustaciones en las calderas, intercambiadores de calor y circuitos de enfriamiento y como un inhibidor de la corrosión.

3.1.1. Química del fósforo

El P es de gran importancia en una amplia variedad de procesos biológicos y químicos que se realizan en las aguas naturales, en el manejo de los desechos y en el tratamiento de aguas residuales. El ortofosfato es un nutrimento que se requiere para el crecimiento del protoplasma viviente que contiene aproximadamente 2% de P en peso, base seca. Como tal



el P es el elemento limitante del crecimiento de las plantas acuáticas fotosintéticas, dada su escasa concentración. Los organismos utilizan ortofosfato como nutrimento en el tratamiento de aguas residuales por procesos biológicos. Los ortofosfatos se utilizan en los procesos de ablandamiento de aguas industriales, donde se saca ventaja de su capacidad para formar sales de calcio poco solubles. Asimismo, se les emplea, en forma condensada, como agentes para la formación de complejos de Ca^{2+} y Fe^{2+} , en aguas para calderas, como agentes de tratamiento umbral. Por ejemplo, el uso de tripolifosfato de sodio que se absorbe sobre la superficie de los cristales de calcita y evita la precipitación del carbonato de calcio, CaCO_3 . También se emplea como fortificador o coadyuvante en la formulación de detergentes sintéticos, donde el tripolifosfato estabiliza las partículas de suciedad y produce complejos de Ca^{2+} y Mg^{2+} que evita que estos iones se combinen con la molécula de detergente. Los compuestos del P que se encuentran en las aguas residuales son tanto de tipo inorgánico (principalmente ortofosfatos y polifosfatos) como de tipo orgánico (tabla 3.1). Los ortofosfatos (H_xPO_4^n) existen en formas tales como fosfato (PO_4^{3-}), fosfato monoácido (HPO_4^{2-}) y ácido fosfórico no ionizado (H_3PO_4) (Henze *et al.* 1996; Mihelcic, 2001; Snoeyink y Jenkins, 1997).

En la tabla 3.1 se presentan los compuestos que contienen P en sus clases más comunes. Las concentraciones típicas de compuestos de P que se encuentran en diversas aguas aparecen en la tabla 3.2. En los drenajes domésticos sin tratar el P se distribuye aproximadamente en las siguientes formas: ortofosfato 5 mg/L, tripolifosfato 3 mg/L, pirofosfato 1 mg/L y fosfatos orgánicos < 1 mg/L (Maurer y Boller, 1999).

Tabla 3.1. Compuestos que contienen fósforo y que son de importancia en los sistemas acuáticos (Snoeyink y Jenkins, 1997)

Grupo	Compuestos de importancia
Ortofosfatos	H_3PO_4 , H_2PO_4^- , $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$, PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} complejos
Polifosfatos	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_7^-$, $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$, $\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$, $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, $\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$ complejos, $\text{H}_3\text{P}_3\text{O}_{10}^{2-}$, $\text{H}_2\text{P}_3\text{O}_{10}^{3-}$, $\text{HP}_3\text{O}_{10}^{4-}$, $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$, $\text{HP}_3\text{O}_{10}^{4-}$ complejos
Metafosfatos orgánicos	$\text{HP}_3\text{O}_9^{2-}$, $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$
Fosfatos orgánicos	Fosfolípidos, fosfatos de azúcar, fosfamidas, etcétera.

Una clasificación adicional para el P es la que se conoce como suspendida y disuelta. Su diferencia consiste en que la primera es retenida al pasar por un filtro de membrana de 0.45 μm de porosidad, mientras que la segunda es el filtrado obtenido. Esta clasificación es utilizada básicamente para fines analíticos (Maurer *et al.*, 1999; Randall *et al.*, 1992).

Tabla 3.2. Concentraciones típicas de fósforo total en agua (Wang y Mitsch, 1998)

Drenaje doméstico	3-20 mg/L
Drenaje agrícola	0.05-1 mg/L
Agua superficial de lago	0.01-0.04 mg/L

3.1.2. El ciclo biogeoquímico del fósforo

El P es un elemento indispensable para el desarrollo de cualquier forma de vida. Se encuentra principalmente en el suelo y en el agua. En el primero casi siempre se halla combinado con minerales de Fe, Ca y Al, dando lugar a la formación de complejos inorgánicos; en el agua, generalmente aparece en cantidades limitadas en ríos y lagos, en forma de ortofosfatos o como fósforo orgánico. El ciclo contiene además el componente atmosférico. Una fracción la representa el gas fosfeno (PH_4), que se encuentra en el aire y que se libera fundamentalmente en pantanos y humedales naturales y artificiales. Las rutas más importantes que sigue el P, a través de los ciclos biogeoquímicos, están resumidas en la figura 3.1.

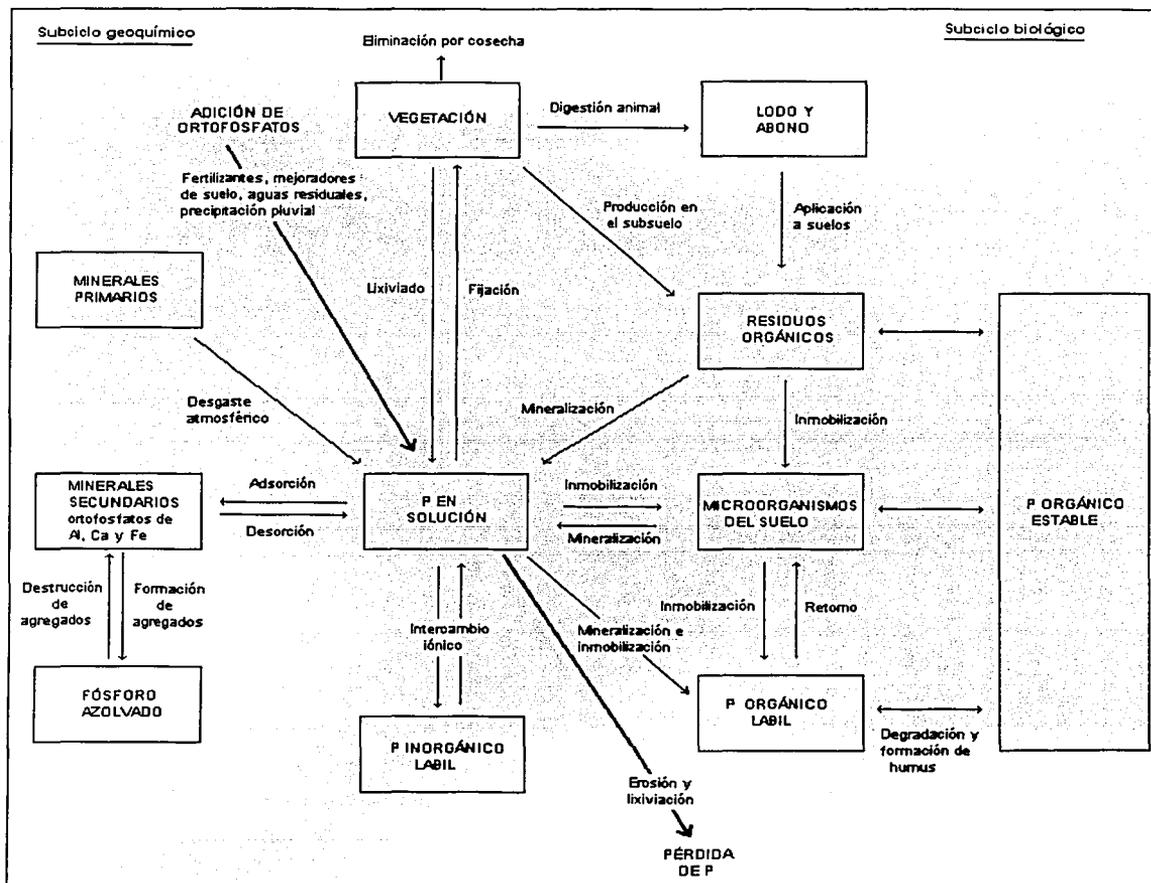
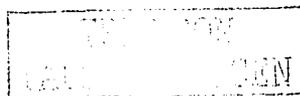


Figura 3.1. El ciclo biogeoquímico del fósforo (modificado de Mullen, 1999)



Los principales compuestos de P que se forman en los suelos y rocas, a partir de este elemento, se resumen en la tabla 3.4. La gran mayoría de dichos compuestos son de limitada solubilidad, por lo que su movilidad hacia otros sectores del ciclo es reducida. Por ejemplo, la roca fosfórica posee un producto de solubilidad de 8.20 unidades y por lixiviación se disuelven cantidades tan bajas como 0.001 ppm. En consecuencia, la mayoría del P que aparece en el componente geológico no toma parte activa en el ciclo global (Mullen, 1999).

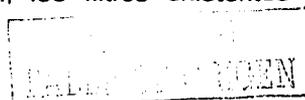
En suelos húmedos o en medios acuáticos, la fracción más importante de P aparece en solución y se transporta con cierta rapidez hacia y desde la vegetación y los microorganismos. Para el caso de estos últimos, la disponibilidad de P está controlada por los siguientes mecanismos:

- a) Solubilización. Las plantas y los microorganismos pueden aumentar la disolución de ortofosfato cuando liberan desde sus células a las siguientes sustancias: fosfatasa, ácidos orgánicos e inorgánicos, dióxido de carbono y ácido sulfhídrico. Estos compuestos son capaces de reaccionar con el calcio que pudiera encontrarse en equilibrio con el ortofosfato, dejándolo libre en el medio acuoso.
- b) Mineralización. Este es un proceso enzimático que resulta de la asimilación del fosfato inorgánico. Cerca de un 75% de los microorganismos que se encuentran en los suelos son capaces de llevar a cabo esta actividad.
- c) Inmovilización. Es la incorporación de ortofosfato soluble hacia el interior de la célula. Es un mecanismo temporal, ya que una vez que la célula muere, el nutriente se reintegra al medio (Ann *et al.*, 2000).

El P es un componente de los ácidos nucleicos, los fosfolípidos y también de numerosos compuestos fosforilados. Se ha observado que la proporción de P respecto a otros en los organismos tiende a ser considerablemente mayor que en fuentes externas como el agua y el suelo, lo cual indica que la provisión de P es de importancia crítica para el crecimiento biológico en los lagos. Para su nutrición, las plantas y las bacterias necesitan P en forma de ortofosfato (disuelto), generalmente como fosfato (PO_4^{3-}). Estos organismos lo asimilan de manera directa, y lo convierten en su protoplasma hacia la forma orgánica (insoluble). La descomposición de estos organismos disuelve y libera (mineraliza) el P para su nueva utilización. No obstante, en los lagos gran parte del ortofosfato es extraído del agua por el sedimento y, más tarde, eliminado de la circulación estacional.

Debido a que todos los procesos vitales necesitan P, el sistema biológico reduce aún más la concentración del mismo en las aguas naturales. En virtud de los cambios estacionales en la producción vegetal y animal y debido a la mayor entrada de P en el agua, su calidad varía notablemente a lo largo del año (Welch, 1992).

La aportación del P por actividades humanas (antropogénicas) puede ser mayor que la de fuentes naturales. Las aguas negras domésticas contienen P de las heces y de los detergentes comerciales, en los cuales se utilizan ortofosfatos (como agentes humectantes), aunque en gran medida esta última contribución se ha reducido en muchos lugares a causa de la legislación en materia ambiental. El desagüe de áreas agrícolas que han recibido fertilizantes (que normalmente contienen P, nitrógeno y potasio) puede ser otra fuente importante. Por consiguiente, el P soluble puede alcanzar concentraciones altas en ciertas aguas contaminadas. El P, fácilmente disponible, en muchos casos da origen al crecimiento de organismos indeseables, como las algas filamentosas, las cuales causan problemas de sabor y olor en el agua y obstruyen, también, los filtros existentes en las plantas de



tratamiento de aguas residuales. El crecimiento excesivo de materia orgánica se puede reducir o impedir limitando sólo la provisión de este nutrimento. Por ello, al P se le conoce como un *nutrimento limitante* (Reddy y D'Angelo, 1997; Schmitz, 1996).

3.1.3. Eutroficación

La eutroficación es un proceso natural de envejecimiento de los lagos. Ocurre aun sin tener la influencia del ser humano. La contaminación, sin embargo, acelera este fenómeno y acorta de manera considerable la vida del sistema acuático (Brett *et al.*, 1997).

La eutroficación es el proceso por el cual un cuerpo acuático incrementa su productividad de materia orgánica por aumento de la concentración de nutrimentos inorgánicos. Estrictamente, la definición se refiere a la presencia de los nutrimentos y no necesariamente a la producción de material orgánico. En ese sentido, el crecimiento en la producción de plantas y biomasa se considera como parte de la eutroficación.

La secuencia general del proceso consiste en una progresión gradual (sucesión ecológica) de una etapa a la otra, basada en cambios en el grado de nutrición o productividad. La etapa más joven del ciclo se caracteriza por una concentración muy baja de nutrimentos de las plantas, productividad biológica pequeña, buena transparencia y oxígeno abundante. Tales lagos se llaman oligotróficos (del griego *oligo*, que significa poco y *trófico* que significa alimentar, de tal forma que el término significa pocos nutrimentos). En una etapa posterior de la sucesión, el lago se hace mesotrófico (*meso* igual a intermedio), donde casi siempre hay abundancia de peces porque se tienen niveles altos de producción de materia orgánica y suministros adecuados de oxígeno. A continuación el lago puede llegar a ser eutrófico (*eu* igual a bien) o altamente productivo, con poca transparencia y a menudo sin oxígeno en el hipolimnio o parte baja del lago. La etapa final antes de la desaparición puede ser un humedal natural o una marisma (Welch, 1992).

Dependiendo del tipo de fuente, la eutroficación puede ser natural o antropogénica. La concentración de nutrimentos se puede incrementar de manera natural debido a fenómenos tales como incendios forestales, terremotos o erosiones debidas a lluvias abundantes que arrastran gran cantidad de partículas, tierra, cenizas, hojas secas, etc. al lago. En la mayoría de estos casos, el cuerpo de agua puede amortiguar los efectos de forma natural (Schmitz, 1996).

La vegetación y la sedimentación son los principales contribuyentes al proceso de envejecimiento. La vegetación en la orilla y las plantas acuáticas superiores utilizan parte de los nutrimentos que llegan, crecen abundantemente y en consecuencia retienen los sedimentos. El lago gradualmente se va rellenando, acumulándose en el fondo las plantas y sedimentos y haciéndose más pequeño por la invasión de la vegetación en las orillas, pudiendo llegar a convertirse en tierra firme. La extinción de un lago, en consecuencia, es resultado del enriquecimiento, productividad, degradación y sedimentación. Un estudio reciente señala que en promedio los lagos de Canadá incrementan su altura de sedimentos a una razón de 4 mm por año, lo que indicaría que luego de 250 años habrá decrecido el fondo de los lagos 1 m únicamente por efectos naturales (Richardson, 1985; Welch, 1992).

En la actualidad el efecto de eutroficación prácticamente se provoca por la contaminación de tipo antropogénico. Son diversas las fuentes externas que incrementan la concentración de nutrimentos en un cuerpo acuático, tales como las descargas directas o no de residuos



domésticos (incluyendo detergentes fosfatados), los aportes industriales de alimentos y fertilizantes, principalmente, y las escorrentías de áreas urbanizadas, entre otras. Por este medio se han dado casos en que ha sido necesario un periodo de sólo 10 y 50 años para que aparezcan condiciones eutróficas en un lago (Henze *et al.*, 1996; Wang y Mitsch, 1998).

3.2. Sistemas de remoción de fósforo en aguas residuales

En las plantas de tratamiento, la mayor parte del P que se puede remover es en forma de partícula y la que se presenta como ortofosfatos en forma disuelta. Esta eliminación se lleva a cabo en plantas de tratamiento de tipo fisicoquímico o en las de tipo biológico que hayan sido diseñadas para este fin. Si se trata de una remoción fisicoquímica podrán también ser removidos los polifosfatos y el P orgánico (figura 3.2) (Randall *et al.*, 1992; Samutt *et al.*, 1994).

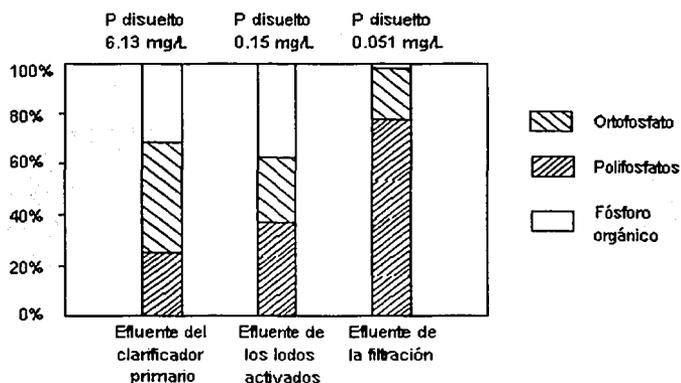


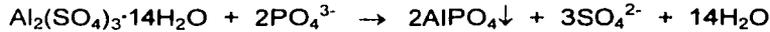
Figura 3.2. Fracciones de ortofosfatos, polifosfatos y fósforo orgánico removidos en una planta de tratamiento en las etapas de clarificación primaria, lodos activados con precipitación simultánea y filtración directa (Maurer y Boller, 1999)

3.2.1. Remoción fisicoquímica

Los procesos de remoción fisicoquímica se basan en la adición de una sal metálica al agua residual con la finalidad de que una forma de P soluble se convierta en un complejo hidroximetálico de baja solubilidad. Las sales más empleadas son las de hierro, aluminio y calcio. La remoción involucra tres principales mecanismos: 1) precipitación de metales complejos de baja solubilidad, 2) adsorción selectiva de especies de P disuelto y su conversión hacia complejos metálicos precipitados y 3) floculación y coprecipitación de materia coloidal fina (figura 3.3). Este último mecanismo es independiente del tipo de compuesto derivado del P, pero depende básicamente del tamaño de la partícula y de sus características químicas superficiales (Neal *et al.*, 2002; Sedlack, 1992).

Remoción con compuestos de aluminio

La forma de aluminio más comúnmente empleada para remover ortofosfatos es el sulfato de aluminio, el cual también es conocido como alúmina, su fórmula es $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$. La reacción entre este compuesto y el ortofosfato, en forma de fosfato, es la siguiente:



En términos prácticos, la cantidad de alúmina debe ser mayor a la requerida estequiométricamente, debido a la naturaleza de las reacciones competitivas, que varían según el tipo de agua residual (Brett *et al.*, 1997).

Los factores que determinan la cantidad necesaria de alúmina para remover a este nutrimento son: concentración de ortofosfato, alcalinidad y pH del agua residual, presencia de constituyentes iónicos tales como sulfatos, fluoruros, sodio, etc., concentración y naturaleza de sólidos suspendidos, intensidad de mezclado y otros factores físicos inherentes al tratamiento (Li *et al.*, 1999; Peterson *et al.*, 1998).

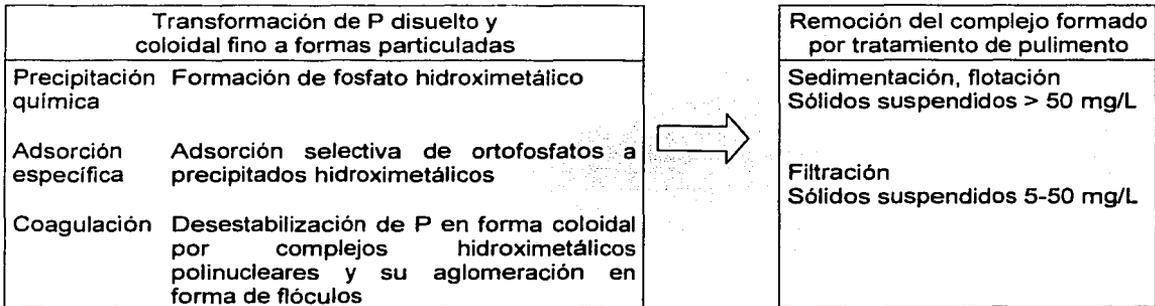


Figura 3.3. Principales mecanismos que involucran la remoción fisicoquímica del fósforo y su posterior tratamiento de pulimento (Maurer y Boller, 1999)

El intervalo adecuado de pH para que se lleve a cabo la reacción debe estar entre 5.5 y 6.5. Si no se consiguen estos valores se pueden emplear soluciones amortiguadoras que faciliten la verificación de la reacción (Coveney *et al.*, 2000).

En algunas circunstancias se puede emplear el aluminato de sodio como alternativa para conseguir la retención del P. En este caso la reacción que representa a esta opción es:

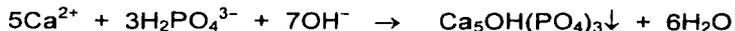


La presencia de NaOH como producto de la reacción tiende a incrementar el pH del medio, por lo que el aluminato de sodio debe emplearse sólo cuando se tenga una baja alcalinidad (Henze *et al.*, 1996).

El clorhidrato de aluminio y el clorhidrato de polialuminio (PAC) son otros agentes químicos potenciales para la precipitación del ortofosfato (Tracy y Flaming, 1987).

Remoción con compuestos del calcio

La cal es el compuesto más común de las sales de calcio empleadas en la remoción de P. Es usualmente utilizada, en estado puro, como carbonato de calcio o como óxido de calcio. Una vez disociados estos compuestos, la reacción que pueden alcanzar es la siguiente:



El precipitado que se obtiene es la hidroxiapatita, $\text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_3$. La reacción se ve directamente afectada por el pH de la solución, que ocurre por lo general cuando se tiene un intervalo de pH de 8 a 11. Si el pH de la solución decrece a menos de 6.5 unidades, la ecuación anterior tiende a la izquierda, lo que provoca que se forme menos hidroxiapatita. En tanto se incrementa el pH, la solubilidad del bifosfato ácido, $\text{H}_2\text{PO}_4^{3-}$, decrece, lo que implica que se tenga cada vez una menor disponibilidad de estos iones para su interacción con las sales de cal (figura 3.4). Asimismo, una vez que los requerimientos de cal se hacen independientes de la concentración de compuestos del P, afectan directamente a la alcalinidad debido a que la reacción inicial contiene CO_2 disuelto en el agua residual (Schmitz, 1996).

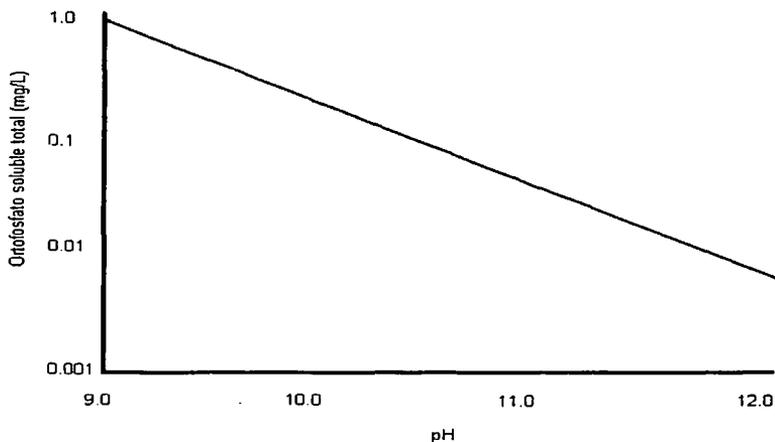


Figura 3.4. Solubilidad del ortofosfato en función del pH de la solución (Maurer, 1999)

Tabla 3.3. Complejos más comunes que se forman de la reacción entre el ortofosfato $\text{H}_x\text{PO}_4^{n-}$ y el calcio

Apatita	$\text{Ca}_5(\text{Cl},\text{F})(\text{PO}_4)_3$	Vivianita	$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Hidroxiapatita	$\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$	Vavelita	$\text{Al}_3(\text{OH})_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Estrengita	$\text{Fe}(\text{PO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Variscita	$\text{Al}(\text{PO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Los diversos compuestos que se forman en la reacción del ortofosfato y del calcio dependen fundamentalmente del pH y de la temperatura presente en la solución. En la tabla 3.3 se señalan los principales compuestos que se forman a partir de esta reacción. En la figura 3.5 se observa que a medida que se incrementa el pH de la reacción, los productos que se forman disminuyen en su molécula la presencia de cationes H⁺ y, por el contrario, aumenta la de los aniones OH⁻.

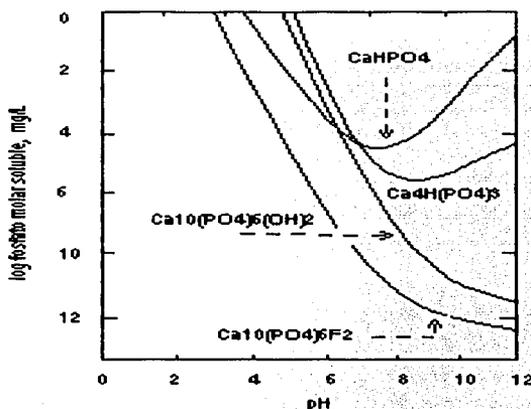


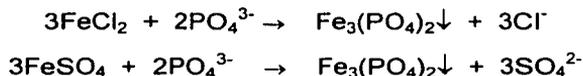
Figura 3.5. Principales compuestos formados entre el P y el Ca en función del pH

Remoción con compuestos de hierro

Los dos tipos de iones del hierro, Fe³⁺ y Fe²⁺, más utilizados son los que forman a los cloruros y los sulfatos. Una típica reacción entre el cloruro de hierro y el ortofosfato es:



De las dos sales, el cloruro ferroso es el más usual; la reacción que se genera con el ortofosfato es:



La adición de sales de hierro es más efectiva cuando se tienen intervalos de pH entre 4.5 y 5.0 unidades. Asimismo, si se trabaja a pH altos, también puede haber una significativa remoción de ortofosfatos. Para el ión ferroso, el pH adecuado se ubica alrededor de 8 unidades. Algunos estudios demuestran que la remoción de P no ocurre hasta que el ión ferroso no se oxida a ión férrico y por esta razón no es adecuado incluir sales en el tratamiento primario (Coveney *et al.*, 2000).

Consideraciones químicas del proceso

Las técnicas que generalmente se utilizan durante el tratamiento son:

Precipitación primaria

La precipitación primaria se realiza cuando se adicionan los químicos al sedimentador primario y los ortofosfatos se precipitan en forma de lodo primario. Una ventaja particular es que por medio de este proceso se alcanza una remoción entre el 70 y 90% de DBO_5 y de SST, durante esta etapa, comparado con el 10-40% sin la adición de las sustancias químicas. Las desventajas de este método es que requiere una elevada dosis de reactivos, que a su vez provoca una alta generación de lodos de difícil degradación, remueve de manera poco eficiente el resto de sustancias derivadas del P (Brett *et al.*, 1997), y da lugar a la formación de flóculos que pueden bloquear a los sistemas de tratamiento biológico de tipo película fija.

Precipitación secundaria

En este tipo de tratamiento la dosificación de los reactivos se realiza, por lo general, en el tanque de aireación de una planta de lodos activados. En este caso el P precipitado se remueve junto con los lodos que se obtienen en el sedimentador secundario. Los polifosfatos y fosfatos orgánicos son convertidos a ortofosfatos durante la aireación. La ventaja del método es que se pueden emplear reactivos de menor costo como los sulfatos y cloruros de hierro. Además, éstos pueden ser usados como biofloculantes. Se deben usar dosis bajas. La técnica es probablemente la más fácil de realizar, pero produce un 30% más de lodos. Esta técnica es usada como complemento de la remoción biológica (Henze *et al.*, 1996).

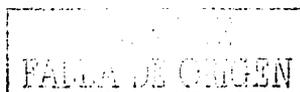
Precipitación terciaria

En la precipitación terciaria el reactivo químico es dosificado después del tratamiento secundario. Si se tiene un sistema de lodos, la adición se realiza después del tanque de sedimentación secundario. La desventaja de este método es que requiere trenes de tratamiento más complejos y por lo tanto más costosos para su operación y mantenimiento. Por lo general, se emplea como una etapa de pulimento, donde es posible acrecentar la remoción de materia orgánica, la de metales y la de compuestos xenobióticos que no pueden ser eliminados en otras etapas del tren de tratamiento.

3.2.2. Remoción biológica

Los sistemas de tratamiento biológico basan la remoción de compuestos de P en la actividad metabólica de algunos microorganismos. Éstos asimilan el exceso de P que se encuentra disponible en las aguas residuales para sus requerimientos inmediatos y lo almacenan en sus células bajo la forma de polifosfatos. Dichas sustancias se eliminan posteriormente del sistema junto con los lodos ricos en P.

La remoción de P por mecanismos biológicos se lleva a cabo principalmente en los sistemas de tratamiento biológico que han sido modificados para alcanzar la función de eliminar al nutrimento. Los reactores de biodiscos, los de tipo secuencial y los lodos activados son los más utilizados para este fin. En términos generales, los microorganismos depuradores desarrollan el comportamiento metabólico que se describe brevemente a continuación.



Mecanismos de almacenamiento

Cuando a los microorganismos, que se encuentran comúnmente en plantas de tratamiento biológico de aguas residuales se les priva de ciertos elementos clave (azufre, fósforo, nitrógeno, oxígeno, etc.), sus funciones metabólicas se ven afectadas drásticamente y entran en un estado crítico para su supervivencia. Algunos de ellos pueden morir bajo las nuevas condiciones y otros podrán utilizar rutas alternas para sobrevivir.

Un mecanismo alternativo es el almacenamiento de energía en forma de polifosfatos y de poli- β -hidroxibutiratos. El almacenamiento de dicha energía ocurre mediante la formación de gránulos, llamados *volutinas* (Henze *et al.*, 1996).

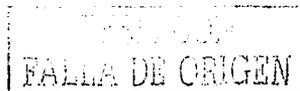
Los criterios de almacenamiento intracelular en los microorganismos son:

1. El almacenamiento se lleva a cabo cuando el sustrato exógeno se encuentra en exceso con respecto a los requerimientos de la célula.
2. Los compuestos almacenados son utilizados por la célula cuando la fuente exógena de energía no es suficiente para mantener de forma óptima las funciones metabólicas.
3. Los compuestos almacenados pueden ser degradados para producir energía en una forma que pueda ser utilizada por la célula.

Para inducir el almacenamiento bioquímico de polifosfatos y de polihidroxibutiratos (PHB) en una planta de tratamiento de aguas residuales de tipo biomasa suspendida, tal como la de lodos activados, es necesario provocar un estado de tensión y la forma más sencilla es suspendiendo el suministro de oxígeno y la disponibilidad de sustrato en determinadas zonas de la planta. En este caso, las bacterias aerobias estarán obligadas a recurrir a su almacén interno de energía; por su parte, las bacterias facultativas cambiarán su metabolismo a procesos fermentativos para sobrevivir sin dificultad. En este caso, esta última clase de bacterias no tendrán necesidad de almacenar grandes cantidades de reservas para sobrevivir (Horan *et al.*, 1994).

El P, presente en las aguas residuales, puede ser utilizado para el crecimiento (anabolismo) y para el almacenamiento en los microorganismos. Este nutrimento se encuentra formando diferentes compuestos dentro de la célula, entre los que se encuentran los siguientes: ácidos nucleicos, nucleótidos, fosfolípidos, azúcares fosfatados, ortofosfatos y polifosfatos. Los fosfatos inorgánicos y los ácidos nucleicos (en particular el ácido ribonucleico, ARN) (Randall *et al.*, 1992).

Se han observado dos diferentes formas de almacenamiento en la *Aerobacter aerogenes*: 1) Cuando las bacterias son privadas de un elemento como el azufre o el nitrógeno, la síntesis de ácidos nucleicos no puede llevarse a cabo y la energía obtenida es almacenada en forma de gránulos de poli-P (proceso llamado *luxury uptake* o *consumo de lujo*). Dichos gránulos desaparecen cuando se suministra nuevamente el elemento faltante (Maurer *et al.*, 1999) y, 2) También se observa la formación de gránulos de poli-P cuando se proporciona P a una población previamente privada de él (proceso llamado *overplus compensation* o *compensación por exceso*).



El último caso de privación del nutrimento no se encuentra en sistemas biológicos para tratamiento de aguas residuales. No es posible que alguno de los mecanismos descritos anteriormente explique los procesos de almacenamiento intenso de ortofosfatos en sistemas que traten aguas residuales de tipo doméstico o municipal. Rara vez se ha observado que elementos tales como el azufre, zinc, nitrógeno y fósforo lleguen a concentraciones tan bajas que puedan considerarse condiciones de *hambre* en las poblaciones microbianas. De forma práctica, el pH tampoco puede conducir a inhibir el metabolismo (Sedlack, 1992).

Se han propuesto mecanismos alternos que explican la selección de organismos acumuladores de ortofosfatos en sistemas biológicos para tratamiento de aguas residuales (Samutt *et al.*, 1994). El almacenamiento de poli-P se lleva a cabo en presencia de oxígeno molecular o de nitratos y sirve como reserva de energía para permitir la supervivencia de los organismos durante los periodos de ausencia de oxígeno y, principalmente, para tomar ventaja sobre los organismos no almacenadores durante la fase anaerobia. En ausencia de oxígeno (molecular y en nitratos), los organismos almacenadores utilizan la energía almacenada en forma de poli-P para *capturar* y almacenar dentro de la célula sustancias alimenticias denominadas sustratos carbonosos de bajo peso molecular. Esto implica la liberación de moléculas de ortofosfato durante la fase anaerobia, aumentando su concentración en el seno del líquido. Una vez en presencia de oxígeno pueden metabolizar las sustancias carbonosas almacenadas y así aprovecharlas sin compartirlas, al mismo tiempo que vuelven a llenar sus reservas de poli-P capturando moléculas de ortofosfato. Los organismos no almacenadores de poli-P no tendrán acceso, o lo harán difícilmente, a dichos sustratos (Sedlack, 1992). Esto es solamente un postulado. Sin embargo, no se conoce otro mecanismo o proposición que explique mejor el fenómeno.

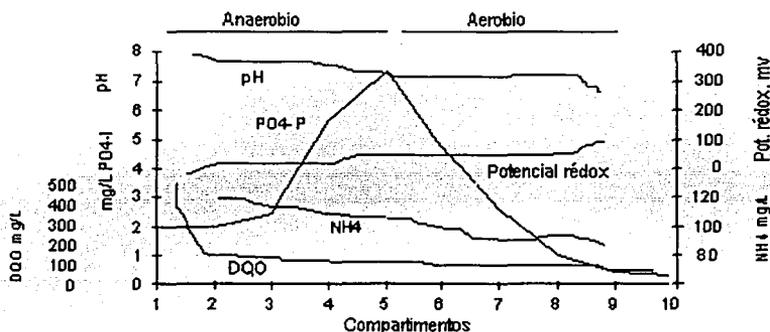


Figura 3.6. Perfiles de DQO, $H_2PO_4^n$, NH_4 , pH y potencial rédox en un sistema de lodos activados de 10 compartimientos. Los 5 primeros son anaerobios y los últimos 5 aerobios (Randall *et al.*, 1992)

Se sabe que los poli-P sirven como reserva de energía para permitir la sobrevivencia de los organismos durante las fases de ausencia de oxígeno y para construir una reserva de PHB. Se ha sugerido la importancia que tiene en este aspecto el papel que juegan los sustratos carbonosos de bajo peso molecular (Henze *et al.*, 1996).

Para ilustrar el caso la figura 3.6 muestra perfiles de DQO y de ortofosfato en el líquido de una serie de reactores totalmente mezclados, operados en continuo y conteniendo lodos activados. La mayor parte de la materia orgánica contenida en el agua residual es separada en el primer reactor anaerobio. El ortofosfato es liberado lentamente por las células y, posteriormente, es nuevamente almacenado en los tanques aerobios. La figura 3.7 muestra esquemáticamente las reacciones de intercambio en un organismo acumulador de poli-P (Randall *et al.*, 1992).

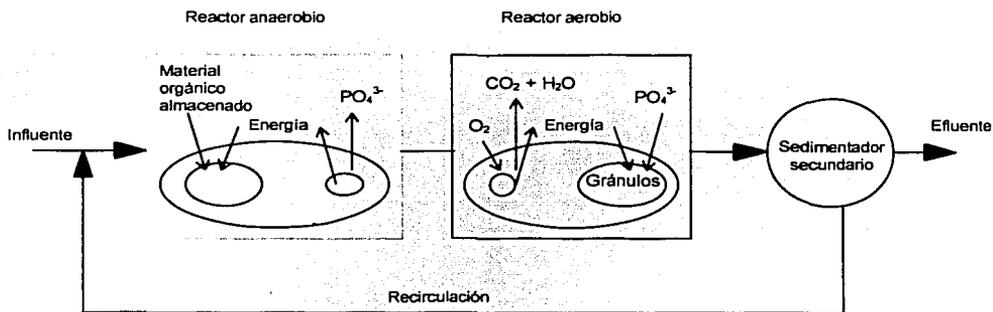


Figura 3.7. Diagrama esquemático del intercambio de nutrientes orgánicos y ortofosfatos durante la acumulación biológica de ortofosfatos (Randall *et al.*, 1992)

3.3. Remoción de fósforo en los humedales artificiales

Está ampliamente documentado que la mayoría de los HA convencionales, actualmente contruidos, alcanzan una capacidad de remoción de P, como fósforo total (PT), no mayor al 50% (Anexo D). Algunas de las razones de esta baja eficiencia tienen que ver con el hecho de que generalmente estos sistemas no han sido diseñados para este fin, y a que, el tratamiento de P por vía biológica siempre ha implicado serias dificultades. Por esta razón y en virtud de cumplir con los límites requeridos por la normatividad nacional (NOM-001-ECOL-1996) y por los y los criterios de calidad del agua para descargas de aguas tratadas, así como para evitar la aceleración del proceso de eutroficación, en los últimos años se han desarrollado diversas investigaciones que buscan incrementar la eficiencia y aplicabilidad de los HA para tratar a los compuestos de P, particularmente los ortofosfatos (Dierberg *et al.*, 2002; Reed y Brown, 1995).

Durante la transformación y remoción del P en el agua residual intervienen los constituyentes principales del sistema: lecho, plantas y microorganismos (Kadlec, 1996). De ellos, el primero es el que mayor interacción tiene con los compuestos del P, en donde los mecanismos más importantes que se presentan son: filtración física, adsorción química y precipitación de complejos formados entre el P y los minerales que forman parte del lecho. Además, este constituyente, por acción de la biomasa estimula la formación de biopelículas, donde una fracción del P es también retenida (Drizo *et al.*, 1996; Johansson, 1997).

En los HA, una concentración mínima de carbono, nitrógeno y fósforo es importante para el crecimiento y reproducción de los microorganismos y las plantas. Una relación propicia de estos elementos para el funcionamiento del sistema puede ser 106:16:1 (relación C:N:P) (Horan *et al.*, 1994). Tal relación rara vez se cumple en un agua de origen residual doméstica; es común que se tengan valores superiores en la concentración de P. Sobre todo en zonas donde aún se siguen utilizando detergentes y/o fertilizantes que poseen en su formulación altos contenidos de fosfatos.

3.3.1. El ciclo del fósforo en los humedales artificiales

La presencia del P en bajas concentraciones es indispensable para el desarrollo de los microorganismos y las plantas en el HA. Ambos constituyentes también participan en la remoción de los principales contaminantes que se encuentran en las aguas residuales. Varios autores señalan que concentraciones de al menos 0.5 mg/L de P como $H_xPO_4^n$ son suficientes para las necesidades biológicas del HA (Blazejewski y Murat, 1996; Braskerud, 2000). En el Anexo D se enlistan los porcentajes de remoción de P, medido como fósforo total (PT) para varios sistemas que actualmente están en operación. En la figura 3.8 se muestran los principales mecanismos y rutas que recorre el P, en especial el $H_xPO_4^n$, dentro del HA (Sakadevan y Bavor, 1998; Pant y Reddy, 2000).

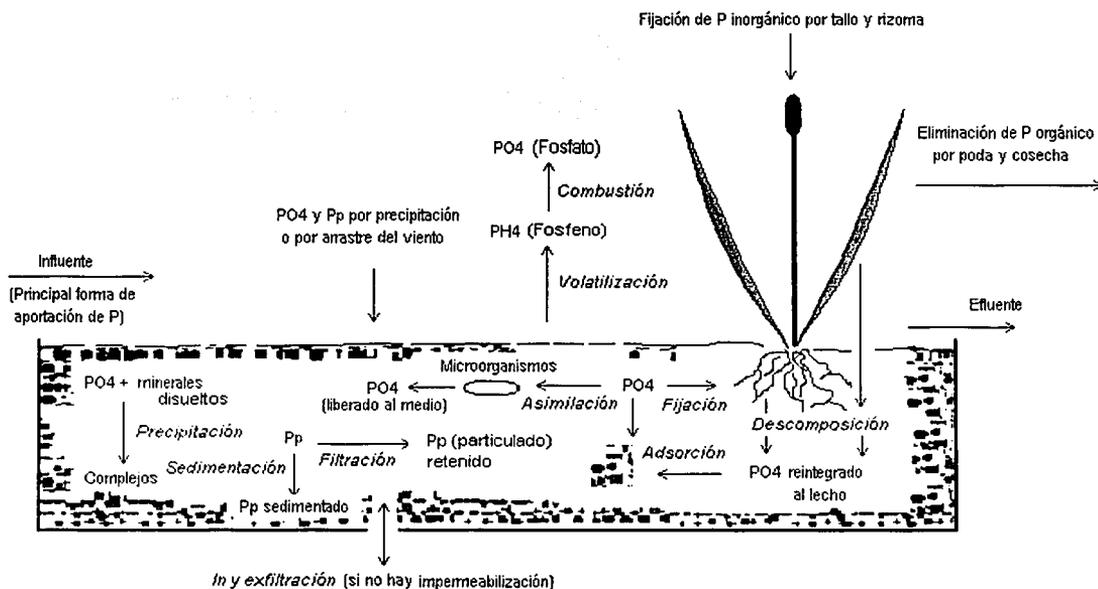


Figura 3.8. Ciclo del fósforo en un humedal artificial

En términos generales, la aportación más importante de P al HA se realiza por vía del influente. Si el P aparece en forma coloidal y/o en suspensión, los primeros tipos de retención física que sufre son la filtración y la sedimentación. Otra ruta de retención inmediata se genera

como consecuencia de la asimilación microbiana en condiciones aerobias. En este caso, el P disuelto, principalmente como $H_xPO_4^n$, es metabolizado y transformado a P orgánico (como constituyente de fosfatos de azúcar, nucleótidos y fosfolípidos). En condiciones anaerobias también se verifican cambios en la naturaleza del P: los microorganismos facultativos, con el objeto de almacenar energía, tienden a liberar P hacia el medio en forma de $H_xPO_4^n$. Como es evidente, las condiciones aerobias se generan principalmente en las zonas cercanas a la superficie del HA (aproximadamente hasta los 10-15 cm de profundidad, respecto a la superficie del lecho), donde existe una mayor disponibilidad de oxígeno atmosférico; mientras que las condiciones anaerobias se ubican desde la profundidad citada hasta la parte basal del sistema (Pant *et al.*, 2000).

Las plantas, por su parte, fijan al P en su forma disuelta y lo convierten en P orgánico, el cual forma parte de su tejido celular. Cuando la planta muere o se desprenden algunos de sus constituyentes (hojas, rizomas o raíces) y caen al lecho, el P reingresa para seguir las tres rutas señaladas anteriormente: asimilación microbiana, filtración y sedimentación (Coveney *et al.*, 2000).

Si el lecho está conformado por materiales minerales, se contará con la ruta más importante de retención, en donde el P sufrirá transformaciones fisicoquímicas derivadas de fenómenos tales como la adsorción y la precipitación químicas. Por estas dos vías el P (principalmente como $H_xPO_4^n$ y polifosfato) se combinará con los minerales que se hallan presentes en el lecho (hierro aluminio y calcio), dando lugar a la aparición de complejos fosfatados metálicos, altamente insolubles y con densidades superiores a la del agua (Braskerud, 2000).

Por su naturaleza, el lecho funciona como un sumidero del P que proviene mayoritariamente de las aguas residuales. Por esta razón contiene, a diferencia de las plantas y de los microorganismos, el más alto porcentaje de P. Richardson y Qian (1999) aseveran que la concentración de P puede hasta 50 veces más alta en el lecho que en las plantas y los microorganismos.

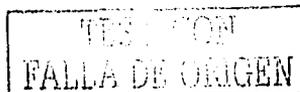
En resumen, el HA tiene intercambio de P con el ambiente circundante por medio de las siguientes rutas:

a) Entradas:

- **Influyente:** esta es la vía de ingreso de P más significativa. Las aguas residuales de origen doméstico llegan a tener concentraciones de hasta 22 mg/L, medido como PT (Comisión Nacional de Agua, 1997).
- **Viento:** por arrastre de las hojas de las plantas desde los alrededores hacia al HA.
- **Escorrentías:** por efecto del arrastre de restos animales y vegetales mezclados en el agua de lluvia que ingresa al HA.
- **Infiltración:** si el sistema no está debidamente impermeabilizado.
- **Restos de animales:** si éstos defecan y/o si mueren dentro del HA.

b) Salidas:

- **Efluente:** esta es la vía de egreso de P más significativa. La base de datos que se muestra en el Anexo D tiene efluentes con un promedio de 6.8 mg/L de PT.
- **Cosecha de plantas:** como parte del mantenimiento del HA.



- Generación de fosfeno: si dentro del HA se tienen potenciales rédox extremadamente bajos que liberen iones H^+ y que se unan al P. Esta unión genera una sustancia gaseosa llamada fosfeno (PH_4), la cual es soluble en el agua, pero a altas presiones de vapor y temperaturas elevadas puede ser emitida desde la superficie del medio de soporte hacia la atmósfera (Tanner *et al.*, 1998).
- Exfiltración: si el sistema no está debidamente impermeabilizado y si existe agua subterránea que rodee al HA y que contenga una concentración de P mayor a la del interior del sistema para que el ingreso se genere por difusión (Brooks *et al.*, 2000).
- Migración de aves o de animales pequeños: si se han alimentado con la vegetación o si han ingerido agua del HA.
- Viento: por arrastre de la vegetación circundante al HA.

Como se ha mencionado arriba, sólo la retención por vía del lecho es significativa y la que a largo plazo permitirá la mayor acumulación del contaminante en el HA. En los subíndices siguientes se describirá la forma en que actúan los tres principales constituyentes en la remoción de P.

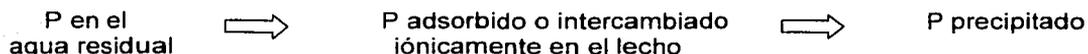
3.3.2. Importancia del lecho en la remoción de fósforo

Durante algún tiempo, la habilidad de los medios de soporte convencionales, conformados por materiales a base silicatos y/o de arcillas, para la adsorción de P no fue puesta en duda debido a su generalizada utilización en sistemas de tratamiento de aguas residuales. Esta visión cambió cuando Richardson (1985) demostró que este tipo de medios eran menos hábiles que los materiales que contenían minerales para la adsorción del P.

En estudios realizados durante 5 y 10 años en HA, con lechos a base de materiales *convencionales*, con aportes sistemáticos de aguas residuales, se produce un deterioro progresivo de la capacidad de retención del P. En un principio, el HA retiene P pero a partir de un cierto periodo de tiempo (entre 1 y 5 años) la cantidad de P que sale del HA empieza a superar la entrada de dicho elemento. En ciertos casos hay salidas de hasta 171% de las entradas (Johansen y Brix, 1996). En algunas circunstancias aunque los aportes de aguas residuales fueron discontinuos seguían teniendo "retención negativa" de P ($> 100\%$). En los estudios a corto plazo (menos de un año), los resultados fueron positivos pero con porcentajes de retención muy variables, entre el 7 y el 98%. En general, se observaban menor porcentaje en los HA donde los vertidos se realizaban en ríos o canales que llegaban al HA en lugar de ser vertidos directamente sobre el HA. Viendo estos resultados donde el paso de un HA de retener P a producirlo es tan rápido, es cuestionable la sostenibilidad de los HA como depuradores de P, si su medio de soporte está conformado a base de dichos materiales o si contienen concentraciones pobres de minerales (Brix *et al.*, 2000).

Como se mencionó en este capítulo, algunos de los aditivos que se emplean para llevar a cabo la remoción fisicoquímica de P, por vía de la coagulación-floculación, son el aluminio, el hierro y el calcio. En los últimos años se han comenzado a utilizar estos minerales como constituyentes de los medios de soporte en los HA, con el fin de incrementar la capacidad de remoción del nutrimento (Adler *et al.*, 1996; Drizo *et al.*, 2000). Aunque a diferencia de la adición de reactivos, la remoción por medio del lecho es más lenta y a mediano y largo plazo decrece significativamente. Por ello actualmente los estudios remoción de P en HA, se están enfocando no sólo a seleccionar materiales con alta capacidad de remoción, sino que además posean una sostenibilidad a largo plazo (Kadlec, 2000; Richardson y Qian, 1999).

La remoción de P por medio de la interacción con un medio de soporte con concentraciones apreciables de minerales se realiza generalmente en dos etapas:



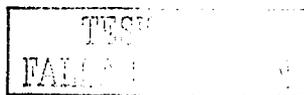
La velocidad de adsorción-intercambio iónico en el lecho está en función de variables tales como la concentración de las especies que participan, el potencial redox, el pH y la temperatura. Si el lecho posee condiciones ácidas, el P es adsorbido y precipita vía formación de ortofosfatos, combinados con estos mismos minerales. Si existen concentraciones de pH superiores a 7 unidades, la precipitación dominante es la de los ortofosfatos de calcio y magnesio, ambos insolubles en el medio acuoso. Por otro lado, si en el medio se tienen potenciales redox menores a 250 mV se puede provocar un cambio en la valencia de los cationes del hierro (de Fe^{3+} a Fe^{2+}) propiciando mayores condiciones para que este elemento se asocie con el P (Reudy D'Angelo, 1997). Asimismo, una reducción del potencial redox puede ocasionar que las formas cristalinas mineralizadas del hierro se transformen en formas amorfas menos estables que pueden facilitar una mayor capacidad de combinación con el contaminante.

En especial, los óxidos de Al y Fe son pobremente disueltos si existen condiciones altas de pH y, en consecuencia, tienden a reaccionar con el H_2O , formando hidróxidos. La vía principal para remover el P es mediante la producción de complejos de Fe, Al y Ca. Si se cuenta en el medio con Fe, la reacción se verificará a valores de pH entre 5-7, formando compuestos del tipo $FeOH-PO_4$. En tanto, las formas con Al producirán compuestos coloidales amorfos a base de $Al(OH)_3$, si el pH se encuentra entre 6-8 unidades. Con el calcio se producirán compuestos del tipo $CaOH-PO_4$, a concentraciones de pH superiores a 8.5 unidades. Si se tienen valores de este parámetro menores a 6 unidades se generan sustancias solubles intermedias (Richardson y Craft, 1993).

En términos generales, el mecanismo más importante de retención se provoca cuando los óxidos metálicos se asocian con las formas insolubles del ortofosfato y se convierten en complejos monodentados y bidentados que precipitan fácilmente hacia la zona basal del lecho (Richardson, 1985; Shannon *et al.*, 1998). Por esta razón un medio de soporte a base de materiales minerales puede ser capaz de almacenar hasta un 80% del total de P que es retenido en el HA, concentrándose principalmente en los primeros 20 cm de profundidad del sistema, como material adsorbido en las partículas o como sedimento en forma de complejo estable (Reed y Brown, 1995).

Adsorción de ortofosfatos en los humedales artificiales

La *adsorción* es el proceso físico y/o químico en el que una sustancia se acumula en una interfase sólido-líquido. El sólido puede ser un material natural (por ejemplo, suelo de la superficie, sedimento, material de acuíferos) o de origen antropogénico (por ejemplo, carbón activado). La palabra *sorción* se emplea para describir la interacción de solutos orgánicos e inorgánicos con suelos y sedimentos. La *sorción* es el proceso combinado de adsorción de un soluto en una superficie y su repartición en el mismo y que ha revestido la superficie de una partícula. El sorbato o adsorbato es la sustancia que en la interfase se está transportando de la fase líquida a la fase sólida. El sorbente o adsorbente es la fase sólida sobre la que se acumula el adsorbato o sorbato. Dentro del HA, el primero es el ortofosfato que se encuentra en solución acuosa y que se transfiere a las partículas sólidas, o adsorbente, que forman el medio de soporte (Tubert y Talanquer, 1998).



La cantidad de material adsorbido en un sistema depende de la temperatura y la presión o la concentración del adsorbato. Si la temperatura se mantiene constante durante el experimento, el grado de adsorción puede estudiarse como la función de la concentración o de la presión y así generar una *isoterma* de adsorción (Tubert y Talanquer, 1998).

De manera sencilla, si el equilibrio se alcanza entre el $H_xPO_4^n$ disuelto (sorbato) y la superficie sólida del medio de soporte (sorbente), a temperatura constante, es posible utilizar una constante de equilibrio, K , para relacionar las concentraciones de la fase acuosa y la fase sólida del nutrimento (es decir, $[C_{sólida}] = K[C_{acuosa}]$).

Una opción para determinar la cantidad de ortofosfato adsorbido por el medio de soporte es utilizando la ecuación de las isotermas de Langmuir:

$$\frac{C_e}{x} = \frac{1}{KM} + \frac{C_e}{M} \quad (3.1)$$

Donde:

- C_e = concentración de $H_xPO_4^n$ en equilibrio en los medios líquido y sólido, mg/L
- x = cantidad de $H_xPO_4^n$ adsorbido por cantidad de medio, mg/g
- M = máxima cantidad de $H_xPO_4^n$ adsorbido por cantidad de medio, mg/g
- K = constante de Langmuir, L/g

La ecuación anterior se representa en la figura 3.9 y se establece a partir de los siguientes criterios: 1) el total de sitios disponibles en la superficie del adsorbente es fijo y uniforme, 2) la adsorción es un proceso reversible, 3) el adsorbato forma una capa monomolecular sobre la superficie y 4) no hay interacción entre las partículas adsorbidas y la superficie.

Otro parámetro que también denota la capacidad de adsorción del adsorbente es la concentración de equilibrio mínimo de $H_xPO_4^n$ (CEP_0). En general, este valor se va incrementando conforme transcurre el tiempo de vida operativa del adsorbente (T_a). Esto quiere decir que los valores de CEP_0 son inversamente proporcionales al tiempo de vida útil del material (López *et al.*, 2000). Este valor se puede calcular graficando C_e v.s. x , y utilizando la relación 3.2, que es la isoterma de Langmuir linearizada:

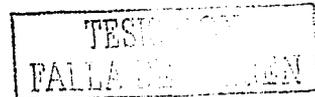
$$x = k_d C_e - x_i \quad (3.2)$$

Donde:

- k_d = coeficiente lineal de adsorción, L/g
- x_i = concentración inicial presente de $H_xPO_4^n$ en el adsorbente (mg/g)

La CEP_0 se establece una vez terminado el tiempo de la prueba de adsorción (48 horas para la mayoría de las reacciones entre adsorbentes y adsorbatos). En estas condiciones se asume que ya no se presentan más adsorción y desorción netas ($x = 0$, $C_e = CEP_0$); entonces la ecuación 3.2 se expresa como:

$$CEP_0 = \frac{x_i}{k_d} = \frac{\text{ordenada al origen}}{\text{pendiente}} \left[= \right] \frac{mg}{L} \quad (3.3)$$



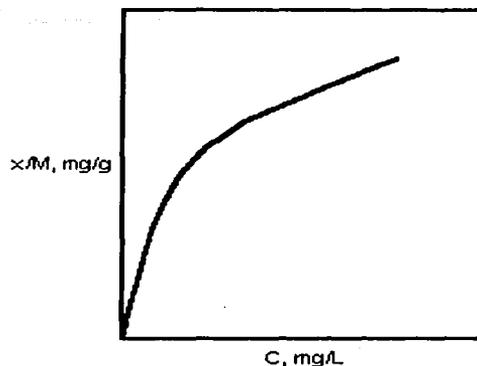


Figura 3.9. Isoterma de Langmuir

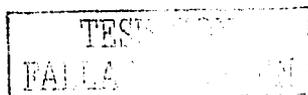
Mecanismos de adsorción del ortofosfato en el medio de soporte

La adsorción del adsorbato ($H_xPO_4^n$) por el adsorbente prosigue de la manera siguiente:

1. El adsorbato, se desplaza desde el seno de la solución a la capa externa del adsorbente.
2. El medio de soporte posee un área superficial externa suficientemente amplia para remover gran parte del adsorbato. Una parte de dicho adsorbato se arrastra al interior y a través del adsorbente, por transporte o difusión molecular; otra parte reacciona con su superficie externa y forma complejos, a base de los minerales de que está conformado, que son más pesados que el agua.
3. El sorbato se adsorbe específicamente sobre la capa de adsorción. El transporte intraparticular de la solución es un proceso generalmente más lento si se le compara con el que ocurre en un tratamiento fisicoquímico de coagulación-floculación, donde interviene la agitación a velocidades moderadas para que se establezca el contacto. Se observa que las *velocidades totales de adsorción* varían a) conforme a la raíz cuadrada de la concentración inicial de sorbato y b) inversamente al cuadrado del tamaño de la partícula. Asimismo, es común a la mayor parte de los estudios de difusión intraparticular que la adsorción varíe en forma casi proporcional a la raíz cuadrada del tiempo de exposición y que el incremento de la temperatura favorezca la capacidad de adsorción (Tubert y Talanquer, 1998; Zhu *et al.*, 1997).

Factores que controlan la cinética de adsorción y precipitación entre el $H_xPO_4^n$ y el Ca

1. Termodinámicos. Los más importantes son la temperatura de la reacción, los tipos de especies que intervienen y el producto de solubilidad del mineral. La solubilidad de los compuestos de calcio decrecen si se incrementa la temperatura; en tanto, la solubilidad de la mayoría de los complejos formados entre el $H_xPO_4^n$ y el Ca incrementa con la temperatura. En especial, la solubilidad de la hidroxiapatita, que es el principal complejo formado, tiende a disminuir en el intervalo de 15 a 20°C.



2. Presencia de inhibidores. Algunos de ellos son las sales de magnesio.
3. Reacciones competitivas. En donde intervienen las algas y las macrofitas o el metabolismo de los microorganismos que se pueden encontrar en las aguas residuales. La formación de soluciones sólidas de hidróxido de hierro y ortofosfato en condiciones de oxígeno libre disponible, la formación de vivianita en condiciones anóxicas y la sorción a aluminio y a óxidos metálicos, arcillas y con complejos orgánicos (Wood y McAtamney, 1996).
4. Condiciones locales. La presencia de biopelículas por algas o microorganismos limita la interacción $H_xPO_4^{n-}$ -minerales.

3.3.3. Importancia de la plantas en la remoción de fósforo

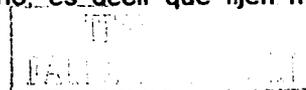
Diversas investigaciones señalan que la vegetación es el segundo constituyente en importancia en retener P dentro del HA. Pero a diferencia, de la adsorción/precipitación del lecho o de la asimilación microbiana, su aprovechamiento es el más lento y a largo plazo es poco significativo (Kim y Geary, 2000).

El valor máximo de concentración de P que puede fijar una planta a lo largo de su desarrollo es de 0.5 mg por g de biomasa, medida como base seca (Suzuki *et al.*, 1988). Esta capacidad depende de diversos factores, tales como: tipo de especie, tamaño, edad, espesor de rizomas y tallos, temperatura y pH, entre otros. Kadlec y Knigh (1996) presentan un conjunto de valores de concentraciones de P de diversas especies investigadas en distintos HA (tabla 3.4).

Las plantas fijan la mayor parte del P (entre un 80 y 90% del total) en los primeros 20 cm de profundidad del lecho, donde se encuentra la mayor parte del rizoma y las raíces. Aunque por lo general, la vegetación que conforma al HA tiene raíces que alcanzan una profundidad promedio de 60 cm. El $H_xPO_4^{n-}$ es la principal forma de P que pueden asimilar (Ariyawathie *et al.*, 1987).

En zonas subtropicales, durante la fase de estabilización del HA, las plantas en su etapa de desarrollo y propagación pueden alcanzar hasta un 10% de total de P removido por el HA. En dichas zonas el tiempo de duración de esta fase puede tomar entre 1.5 y 2 años (Kadlec, 1999; Jiménez Tovar, 1999; House *et al.*, 1994; Johansen y Brix, 1996). Cuando el sistema ha alcanzado la estabilización y la vegetación ha madurado, la retención de P por esta vía es poco significativa. Kim y Geary (2000) señalan que en tres HA estudios, con vegetación a base de *Phragmites australis* y que tenían entre 4 y 7 años de operación, la participación por las plantas en la remoción total de P no era superior al 5%, cuando no recibieron poda alguna a lo largo de un año de estudio.

Una forma de incrementar la remoción por las plantas es su cosecha y retiro de hojas caídas y de especies muertas. El total de P removido por este medio depende del tipo de planta y su capacidad de fijación, así como del volumen de su biomasa. Se ha observado que las especies muestran una alta concentración de P en sus tejidos jóvenes pero cuando maduran decrece su concentración. Algunos autores sugieren que se deben realizar podas o cosechas periódicas para mantener el constante crecimiento de los tejidos y de esa manera seguir consumiendo P. Esta poda debe ser cuidadosamente planeada para maximizar la fijación del nutrimento y no propiciar el efecto contrario, es decir que fijen menos P que



aquellas plantas que no han sido podadas. Para zonas subtropicales se sugiere que la poda se realice dos veces al año, una vez que se ha alcanzado la madurez de la población. La primera en verano, en los meses de junio-julio y la segunda entre noviembre y diciembre. En el primer periodo se alcanzan los máximos contenidos de P, en tanto que en el segundo periodo la planta tiene su menor etapa de crecimiento (Boon, 1985; Cooper *et al.*, 1996; DeBusk *et al.*, 2000).

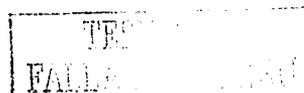
Cuando las plantas mueren, una gran parte de sus constituyentes (raíces, rizomas, talos y hojas), que contienen al P en forma orgánica, se reintegran al lecho del HA. Recirculando con ello al P en forma orgánica, el cual es asimilado por los microorganismos y/o se deposita en el fondo del sistema en forma de sedimento. Aunque su aportación es mínima, esto provoca que se incremente la concentración del P en el sistema (Johansson, 1997).

Tabla 3.4. Ejemplos de concentraciones de P en el tejido de algunas especies de plantas en HA con más de tres años de operación (mg/g en base seca)

Planta	Especie viva	Especie muerta
<i>Carex spp.</i>	0.08	-
<i>Carex spp.</i>	0.30	-
<i>Cladium jamaicense</i>	0.04	0.02
<i>Cladium jamaicense</i>	0.08	0.04
<i>Typha domingensis</i>	0.14	0.05
<i>Typha domingensis</i>	0.20	0.07
<i>Typha latifolia</i>	0.09	0.04
<i>Typha latifolia</i>	0.28	0.29
<i>Scirpus californicus</i>	0.13	-
<i>Eleocharis sp.</i>	0.18	0.08
<i>Eleocharis sp.</i>	0.26	0.14
<i>Panicum spp.</i>	0.13	0.07
<i>Panicum spp.</i>	0.16	-
<i>Phragmites australis</i>	0.41	-
<i>Sagittaria sp.</i>	0.40	0.10
<i>Sagittaria sp.</i>	0.41	0.20
<i>Utricularia spp.</i>	0.11	-
<i>Utricularia spp.</i>	0.16	-
<i>Salix spp.</i>	0.12	-
<i>Salix spp.</i>	0.31	-

3.3.4. Importancia de los microorganismos en la remoción de fósforo

La velocidad de asimilación de los microorganismos es más rápida que la que realizan el medio de soporte y las plantas. Para el crecimiento adecuado de los microorganismos y de las plantas, una relación óptima de carbono, nitrógeno y fósforo es 106:16:1. Las aguas



residuales casi nunca poseen esta proporción, por lo que su variación es lo que provoca desequilibrios en los ecosistemas donde son vertidas (Pant y Reddy, 2000; Prystay y Lo, 1998).

Los requerimientos de P son máximos cuando las poblaciones o comunidades microbianas están en fase de crecimiento exponencial. Es decir, cuando el HA se encuentra en etapa de arranque y estabilización, los microorganismos necesitan más P para su crecimiento y reproducción celular. Una vez alcanzada dicha estabilidad, los requerimientos de P disminuyen considerablemente y, por lo tanto, esta vía contribuye muy poco a la remoción global, siendo entre 5 y 10% del total de P que entra al sistema (Richardson, 1985; Richardson y Craft, 1993).

3.4. Modelo de balance general de fósforo en los humedales artificiales

Existen varios modelos para describir el balance de P total en un HA. Todos ellos están basados en la cinética que se genera en un reactor continuo de tipo flujo pistón (RFP), donde se mantiene un volumen constante gracias a la igualación de los flujos de entrada y salida (Bachelor y Loots, 1996; King *et al.*, 1996). Por su forma de alimentación se considera al humedal artificial de flujo vertical (HAFV) como un modelo de tipo RFP, con una cinética de primer orden. Según esto, el balance de la concentración de P, medido como $H_xPO_4^n$ podría ser:

acumulación = entrada - salida ± transformación

Si esta ecuación se considera en función de los constituyentes, se expresaría como:

(plantas + microorganismos + agua + lecho) = (influyente + plantas) - (efluente + plantas) ±
± (transformaciones biofísicoquímicas)

Expresada en términos matemáticos sería:

$$\frac{C_P V_P + C_M V_M + C_W V_W + (C_S + C_{IS}) \cdot V_S}{t} = C_I Q_I + C_P Q_{IP} - C_E Q_E - C_P Q_{EP} - k_x C_x V \quad (3.4)$$

El volumen total (V) del sistema se obtiene a partir de la suma de los volúmenes particulares de cada constituyente:

$$V = V_P + V_M + V_W + V_S \quad (3.5)$$

Donde:

- C_P = acumulación de $H_xPO_4^n$ en la planta, mg/L
- V_P = volumen de la planta dentro del lecho (raíces y rizomas), L
- C_M = acumulación de $H_xPO_4^n$ en los microorganismos, mg/L
- V_M = volumen de microorganismos dentro del lecho, L
- C_W = concentración de $H_xPO_4^n$ en el medio acuoso, mg/L
- V_W = volumen de agua dentro del lecho, L
- C_S = concentración inicial de $H_xPO_4^n$ en el lecho, mg/L
- C_{IS} = concentración adsorbida de $H_xPO_4^n$ en el lecho, mg/L
- V_S = volumen del lecho, L

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

- V = volumen global del sistema, L
 t = tiempo, d
 C_I = concentración de $H_xPO_4^n$ a la entrada del sistema, mg/L
 Q_I = flujo volumétrico a la entrada del sistema, L/d
 C_E = concentración de $H_xPO_4^n$ a la salida del sistema, mg/L
 Q_E = flujo volumétrico a la salida, L/d
 C_I = concentración interna de $H_xPO_4^n$ en el lecho, mg/L
 Q_{IP} = volumen de plantas que ingresan al sistema (caída de hojas y tallos), L/d
 Q_{EP} = volumen de plantas que salen del sistema (cosecha o arrastre del viento), L/d
 K_X = constante de decaimiento o generación de $H_xPO_4^n$ por adsorción, precipitación o por reacciones bioquímicas, 1/d
 C_X = concentración de $H_xPO_4^n$ en el lecho, en el sedimento o en las plantas y microorganismos, mg/L

3.4.1. Modelo de diseño de un humedal artificial para la remoción de fósforo

La remoción de P no es completamente efectiva en los HA *convencionales* (conformados con plantas macrofitas y lechos a base de silicatos y arcillas). Durante el primer año de operación los rendimientos pueden ser excelentes, aún en sistemas con medios de soporte constituidos con minerales, debido a fenómenos tales como la adsorción-precipitación y la fijación abundante de las plantas durante su propagación y crecimiento. La remoción de P a largo plazo, sin embargo, puede ocurrir solo a través de la acumulación de sedimentos. Estos sedimentos se acumulan como turba o lodos dentro del medio. El P es retenido por esta vía como precipitados de hierro, aluminio y/o calcio (Sakadevan y Bavor, 1998; Wood y McAtamney, 1996).

Como la deposición de sedimentos es el principal mecanismo de acumulación de P, la masa removida es función del área superficial del HA y de la razón de carga del P. Numerosos investigadores están de acuerdo en que un modelo basado en una forma general de primer orden representa el sistema, sin embargo, no existe consenso acerca de la constante que va asociada al modelo; de hecho, las descripciones actuales por lo general sólo consideran la acumulación de P a través de la sedimentación.

Uno de los modelos más recurrentes es el propuesto por Kadlec y Knigh (1996), el cual se basa en el análisis de los datos de la *North American Data Base*. De la información analizada, han propuesto una constante de primer orden igual a 10 m/año para estimar la remoción de P en un sistema de HA. Los 10 m/año son equivalentes a un promedio diario de 2.74 cm/d que es lo que se usa en la ecuación siguiente, que se deriva del modelo del balance general de P en un HA:

$$\frac{C_e}{C_o} = \exp \left[\frac{-K_R}{CH} \right] \quad (3.7)$$

Donde:

- C_e = Concentración de fósforo en el efluente, mg/L
 C_o = Concentración de fósforo en el influente, mg/L
 K_R = constante de primer orden, cm/d
 CH = razón de carga hidráulica promedio anual, cm/d.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Como la CH es igual al gasto promedio (Q) entre el área superficial (A_S), la ecuación anterior también se puede expresar como:

$$A_S = \frac{(b)(Q)\ln(C_o/C_e)}{K_R} \quad (3.8)$$

Donde b es un factor de conversión igual a 100 cm/m

El anterior modelo en su cinética involucra el decaimiento global de P y cuantifica únicamente sus entradas y sus salidas, sin verificar todas las transformaciones que ocurren dentro del sistema. Un modelo más completo y que mejor describiera los fenómenos que suceden en el HA debiera de considerar al menos las transformaciones más significativas en la remoción de P , las cuales están planteadas en la ecuación 3.2, tales como la fisicoquímica, por adsorción y precipitación; la bioquímica por asimilación y/o redistribución microbiana y vegetal y la física, por filtración y sedimentación.

CAPÍTULO 4: MATERIALES Y MÉTODOS

El plan de trabajo experimental consistió en las etapas que se resumen en al figura 4.1.

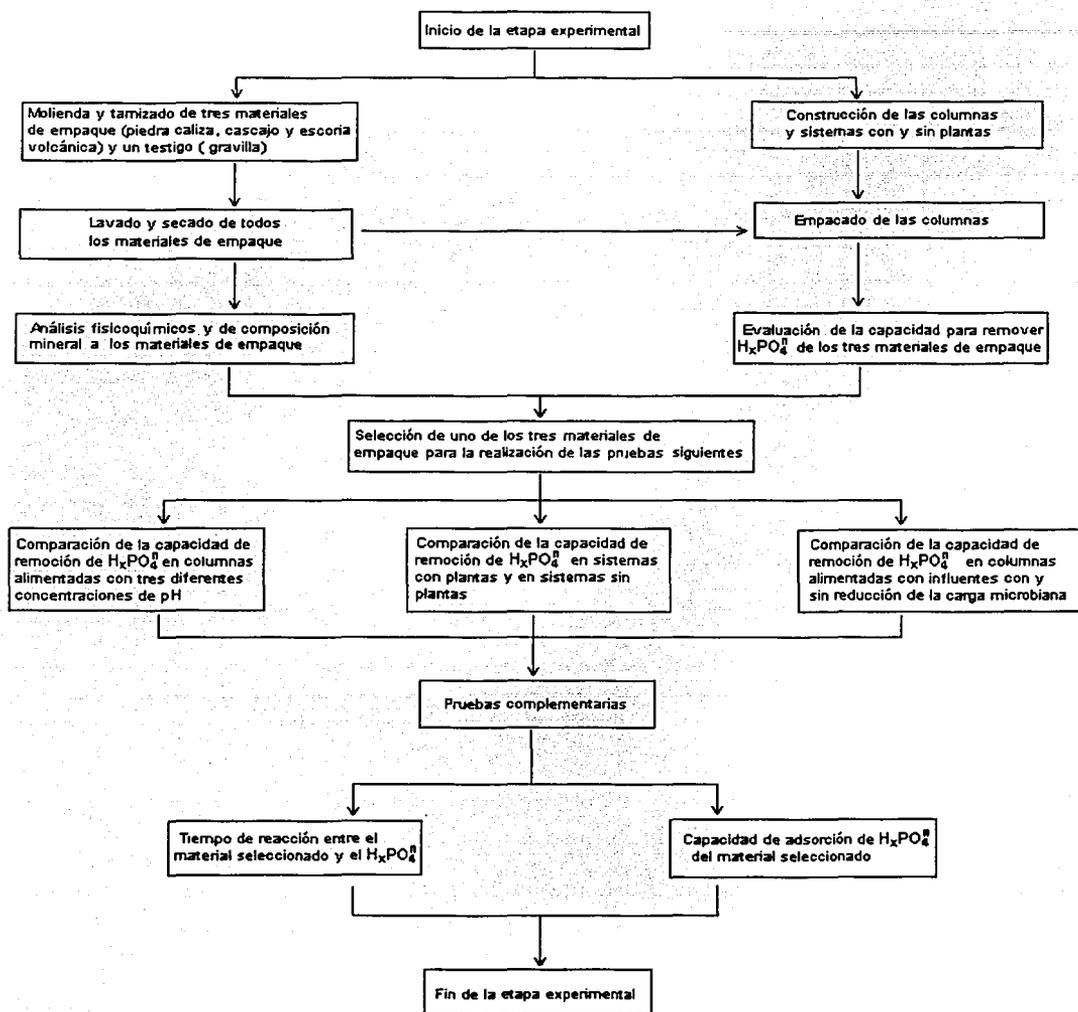


Figura 4.1. Diagrama de flujo de las actividades llevadas a cabo en la etapa experimental

Con relación al diseño experimental, se establecieron los 4 estudios siguientes:

1. Se compararon tres materiales de empaque con respecto a su capacidad para remover ortofosfatos. Las columnas utilizadas para esta prueba fueron la 1, 2, 3 y 4 (tabla 4.2). Para determinar las diferencias significativas entre cada columna (tratamiento) con un *control* (columna 4) se utilizó la *Prueba de Dunett* (Anexo B).

2. Se comparó, a tres distintos valores de pH en el influente, la capacidad para remover ortofosfatos de la piedra caliza. Las columnas utilizadas para esta prueba fueron la 1A, 2A y 3A (tabla 4.2). Para determinar las diferencias significativas entre cada columna (tratamiento) con un *control* (columna 3A) se utilizó la *Prueba de Dunett* (Anexo B).

3. Se comparó, con reducción y sin reducción de la carga microbiana en el influente, la capacidad para remover ortofosfatos de la piedra caliza y de la gravilla. Las columnas utilizadas para esta prueba fueron la 3A, 4A, 5A y 6A (tabla 4.2). Para determinar estadísticamente las diferencias mínimas que existen entre las medias de los tratamientos (columnas) significativamente diferentes se utilizó la *Prueba de la diferencia significativamente mínima* (Anexo B).

4. Se comparó, en presencia y ausencia de plantas vasculares, la capacidad para remover ortofosfatos de la piedra caliza y de la gravilla. En la tabla 4.3 se resumen las características de esta prueba. Para determinar estadísticamente las diferencias mínimas que existen entre las medias de los tratamientos (sistemas) significativamente diferentes se utilizó la *Prueba de la diferencia significativamente mínima* (Anexo B).

Cabe señalar que además, de los análisis estadísticos mencionados, también se realizaron las siguientes pruebas: independencia de los datos, normalidad de poblaciones y homoscedasticidad. Dichas pruebas son requisitos que se deben cumplir en cualquier análisis estadístico (Anexo B).

4.1. Preparación y acondicionamiento de materiales de empaque, columnas, sistemas con y sin plantas y recipientes de almacenamiento del influente

Para el acondicionamiento de las columnas, los sistemas con y sin plantas y los recipientes de almacenamiento de agua se utilizaron los materiales y herramientas que se indican en la tabla 4.1.

Respecto al origen de los materiales de empaque, los dos lotes de piedra caliza fueron obtenidos de las minas del municipio de Tepeji del Río, en el estado de Hidalgo, México; el cascajo se consiguió de la demolición de una casa habitación al sur de la Ciudad de México y la gravilla *convencional* y la escoria volcánica, ambos materiales típicos de construcción en la parte centro de México, se adquirieron en una tienda de materiales de construcción, ubicada también en la zona sur de la Ciudad de México.

Dichos materiales de empaque se molieron y tamizaron. Posteriormente, se lavaron con agua corriente y se enjuagaron con agua destilada. Luego de secarse, se seleccionaron las siguientes cantidades: 120 y 80 kg del primero y segundo lote, respectivamente, de la piedra caliza, 30 kg de cascajo, 50 kg de escoria volcánica y 280 kg de gravilla. Después, se llevaron a esterilización en equipos autoclave, durante 20 minutos, a 115 libras de presión y 120 °C, lo anterior con el fin de reducir la presencia de microorganismos.



Tabla 4.1. Materiales, herramientas y reactivos utilizados en las pruebas experimentales

Materiales	Herramienta	Reactivos
11 columnas de PVC (1 m x 100 mm)	Arco con segueta	10 L de ácido clorhídrico (HCl)
11 conectores (100 mm)	2 desarmadores	Solución amortiguadora para pH
11 tapas (100 mm)	Espátula	80 L de agua destilada
4 tinas de polietileno (420x240x240mm)	Lijas	250 g de carbonato de calcio
Manguera de 4 mm (20 m de largo)	Martillo	10 g de bifosfato de potasio (KH ₂ PO ₄)
Pegamento para PVC (250 mL)	Pinzas de mecánico	15 ejemplares de <i>Arundo donax</i> de 15 cm de largo en promedio
Silicón (150 mL)	Cinta métrica	
6 garrafones (60 y 100 L)	Manguera de 25 mm (5 m)	
3 llaves de nariz	Equipo	
2 lotes de piedra caliza de 40 y 220 kg	Espectrofotómetro UV	4 autoclaves
1 lote de cascajo de 30 kg	Espectrofotómetro de absorción atómica	Estufa
1 lote de gravilla de 350 kg	Balanza analítica	Cronómetro
1 lote de escoria volcánica de 50 kg	Potenciómetro	Cristalería varia

El empaqueo de la columnas se hizo de acuerdo a como indican la figura 4.2 y la tabla 4.2 (Drizo *et al.*, 1997; Farahbakhshazad y Morrison, 2000; Peterson *et al.*, 1998). En la columna 2 se utilizó piedra caliza proveniente del primer lote, en tanto que en las columnas 1A, 2A, 3A, 6A y 7A se empleó material del segundo lote. El tamaño de partícula utilizado en cada horizonte se estableció de acuerdo a lo señalado en la figura 4.3 (Randall *et al.*, 1992).

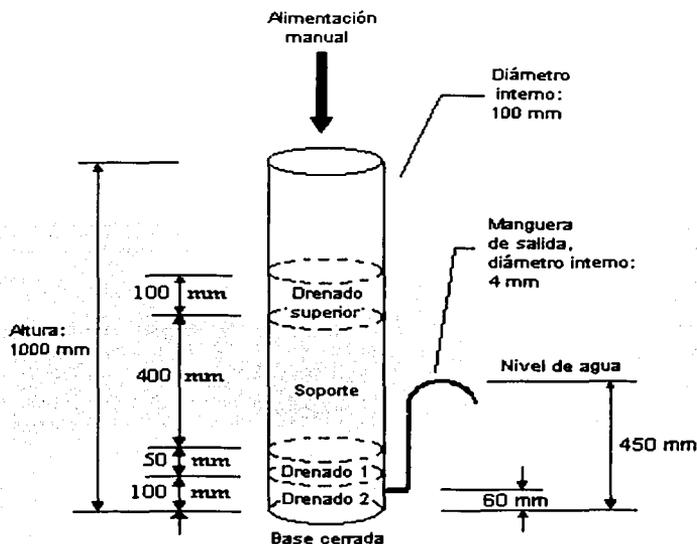


Figura 4.2. Arreglo general de cada columna

El diseño de las columnas se basó en los principios propuestos por las técnicas de similitud dinámica y química (Bosworth, 1996; Walas, 1992). Respecto a las pruebas que se ejecutaron en el presente estudio, las suposiciones en que se basan estos métodos son: a) la reacción de adsorción entre los materiales de empaque y el ortofosfato sigue un mecanismo de primer orden; b) el análisis de las leyes de conservación se basa en una relación *radio/longitud* de un reactor cilíndrico que se ubica entre los valores comprendidos de 1/8 a 1/10 (en el caso de la columnas su razón *radio/longitud del soporte* fue de 1/8; c) en reactores empacados la relación *tamaño de partícula/diámetro de columna* debe ser mayor a 1/15 (las columnas fueron diseñadas a una razón aproximada de 1/50) para asegurar una adecuada distribución del fluido en su superficie y d) tamaños de partícula cuyos valores faciliten una apropiada conductividad hidráulica en el material de empaque (los valores recomendados se ubican entre 1×10^{-4} y $1 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{m}^2 \text{ s}$).

Tabla 4.2. Características de las columnas por tipo de empaque y parámetros analizados

Columna	Material	pH del influente	Estudio	Tipo de influente	Reducción de la CM	Parámetros analizados (influente-efluente)
1	Cascajo	7.3 a 7.8	Prueba	ARE	Sí	Alc, pH, P_xO_4^n , DBO_5 , CH
2	P. caliza	7.3 a 7.8	Prueba	ARE	Sí	Alc, pH, P_xO_4^n , DBO_5 , CH
3	E volcánica	7.3 a 7.8	Prueba	ARE	Sí	Alc, pH, P_xO_4^n , DBO_5 , CH
4	Gravilla	7.3 a 7.8	Testigo	ARE	Sí	Alc, pH, P_xO_4^n , DBO_5 , CH
1A	P. caliza	9.0	Prueba	ARE	Sí	Alc, pH, P_xO_4^n , CH, UFC
2A	P. caliza	10.0	Prueba	ARE	Sí	Alc, pH, P_xO_4^n , CH, UFC
3A	P. caliza	7.3 a 7.8	Prueba	ARE	Sí	Alc, pH, P_xO_4^n , CH, UFC
4A	Gravilla	7.3 a 7.8	Testigo	ARE	Sí	Alc, pH, P_xO_4^n , CH, UFC
5A	Gravilla	7.3 a 7.8	Testigo	ARE	No	Alc, pH, P_xO_4^n , CH, UFC
6A	P. caliza	7.3 a 7.8	Prueba	ADE	Sí	Alc, pH, P_xO_4^n , CH, UFC
7A	P. caliza	7.3 a 7.8	Prueba	ARE	No	Alc, pH, P_xO_4^n , CH, UFC

Notas: ARE: agua residual enriquecida con P_xO_4^n , ADE: agua destilada enriquecida con P_xO_4^n , CM: carga microbiana, Alc: alcalinidad, P_xO_4^n : ortofosfatos, CH: conductividad hidráulica, UFC: unidades formadoras de colonias

Respecto a los sistemas con y sin plantas, en la figura 4.3 y en la tabla 4.3 se muestra su forma de acondicionamiento, los tipos de empaque e influente utilizados, así como los análisis realizados durante la prueba (Wood y McAtamney, 1996; Zhu *et al.*, 1997).

Tabla 4.3. Relación de los sistemas experimentales empleados

Sistema	Material	Tipo de experimento	Plantas	Parámetros analizados (influente-efluente)
A	P. caliza	Prueba	Sí	Alc, pH, P_xO_4^n , DBO_5 , CH
B	P. caliza	Prueba	No	Alc, pH, P_xO_4^n , DBO_5 , CH
C	Gravilla	Testigo	Sí	Alc, pH, P_xO_4^n , DBO_5 , CH
D	Gravilla	Testigo	No	Alc, pH, P_xO_4^n , DBO_5 , CH

El tamaño de partícula del medio de soporte para cada uno de los 4 sistemas se ubicó entre 0.5-1.0 mm, mientras que la zona de drenado se conformó a base de gravilla de 4-8 mm de tamaño (figura 4.4). En los sistema A y C se plantaron tres ejemplares de *Arundo donax*, en su fase inicial de crecimiento (10-15 cm de longitud de tallo) (DeBusk *et al.*, 2000).

Drenado superior gravilla, 4-8 mm
Soporte cascajo, escoria volcánica o gravilla 0.5-1.0 mm
Drenado 1. Gravilla, 4-8 mm
Drenado 2. Gravilla, 8-12 mm

Figura 4.3. Tipo y tamaño de partícula para cada horizonte en las columnas experimentales

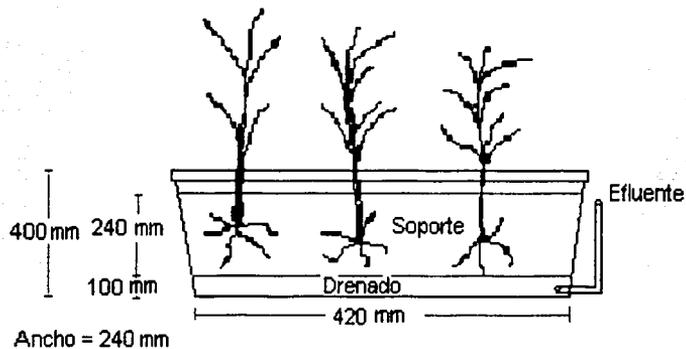
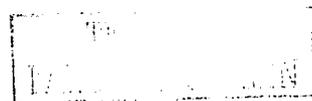


Figura 4.4. Arreglo general de los sistemas con plantas

Para el almacenamiento de los influentes requeridos en las pruebas, se utilizaron garrafones de polietileno de 50 L. Con el propósito de evitar al máximo la entrada de microorganismos, durante la toma de agua, a las boquillas de los garrafones se les instaló tapones acondicionados con manguera en forma de serpiente (figura 4.5).

Todos los recipientes, sistemas con y sin plantas, columnas y accesorios complementarios fueron desinfectados con una solución de yodo, a razón de una parte de esta sustancia por cuatro partes de agua destilada (siguiendo las instrucciones del fabricante de la marca *Isodine*).



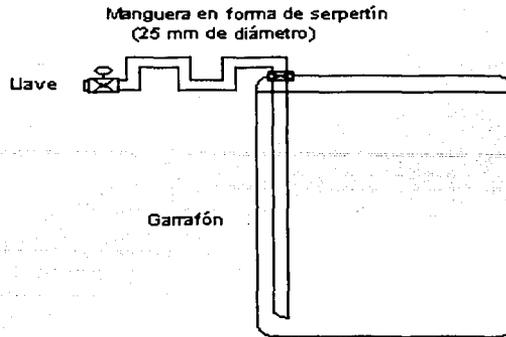


Figura 4.5. Arreglo general de los recipientes de almacenamiento del influente

4.2. Pruebas fisicoquímicas a los materiales de empaque

Para llevar a cabo el análisis de los 3 materiales de empaque, antes del inicio de la alimentación, se tomaron muestras de 200 g de cada uno y se llevaron a peso constante, a 105°C (Ariyawathie *et al.*, 1987; Braskerud, 2000; Coveney *et al.*, 200; Dierberg *et al.*, 2002; Sakadevan y Bavor, 1998). Posteriormente, se les determinaron los siguientes parámetros: pH, alcalinidad, conductividad hidráulica, composición de los iones hierro, calcio y aluminio, densidad, volumen específico y porosidad.

Las técnicas que se utilizaron para cada parámetro fueron: alcalinidad, por titulación potenciométrica; hierro, aluminio y calcio, extracción en caliente utilizando HNO₃-H₂O₂ y después por espectrofotometría de absorción. El equipo que se utilizó para esta última prueba fue un espectrofotómetro de absorción atómica, marca Perkin-Elmer, modelo 560 (APHA, 2000). Por su parte, la conductividad hidráulica (CH) se determinó utilizando el procedimiento propuesto por la ecuación de Darcy (Mihelcic, 2001; Sotelo, 1999), la cual se expresa en la siguiente forma:

$$Q = kA \left(\frac{\Delta H}{\Delta L} \right) \quad (4.1)$$

Los valores que se propusieron para el cálculo fueron:

- Q = flujo volumétrico = 0.001 m³/d [1.16 x 10⁻³ m³/s]
- A = área superficial del tubo = 7.85 x 10⁻³ m² [diámetro = 10 cm]
- ΔL = longitud del medio de soporte = 0.40 m
- k = conductividad hidráulica; m³/m² s
- ΔH = carga hidráulica; m

Experimentalmente, el parámetro que se calculó fue la ΔH , luego se utilizó la ecuación 4.1 para determinar el valor de la k .

4.3. Alimentación de columnas y sistemas con y sin plantas y toma de muestras

El volumen de agua residual utilizado en las pruebas fue obtenido del efluente del sedimentador secundario de la planta de lodos activados de Ciudad Universitaria-UNAM, que trata aguas residuales de tipo doméstico. La caracterización fisicoquímica, elaborada por personal de la planta, se muestra en la tabla 4.4. Dicho lote de agua se esterilizó (20 minutos, 115 libras de presión a 120 °C) para reducir la carga microbiana. A continuación, a cada tipo de influente se le adicionó fosfato de potasio (KH_2PO_4) para incrementar su concentración aproximadamente en 22 mg/L de ortofosfato (H_xPO_4^n) (Arias *et al.*, 2001; Dittrich *et al.*, 1997; Pant y Reddy, 2000). La elección de esa concentración se hizo en función del valor máximo obtenido en los efluentes de las plantas de tratamiento secundario que actualmente operan en México, cuyo intervalo se ubica entre 8 y 22 mg/L (CNA 1997; INEGI, 1999). El volumen total de agua que se ocupó en las pruebas se señala en la tabla 4.5.

La decisión de emplear este tipo de agua residual se debió a los factores siguientes: a) evitar la formación de biopelícula en la superficie de las partículas, por la presencia de altas concentraciones de materia orgánica y microorganismos en el influente, que traería como consecuencia disponer de una menor superficie de contacto entre los minerales del lecho y el H_xPO_4^n ; b) prevenir un asolvamiento más acelerado del lecho por altas concentraciones de SST que provendrían de un influente no tratado previamente y que se sumarían a sólidos suspendidos que se forman de la reacción entre los minerales del lecho y el H_xPO_4^n ; c) evitar el posible incremento de la concentración de H_xPO_4^n , asociado con las características anaerobias de las columnas y los sistemas con y sin plantas y por las presencia de elevadas concentraciones de microorganismos y de materia orgánica en el influente y d) prevenir la disminución del pH por posible formación de ácidos grasos, como consecuencia de la actividad microbiana anaerobia, lo cual inhibiría la reacción entre la piedra caliza y el H_xPO_4^n , que se verifica a un pH superior a 8.5 unidades.

Las condiciones de operación que se llevaron a cabo en las columnas y en los sistemas con y sin plantas se indican en la tabla 4.6 (Johnson *et al.*, 1997; Peterson *et al.*, 1998; Tanner *et al.*, 1995; Wang y Mitsch, 1998; Wood, 1990). Los cuatro sistemas con plantas fueron alimentados con agua residual tratada a la que se le redujo la carga microbiana.

La alimentación de las columnas y de los sistemas con y sin plantas se efectuó de manera intermitente, con dos dosificaciones diarias, de lunes a viernes, semejantes a una razón de carga hidráulica superficial (RCHS) de 127 mm/día (equivalente a una razón de carga hidráulica volumétrica de 0.318 mm³/mm³d), el cual representó un valor superior en 10 veces a la carga propuesta por las normas de operación de los humedales artificiales de flujo vertical (HAFV) (Li *et al.*, 1999; Reddy y D'Angelo 1997; Tracy y Flaming 1987; Wood y McAtamney, 1996).

Tabla 4.4. Características del agua utilizada como influente en las pruebas

Parámetro	Unidad	Valores empleados para la prueba	Valores registrados, medidos mensualmente durante el periodo julio-diciembre de 2001
Potencial de hidrógeno	pH	7.16	7.46 ± 1.20
Nitrógeno Total	mg/L	17.32	19.52 ± 12.22
DBO ₅	mg/L	18	22 ± 14.20
DQO	mg/L	23	21 ± 18.20
SST	mg/L	16	19 ± 18.00
Sólidos Sedimentables	mL/L	0.12	0.22 ± 0.05
Grasas y Aceites	mg/L	1.25	1.14 ± 1.10
Unidades formadores de colonias	UFC/mL	16	22 ± 6.10
Huevos de Helminto	h/L	5<	5<
Zinc	mg/L	0.052	0.042 ± 0.010
Arsénico	mg/L	0.014	0.024 ± 0.020
Cadmio	mg/L	0.005	0.004 ± 0.001
Cianuro	mg/L	0.002	0.003 ± 0.003
Cobre	mg/L	0.053	0.049 ± 0.010
Cromo	mg/L	0.050	0.052 ± 0.030
Mercurio	mg/L	0.002	0.002 ± 0.002
Níquel	mg/L	Trazas	-
Plomo	mg/L	0.024	0.028 ± 0.002

Tabla 4.5. Preparación por carga microbiana y volumen necesario por tipo de influente

Tipo de agua	Reducción de la carga microbiana	Volumen necesario (L)
Residual tratada	Sí	720
Residual tratada	No	450
Destilada	Sí	80

Tabla 4.6. Condiciones de operación de las columnas y los sistemas con y sin plantas

Variable	Columnas 1 a 4	Columnas 1 A a 7A	Sistemas con y sin plantas
Q (mL/d)	1000	1000	7700
RCHS (mm ³ /mm ² d)	127	127	127
RCHV (mm ³ /mm ³ d)	0.318	0.318	0.318
Duración de la etapa (semanas)	6	12	6

Nota: Q: flujo volumétrico, RCHS y V: razones de carga hidráulica superficial y volumétrica

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

4.4. Análisis fisicoquímicos al influente-efluente

Se evaluaron semanalmente, en el influente y el efluente de las columnas y de los sistemas con y sin plantas los parámetros que están señalados en las tablas 4.2 y 4.3, de acuerdo con los métodos normalizados americanos (APHA, 2000).

La medición de ortofosfatos se hizo por medio del método colorimétrico del ácido vanadomolibdofosfórico. Para su medición se empleó el equipo de espectrofotometría UV/Visible de la marca *Pharmacia Biotech, Ultrospec 3000*, Modelo 80-2106-20. Para la medición del pH y de la alcalinidad se empleó un potenciómetro manual, pH/mV/°C, de la marca *Oakton*, Modelo 31488. Respecto a la DBO₅ se midió por la diferencia final e inicial de oxígeno disuelto tipo Winkler.

4.5. Pruebas de tiempo de reacción y capacidad de adsorción de la piedra caliza

4.5.1. Tiempo de reacción

Para llevar a cabo la prueba de reacción entre el ortofosfato y la piedra caliza, respecto al tiempo, se preparó una solución de H_xPO₄ⁿ a una concentración aproximada de 22 mg/L utilizando agua destilada.

En cada uno de los 8 frascos de polietileno de 200 mL utilizados en esta etapa, se adicionaron 155.50 g de piedra caliza de 0.5-1.0 mm de tamaño, proveniente del primer lote. Luego se vertieron 40 mL de la solución de H_xPO₄ⁿ en cada frasco. Con estos valores, la razón de carga hidráulica volumétrica fue de 0.159 mm³/mm³d (Anderson y Rosolen, 2000; Bachelor y Loots, 1996; Brett, *et al.*, 1997; Carlsson *et al.*, 1997; Richardson y Craft, 1993).

Cada frasco fue numerado del 1 al 8 y se llevaron a los tiempos de contacto que se indican en la tabla 4.7, con una temperatura de 25 °C ± 3 °C.

Tabla 4.7. Tiempos de contacto por frasco entre la solución de H_xPO₄ⁿ y la piedra caliza

Frasco	1	2	3	4	5	6	7	8
Tiempo de contacto (minutos)	0	15	60	120	240	360	720	1440

Al término del tiempo de contacto, en cada frasco, se tomaron muestras de 10 mL, las cuales se diluyeron a la mitad y se centrifugaron a 2500 rpm, durante 5 minutos y luego se pasaron por un filtro de membrana de 0.45 µm (Brooks *et al.*, 2000).

Al filtrado obtenido se le determinó la concentración de H_xPO₄ⁿ, utilizando el método señalado anteriormente (APHA, 2000).

4.5.2. Capacidad de adsorción

Esta prueba se hizo en los materiales cascajo y piedra caliza del primero y segundo lote.

Para llevar a cabo la prueba de adsorción en cada material se prepararon las siguientes concentraciones de H_xPO₄ⁿ en agua destilada (mg/L): 0, 2.5, 5, 10, 20, 40, 80, 160 y 320 (Carlsson *et al.*, 1997; Coveney *et al.*, 2000; Haberl, 1997; Neal *et al.*, 2002).

Utilizando 9 frascos de polietileno de 250 mL, se vertieron en cada uno de ellos 200 mL de cada una de las soluciones preparadas.

A cada frasco con la solución se le adicionaron 5 g de piedra caliza de tamaño 0.5-1.0 mm; previamente llevados a peso constante a 105 °C.

Cada frasco con la solución y la piedra caliza se llevó a reposo por 48 horas, a una temperatura de 25 °C.

Luego del tiempo de reposo, se extrajeron 50 mL de solución a cada frasco y se centrifugaron a 2500 rpm, durante 5 minutos y luego se filtraron en un filtro de membrana de 0.45 µm.

Al filtrado obtenido se le determinaron: ortofosfatos, pH y alcalinidad utilizando los métodos señalados anteriormente (APHA, 2000).

TESIS CON
FALLA DE CALIDAD

CAPÍTULO 5: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. Pruebas fisicoquímicas a los materiales de empaque

En la tabla 5.1 se muestran los resultados obtenidos respecto a las características físicas de los materiales. Cualquier material que se seleccione debe contar con las propiedades que los haga adecuados para utilizarlos como medios de soporte en los HA. Dichas propiedades son fundamentalmente las siguientes: conductividad hidráulica, porosidad, resistencia mecánica, densidad relativa, área superficial específica, compatibilidad con los microorganismos y plantas y capacidad para la formación de biopelícula, que contribuya a la remoción de materia orgánica.

Respecto a la conductividad hidráulica (CH), los tres materiales de soporte evaluados presentaron valores que están acordes con los recomendados para ser utilizados en los HA. Dichas recomendaciones se ubican entre 1×10^{-4} y $1 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{m}^2 \text{ s}$ (Boon, 1985; EC/EWPCA, 1990). La escoria volcánica es la que presentó el valor más bajo de CH, en tanto que la piedra caliza fue la que tuvo el valor más alto. La prueba de CH se hizo al inicio y al final de los experimentos. Los valores para todos los materiales, no variaron apreciablemente en estas tres mediciones (3% aproximadamente). Estos resultados pueden sugerir que no hubo asolvamiento aparente en todo el periodo experimental, aunque sería recomendable hacer estudios a largo plazo, debido a que la CH tiende a disminuir con el tiempo.

En relación con la porosidad, en los HA se recomienda que los materiales deben contar con un valor superior a 0.3 unidades (King *et al.*, 1996; Kivaisi, 2001). Como se observa en la tabla 5.1, los tres materiales evaluados superaron este valor, especialmente la escoria volcánica, que es un mineral que, gracias a esta característica, ha demostrado diversas ventajas, en comparación con materiales de uso tradicional en los HA (tales como la arcilla y la gravilla *convencional*) para remover principalmente materia orgánica (Jiménez Tovar, 1999; Ramírez Carrillo *et al.*, 1998). La porosidad depende de la naturaleza de la partícula y principalmente, de su tamaño. En los HAFV se sugieren emplear partículas cuyos tamaños se ubiquen entre 0.5 y 2 mm para la conformación del medio de soporte principal (Peterson *et al.*, 1998; Reed *et al.*, 1995; Tanner *et al.*, 1998). El intervalo propuesto se establece con el fin de tener los valores más adecuados de CH y porosidad que permitan un funcionamiento óptimo del sistema.

Tabla 5.1. Características físicas de los materiales

Columna	1	2	3	4
Material	Cascajo	Piedra caliza	Escoria volcánica	Gravilla <i>convencional</i>
Conductividad hidráulica antes de la prueba ($\text{m}^3/\text{m}^2 \text{ s}$)	7.12×10^{-5}	5.19×10^{-4}	1.39×10^{-5}	5.45×10^{-4}
Conductividad hidráulica al final de la prueba ($\text{m}^3/\text{m}^2 \text{ s}$)	4.15×10^{-5}	9.21×10^{-4}	8.89×10^{-5}	3.11×10^{-4}
Porosidad	0.46	0.44	0.49	0.45
Densidad relativa (g/mL)	2.35	2.46	1.76	2.42

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Otro parámetro evaluado fue la densidad relativa; los materiales tuvieron un valor superior a 1.5 g/mL. En los HA es deseable que se tengan valores superiores a dicha recomendación, con el fin de evitar que, por efecto de la presión del fluido, las partículas tiendan a sufrir desordenes o desacomodos en los horizontes que conforman.

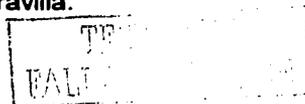
De acuerdo con los análisis de composición realizados, expuestos en la tabla 5.2, a ninguno de los materiales se les detectó presencia de P. Respecto a los dos lotes de piedra caliza, se observó que existieron diferencias en su concentración de carbonato de calcio, aunque provinieron de la misma mina. Cabe señalar que entre la extracción de uno y otro lote hubo una diferencia de 10 meses. Por consecuencia, el primer lote presentó los valores más elevados de alcalinidad, pH y conductividad eléctrica. En cuanto a la escoria volcánica, el mineral más importante que contuvo, para los fines de este estudio, fue el hierro, pero su concentración alcanzó valores menores al 20%, lo cual condujo a una limitada capacidad para remover ortofosfatos, tal como se confirmó en las pruebas subsecuentes.

Tabla 5.2. Características y composición del material de empaque al inicio de la prueba

Material	pH	Alcalinidad (mg CaCO ₃ /L)	P (mg/g)	Fe (mg/g)	Ca (mg/g)	Al (mg/g)	Conduct eléc (μS/cm)
1er. lote p. caliza	10.98	334.41	< 0.01	2.11	324	2.23	2826
2do. lote p. caliza	10.34	302.40	< 0.01	1.25	209	3.56	2350
Cascajo	9.12	282.23	< 0.01	7.18	233	19.23	2150
Escoria volcánica	5.20	11.12	< 0.01	43.56	0.82	2.57	3180
Gravilla	7.69	24.28	< 0.01	2.89	13.50	45.23	1612

De los tres medios de empaque evaluados, el cascajo fue el material más rico en minerales. En términos generales, está conformado por los tres minerales de interés para su interacción con el ortofosfato: Al, Fe y Ca. Esta ventaja puede hacer de este material un medio más flexible para su posible utilización, en caso de que se presenten influentes que tengan variaciones de pH. Si se cuenta con valores para este parámetro menores a 6 unidades, la interacción del H_xPO₄ⁿ la lleva a cabo principalmente con el Fe, si se tienen intervalos entre 6 y 8, se une con el Al y si existen valores mayores a 8 unidades reacciona entonces con el Ca. El cascajo tiene una ventaja adicional, ya que al ser un residuo resultante de la demolición de las construcciones, su costo es más bajo que otros materiales. La gran desventaja que presenta es que no es homogéneo, tanto por su uso original en la construcción (losa, paredes, piso, estructuras, etc.) como por la localidad de donde se consiga. Además, aunque es un residuo prácticamente sin costo, su acopio es muy limitado, poco abundante y lejano a las zonas de posible construcción de los HA (áreas suburbanas y rurales). Un problema adicional es su dificultad para separarlo de otros materiales indeseables que están mezclados con él (pinturas acrílicas, silicones, solventes, impermeabilizantes, restos de plásticos, etc.).

Una vez finalizada la etapa de alimentación a las columnas se procedió a llevar a cabo los mismos análisis de composición, descritos arriba. Para ello, se tomaron muestras del material de empaque aproximadamente a 15 cm de la base de las columnas. Los resultados se muestran en la tabla 5.3. Comparando ambas tablas se observa una disminución del pH y de la alcalinidad en todos los materiales. Esta situación pudo ser principalmente debida a dos factores: a) paulatino incremento en la concentración de H_xPO₄ⁿ, gracias a sus características ligeramente ácidas y b) decrecimiento en la concentración de carbonato de calcio, por reacción con el H_xPO₄ⁿ, en la piedra caliza, cascajo y gravilla.



Por otro lado, como resultado de su combinación con el $H_xPO_4^n$, los minerales Al, Fe y Ca decrecieron en su concentración. De ellos, el calcio fue el que más efecto presentó, debido básicamente a que, en términos generales, las columnas fueron alimentadas con un pH superior a las 8 unidades, que, como se mencionó, favorece la reacción entre el mineral y el nutrimento.

Con relación a la conductividad eléctrica, sus valores descendieron en todos los casos, como consecuencia de dos posibles factores: a) conversión de los minerales iónicos que se combinaron con el $H_xPO_4^n$, dando lugar a compuestos altamente estables, poco solubles y con baja capacidad para formar electrolitos y b) arrastre de los electrolitos no disueltos, por efecto del paso del fluido en las columnas.

Tabla 5.3. Características y composición del material de empaque al final de la prueba

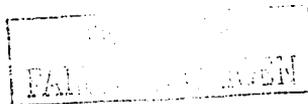
Material	pH	Alcalinidad (mg CO_3^{2-} /L)	P (mg/g)	Fe (mg/g)	Ca (mg/g)	Al (mg/g)	Conduct. eléc. ($\mu S/cm$)
1er. Lote p. caliza	9.08	26.41	< 0.01	1.88	283	2.13	2334
2do. lote p. caliza	9.14	22.13	< 0.01	1.15	155	3.16	2150
Cascajo	7.91	21.13	< 0.01	6.65	196	17.22	1789
Escoria volcánica	4.87	9.33	< 0.01	34.12	0.12	1.66	2455
Gravilla	6.65	18.22	< 0.01	1.55	8.15	40.24	1112

5.2. Columnas empacadas con tres diferentes materiales

Al término de la etapa correspondiente a la evaluación de la capacidad de remoción con los tres medios de empaque utilizados, dos de ellos, el cascajo y la piedra caliza del primer lote, presentaron la mayor capacidad de remoción del $H_xPO_4^n$ (superior al 92%) (figura 5.1). Dicho porcentaje resultó ser similar y en algunos casos, superior al que muestran otros materiales utilizados en investigaciones parecidas, en las que se emplearon arcillas expandidas, esquistos y materiales sintéticos (Brooks *et al.*, 2000; Drizo *et al.*, 1997; Gray *et al.*, 2000; Richardson 1985, Tanner *et al.*, 1995). Tanto el cascajo (columna 1) como la piedra caliza (columna 2) decrecieron en su capacidad de remoción en menos de 2% aproximadamente, luego de 6 semanas de prueba. Lo anterior resulta importante si se considera que la alimentación a las columnas tuvo una razón de carga hidráulica superior a la recomendada por los criterios de alimentación en sistemas a escala real ($127 \text{ mm}^3/\text{mm}^2 \text{ d}$ contra el intervalo sugerido de $25\text{-}40 \text{ mm}^3/\text{mm}^2 \text{ d}$) y a que la concentración promedio experimental de ortofosfatos alimentada a las columnas 1 a 4 fue de 22.18 mg/L (Anexo A).

Tanto el cascajo como la piedra caliza, poseyeron cantidades superiores al 75% en contenido de $CaCO_3$, lo que les confirió una gran capacidad para reaccionar con el $H_xPO_4^n$.

Los dos materiales restantes, la escoria volcánica y la gravilla *convencional* (columnas 3 y 4, respectivamente) presentaron capacidades de remoción que decrecieron a medida que avanzó la prueba. Llama la atención el caso de la escoria volcánica, de la cual se esperaba una remoción más elevada de $H_xPO_4^n$, debido a que presenta concentraciones apreciables de hierro, pero la deficiente remoción que presentó, al inicio de 60% y cercana al 40% al final de



su evaluación, lo señala como un material con limitada capacidad para remover las sustancias asociadas al fósforo en aguas residuales, bajo las condiciones de prueba empleadas durante el presente estudio. La razón pudiera ser debida a que los valores de pH del influente (entre 7.1 y 7.5) no favorecieron la interacción entre el $H_xPO_4^{n-}$ y el Fe (tabla 5.2). Se sabe que esta reacción se realiza a valores de pH menores a 6 unidades. Otra causa pudo ser provocada por la baja concentración del mineral en la escoria volcánica (menor al 20%). El testigo para las pruebas en columnas fue la gravilla *convencional*. Cabe recordar que su elección se basó con base a que se tienen estudios detallados respecto a su comportamiento con el $H_xPO_4^{n-}$ (Peterson *et al.*, 1998; Sakadevan y Bavor, 1998), además de que es más económico y de más fácil adquisición, comparado con medios similares. Asimismo, se observó que los resultados obtenidos con este material están acordes con lo reportado por otros estudios (Arias *et al.*, 2001; Farahbakhshazad y Morrison, 2000; Johansson, 1997), el cual fue cercano al 50% para condiciones semejantes de operación y acondicionamiento de sistemas de remoción de P.

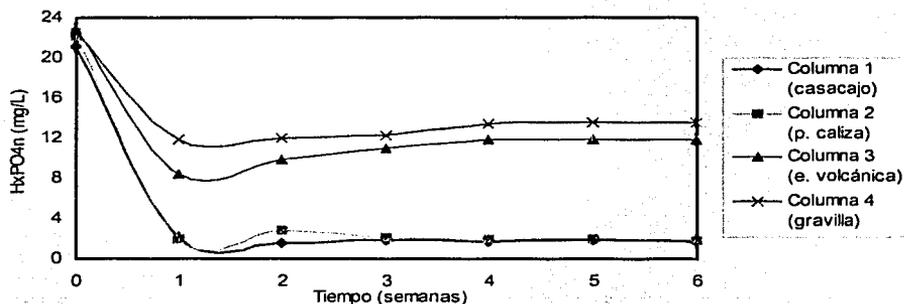


Figura 5.1. Concentraciones de $H_xPO_4^{n-}$ obtenidas en los efluentes por columna.

Nota: para esta y el resto de las figuras, el dato inicial de 0 en el eje de las abscisas *tiempo* representa la concentración promedio del influente alimentada.

Estadísticamente, el experimento realizado con *columnas empacadas con tres diferentes materiales de empaque*, respecto a la remoción de ortofosfatos cumplió con los requisitos siguientes: a) independencia de los datos, b) poblaciones con distribución normal y c) varianzas de las poblaciones iguales (Anexo B). Asimismo, para determinar las diferencias significativas entre cada media de uno o más tratamientos con un testigo o *control* específico, se utilizó la prueba de Dunnett. Las columnas 1 y 2 (empacadas con cascajo y piedra caliza, respectivamente) presentaron una mayor diferencia, d_i , en relación con la remoción de ortofosfatos (-22.7023 y -22.6239, respectivamente). Este análisis confirmó que estos dos materiales fueron los que presentaron la mayor capacidad de remoción cuando se compararon con el control. Por otro lado, la columna 3 (gravilla) tuvo la menor diferencia (-3.9933). Derivado de estos resultados y al compararse con la desigualdad teórica, $D_{0.025}(3, 20) = 2.54$, que fue mayor a estos valores, se concluyó que las columnas 1, 2 y 3 son significativamente diferentes de la columna *control* (columna 4, empacada con gravilla).

Por otro lado, con relación al pH, tanto la piedra caliza como el cascajo provocaron el incremento de este parámetro en el agua, en poco más de 1.5 unidades (el valor promedio del influente a lo largo de la prueba fue de 7.2 unidades). El efecto fue principalmente debido a que ambos materiales tienen cantidades apreciables de calcio, que confieren al agua características alcalinas (figura 5.2). Respecto a los dos materiales restantes, la escoria volcánica y la gravilla *convencional*, no modificaron sustancialmente el pH al agua.

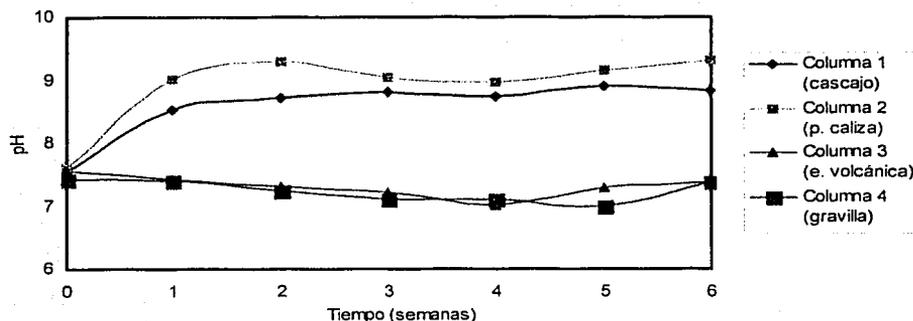


Figura 5.2. Valores de pH obtenidos en los efluentes por columna

En la figura 5.3 se muestra que la columna 2 (empacada con piedra caliza) le confirió al efluente el mayor incremento en la alcalinidad (superior al 90%); en tanto que la columna 1 (cascajo) no modificó sustancialmente este parámetro (menos del 5%). La columna 3 (escoria volcánica) y la columna 4 (gravilla), contrariamente, redujeron la alcalinidad al efluente, principalmente la primera. La piedra caliza incrementó la alcalinidad al agua debido a la alta concentración de CaCO_3 (superior al 80%). En las tres primeras semanas existió un valor cercano a $30 \text{ mg CaCO}_3/\text{L}$, pero después decreció a $26 \text{ mg CaCO}_3/\text{L}$ en promedio. Este fenómeno fue debido a que se encontró con una cantidad importante de piedra caliza en polvo adherida a la superficie de las partículas, con altas concentraciones de CaCO_3 , la cual se diluyó con el paso del fluido.

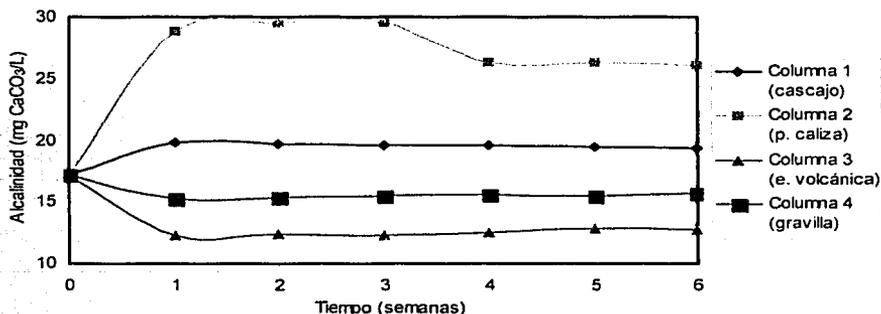


Figura 5.3. Concentraciones de alcalinidad obtenidas en los efluentes por columna

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Respecto a la DBO₅, en general para las cuatro columnas se obtuvo un valor promedio de remoción, influyente-efluente, cercano al 40% (figura 5.3). Este decremento fue principalmente debido al efecto de filtración física y no a la depuración microbiana, dado que al influente previamente se le redujo la carga microbiana y se le mantuvo en refrigeración a 4°C.

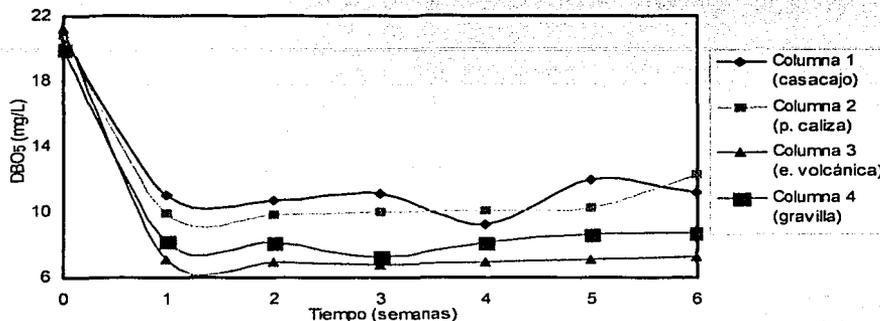


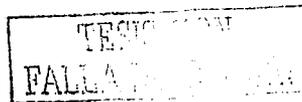
Figura 5.4. Concentraciones de DBO₅ obtenidas en los efluentes por columna

En términos generales, la anterior prueba derivó en la selección de la piedra caliza para su utilización en el resto de los ensayos. Dicha elección se derivó a partir de los siguientes criterios: a) una capacidad de remoción de ortofosfatos que permitió el cumplimiento de la normas (NOM-001-ECOL-1996) para descarga de aguas residuales en cuerpos superficiales, b) características hidráulicas y físicas acordes con las requeridas para su utilización en HAFV (tabla 5.1), c) amplia disponibilidad, a bajos costos, en gran parte de México y d) mayor homogeneidad en su composición química que, por ejemplo, el cascajo (tablas 5.2 y 5.3).

5.3. Sistemas con y sin plantas

En los sistemas se evaluó la capacidad de remoción de ortofosfatos en presencia y ausencia de especies vegetales. Debido al alcance del presente estudio sólo se llevó a cabo la experimentación por un periodo de 6 semanas. De acuerdo con diversos estudios, en las primeras 22 semanas de vida las plantas vasculares de este tipo (*Arundo donax*) llegan a tomar cerca del 30% del total de nutrientes necesario para su reproducción y propagación (Anexo C). Se eligió a esta especie, conocida vulgarmente como carrizo, caña o cañavera, porque es una de las plantas más comunes en los humedales naturales de México, es de fácil adquisición y posee una buena adaptación a las aguas residuales (Jiménez Tovar, 1999; Schaller, 1998).

En los sistemas A y C se plantaron tres especies. En la tabla 5.4, donde se muestran las alturas promedio alcanzadas, se observa que las plantas del sistema A tuvieron un menor desarrollo. Esta situación quizá fue debida a las condiciones alcalinas y a los altos valores de pH que prevalecieron como consecuencia de que el medio de soporte se conformó con piedra caliza. Después de la quinta semana, el tamaño de las plantas en ambos sistemas se equilibró, presentándose una diferencia, en uno y otro, de 2 cm. La posible explicación es que las concentraciones de la alcalinidad y del pH disminuyeron y que, por lo tanto, las plantas se lograron adaptar a la piedra caliza.



Esta prueba se realizó en los meses de mayo y junio. Las plantas recibieron la luz natural por espacio de 4-5 horas diarias, a una temperatura entre 14 y 29°C. Los sistemas se alimentaron a una concentración media de 22.44 mg $H_xPO_4^n/L \pm 3.8$ mg $H_xPO_4^n/L$ (Anexo A).

Tabla 5.4. Altura promedio de las plantas por sistema (cm)

Sistema	Características	Semanas						
		0	1	2	3	4	5	6
A	P. caliza	14 ± 6	16 ± 6	19 ± 4	25 ± 5	37 ± 4	55 ± 5	70 ± 4
C	Gravilla (testigo)	13 ± 5	19 ± 4	24 ± 3	33 ± 5	41 ± 6	57 ± 6	72 ± 7

En la figura 5.5 se muestran los resultados respecto a la remoción de $H_xPO_4^n$ en los sistemas con y sin plantas. En ella se observa que en las tres primeras semanas de operación no hay una diferencia notoria en la remoción entre el sistema A (conformado con piedra caliza y plantas) y el sistema B (a base de piedra caliza sin plantas). Posteriormente, a partir de la tercera semana y hasta el final de la prueba, como resultado de su adaptación a la piedra caliza, el sistema A alcanzó una remoción superior a un 5% con respecto al sistema B. Los sistemas C (gravilla con plantas) y D (gravilla sin plantas) tuvieron similar diferencia en la capacidad de remoción de $H_xPO_4^n$ (4% mayor en el C).

Estadísticamente, el experimento *Sistemas con y sin plantas*, respecto a la remoción de ortofosfatos cumplió con los siguientes requisitos: a) independencia de los datos, b) poblaciones con distribución normal y c) varianzas de las poblaciones iguales (Anexo B). Asimismo, para determinar las diferencias mínimas que existieron entre las medias de poblaciones significativamente diferentes se utilizó la *Prueba de la diferencia significativa mínima* (DSM). De este análisis resultó que cuando se compararon entre sí los sistemas A y B y los sistemas C y D, sus diferencias absolutas (0.05 y 0.27, respectivamente) fueron menores que el valor obtenido por el estadígrafo de prueba; DSM = 0.6121. De manera que no existió diferencia significativa entre las medias de los sistemas A-B y C-D. Esto es, la presencia de plantas fue poco significativa en la remoción de $H_xPO_4^n$. El resto de las comparaciones (mostradas en la tabla B.16, del anexo B) sí ofrecieron una diferencia significativa al ser comparadas con la DSM, la cual estuvo condicionada por los tipos de material utilizados en la prueba (piedra caliza y gravilla *convencional*).

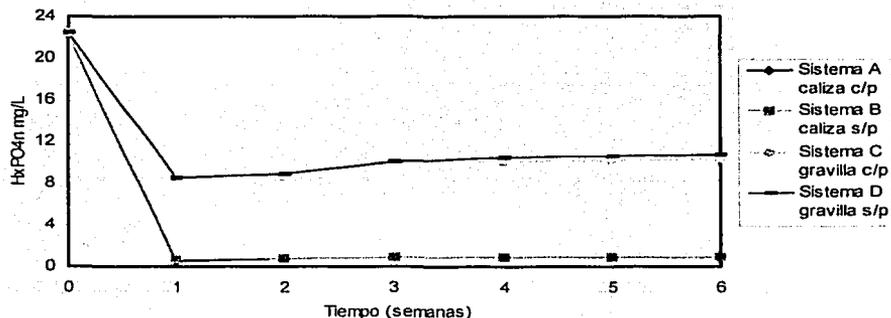


Figura 5.5. Concentraciones de $H_xPO_4^n$ obtenidas en los efluentes por sistema, con plantas (c/p) y sin plantas (s/p)

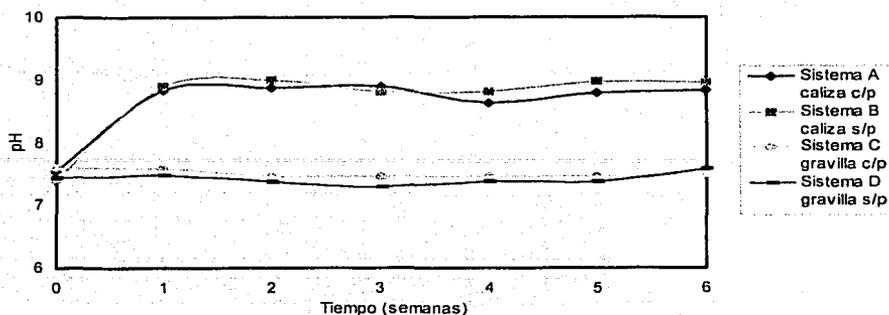


Figura 5.6. Valores de pH obtenidos en los efluentes por sistema

Las figuras 5.6 y 5.7 señalan los diferentes valores obtenidos de pH y de alcalinidad para cada sistema operado. Los sistemas A y B incrementaron los valores del efluente en estas variables, debido a que estuvieron empacados con piedra caliza. Comparando ambos sistemas no se observaron diferencias apreciables. Esto quiere decir que la presencia o ausencia de plantas no influyó significativamente, aunque a partir de la tercera semana la presencia de plantas tuvo cierto efecto amortiguante, al notarse un ligero decremento en las concentraciones de dichos parámetros.

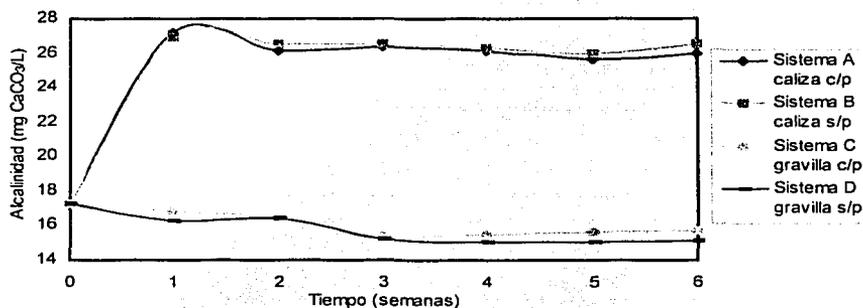


Figura 5.7. Concentraciones de alcalinidad obtenidas en los efluentes por sistema

En la figura 5.8 se observa en todos los sistemas una remoción de DBO₅ superior al 50%. Esta remoción se debió principalmente al efecto físico de filtración del medio de empaque. En los sistemas con plantas se obtuvo una remoción ligeramente mayor, debida probablemente, a que las raíces y rizomas de las plantas propiciaron un decaimiento de microorganismos que transformaron la materia orgánica. Finalmente, en todos los sistemas se denotó una pequeña y paulatina disminución en la capacidad de remoción de DBO₅, tal vez debida a una creciente saturación del medio de soporte.

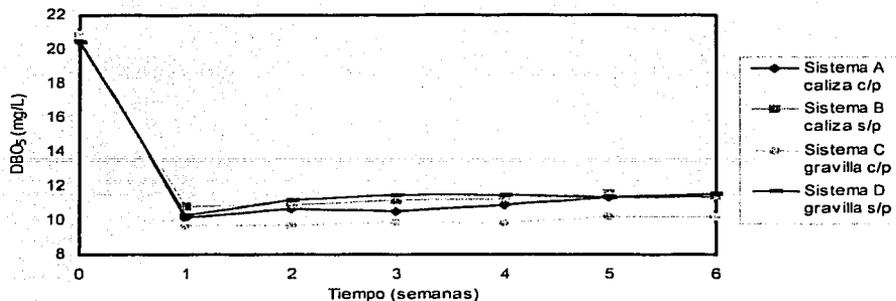


Figura 5.8. Concentraciones de DBO₅ obtenidas en los efluentes por sistema

5.4. Columnas empacadas con piedra caliza y gravilla

En la figura 5.9 se muestran las comparaciones de las tres primeras columnas (1A, 2A y 3A). Se observa cómo la variación de pH en el influente modificó la capacidad de la piedra caliza para remover $H_xPO_4^n$. Particularmente, la columna 2A, cuyo pH para el influente se estableció en 10 unidades, es la que presentó la más alta remoción, en tanto que la ofreció la menor capacidad fue la columna 3A, la cual tuvo un pH variable, entre 7.3 y 7.8 unidades, con promedio de 7.45. La columna 6A (testigo) también tuvo una capacidad de remoción similar a la anterior; toda vez que la diferencia de pH en el influente, entre una y otra, no fue muy diferente, 6.8 a 7.3 unidades. La concentración promedio alimentada a las columnas fue de $22.21 H_xPO_4^n \text{ mg/L} \pm 1.45 H_xPO_4^n \text{ mg/L}$ (Anexo A).

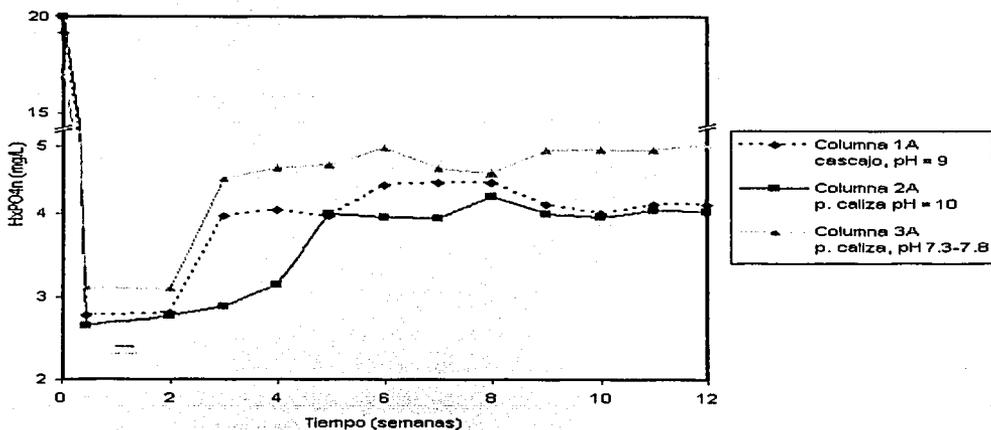


Figura 5.9. Concentraciones de $H_xPO_4^n$ en los efluentes de las columnas experimentales a tres distintos valores de pH en el influente

Por otro lado, si se observan las figuras 3.3 y 3.4 del capítulo 3, un pH entre 9 y 10 unidades favorece la disolución del ortofosfato y de la piedra caliza y quedan con mayor disponibilidad para reaccionar entre sí. En la tabla 3.4 se denotan los principales compuestos formados, por lo que de acuerdo con ésta existen altas probabilidades de que el compuesto formado sea la hidroxiapatita, $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$, que es el complejo con mayor estabilidad en el intervalo de valores de pH trabajados.

Estadísticamente, el experimento *Columnas empacadas con piedra caliza y gravilla*, respecto a la remoción de ortofosfatos cumplió con los requisitos de: a) independencia de los datos, b) poblaciones con distribución normal y c) varianzas de las poblaciones iguales (Anexo B). Asimismo, para determinar las diferencias significativas entre las medias de las columnas 1A y 2A (con pH de 9 y 10, respectivamente) con relación a la columna 3A (tratamiento *control* con pH de 7.3 a 7.8), se utilizó la prueba de Dunnett. Las diferencias, d_i , que presentaron dichas columnas fueron -2.0107 y -3.2171, respectivamente al ser comparadas con la columna *control*. Derivado de estos resultados y al compararse con la desigualdad teórica, $D_{0.025}(2, 33) = 2.31$, que fue mayor a estos valores, se concluyó que las columnas 1A y 2A fueron significativamente diferentes con la columna 3A *control*. De estas dos columnas, la 2A, con la mayor diferencia significativa, d_i , fue la que obtuvo la más alta capacidad de remoción.

En la figura 5.10 y en la tabla 5.5 se muestran los resultados de la reducción de la carga microbiana. Las pruebas se realizaron al inicio, a la mitad y al final del experimento.

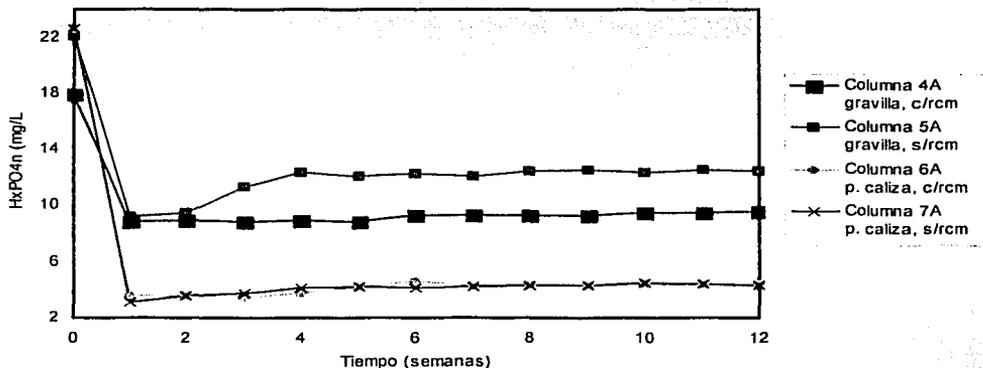


Figura 5.10. Concentraciones de H_2PO_4^- en los efluentes de las columnas experimentales con reducción (c/rcm) y sin reducción de la carga microbiana (s/rcm) en el influente

De la etapa inicial a la final de la prueba se observó un incremento en la concentración de colonias, debido principalmente a que las condiciones de manejo no fueron estériles. Además, en el influente hubo una cantidad remanente del materia orgánica ($\text{DBO}_5 = 17 \text{ mg/L}$) que permitió la sobrevivencia e incremento de algunos microorganismos. En todas las columnas se observó un porcentaje de remoción de colonias de 35% en promedio, probablemente debido al efecto de filtración física provocado por los distintos medios de soporte. Este fenómeno se ha estudiado en trabajos similares (Ksoll, 2002).

TESIS CON
FALDA DE CUBIEN

Debido a que el agua provino de un sedimentador secundario de un tratamiento biológico, a base de lodos activados, la carga microbiana fue baja (330 UFC/mL), por lo que su efecto en la remoción de $H_xPO_4^n$ fue limitada. En la figura 5.9 se observa que las columnas 3A y 7A (con reducción y sin reducción de la carga microbiana en sus influentes, respectivamente) presentaron una diferencia menor a 3 mg/L de ortofosfatos. Cabe resaltar que, al inicio de la prueba, las columnas con reducción de la carga microbiana (4A y 6A) se alimentaron con una concentración superior a 250 UFC/mL, respecto a las columnas sin reducción de la carga microbiana (5A y 7A). Al final de la prueba hubo un incremento cercano al 20% en dicha diferencia.

En especial, las columnas 4A y 5A (empacadas con gravilla), removieron poco menos de un 50% del total de $H_xPO_4^n$ alimentado. Conforme pasó el tiempo de la prueba su capacidad fue disminuyendo ligeramente, como resultado del agotamiento paulatino de los constituyentes reactivos (hierro y aluminio, principalmente) (tabla 5.2).

Tabla 5.5. Carga microbiana como unidades formadoras de colonias (UFC/mL) en el influente y el efluente en las columnas

Columnas	Semana 0		Semana 6		Semana 12	
	Influente	Efluente	Influente	Efluente	Influente	Efluente
1A	76	42	205	96	174	66
2A	76	56	205	95	174	79
3A	76	61	205	120	174	98
4A	76	33	205	88	174	85
5A	330	152	420	220	490	311
6A	56	32	78	56	102	72
7A	330	190	420	132	490	120

En cuanto a las columnas 4A, 5A, 6A y 7A, se utilizó la *Prueba de la diferencia significativa mínima DSM* para determinar las diferencias mínimas que existieron entre sus medias. De este análisis resultó que cuando se compararon entre sí las columnas 6A y 7A, su diferencia absoluta (0.33) fue menor que el valor obtenido por el estadígrafo de prueba, $DSM = 0.4835$. De manera que no existió diferencia significativa entre las medias de estas dos columnas. Esto es, la presencia de microorganismos fue poco significativa en la remoción de ortofosfatos en las columnas. El resto de las comparaciones, tomando como referencia al estadígrafo DSM, mostradas en la tabla B.17, sí ofrecieron una diferencia significativa, la cual estuvo condicionada por los tipos de material utilizados para esta prueba (piedra caliza y gravilla *convencional*).

En términos generales y analizando los resultados obtenidos para la remoción de $H_xPO_4^n$, se observó un hecho común en las columnas y sistemas (figuras 5.1, 5.5 y 5.9): alrededor de la tercera semana existió un decremento en la capacidad de remoción de $H_xPO_4^n$. En algunos casos el fenómeno fue más evidente, como ocurrió en las columnas 1 a 4 (figura 5.1). Esta situación pudo ser debida a que hubo una fracción de piedra caliza, no cuantificada, en forma de polvo que se formó como producto de la molienda y tamizado, tuvo una participación importante en la reacción, pero una vez agotada provocó un decremento en la capacidad de remoción. Como se sabe, entre más pequeña es la partícula mayor será el área disponible efectiva de contacto.

TRIP
FALLA DE ORIGEN I

En las figuras 5.11 y 5.12 se muestran los resultados de pH y de alcalinidad. En las columnas 1A y 2A que se alimentaron con influentes cuyos valores fueron de 9 y 10 unidades, respectivamente, se obtuvieron los efluentes con pH más altos. A su vez, en las columnas referidas, también se alcanzaron las concentraciones de alcalinidad más elevadas. Dicho comportamiento estuvo influenciado por el hecho de que la piedra caliza incrementó su disociación cuando aumentó el pH.

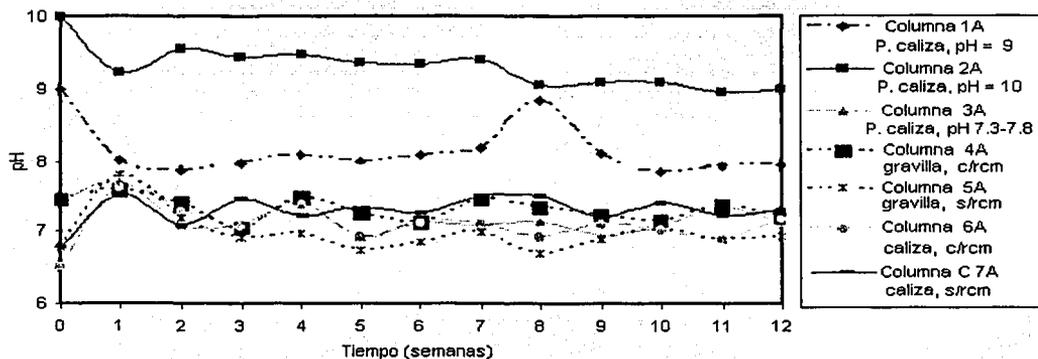


Figura 5.11. Valores de pH obtenidos en los efluentes de las columnas experimentales

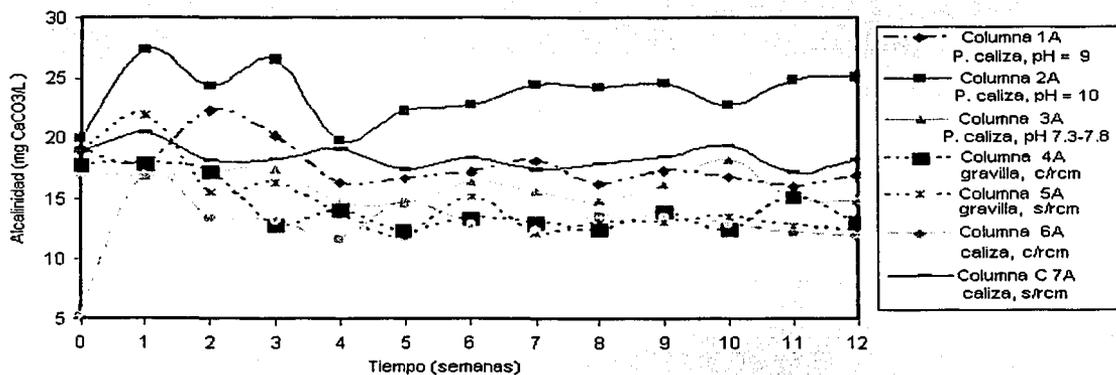


Figura 5.12. Concentraciones de alcalinidad en los efluentes de las columnas a distintos valores de pH.

En cuanto al pH, las columnas en su mayoría mantuvieron a lo largo de la prueba una diferencia aproximada entre el influente y el efluente de ± 0.4 unidades. Excepto con la columna 6, que ingresó con un promedio de 7.45 unidades, pero luego del contacto con la columna empacada con piedra caliza su valor se incrementó en 1.2 unidades

TRABAJO CON
FALLA DE CALIDAD

aproximadamente. Situación similar ocurrió con la alcalinidad, en donde en términos globales la concentración del efluente en las columnas 2A, 3A y 5A decreció, respecto al influente, en menos de 4 unidades. Mientras que la columna 6A fue la única que incrementó la alcalinidad del efluente en casi ocho unidades, como resultado de que se utilizó agua destilada como influente.

5.5. Tiempo de reacción y capacidad de adsorción del ortofosfato en piedra caliza

Respecto a la prueba para la determinación del tiempo de reacción entre la piedra caliza y el $H_xPO_4^n$, en la figura 5.13 se observó que ésta ocurrió en dos etapas: una rápida, con duración aproximada de una hora, donde cerca de un 70% de $H_xPO_4^n$ es removido y, la otra, lenta, que tardó hasta seis horas en alcanzar una remoción superior al 90%. La primera etapa pudo ser atribuida a la presencia de partículas finas en forma de polvo que estaban adheridas a la superficie de las partículas mayores. Este polvo contó con una superficie elevada que facilitó su disolución en el medio acuoso.

La importancia de esta prueba radicó en cuantificar el tiempo en que se verifica la reacción, con el fin de considerarlo como criterio para fijar el tiempo de residencia en las columnas experimentales.

Respecto a la prueba de adsorción, el procedimiento para obtener los resultados, que se muestran en las tablas 5.6, 5.7 y 5.8, fue el siguiente: C_0 fue la concentración inicial de $H_xPO_4^n$ de los volúmenes (V) de las soluciones que se adicionaron a los distintos recipientes, a los cuales, a cada uno, también se le agregaron 5 g de piedra caliza (m); C_e fue la concentración final de $H_xPO_4^n$ en equilibrio en los medios líquido y sólido. La masa de $H_xPO_4^n$ adsorbido por masa, x, se determinó a partir de la siguiente relación:

$$x = \frac{V(C_0 - C_e)}{m} \quad (5.1)$$

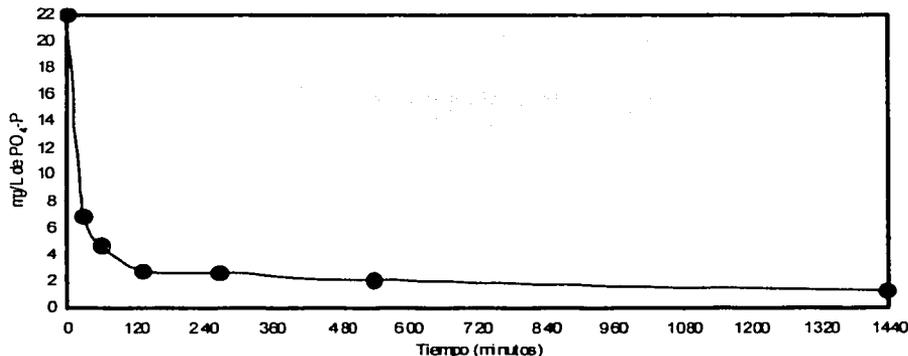


Figura 5.13. Perfil de la reacción entre la piedra caliza del segundo lote y la solución de $H_xPO_4^n$ con respecto al tiempo

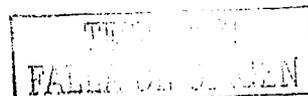


Tabla 5.6. Resultados obtenidos para la prueba de adsorción de $H_xPO_4^n$ en la piedra caliza del primer lote

Co (mg/L)	Ce (mg/L)	x (mg/g)	Ce/x (g/L)
0.0	0.0	0	-
2.62	0.0	0.104	0.00
5.14	0.0	0.204	0.00
9.81	0.11	0.388	0.26
19.92	0.23	0.788	0.25
39.53	0.34	1.568	0.19
80.94	0.55	3.216	0.16
160.81	1.01	6.392	0.16
319.12	10.80	12.332	0.88

Tabla 5.7. Resultados obtenidos para la prueba de adsorción de $H_xPO_4^n$ en la piedra caliza del segundo lote

Co (mg/L)	Ce (mg/L)	x (mg/g)	Ce/x (g/L)
0.0	0.0	0.00	-
2.61	0.00	0.10	0.00
5.22	0.01	0.21	0.06
9.77	0.29	0.38	0.78
19.91	0.57	0.77	0.74
39.20	1.45	1.51	0.96
79.94	2.52	3.10	0.81
160.31	9.02	6.05	1.49
320.61	44.40	11.05	4.02

Tabla 5.8. Resultados obtenidos para la prueba de adsorción de $H_xPO_4^n$ en el cascajo

Co (mg/L)	Ce (mg/L)	x (mg/g)	Ce/x (g/L)
0.0	0.0	0.00	-
2.61	0.00	0.10	0.00
5.11	0.00	0.20	0.00
9.85	0.04	0.39	0.10
19.92	0.11	0.79	0.14
39.53	0.12	1.58	0.08
80.90	0.28	3.22	0.09
160.80	0.76	6.40	0.12
319.11	7.01	12.48	0.56

TESIS CON
FALLA DE O. CAN

En las figuras 5.14, 5.15 y 5.16 se muestran las distintas curvas de adsorción respecto al tipo de medio de soporte adsorbente utilizado. De acuerdo con la ecuación 3.1, y utilizando una regresión lineal, la pendiente es $1/M$ y la ordenada al origen es $1/KM$. A partir de estos datos se obtuvieron la máxima cantidad de $H_2PO_4^-$ adsorbido por cantidad de medio, M , y la constante de Langmuir, K . Los resultados para cada material se muestran en la tabla 5.9.

Si se compara con otros resultados experimentales, la capacidad de adsorción de la piedra caliza y el cascajo resulta competitiva. La grava *convencional*, que es el material de uso común en los HA, posee un valor de casi 0.5 mg/g (Adler *et al.*, 1996), en tanto que algunos productos industriales tales como los agregados ligeros de arcilla (LECA, por sus siglas en inglés), la escoria de altos hornos o los derivados calcáreos que diversos autores señalan que pueden alcanzar una capacidad máxima de adsorción de hasta 44 mg/g (Gray *et al.*, 2000; Johansson, 1997; Wood y McAtamney, 1996).

Tabla 5.9. Resultados de la prueba de adsorción respecto al tipo de adsorbente

Adsorbente	Co = 22 a Ce = 5 mg/L				Co = 3.5 a Ce = 0.5 mg/L		R
	M (mg/g)	K (L/g)	X (mg/g)	Ta (años)	x (mg/g)	Ta (años)	
P. caliza (1er. lote)	14.34	0.56	10.58	6.44	3.15	11.49	0.94
P. caliza (2do. lote)	12.46	0.15	5.41	3.29	0.89	3.24	0.97
Cascajo	13.95	1.17	11.92	7.29	5.16	18.83	0.97

Por otro lado, si se establecen las condiciones y criterios de operación de las columnas, el tiempo de agotamiento del material (T_a) se puede calcular a partir de la siguiente relación matemática:

$$T_a = \frac{xM}{Q(Co - Ce/2)} \quad (5.2)$$

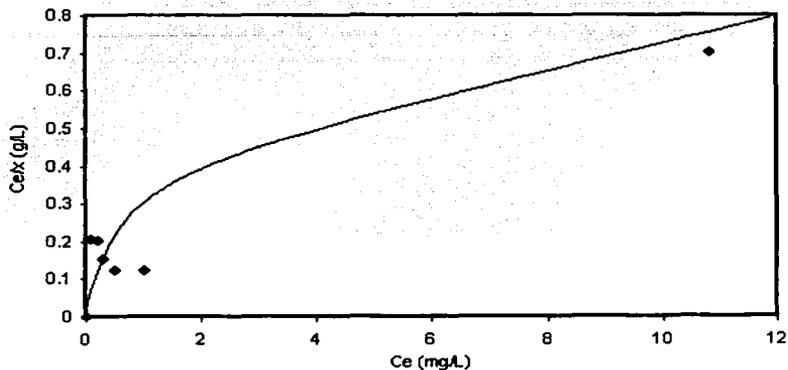


Figura 5.14. Curva de adsorción en la piedra caliza del primer lote, con respecto a la concentración de $H_2PO_4^-$



Si se sustituyen los datos de flujo de alimentación, Q , máxima cantidad de adsorbato adsorbida, cantidad de $H_xPO_4^n$ adsorbido por cantidad de medio, x , calculada a partir de la ecuación 5.2 y los datos experimentales resultantes; se obtiene el tiempo de agotamiento, T_a , para cada material (tabla 5.9). Se puede utilizar, además, para un cálculo comparativo, una concentración inicial y final de $H_xPO_4^n$: $C_o = 3.5$ mg/L y $C_e = 0.5$ mg/L.

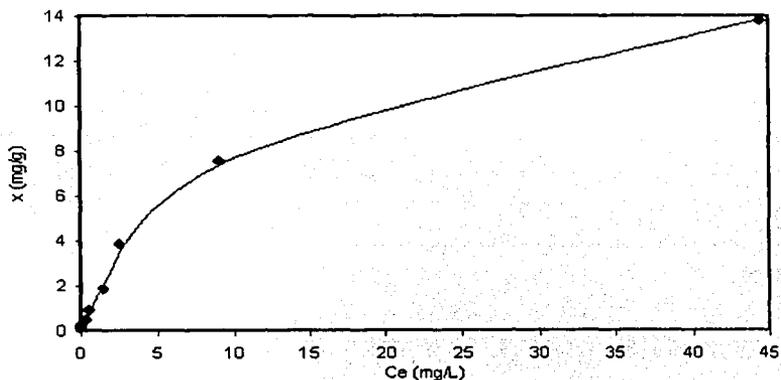


Figura 5.15. Curva de adsorción en la piedra caliza del segundo lote, con respecto a la concentración de $H_xPO_4^n$

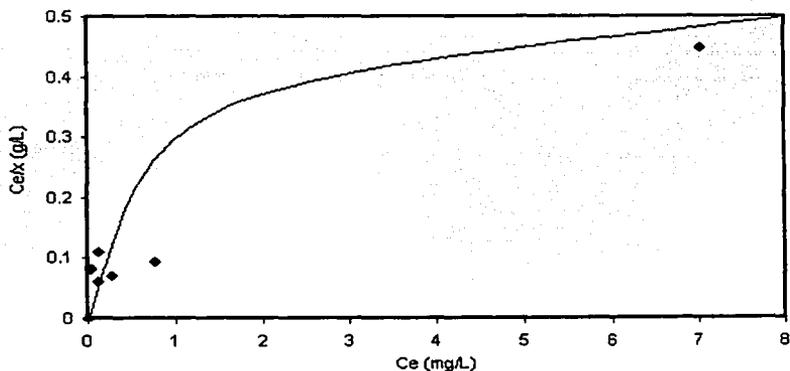


Figura 5.16. Curva de adsorción en el cascajo, con respecto a la concentración de $H_xPO_4^n$

ESTACION
FALLA DE CUBIEN

A partir de las gráficas 5.17, 5.18 y 5.19 y sustituyendo en la ecuación 3.4 los respectivos valores del coeficiente lineal de adsorción, k_d , y la concentración inicial presente de $H_xPO_4^n$ en el adsorbente, x_i , se obtuvieron los resultados de concentración de equilibrio mínima de $H_xPO_4^n$, CEP₀, que se representan en la tabla 5.10.

Tabla 5.10. Resultados para la concentración de equilibrio mínima respecto al adsorbente

Adsorbente	k_d (L/g)	x_i (mg/g)	CEP ₀ (mg/L)	R
Piedra caliza (1er. lote)	1.04	1.44	1.38	0.91
Piedra caliza (2do. lote)	0.24	1.17	4.97	0.94
Cascajo	1.64	1.44	0.88	0.92

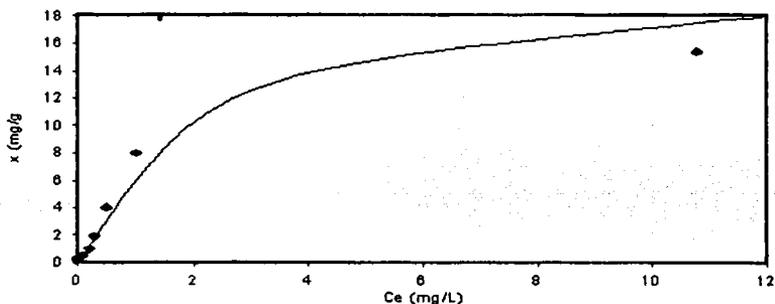


Figura 5.17. Isotherma de adsorción del $H_xPO_4^n$ sobre piedra caliza del primer lote

Los valores de CEP₀, para los adsorbentes evaluados, coinciden aproximadamente con las concentraciones obtenidas en los efluentes de las columnas empacadas con los mismos materiales (figura 5.1). Como ejemplo, la CEP₀ del cascajo fue 0.88 mg/L, mientras que el promedio de $H_xPO_4^n$ alcanzado en el efluente, representado por la columna 1 de la figura citada, fue de 1.52 mg/L.

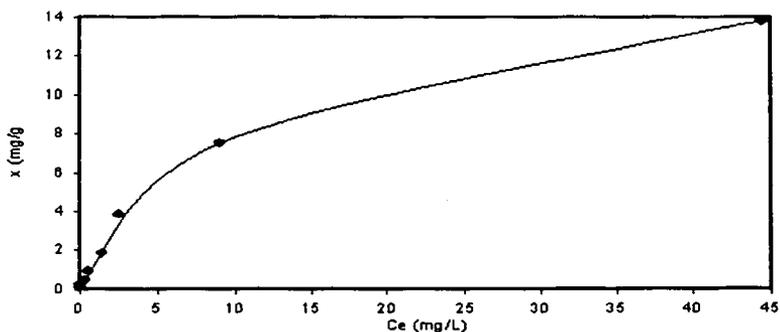


Figura 5.18. Isotherma de adsorción del $H_xPO_4^n$ sobre piedra caliza del segundo lote

ESTE CON
FALLA DE ORIGEN

Con referencia a los dos lotes de piedra caliza utilizados, se observa que el primero de ellos tuvo un valor casi 3.5 veces menor al segundo, como consecuencia de poseer casi un 30% más de CaCO_3 . En términos generales, tanto la capacidad de remoción de H_xPO_4^n (figuras 5.1 y 5.9) como el tiempo de agotamiento fueron menores cuando se utilizó el segundo lote. De estos resultados, se sugiere que uno de los criterios de selección del material es la concentración de los minerales que son reactivos con el H_xPO_4^n .

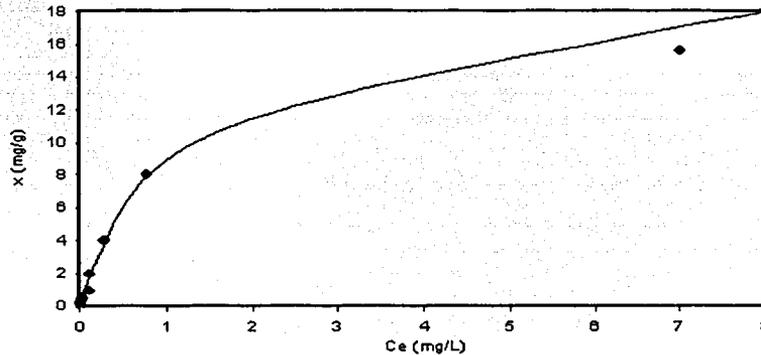


Figura 5.19. Isoterma de adsorción del H_xPO_4^n sobre cascajo

5.5.1. Área superficial de la piedra caliza

Es posible calcular el área específica de las partículas (el área específica es el área superficial total de un gramo de adsorbente) (A) si se conoce el área superficial que ocupa cada molécula de H_xPO_4^n sobre la superficie del adsorbente. Se sugiere asumir un área superficial $\delta = 2.1 \times 10^{-19} \text{ m}^2$ (21 \AA^2) por cada molécula adsorbida (Shoemaker, 1972). El área total por gramo se calculó a partir de la relación siguiente:

$$A = MN\delta \quad (5.3)$$

Donde N es el número de Avogadro ($6.023 \times 10^{23} \text{ 1/mol}$). En la prueba de adsorción se determinó el valor de la máxima cantidad de H_xPO_4^n adsorbido por cantidad de medio, M. Los datos obtenidos para cada material se muestran en la tabla 5.11.

Tabla 5.11. Resultados del área total por tipo de adsorbente

Adsorbente	M (mg/g)	A (m^2/g)
Piedra caliza (1er. lote)	14.34	23.88
Piedra caliza (2do. lote)	12.46	20.74
Cascajo	13.95	23.23

TESI CON
FALLA DE COCEN

Estos datos demuestran que el área total de cada uno de los tres materiales se encuentra por encima del valor mínimo recomendado ($10 \text{ m}^2/\text{g}$) para medios de soporte utilizados en los HA (Ann *et al.*, 2000; Ping *et al.*, 2001; Yang *et al.*, 2001).

Por otro lado, se observó que trabajando con partículas de diámetro entre 1 a 2 mm se tuvo un valor adecuado de la conductividad hidráulica (CH) y que este no decreció a lo largo de la prueba. Este comportamiento estuvo relacionado con la baja formación de sedimentos, de menos de 2 mm de espesor. Lo que da pie a experimentar con diámetros de partícula menores para incrementar el área superficial disponible, que a su vez aumente la capacidad de remoción, hasta un tamaño tal que no provoque problemas con la CH y con el tiempo de asolvamiento del medio.

5.6. Tiempo de residencia hidráulico de las columnas y sistemas con y sin plantas

El tiempo de residencia hidráulico promedio (T_{RH}) se determinó a partir de la relación siguiente:

$$T_{RH} = \frac{Ahn}{Q} \quad (5.4)$$

Donde:

A = área superficial de la columna o sistema con o sin plantas, m^2

h = altura del medio de soporte, m

n = porosidad del medio de soporte, adimensional

Q = flujo de alimentación, m^3/h

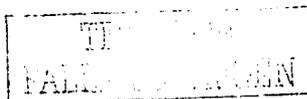
En la tabla 5.12 se muestran los resultados obtenidos para el T_{RH} .

Tabla 5.12. Tiempos de residencia hidráulicos (T_{RH}) obtenidos por dispositivo utilizado

Dispositivo	Soporte	T_{RH} (h)
Columnas 2, 1A, 2A, 3A, 6A y 7A	Piedra caliza	33.16
Columna 1	Cascajo	34.67
Columna 3	Escoria volcánica	36.92
Columnas 4, 4A y 5A	Gravilla	33.91
Sistemas A y B	Piedra caliza	33.18
Sistemas C y D	Gravilla	33.93

CAPÍTULO 6: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

1. Las columnas empacadas con cascajo y piedra caliza removieron un porcentaje superior al 92% de $H_xPO_4^n$, lo cual permite obtener efluentes con valores, para este parámetro, por debajo de lo establecido en las normas vigentes nacionales e internacionales, para descarga de aguas residuales en cuerpos superficiales. Asimismo, la conductividad hidráulica promedio, determinada experimentalmente, para ambos materiales, estuvo en concordancia con la recomendada para sistemas de tratamiento a base de HAFV (7.1×10^{-5} y 5.19×10^{-4} , $m^3/m^2 \cdot s$, respectivamente).
2. La columna empacada con escoria volcánica tuvo una capacidad de remoción de $H_xPO_4^n$ cercana al 40% en promedio; porcentaje que impide lograr concentraciones en el efluente menores a las establecidas por las normas arriba citadas.
3. La porosidad, en cada uno de los tres materiales utilizados, estuvo acorde con la recomendada para la selección de medios de soporte en HAFV; la cual debe ser superior a 0.3 unidades. Al respecto, la escoria volcánica presentó el valor más alto (0.49 unidades), mientras que la piedra caliza el menor (0.44).
4. La densidad relativa en los materiales empleados superó los valores mínimos sugeridos para la conformación de medios de soporte en HAFV, los cuales deben ser mayores a 1.5 g/mL. La piedra caliza tuvo el valor más alto (2.46 g/mL), mientras que la escoria volcánica el valor más bajo (1.76 g/mL).
5. El primer lote de piedra caliza presentó la más alta concentración de calcio (324 mg/g), lo cual le confirió el mayor porcentaje de remoción de ortofosfatos (92%) en comparación con la del segundo lote (83%). Por su parte, la escoria volcánica mostró la más elevada composición de hierro (43.56 mg/g), mientras que la gravilla reportó la concentración de aluminio más alta (45.23 mg/g); en ambos casos las remociones fueron menores al 50%, debido principalmente a que el pH fue superior al requerido para que se efectúen las reacciones (7.5 unidades).
6. Del estudio con las columnas operadas a distintos valores de pH, empacadas con piedra caliza proveniente del segundo lote, se observó que la columna alimentada con pH de 10 unidades, obtuvo la más alta remoción de ortofosfatos (85% en promedio), mientras que la columna alimentada a un intervalo de 7.3 a 7.8 unidades alcanzó la más baja remoción (80% en promedio). Todos estos valores son adecuados desde el punto de vista de las condiciones requeridas para se realice la reacción entre el ortofosfato y los diferentes minerales que conforman a los medios de soporte empleados.
7. Respecto a los sistemas con y sin plantas, los primeros lograron remover un 5% más de ortofosfatos, comparados con los segundos, lo cual sugiere que la presencia de plantas en los HA es poco relevante desde el punto de la eliminación de ortofosfatos. En este estudio, las plantas empleadas fueron de la especie *Arundo donax*, las cuales crecieron a un promedio de 11 cm/semana, alcanzando una altura de 71 cm, luego de una duración de la prueba de 6 semanas.
8. Con relación a la prueba de columnas alimentadas con y sin reducción de la carga microbiana, con la primera se alcanzó una capacidad de remoción de ortofosfatos de 85% en promedio (con una concentración de 150 UFC/mL), en tanto, en la columnas sin reducción de la carga microbiana (con una concentración de 410 UFC/mL) se obtuvo una remoción del 81% en promedio.



9. En conjunto, la presencia de plantas y microorganismos incrementó hasta en un 9% la capacidad de remoción de ortofosfatos, en comparación con la actividad por sí sola del medio de soporte. En este, el mecanismo de retención más importante fue la adsorción (91% del total).
10. El tiempo de reacción entre la piedra caliza y el ortofosfato ocurrió en dos etapas: la primera fue rápida, durando poco más de una hora, en la que cerca del 70% del ortofosfato fue removido; y la segunda lenta, la cual tardó casi seis horas, alcanzando una remoción total superior al 90%.
11. De acuerdo con la prueba de adsorción efectuada, la piedra caliza del primer lote tuvo un tiempo de agotamiento estimado de 6.44 años, mientras que para el cascajo fue de 7.25 años. La máxima cantidad de ortofosfato adsorbido por cantidad de medio de soporte utilizado fue de 10.58 y 11.92 mg/g, respectivamente, mientras que las concentraciones de equilibrio mínimo fueron de 1.04 y 1.64 L/g, para uno y otro tipo de material.

RECOMENDACIONES

Se pueden llevar a cabo estudios similares para seleccionar otro tipo de materiales de soporte, útiles para remover P, con objeto de generar un panorama de alternativas más amplio para el empaque de HA.

Se encaminarán estudios futuros con *Sistemas con y sin plantas* a un plazo más largo para observar con mayor detalle el comportamiento de las especies vegetales en la remoción de ortofosfatos; lo anterior a efecto de constatar si efectivamente su capacidad va decreciendo conforme cesa su crecimiento, desarrollo y propagación en los HA.

Debido a que la piedra caliza, por su alto contenido de CaCO_3 provoca que los efluentes se basifiquen a valores superiores a los indicados en las normas nacionales e internacionales, relativas a descargas de aguas residuales en cuerpos superficiales, es necesario llevar a cabo su posterior neutralización, procurando que la misma no cause daños colaterales en los cuerpos receptores de las agua residuales tratadas por esta vía.

Es importante considerar que una vez agotado el lecho a base de piedra caliza, su capacidad de remoción puede ser renovada utilizando algunas técnicas de tipo físico o químico, tales como el secado y/o la acidificación. Lo anterior con objeto de alargar el tiempo de vida útil del material de empaque.

Una de las líneas investigación a proseguir, respecto a la adecuación de los HA para remover compuestos de fósforo, debe estar encaminada hacia la optimización del diseño, debido a que las bases y criterios actuales son rudimentarios y basados principalmente en datos empíricos. Además, los modelos con los que se cuenta actualmente no cuantifican de manera significativa los fenómenos biogeoquímicos que sufre el fósforo dentro del HA.

TRABAJO CON
FALLA DE ORIGEN

ANEXOS

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

66

A. CONDENSADO DE RESULTADOS EXPERIMENTALES

Para la determinación de ortofosfatos ($H_xPO_4^n$) se utilizó la curva de calibración, que resultó de la utilización del espectrofotómetro UV/Visible de la marca *Pharmacia Biotech, Ultrospec 3000, Modelo 80-2106-20*. La ecuación generada fue la siguiente:

$$C_{400} = 11.60102 \cdot A_{400} - 0.41095$$

Donde:

A_{400} = absorbancia a 400 nanómetros

C_{400} = concentración de $H_xPO_4^n$ en mg/L

El valor de C_{400} se multiplicó por 2, dado que hubo una dilución del 50% para las muestras. La ecuación anterior tuvo un coeficiente de correlación, r , de 0.999.

A. 1. COLUMNAS EMPACADAS CON TRES DIFERENTES MATERIALES DE SOPORTE

Tabla A.1. Resultados alcanzados respecto a la remoción de $H_xPO_4^n$ en columnas empacadas con 3 diferentes materiales y la columna 4 como testigo

Semana	Columna 1 (cascajo)	Columna 2 (p. caliza)	Columna 3 (e. volcánica)	Columna 4 (gravilla)
Influente	21.10	22.10	22.90	22.60
1	1.30	0.98	8.50	11.79
2	1.52	1.15	9.81	12.06
3	1.84	2.14	11.05	12.27
4	1.74	2.03	11.82	13.43
5	1.88	1.99	11.84	13.51
6	1.69	1.91	11.86	13.54

Tabla A.2. Resultados obtenidos respecto al pH obtenido en el efluente empleando columnas empacadas con 3 diferentes materiales columnas

Semana	Columna 1 (cascajo)	Columna 2 (p. caliza)	Columna 3 (e. volcánica)	Columna 4 (gravilla)
Influente	7.54	7.60	7.56	7.42
1	8.52	9.01	7.42	7.41
2	8.71	9.29	7.30	7.24
3	8.80	9.03	7.21	7.10
4	8.74	8.96	7.01	7.11
5	8.90	9.14	7.28	6.98
6	8.83	9.31	7.39	7.37

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla A.3. Resultados obtenidos respecto a la remoción de DBO₅ empleando columnas empacadas con 3 diferentes materiales

Semana	Columna 1 (cascajo)	Columna 2 (p. caliza)	Columna 3 (e. volcánica)	Columna 4 (gravilla)
Influyente	18.50	18.50	18.50	18.50
1	11.03	9.88	7.10	8.22
2	10.66	9.79	6.93	8.15
3	11.09	10.03	6.77	7.28
4	9.23	10.09	6.95	8.11
5	11.98	10.22	7.13	8.67
6	11.18	12.33	7.25	8.71

La alcalinidad, medida como alcalinidad total respecto al CaCO₃, se determinó a partir de la ecuación siguiente:

$$\text{Alcalinidad total} = \frac{V_A \cdot N_A \cdot 50000}{V_M} [=] \frac{\text{mg CaCO}_3}{\text{L}}$$

Donde:

V_A = volumen utilizado de ácido sulfúrico, mL

N_A = normalidad del ácido sulfúrico, 0.02 N

V_M = volumen utilizado de muestra, 100 mL

Tabla A.4. Resultados respecto a la alcalinidad obtenida en el efluente empleando columnas empacadas con 3 diferentes materiales

Semana	Columna 1 (cascajo)	Columna 2 (p. caliza)	Columna 3 (e. volcánica)	Columna 4 (gravilla)
Influyente	17.21	17.21	17.21	17.21
1	19.88	28.90	12.33	15.23
2	19.67	29.60	12.45	15.36
3	19.56	29.60	12.33	15.44
4	19.55	26.33	12.56	15.56
5	19.45	26.35	12.88	15.50
6	19.35	26.12	12.78	15.77

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

A. 2. SISTEMAS CON Y SIN PLANTAS

Tabla A.5. Resultados obtenidos respecto a la remoción de $H_xPO_4^n$ empleando sistemas con plantas (A y C) y sin plantas (B y D)

Semana	Sistema A	Sistema B	Sistema C	Sistema D
Influyente	22.45	22.43	22.45	22.43
1	0.57	0.673	8.45	8.57
2	0.75	0.793	8.70	8.88
3	0.94	0.92	9.88	10.1
4	0.87	0.94	10.01	10.45
5	0.87	0.927	10.22	10.55
6	0.91	0.96	10.31	10.65

Tabla A.6. Resultados obtenidos respecto al pH en el efluente empleando sistemas con plantas (A y C) y sin plantas (B y D)

Semana	Sistema A	Sistema B	Sistema C	Sistema D
Influyente	7.54	7.41	7.60	7.43
1	8.84	8.89	7.58	7.47
2	8.87	9.00	7.45	7.37
3	8.89	8.80	7.45	7.29
4	8.63	8.82	7.45	7.37
5	8.79	8.97	7.45	7.37
6	8.83	8.95	7.50	7.58

Tabla A.7. Resultados obtenidos respecto a la remoción de DBO_5 empleando sistemas con plantas (A y C) y sin plantas (B y D)

Semana	Sistema A	Sistema B	Sistema C	Sistema D
Influyente	20.60	20.56	20.88	20.41
1	10.13	10.85	9.68	10.33
2	10.66	10.89	9.69	11.17
3	10.50	11.22	9.91	11.49
4	10.88	11.24	9.88	11.51
5	11.33	11.55	10.23	11.33
6	11.40	11.42	10.23	11.56

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla A.8. Resultados obtenidos respecto a la alcalinidad en el efluente empleando sistemas con plantas (A y C) y sin plantas (B y D)

Semana	Sistema A	Sistema B	Sistema C	Sistema D
Influente	17.22	17.22	17.22	17.22
1	27.2	26.97	16.88	16.27
2	26.13	26.51	16.45	16.41
3	26.40	26.51	15.39	15.22
4	26.13	26.32	15.48	15.02
5	25.67	26.00	15.66	15.09
6	26.00	26.51	15.68	15.15

A. 3. COLUMNAS EMPACADAS CON PIEDRA CALIZA Y GRAVILLA

Tabla A.9. Resultados obtenidos respecto a la remoción de $H_xPO_4^n$ empleando columnas empacadas con piedra caliza

Semanas	Columna 1A caliza, pH=9	Columna 2A caliza, pH=10	Columna 3A caliza, pH de 7.3 a 7.8	Columna 4A Gravilla, pH de 7.3 a 7.8	Columna 5A gravilla, pH de 7.3 a 7.8	Columna 6A caliza, pH de 7.3 a 7.8	Columna 7A caliza, pH de 7.3 a 7.8
Influente	22.50	22.10	21.80	21.90	22.10	22.50	22.60
1	2.80	2.68	3.15	8.85	9.20	3.54	3.10
2	2.80	2.77	3.10	8.97	9.48	3.56	3.54
3	3.98	2.89	4.44	8.83	11.31	3.45	3.80
4	4.05	3.15	4.54	8.90	12.31	3.75	4.10
5	3.98	4.00	4.58	8.88	12.08	4.19	4.26
6	4.35	3.97	4.79	9.39	12.22	4.56	4.17
7	4.38	3.95	4.54	9.27	12.06	4.31	4.26
8	4.38	4.21	4.49	9.34	12.43	4.38	4.35
9	4.12	4.00	4.77	9.04	12.50	4.35	4.28
10	4.00	3.96	4.77	9.50	12.38	4.44	4.54
11	4.12	4.05	4.77	9.48	12.50	4.38	4.40
12	4.12	4.03	4.84	9.46	12.47	4.42	4.35

Tabla A.10. Resultados obtenidos respecto a la alcalinidad en el efluente empleando columnas empacadas con piedra caliza

Semanas	Columna 1A caliza, pH=9	Columna 2A caliza, pH=10	Columna 3A caliza, pH de 7.3 a 7.8	Columna 4A Gravilla, pH de 7.3 a 7.8	Columna 5A gravilla, pH de 7.3 a 7.8	Columna 6A caliza, pH de 7.3 a 7.8	Columna 7A caliza, pH de 7.3 a 7.8
Influente	19.20	20.01	17.25	17.86	18.96	5.33	18.96
1	18.00	23.00	17.00	18.00	19.20	14.10	19.85
2	20.70	24.00	17.30	17.20	15.60	13.40	18.20
3	20.30	24.00	17.60	12.80	15.50	13.10	18.40
4	17.00	23.30	14.70	14.00	13.70	12.10	18.40
5	16.80	23.20	14.60	12.30	11.80	13.30	17.55
6	17.22	22.88	15.40	13.33	12.20	12.88	18.00
7	17.60	22.80	15.65	12.99	12.13	12.45	17.80
8	16.70	22.20	14.88	12.45	12.99	13.56	17.98
9	17.33	22.10	16.25	13.85	13.07	13.45	18.54
10	16.94	21.80	16.40	12.45	13.45	12.88	18.60
11	16.02	21.70	15.08	15.16	12.66	12.11	17.70
12	17.02	21.80	14.88	13.00	12.45	11.89	17.60

Tabla A.11. Resultados obtenidos respecto al pH en el efluente empleando columnas empacadas con piedra caliza

Semanas	Columna 1A caliza, pH=9	Columna 2A caliza, pH=10	Columna 3A caliza, pH de 7.3 a 7.8	Columna 4A Gravilla, pH de 7.3 a 7.8	Columna 5A gravilla, pH de 7.3 a 7.8	Columna 6A caliza, pH de 7.3 a 7.8	Columna 7A caliza, pH de 7.3 a 7.8
Influente	9.00	9.94	7.28	7.45	6.78	6.52	6.78
1	8.07	9.43	7.45	7.56	6.81	7.01	7.17
2	7.91	9.55	7.47	7.39	6.79	7.08	7.33
3	7.97	9.44	7.41	7.23	6.77	7.04	7.27
4	8.09	9.48	7.38	7.46	6.76	6.98	7.25
5	7.99	9.36	7.37	7.25	6.71	7.03	7.33
6	8.09	9.35	7.34	7.12	6.72	6.97	7.25
7	8.18	9.30	7.33	7.45	6.72	6.96	7.25
8	8.17	9.05	7.33	7.33	6.72	6.96	7.26
9	8.11	9.10	7.30	7.22	6.71	6.90	7.18
10	7.89	9.09	7.30	7.14	6.73	6.90	7.20
11	7.94	8.96	7.25	7.35	6.73	6.89	7.16
12	7.96	8.99	7.23	7.19	6.72	6.89	7.21

TESIS CON
FALLA DE CUBIEN

Tabla A.12. Resultados obtenidos respecto al tiempo de reacción entre el ortofosfato y la piedra caliza

Tiempo (minutos)	Efluente (mg/L)	Remoción acumulada (%)	Incremento relativo
0	22.0	0.0	0.0
30	6.8	69.1	69.1
60	4.7	78.7	9.6
135	2.7	87.7	9.0
270	2.6	88.2	1.5
540	2.0	90.9	2.7
1440	1.2	94.6	3.7

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

B. ANÁLISIS ESTADÍSTICO

Con los resultados obtenidos se llevaron a cabo los casos de análisis para su comparación estadística. Para realizar dicha comparación se deben cumplir los requisitos siguientes:

- Independencia de los datos
- Poblaciones con distribución normal
- Homoscedasticidad (varianzas iguales de las poblaciones)

B.1. PRUEBA DE INDEPENDENCIA

Para llevar a cabo esta prueba se utilizó la distribución ji-cuadrada, que es la prueba de hipótesis de que dos criterios de clasificación, cuando son aplicados a las mismas unidades elementales, son independientes (Mendenhall, 1997; Montgomery y Hines, 1993).

B.1.1. Prueba de independencia en sistemas con y sin plantas

De la tabla A.5 se hizo un muestreo aleatorio que se presenta en la tabla B.1, para la remoción de $H_2PO_4^n$. La hipótesis nula que se establece es que *existe independencia entre los tipos de empaque (piedra caliza y gravilla) con respecto a la utilización o no de las plantas en los sistemas.*

Tabla B.1. Datos seleccionados al azar para los sistemas con y sin plantas

Condiciones	Material		Total
	caliza	gravilla	
Con plantas	0.570	8.450	9.020
Sin plantas	0.673	8.570	9.243
Total	1.243	17.020	18.263

Tabla B.2. Tabla de contingencia de 2x2 para los sistemas con y sin plantas

Condiciones	Material		Total
	caliza	gravilla	
con plantas	0.614	8.406	9.020
Sin plantas	0.629	8.614	9.243
Total	1.243	17.020	18.263

Las frecuencias observadas (tabla B.1) se designan por O_{ij} y las esperadas como E_{ij} . Estas últimas se calcularon a su vez, a partir de la relación:

$$E_{ij} = \left(\frac{n_{i.}}{n} \right) \left(\frac{n_{.j}}{n} \right) * n$$

El estadígrafo de prueba viene dado por:

$$\chi^2 = \sum_{j=1}^c \sum_{i=1}^f \frac{(O_{ij} - E_{ij})^2}{E_{ij}} \quad \text{con } (c-1)(f-1) \text{ grados de libertad}$$

Donde c es el número de columnas y f es el número de filas.

El valor de la ji-cuadrada, obtenida de las tablas B.1 y B.2, fue: $\chi^2 = 0.0067$. El valor teórico para $\alpha = 0.05$ y $(2-1)(2-1) = 1$ grado de libertad, es de 3.841, por lo que se acepta H_0 . En conclusión, el tipo de material de empaque es independiente de la presencia o no de plantas en la remoción de $H_2PO_4^n$.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

B.1.2. Prueba de independencia en columnas con piedra caliza y gravilla

De la tabla A.9 se hizo un muestreo aleatorio que se presenta en la tabla B.3, para la remoción de $H_xPO_4^n$. La hipótesis nula que se establece es que *existe independencia entre los tipos de empaque (piedra caliza y gravilla) con respecto al tipo de influente utilizado en las columnas.*

Tabla B.3. Datos seleccionados al azar para las columnas con caliza

Condiciones	Material		total
	caliza	gravilla	
ar con rcm	4.540	8.900	13.440
ar sin rcm	4.100	12.310	16.410
a destilada	3.750	-	3.750
total	12.390	21.210	33.600

Tabla B.4. Tabla de contingencia de 2x3 para las columnas con caliza

Condiciones	Material		total
	Caliza	gravilla	
ar con rcm	4.956	8.484	13.440
ar sin rcm	6.051	10.359	16.410
a destilada	1.383	2.367	3.750
total	12.390	21.210	33.600

Notas: ar con rcm: agua residual tratada con remoción de la carga microbiana, ar sin rcm: agua residual tratada sin remoción de la carga microbiana, a destilada: agua destilada.

El valor de la ji-cuadrada, obtenido de las tablas B.3 y B.4, fue: $\chi^2 = 1.052$. El valor teórico para $\alpha = 0.05$ y $(2-1)(3-1) = 2$ grados de libertad, es de 5.991, por lo que se acepta H_0 . En conclusión, el tipo de material de empaque es independiente del tipo de influente utilizado en las columnas para la remoción de $H_xPO_4^n$.

B.2. PRUEBA DE NORMALIDAD

Para la ejecución de la prueba de la normal se contrastaron los datos con la ji-cuadrada. La hipótesis nula que se estableció fue *los datos se comportan de acuerdo a una distribución normal* (Walpole y Myers, 1992).

B.2.1. Prueba de normalidad en columnas con tres materiales de empaque

Para el cálculo se conformó una distribución de frecuencia, siguiendo el procedimiento que se sugiere para el ordenamiento de datos agrupados en la estadística descriptiva (Márquez de Cantú, 1998). De acuerdo con la tabla B.5, se tienen 24 datos (N), de ellos se calculó la diferencia entre los valores máximo y mínimo para obtener la amplitud (R). Se propusieron 5 clases o agrupamientos (C), las cuales se ordenaron de manera que quedara incluido el total de los N (tabla B.6) (Mendenhall, 1997).

Tabla B.5. Resultados obtenidos para las columnas con 3 diferentes materiales de empaque

Semana	Columna 1	Columna 2	Columna 3	Columna 4	
1	1.30	0.98	8.50	11.79	
2	1.52	1.15	9.81	12.06	
3	1.84	2.14	11.05	12.27	
4	1.74	2.03	11.82	13.43	
5	1.88	1.99	11.84	13.51	
6	1.69	1.91	11.86	13.54	
Tamaño (n)	6.00	6.00	6.00	6.00	N = 24.00
Varianzas (S_i^2)	0.05	0.25	1.92	0.66	a = 4.00
Sumas (X_i)	9.97	10.20	64.88	76.60	$\Sigma X_i = 161.65$
Medias (\bar{x}_i)	1.66	1.70	10.81	12.77	$\bar{x}_i = 6.74$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla B.6. Análisis de resultados para la prueba de normalidad en columnas empacadas con 3 diferentes materiales

Límite de clase	Clases	fi = Oi	Mi	Z	Pi	Ei
<0.8, 3.4]	≤ 3.4	12	2.1	-0.69	0.2451	24.51
<3.4, 6]	3.4 , 6	0	4.7	-0.17	0.1874	18.74
<6, 8.6]	6 , 8.6	1	7.3	0.35	0.2043	20.43
<8.6, 11.2]	8.6 , 11.2	2	9.9	0.87	0.171	17.1
<11.2, 13.8]	> 11.2	9	12.5	-	0.1922	19.22
		N = 24			1.00	100.00

Luego, se calcularon los puntos medios de cada clase (mi) y se obtuvieron la media (\bar{x}) y la desviación estándar (s) muestrales utilizando las siguientes relaciones:

$$\bar{x} = \frac{\sum f_i m_i}{N}$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum f_i m_i^2 - n \bar{x}^2}{N-1}}$$

Con las ecuaciones anteriores, se obtuvieron los valores $\bar{x} = 6.87$ y $s = 5.01$. En el siguiente paso se calcularon los valores de z para cada clase con la ecuación siguiente: $z = (x - \bar{x})/s$.

Para determinar las probabilidades (Pi) de cada clase se utilizaron las tablas de distribución normal (Márquez de Cantú, 1988). Con estos datos se determinó el valor del estadígrafo de prueba:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \frac{O_i^2}{E_i} - N = -13.6276$$

El valor teórico para 2 grados (5 clases - 3) fue $\chi_{0.95, 2}^2 = 5.991$

De tal manera que se concluye que los valores obtenidos por las cuatro columnas se comportan acorde con una distribución normal.

B.2.2. Prueba de normalidad en sistemas con y sin plantas

Siguiendo con el procedimiento descrito en el punto B.2.1, se tienen los siguientes resultados para os sistemas con y sin plantas.

Tabla B.7. Datos estadísticos obtenidos para los sistemas con y sin plantas

Semana	Sistema A	Sistema B	Sistema C	Sistema D	
1	0.57	0.673	8.45	8.57	
2	0.75	0.793	8.70	8.88	
3	0.94	0.92	9.88	10.1	
4	0.87	0.94	10.01	10.45	
5	0.87	0.927	10.22	10.55	
6	0.91	0.96	10.31	10.65	
Tamaño (n)	6.00	6.00	6.00	6.00	N = 24.00
Varianzas (S_j^2)	0.02	0.01	0.65	0.83	a = 3
Sumas ($\sum X_{ij}$)	4.91	5.21	57.57	59.20	$\sum X_{.j} = 126.90$
Medias ($\bar{x}_{.j}$)	0.82	0.87	9.60	9.87	$\bar{x} = 7.05$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla B.8. Análisis de resultados para la prueba de normalidad en sistemas con y sin plantas

Límite de clase	Clases	fi = Oi	Mi	Z	Pi	Ei
<0.5-2.6]	≤2.6	12	1.55	-0.70	0.242	24.2
<2.6-4.7]	2.6 , 4.7	0	3.65	-0.18	0.1866	18.66
<4.7-6.8]	4.7 , 6.8	0	5.75	0.35	0.2082	20.82
<6.8-8.9]	6.8 , 8.9	4	7.85	0.88	0.1738	17.38
<8.9-11]	> 8.9	8	9.95	-	0.1894	18.94
		N = 24			1.00	100.00

A partir de la tabla B.8 se obtuvieron los valores $\bar{x} = 5.40$ y $s = 4.0$. En el siguiente paso se calculó el valor de la ji-cuadrada que fue de $\chi^2 = -13.7499$, en tanto que el valor teórico fue de $\chi^2_{0.95, 2} = 5.991$. De tal manera que se concluye que los valores obtenidos por los cuatro sistemas siguieron un comportamiento acorde con una distribución normal.

B.2.3. Prueba de normalidad en columnas con piedra caliza a distintos valores de pH

Siguiendo con el procedimiento descrito en el punto B.2.1, se tienen los siguientes resultados para las columnas a distintos valores de pH.

Tabla B.9. Resultados obtenidos para las columnas alimentadas a distintos valores de pH

Semana	Columna 1A pH = 9.0	Columna 2A pH = 10.0	Columna 3A pH: 7.3 a 7.8	
1	2.80	2.68	3.15	
2	2.80	2.77	3.10	
3	3.98	2.89	4.44	
4	4.05	3.15	4.54	
5	3.98	4.00	4.58	
6	4.35	3.97	4.79	
7	4.38	3.95	4.54	
8	4.38	4.21	4.49	
9	4.12	4.00	4.77	
10	4.00	3.96	4.77	
11	4.12	4.05	4.77	
12	4.12	4.03	4.84	
Tamaño (n)	12.00	12.00	12.00	N = 36.00
Varianzas (S_i^2)	0.02	0.01	0.02	a = 3.00
Sumas (X_i)	47.08	43.66	52.78	$\sum X_i = 143.52$
Medias (\bar{x}_i)	3.92	3.64	4.40	$\bar{x} = 3.99$

A partir de la tabla B.10 se obtuvieron los valores $\bar{x} = 3.93$ y $s = 0.64$. En el siguiente paso se calculó el valor de la ji-cuadrada que fue de $\chi^2 = -19.8071$, en tanto que el valor teórico fue de $\chi^2_{0.95, 2} = 5.991$. De tal manera que se concluye que los valores obtenidos por los cuatro sistemas siguieron un comportamiento acorde con una distribución normal.

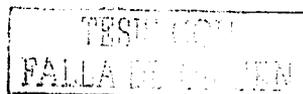


Tabla B.10. Análisis de resultados para la prueba de normalidad en columnas alimentadas a distintos valores de pH

Clases	Clases	fi = Oi	Mi	z	Pi	Ei
<2.4-3.0]	≤ 3.0	5	2.7	-1.46	0.0721	7.21
<3.0-3.6]	3.0-3.6	3	3.3	-0.52	0.2294	22.94
<3.6-4.2]	3.6-4.2	14	3.9	0.42	0.3613	36.13
<4.2-4.8]	4.2-4.8	13	4.5	1.35	0.2487	24.87
<4.8-5.4]	> 4.8	1	5.1	-	0.0885	8.85
N = 36				1.00		100.00

B.2.4. Prueba de normalidad en columnas con caliza y gravilla

Siguiendo con el procedimiento descrito en el punto B.2.1, se tienen los siguientes resultados para las columnas con distintos materiales de empaque.

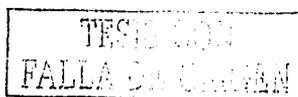
Tabla B.11. Resultados para la prueba de normalidad en columnas con caliza y gravilla

Semana	Columna 3A	Columna 4A	Columna 5A	Columna 6A	Columna 7A	
1	3.15	8.85	9.20	3.54	3.10	
2	3.10	8.97	9.48	3.56	3.54	
3	4.44	8.83	11.31	3.45	3.80	
4	4.54	8.90	12.31	3.75	4.10	
5	4.58	8.88	12.08	4.19	4.26	
6	4.79	9.39	12.22	4.56	4.17	
7	4.54	9.27	12.06	4.31	4.26	
8	4.49	9.34	12.43	4.38	4.35	
9	4.77	9.04	12.50	4.35	4.28	
10	4.77	9.50	12.38	4.44	4.54	
11	4.77	9.48	12.50	4.38	4.40	
12	4.84	9.46	12.47	4.42	4.35	
Tamaño (n)	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	N = 60.00
Varianzas (S _j ²)	0.14	0.01	1.88	0.03	0.03	a = 5.00
Sumas (X _j)	52.78	109.91	140.94	49.33	49.15	X̄ = 402.11
Medias (x̄ _j)	4.40	9.16	11.75	4.11	4.10	x̄ = 6.70

Tabla B.12. Análisis de resultados para la prueba de normalidad en columnas con caliza y gravilla

Clases	Clases	fi = Oi	Mi	z	Pi	Ei
<3.0-5.0]	≤ 5.0	36	4	-0.47	0.3192	31.92
<5.0-7.0]	5.0-7.0	0	6	0.13	0.2325	23.25
<7.0-9.0]	7.0-9.0	5	8	0.73	0.2156	21.56
<9.0-11.0]	9.0-11.0	9	10	1.34	0.1426	14.26
<11.0-13.0]	> 11.0	10	12	-	0.0901	9.01
N = 60				1.00		100.00

A partir de la tabla B.12 se obtuvieron los valores $\bar{x} = 6.57$ y $s = 3.32$. En el siguiente paso se calculó el valor de la ji-cuadrada que fue de $\chi^2 = -1.4599$, en tanto que el valor teórico fue de $\chi^2_{0.95, 2} = 5.991$. De tal manera que se concluye que los valores obtenidos por las cinco columnas siguieron un comportamiento acorde con una distribución normal.



B.3. PRUEBA DE HOMOSCEDASTICIDAD

Se decidió emplear la prueba de Bartlett para probar la condición de que las varianzas de las poblaciones a comparar sean iguales. Esta prueba, también como conocida como de homocedasticidad, es menos sensible a la condición de independencia que la prueba F convencional de igualdad de varianzas, aunque también es un requisito a cumplir. Consiste en calcular un estadístico cuya distribución muestral es, aproximadamente, ji-cuadrada, con $a - 1$ grados de libertad (a representa los tratamientos a comparar) (Mendenhall, 1997; Montgomery y Hines, 1993). El estadístico de prueba es:

$$\chi^2 = 2.3026 \frac{q}{c}$$

donde:

$$q = (N - a) \log S_p^2 - \sum_{i=1}^a (n_i - 1) \log S_i^2$$

$$c = 1 + \frac{1}{3(a-1)} \left(\sum_{i=1}^a (n_i - 1)^{-1} - (N - a)^{-1} \right)$$

$$S_p^2 = \frac{\sum_{i=1}^a (n_i - 1) S_i^2}{N - a}$$

N es el número total de datos y n_i es el número de datos por tratamiento. La hipótesis nula que se establece es *igualdad de varianzas entre las varianzas de cada población*. Esta hipótesis se rechaza sólo si

$$X^2_{\text{calc}} > X^2_{\text{teor}}$$

B.3.1. Prueba de homocedasticidad en columnas con tres materiales de empaque

Tomando como base a las tablas B.5, B.7, B.9 y B.11, los resultados estadísticos obtenidos para la presente prueba fueron los siguientes:

Tabla B.13. Resultados estadísticos para la prueba de homocedasticidad

Variable	Columnas con distintos materiales de empaque	Sistemas con y sin plantas	Columnas con piedra caliza a distintos valores de pH	Columna con piedra caliza y gravilla
N	24	22	36	58
A	4	4	3	5
S_p^2	0.7178	0.1125	0.3349	0.1852
Q	6.2436	6.2045	0.0602	3.2748
C	1.0833	1.1031	1.0152	1.0207
X^2_{calc}	5.7633	5.6247	0.0593	3.2084
Grados libertad (a-1)	3	3	2	4
X^2_{teor}	7.815	7.815	5.991	9.488
Decisión	Se acepta Ho	Se acepta Ho	Se acepta Ho	Se acepta Ho

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

B.4. COMPARACIÓN DE TRATAMIENTOS DE CONTROL

Este procedimiento de prueba, desarrollado por C. W. Dunnett, determina las diferencias significativas entre cada media de uno o más tratamientos con un *control* específico, en un solo nivel de significancia α conjunto. El objetivo de esta prueba es extraer inferencias significativas con respecto a todas las posibles comparaciones entre las medias de los tratamientos del tipo $\mu_1 - \mu_c$ (Mendenhall, 1997; Walpole y Myers, 1992).

Para probar las hipótesis nulas especificadas por H_0 contra las alternativas bilaterales para una situación experimental en la que hay a tratamientos, excluido el control, y n observaciones por tratamiento, primero se calculan los valores:

$$d_i = \frac{\bar{x}_i - \bar{x}_c}{\sqrt{(2s^2/n)}}, \quad i = 1, 2, \dots, a.$$

La varianza muestral s^2 se obtiene a partir del cuadrado medio del error en el análisis de varianza, el cual está representado por las relaciones siguientes:

$$SSE = \sum_{i=0}^a \sum_{j=1}^n x_{ij}^2 - \frac{\sum_{i=0}^a X_i^2}{n} \qquad s^2 = \frac{SSE}{n-a} \qquad CME = \sqrt{\frac{2s^2}{n}}$$

El régimen crítico para rechazar H_0 , en el nivel de significancia α , se establece mediante la desigualdad siguiente:

$$|d_i| > d_{\alpha/2}(a, v)$$

donde v es el número de grados de libertad para el cuadrado medio del error.

Tomando como base a las tablas B.5 (donde la columna 4 a base de gravilla se consideró como el *control*) y B.9 (donde la columna 3A, con pH variable, se consideró como el *control*), los resultados estadísticos obtenidos para la presente prueba fueron los siguientes:

Tabla B.14. Resultados obtenidos para la prueba de comparación con un control

Variable	Columnas con 3 materiales de empaque	Columnas con caliza a distintos valores de pH
SSE	14.3566	11.0502
s^2	0.7178	0.3349
$(2s^2/n)$	0.4892	0.2362
d_1	22.7023	2.0107
d_2	22.6239	3.2171
d_3	3.9933	-
$D_{0.025}(a, v)$	2.54	2.31
Decisión	Las tres columnas son significativamente diferentes de la columna <i>control</i>	La columna 2 es significativamente diferente de la columna <i>control</i>

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

B.5. PRUEBA DE LA DIFERENCIA SIGNIFICATIVA MÍNIMA

Esta prueba se define como la diferencia mínima que podría existir entre dos medias de muestras significativamente diferentes. Se basa en la prueba *t* de Student para la diferencia entre dos medias cuando las varianzas son iguales. El estadígrafo utilizado para esta prueba es:

$$DSM = (t_{1-\alpha/2, gl\ error}) \cdot (2s^2 / n)$$

Tomando como base a las tablas B.7 y B.11, los resultados estadísticos obtenidos para la presente prueba fueron los siguientes:

Tabla B.15. Resultados estadísticos obtenidos para la prueba de DSM

Variable	Sistemas con y sin plantas	Columnas con caliza y gravilla
SSE	7.5570	21.8885
s^2	0.3779	0.4975
$(2s^2 / n)$	0.3549	0.2879
$t(0.95, gl\ error)$	1.7247	1.6790
DSM	0.6121	0.4835

Tabla B.16. Diferencias absolutas entre pares de medias para los sistemas con y sin plantas

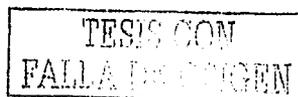
	Diferencia absoluta de medias entre tratamientos			
	Sistema A	Sistema B	Sistema C	Sistema D
Sistema A	-	0.05	8.78	9.05
Sistema B	-	-	8.73	9.00
Sistema C	-	-	-	0.27

De acuerdo con la tabla B.16, no existe diferencia significativa entre las medias de los sistemas A-B y C-D, tal como se comprueba al comparar sus diferencias absolutas con la DSM.

Tabla B.17. Diferencias absolutas entre pares de medias para las columnas con caliza y gravilla

	Diferencia absoluta de medias entre tratamientos			
	Columna 3A	Columna 4A	Columna 5A	Columna 7A
Columna 3A	-	4.68	7.46	0.33
Columna 4A	-	-	2.79	5.00
Columna 5A	-	-	-	7.79

De acuerdo con la tabla B.17, no existe diferencia significativa entre las medias de las columnas 3A y 7A, tal como se comprueba al comparar su diferencia absoluta con la DSM.



C. PROPIEDADES DE LOS MATERIALES Y LAS PLANTAS

C.1. PIEDRA CALIZA

Las rocas carbonatadas son materiales formados mayoritariamente por carbonatos cálcicos (calcita en las calizas) o cálcico-magnésicos (dolomita en las dolomías). De ellas, solo las calizas tienen un auténtico origen sedimentario; en tanto que las dolomías se forman por procesos posteriores al depósito. Las rocas carbonatadas tienen un interés minero, que se sustenta en sus aplicaciones directas (por ejemplo, en la fabricación de cemento). También son interesantes desde el punto de vista geológico-minero ya que pueden albergar concentraciones de minerales metálicos e incluso agua y otros fluidos (petróleo y gas) (Dittrich *et al.*, 1997).

Las calizas son rocas originadas por un proceso de sedimentación directa. Esta sedimentación puede tener diversos orígenes. La más común es la denominada precipitación bioquímica, en donde el carbonato cálcico se fija (en general, en forma de aragonito) en las conchas o esqueletos de determinados organismos, ya sean microscópicos (foraminíferos), o macroscópicos (lamelibranquios, braquiópodos, gasterópodos, etc.), y a su muerte, estas conchas o esqueletos se acumulan, originando un sedimento carbonatado. El aragonito, inestable en condiciones atmosféricas, se va transformando en calcita, y la disolución parcial y reprecipitación del carbonato cementa la roca, dando origen a las calizas. Otra forma de depósito es la fijación del carbonato sobre elementos extraños, como granos de cuarzo, o pequeños fragmentos de fósiles, dando origen a los oolitos (calias oolíticas). También las algas fijan este compuesto, dando lugar a mallas de algas o estromatolitos, que si se fragmentan y ruedan originan los pisolitos (calizas pisolíticas). Todas estas posibilidades dan origen a los diversos tipos de calizas (Nichols, 1991).

Junto con el carbonato cálcico, se suele producir el depósito de otros componentes, ya sean detríticos medio-finos (arena-limo), o finos (arcillas); el primer caso es propio de medios energéticos, caracterizados por la sedimentación de fragmentos de fósiles, o resedimentación de fragmentos de calizas ya más o menos consolidadas. Así se originan las denominadas calizas bioclásticas, o de intraclastos, respectivamente. En el segundo caso, se produce la floculación de las arcillas conjuntamente con el depósito de los carbonatos, ya que ambos son propios del depósito en aguas tranquilas, y se originan las denominadas margas, margocalizas y calizas margosas, formadas por proporciones variables de caliza y arcilla.

Las características y usos generales de la caliza y dolomita son (Nichols, 1991):

Piedra Fundente

Calcita, dolomita y cal son utilizadas en la fundición de hierro y otros metales para el suministro básico de CaO y MgO, los cuales se combinan con los constituyentes ácidos indeseables contenidos en los minerales y combustibles para formar una escoria separable del metal fundido. En general, la dolomita se usa para controlar la fluidez de la escoria en aplicaciones específicas. La práctica indica usar piedras duras, densas y de grano fino para obtener la mejor calidad.

Caliza Agrícola

El calcio y magnesio se consideran necesarios para la fertilidad general de suelos y para la nutrición de plantas. La cantidad de estos elementos extraídos de los suelos en los cultivos cosechados, hace que cada año la labranza constituya una basta operación superficial minera. La función agrícola de la caliza y dolomita no solamente repone el calcio y magnesio extraído y lixiviado de los suelos, sino también corrige la acidez del suelo para mejorar las condiciones físicas y microbiológicas en el suelo, y también para incrementar la eficiencia de otros fertilizantes.



Vidrios

En la manufactura del vidrio, se puede usar ya sea cal o caliza de alto calcio o de alto contenido de magnesio. La caliza de alto calcio se usa para la elaboración de vidrio de botellas y de ventanas, mientras que la piedra dolomítica se usa para vidrios especiales.

Carburo de Calcio

Se trata de un producto de horno eléctrico. Se forma cuando una carga de cal y coque, mezclada en la proporción de 60 y 40% respectivamente, es calentada a 2,000°C. Para producir una ton de carburo de calcio se requiere aproximadamente 2 ton de caliza o 1 ton de cal.

Azúcar

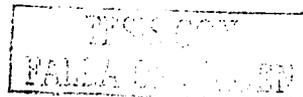
La cal constituye un material indispensable en la manufactura de azúcar de caña y remolacha. Su función es la de precipitar impurezas de los jugos o jarabes del azúcar. La caliza también se usa en la refinación de azúcar de remolacha por el proceso de carbonización.

Papel

La industria del papel utiliza cal y caliza en el proceso de preparación del licor de cocidos, en donde se produce la reacción química entre el dióxido de sulfuro y la cal.

Otras aplicaciones son:

- Manufactura de cemento. El cemento más común, el de tipo Portland, es una mezcla finamente pulverizada y debidamente dosificada de caliza y arcilla, que calentada en horno a temperatura entre 1.400 y 1.500°C reacciona para dar un producto que recibe el nombre de *clinker*, al cual una vez enfriado se le adiciona una pequeña cantidad de yeso para obtener el producto final, que es el cemento.
- Obtención de cal (CaO), por calcinación:
$$\text{CaCO}_3 + \text{calor} \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$$
- Esta cal a su vez se utiliza para la limpieza y desinfección de fachadas (encalado), y como producto-base de otras aplicaciones en la industria química.
- Elaboración de roca marmórea, para construcción. La mayor parte de lo que los marmolistas llaman mármoles no son tales rocas metamórficas, sino calizas poco o nada recristalizadas; tienen menor calidad que los mármoles auténticos, si bien mayor variabilidad textural, y por tanto, mayor variedad y vistosidad (rojo alicante, negro marquina, etc.).
- Una aplicación a resaltar, por su importancia creciente, es su utilización como lecho de procesos de combustión de carbón rico en azufre, ya que evita la movilización de éste mediante la formación de CaSO₄ (anhidrita).
- Elaboración de árido, principalmente para su uso como base de carreteras.
- Tomando como base la composición química, las rocas de carbonatos pueden dividirse en cinco grupos principales:
- Caliza con alto calcio; que puede portar sobre el 95% de CaCO₃ y es adecuada para la producción de cal.
- Roca cementera. Existen cinco tipos diferentes de cemento Portland, designados como Tipo I a V. El ingrediente alúmina se puede ajustar mediante la adición de arcilla; y si el contenido de carbonato de calcio es bastante bajo, se puede agregar algo de caliza con alto calcio.
- Dolomita para fundente. Teniendo en cuenta que las impurezas críticas perjudiciales son sílica, azufre y fósforo, para las cuales las tolerancias son bastantes bajas, la selección de piedras para su uso como fundente metalúrgico deberá ser muy cuidadosa.



- Piedras para concreto, agregado, piedra dimensionada y propósitos químicos diversos. Aún cuando los requerimientos para agregados y piedra dimensionada son más de orden físico que químico, es importante considerar la ausencia de nódulos de chert y de pirita.
- Piedras para empedrado metálico (road metal), balasto de línea de ferrocarril y uso general. Las especificaciones para tales piedras son más de orden físico que químico.

Formación y Características Geológicas

Las calizas han sido depositadas a través del tiempo geológico desde el Precámbrico al reciente, aún cuando muchas de ellas han sufrido cambios post-deposicional, los cuales han modificado los sedimentos originales. Las calizas son rocas sedimentarias, esto es han sido depositadas como sedimentos sobre el terreno o riveras, lagos y océanos.

En la roca dolomita, la fracción carbonato contiene 90% o más del mineral dolomita, lo cual representa un poco más del 50% de la roca. En general las dolomitas presentan mejor uniformidad de granos que las calizas.

El mármol es una roca metamórfica de carbonato compuesta en forma dominante de calcita o dolomita o ambos, con impurezas tales como cuarzo, grafito, tremolita, wollastonita y otros minerales de silicatos. Los mármoles se producen por recristalización de calizas y dolomitas sedimentarias a temperaturas y presiones elevadas.

En términos comerciales, el mármol tiene una connotación más amplia y se aplica a cualquier roca de carbonato susceptible de pulimento. En este sentido se incluyen a ciertos travertinos y depósitos de caverna conocidos como onix. Algunas rocas de silicatos de magnesio o serpentinas también han sido clasificadas comercialmente como mármol.

Conchas de ostras conocidas como conchuela o coquina, se encuentran en aguas poco profundas en grandes cantidades y están conformadas de carbonato de calcio muy puro. Las conchuelas son dragadas desde el fondo y traídas a tierra para uso en la manufactura de cal y cemento.

Tabla C.1. Propiedades fisicoquímicas del carbonato de calcio (Snoeyink y Jenkins, 1997)

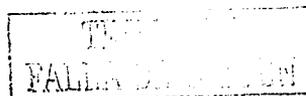
Forma mineral	ΔH_f° , kcal/mol	ΔG_f° , kcal/mol	pK_{sol}
Calcita	-288.45	-269.78	8.34
Dragonita			8.22

Tabla C.2. Dependencia de las constantes de equilibrio del carbonato de calcio en relación con la temperatura (Snoeyink y Jenkins, 1997)

Reacción	5 °C	10 °C	15 °C	20 °C	25 °C	40 °C	60 °C
$CaCO_3 \leftrightarrow Ca^{2+} + CO_3^{2-}$, pK_{sol}	8.09	8.15	8.22	8.28	8.34	8.51	8.74
$CaCO_3 + H^+ \leftrightarrow Ca^{2+} + HCO_3^-$, $p(pK_{sol}/K_{a,2})$	-2.47	-2.34	-2.21	-2.10	-1.99	-1.71	-1.40

C.2. CASCAJO

El cascajo es considerado como un material de residuo, proveniente de las demoliciones de las obras civiles; tales como edificios, carreteras, puentes, etcétera. Los principales constituyentes del cascajo son: concreto, arena, yeso, plásticos, pegamentos, pinturas basadas en agua o acrílico, acero y madera. De ellos, el que generalmente se encuentra en mayor cantidad es el concreto; su porcentaje dependerá del tipo de construcción de origen, así como de la estructura de donde fue utilizada (cimientos, pisos, paredes, lozas, etc).



Si se desea utilizar al cascajo como medio de soporte o lecho, en los HA o en sistemas afines, debe haber una separación del resto de sus componentes y utilizar únicamente al concreto. Este último componente, por su origen y en forma individual, es el que podría reunir las características básicas que los hacen adecuados para su posible uso. Dentro de dichas características están, entre otras, las siguientes: resistencia mecánica, conductividad hidráulica, porosidad, densidad, compatibilidad con la vegetación y capacidad para formar biopelícula en su superficie (Instituto de Ingeniería, 1994).

Puede considerarse que el concreto está formado por dos componentes: los agregados y la pasta. Los agregados generalmente se clasifican en dos grupos: finos y gruesos. Los agregados finos son las arenas naturales o las fabricadas, cuyos granos tienen aproximadamente menos de 5 mm de tamaño; los agregados gruesos son las gravas que poseen un tamaño mayor a los 5 mm. La pasta se compone de cemento, agua, y algunas veces de aire. Ordinariamente, la pasta de cemento constituye del 25 al 40% del volumen total del concreto (Nichols, R. 1991). Los principales constituyentes del cemento son los óxidos, que están combinados con el silicio, aluminio, calcio y hierro, principalmente (Instituto de Ingeniería, 1994). El contenido de estos últimos compuestos, es lo que hace atractivo al cascajo para su potencial provecho en la remoción de P en los HA.

C.3. ESCORIA VOLCÁNICA

La escoria volcánica o andesita es un material nativo de México y se encuentra ampliamente distribuido en gran parte del territorio. La andesita es una roca ígnea extrusiva, con una composición basada en silicio, hierro y magnesio, con una cantidad insignificante de potasio.

El aspecto de esta roca es rojizo oscuro y posee una alta porosidad vesicular (entre 40 y 80%). Su densidad se ubica entre 0.8 y 2.1 g/cm³. En la tabla C.3. Martín del Pozzo (1990) presenta la composición química de una muestra de escoria volcánica (Luna Pabello *et al.*, 2002).

Tabla C.3. Composición química de una muestra de escoria volcánica

Composición química	Porcentajes (%)
Al ₂ O ₃	17
SiO ₂	52-62
Fe ₂ O ₃	1.53
FeO	5.0
TiO ₂	1.80
MnO	<1
MgO	6-9
Na ₂ O	5.0
CaO	6.0
K ₂ O	2.0
P ₂ O ₅	0.22

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

C.4. PROPIEDADES GENERALES DE LA ESPECIE *Arundo donax*

Familia: Gramíneas.

Especie: *Arundo donax*.

Nombres vulgares: carrizo, caña, cañavera, canya, garritz, cañabera.

Longevidad: perenne de crecimiento rápido (16 a 22 semanas), de buen rendimiento, prolífica.

Altura: entre 1.5 y 5 m.

Porte: herbácea, con tallos robustos simples o con ramas laterales cortas, con entrenudos huecos. Suele crecer en grupos densos, en forma de rizomas subterráneos engrosados y nudosos.

Hojas: muy anchas y largas, con los bordes lisos, lígula (expansión de la hoja, en su unión con la vaina, en forma de lengua), membranosa. Son alternas y glaucas (de color verde claro con tonalidad azulada y brillo que recuerda al de la cera).

Flores: plumeros o penachos. Son poco vistosas, en panículas densas, de color blanquecino o violáceo, de 30 a 70 cm de longitud. Su floración ocurre a mediados de verano y a principios invierno.

Frutos: no tiene frutos, es una especie estéril que se reproduce solo de forma vegetativa, es decir, sin intervención de los órganos sexuales (androceo y gineceo), mediante fragmentación de los tallos, bulbos, yemas, rizomas, tubérculos, etc.

Hábitat y lugar de origen: terrenos pantanosos, márgenes de acequias y campos de drenaje, nativa del Asia, extendida también por toda la región mediterránea.

Descripción: es la mayor de las gramíneas de la región mediterránea. Forma densos cañaverales de ramas foliosas y sin ramificar, alternas, planas, de hasta 65 cm de longitud, purpúreo-verdosas al principio y amarillas al madurar. El tallo se vuelve duro y leñoso al segundo año, y no es apetecible en sus últimas fases. El ganado ramonea solamente las hojas tiernas. Es durante esta fase cuando florece, con una inflorescencia plumosa y alta, muy decorativa. Difícil de erradicar.

Componentes activos: contiene unos alcaloides (indólicos) que ejercen una acción similar a la del curare, aunque más atenuada, causando depresión respiratoria e hipotensión.

Usos: la infusión del rizoma es diurética y antidiabética, las cenizas de caña se aplican en emplastos sobre picaduras y mordeduras de animales. La membrana sedosa contenida en la parte superior de los nudos "telo de caña" se emplea en el medio rural para cauterizar pequeñas heridas. La caña presenta multitud de usos: construcción, como soportes o como rompevientos, cercas de cultivos (cañizos), cría del gusano de seda (zarzos), instrumentos de música tradicionales (castañetas), cayados, palos de escoba, pilas de fumar, cestería tradicional, etc. (Murcia y Hoyos, 2001).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

D. BASE DE DATOS

En la tabla siguientes se muestra una lista de 40 humedales artificiales (HA) actualmente construidos. En dicha lista se resumen los parámetros de diseño más importantes.

Símbolos:

Fvd = flujo de alimentación, (m^3/d)
TRH = tiempo de residencia hidráulico, (d)
PT = fósforo total, (mg/L)
Inf = influente
Ef = efluente
Rem = remoción

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla D.1. Concentrado de referencias bibliográficas sobre humedales artificiales de flujo horizontal subterráneo

Núm	Referencia	País	Área (m ²)	Fvd (m ³ /d)	TRH (d)	PT Inf (mg/L)	PT Eff (mg/L)	% Rem PT
1	Haberl, 1995	Austria	40.5	0.15	-	11	2	82
2	Kreiner, 1994	México	2.0	11.664	-	-	-	67
3	Haberl, 1991	Austria	150	0.44	0.83	5	2	60
4	Wood, 1995	Inglaterra	-	-	2-7	4.3	1.9	55
5	Thomas, 1995	E.U.A.	97.2	11.0	-	9	7	22
6	Maehlum, 1995	-	108	2.0	14	-	-	98
7	Maehlum, 1995	-	60	2.0	14	-	-	95
8	Juwarkar, 1995	-	180	9.0	-	16.2	9.2	43
9	Geller, 1996	Alemania	1300	39	-	-	-	50
10	Geller, 1996	Alemania	1000	-	-	13.7	0.8	94
11	George, 1996	E.U.A.	5.88	0.49-0.89	-	-	-	80
12	Laouali, 1996	-	200	10	-	5.7	0.6	89
13	Ciupa, 1996	-	448	7.6	-	12.5	14.2	-
14	Obarska, 1996	-	1200	7.6	-	6	4	33
15	Obarska, 1996	-	500	170	125	4	2.7	33
16	Obarska, 1996	-	1000	170	-	2.7	0.8	70
17	Schütte, 1990	-	22.5	0.25	-	-	-	25-63
18	Finlayson, 1990	-	36	-	-	14	-	70-80
19	Summerfelt, 1996	-	4.44	-	-	234	33	86
20	Prystay, 1996	-	175	-	10	126	85	33
21	Watson, 1989	E.U.A.	-	-	-	5.7	4.9	14
22	Cooper, 1987	Inglaterra	40	4.25	10.6	16.6	5.8	65
23	Cooper, 1987	Inglaterra	40	4.25	10.6	16.6	4.1	75
24	Cooper, 1987	Inglaterra	40	4.25	10.6	16.6	1.8	89
25	Cooper, 1987	Inglaterra	40	4.25	10.6	16.6	2.8	83
26	Brix, 1987	Dinamarca	1400	76	5.3	11.7	10.4	12
27	Cooper, 1987	Inglaterra	30	5	16.7	6.0	4.4	27
28	Cooper, 1987	Inglaterra	1200	33	-	13.9	7.5	49
29	Cooper, 1987	Inglaterra	1200	33	-	13.9	4.2	70
30	Bavor, 1987	-	400	10.56	18.9	10	6.8	32
31	Brix, 1987	Dinamarca	1130	227	-	14.1	11.7	14
32	Cooper, 1987	Inglaterra	610	30	-	7.4	6.8	8
33	Brix, 1987	Dinamarca	110	1.9	-	51	3.2	94
34	Brix, 1987	Dinamarca	760	114	-	9.3	8.8	5
35	Brix, 1987	Dinamarca	360	25	-	12.9	7.8	40
36	Brix, 1987	Dinamarca	1500	76	-	4.2	2.4	43
37	Cooper, 1988	Inglaterra	-	-	-	6.6	3.8	42
38	Brix, 1987	Dinamarca	500	68	-	6.6	3.8	42
39	Brix, 1987	Dinamarca	100	7.6	-	17.8	1	94
40	Jiménez-T., 1999	México	75	5.6	1.9	7.0	3.0	57

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

REFERENCIAS

1. Adler, P., Steven, T., Summerfelt, D. y Glenn, M. 1996. Evaluation of a wetland system designed to meet stringer phosphorus discharge requirements. *Wat. Environ. Res.* 68(5): 836-840.
2. Anderson, B. y Rosolen, S. 2000. Post-installation solutions for phosphorus reduction in cold climate treatment wetlands. En *Memories of 7th International Conference on Wetland Systems for Water Pollution Control*. Florida, E.E.U.U.A. Pp. 143-149.
3. Ann Y., Reddy, R. y Delfino, J. 2000. Influence of chemical amendments on phosphorus immobilization in soils from a constructed wetland. *Ecol. Eng.* 14: 157-167.
4. Álvarez Fajardo, E., Ksoll, W., Luna Pabello, V., Miranda Ríos, M. y Ramírez Carrillo, H. 2002. Remoción de *Escherichia coli* y ortofosfatos en aguas residuales parcialmente tratadas empleando diferentes materiales pétreos. Una estrategia para la protección de la vida acuática silvestre. En *Memorias del XXVIII Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental*. Cancún, México.
5. Álvarez Fajardo, E. 2003. Tesis profesional. Evaluación del porcentaje de remoción de fosfatos empleando columnas empacadas con diferentes materiales pétreos. Facultad de Química-UNAM. México, D. F. México.
6. APHA. 1998. Standard methods for the examination of water and wastewater analysis. American Public Health Association. AWWA and WPCF, Washington D.C., E.E.U.U.A.
7. Arias, C., Del Bubba, M. y Brix, H. 2001. Phosphorus removal by sands for use as media in subsurface flow constructed wetlands. *Wat. Res.* 35(52): 1159-1168.
8. Ariyawathie, G., Suzuki, T. y Kurihara, Y. 1987. Removal of nitrogen, phosphorus and COD from waste water using sand filtration system with *Phragmites australis*. *Wat. Res.* 21(10): 1217-1224.
9. Bachelor, A. y Loots, P. 1996. A critical evaluation of a pilot scale subsurface flow wetland: 10 years after commissioning. En *Memories of 5th International Conference on Wetland Systems for Water Pollution Control*. Viena, Austria. Pp. XI/4-1 a XI/4-9.
10. Blazejewski, R. y Murat-Blazejewska, S. 1996. Soil clogging phenomena in constructed wetlands with subsurface flow. En *Memories of 5th International Conference on Wetland Systems for Water Pollution Control*. Viena, Austria. Pp. IV/3-1 a IV/3-7.
11. Bosworth, A. 1996. Transport properties. Wiley. Nueva York, E.E.U.U.A. Pp. 303-325.
12. Braskerud, B. 2000. Measurement and modelling of phosphorus retention in small constructed wetlands treating agricultural non-point source pollution. En *Memories of 7th International Conference on Wetland Systems for Water Pollution Control*. Florida, E.E.U.U.A. Pp. 73-86.
13. Brett, S., Guy, J., Morse, G. y Lester, J. 1997. Phosphorus removal and recovery technologies. Selper Publications. Londres, Inglaterra. Pp. 1-17.
14. Brix, H. 1987. Treatment of wastewater in the rhizosphere of wetlands plants -the root zone method. *Wat. Sci. Tech.* 19(1): 107-118.
15. Brix, H. 1993. Wastewater treatment in constructed wetlands: System design, removal process and treatment performance. En *Constructed wetlands for water quality improvement*. Editado por Moshiri, G. CRC Press Inc. Florida, E.E.U.U.A. Pp. 9-22.
16. Brix, H., Arias, C. y del Bubba, M. 2000. How can phosphorus removal be sustained in subsurface-flow constructed wetlands?. En *Memories of 7th International Conference on Wetland Systems for Water Pollution Control*. Florida, E.E.U.U.A. Pp. 65-73.
17. Boon, A. 1985. Report of a visit by members and staff of Wrc to Germany to investigate the root zone method for treatment of wastewaters. Wrc Report 376-S/1, Stevenage. Londres, Inglaterra.
18. Brooks, A., Rozenwald, M. y Lion, L. 2000. Phosphorus removal by wollastonite: a constructed wetland substrate. *Ecol. Eng.* 15: 121-132.
19. Comisión Nacional del Agua. 1997. Inventario nacional de plantas de tratamiento. Subdirección General Técnica. Gerencia de Saneamiento y Calidad del Agua, CNA. México D. F. Pp. 26-29.
20. Carlsson, H., Aspegren, H., Lee, N. y Hilmer, A. 1997. Calcium phosphate precipitation in biological phosphorus removal systems. *Wat. Res.* 31(5): 1047-1055.
21. Comisión Nacional del Agua. 1999. Compendio básico del agua en México. CNA, SEMARNAP.



- México, D. F. Pp. 65-74.
22. Cooper, P., Job, G. y Green, F. 1996. Reed beds and constructed wetlands for wastewater treatment. Wrc. Severn Tren. Londres, Inglaterra. Pp. 123-138.
 23. Coveney, M., Lowe, E. y Battoe, L. 2000. Performance of a recirculating wetland filter designed to remove particulate phosphorus for restoration of lake Apopka (Florida, USA). En Memories of 7th International Conference on Wetland Systems for Water Pollution Control. Florida, E.E.U.U.A. Pp. 231-237.
 24. Davies, T. y Cottingham, P. 1993. Phosphorus removal from wastewater in a constructed wetland. En constructed wetlands for water quality improvement. Lewis Publishers. Florida, E.E.U.U.A. Pp. 315-320.
 25. DeBusk, T., Forrest, E., Dierberg, E. y Reddy, R. 2000. The use of macrophyte-based systems for phosphorus removal: an overview of 28 years of research and operational results in Florida. En Memories of 7th International Conference on Wetland Systems for Water Pollution Control. Florida, E.E.U.U.A. Pp. 55-63.
 26. Dierberg, F., DeBusk, T., Jackson, S., Chimney, M. y Pietro, K. 2002. Submerged aquatic vegetation-based treatment wetlands for removing phosphorus from agricultural runoff: response to hydraulic and nutrient loading. *Wat. Res.* 36: 951-954.
 27. Dittrich, M., Dittrich, T., Sieber, I. y Koschel, R. 1997. A balance analysis of phosphorus elimination by artificial calcite precipitation in a stratified hardwater lake. *Wat. Res.* 31(2): 237-248.
 28. Drizo, A., Frost, C., Smith, K. y Grace, J. 1997. Phosphorus removal by horizontal reed beds using shale as a substrate. *Wat. Environ. Res.* 68(6): 951-954.
 29. Drizo, A., Frost, C., Smith, K. y Grace, J. 1999. Physico-chemical screening of phosphate removing substrates for use in constructed wetland systems. *Wat. Res.* 33(17): 3595-3602.
 30. Drizo, A., Frost, A., Grace, J. y Smith, K. 2000. Phosphate and ammonium distribution in a pilot-scale constructed wetland with horizontal subsurface flow using shale as a substrate. *Wat. Res.* 34(9): 2483-2490.
 31. EC/EWPCA. 1990. European design and operations guidelines for reed bed treatment systems. En Memories of Constructed wetlands in water pollution control. Cambridge, Inglaterra. Pp. 123-131.
 32. Farahbakhshazad, N. y Morrison, G. 2000. Phosphorus removal in a vertical upflow constructed wetland. En Memories of 7th International Conference on Wetland Systems for Water Pollution Control. Florida, E.E.U.U.A. Pp. 95-104.
 33. Gray, S., Kinross, J., Read, P. y Marland, A. 2000. The nutrient assimilative capacity of maerl as a substrate in constructed wetlands systems for waste treatment. *Wat. Res.* 34(8): 2183-2190.
 34. Haberl, R. 1997. Constructed wetlands in Europe with emphasis to Austria. En Memorias del Tercer Seminario Internacional de Expertos en Tratamiento de Efluentes Industriales y Residuos. México, D. F. Pp. 232-245.
 35. Henze, M., Harremoës, P., Janse, J. y Arvin, E. 1996. Wastewater treatment. Springer-Verlag. Berlin, Alemania. Pp. 273-284.
 36. Hiley, P. 1995. The reality of sewage treatment using wetlands. *Wat. Sci. Tech.* 32(3): 329-337.
 37. Horan, N., Lowe, P. y Stentiford, E. 1994. Nutrient removal from wastewater. Technomic Publishing Co. Inc. Pennsylvania. E.E.U.U.A. Pp. 188-199.
 38. House, C., Broome, S. y Hoover, M. 1994. Treatment of nitrogen and phosphorus by a constructed upland-wetland wastewater treatment system. *Wat. Sci. Tech.* 29(4): 177-184.
 39. INEGI. 1999. Inventario nacional del agua. <http://www.inegi.gob.mx/inventario/agua>
 40. Instituto de Ingeniería, UNAM. 1994. Manual de tecnología del concreto. Limusa-Noriega Editores. México, D. F. México. Pp. 8-9.
 41. Jing, S., Lin, Y., Lee, D. y Wang, T. 2001. Nutrient removal from polluted river water by using constructed wetlands. *Biores. Tech.* 76: 131-135.
 42. Jiménez Tovar, B. 1999. Tesis profesional. Construcción y arranque de una planta de tratamiento de aguas residuales tipo humedal artificial de flujo horizontal. Facultad de Química, UNAM. México, D. F. Pp. 74-79.

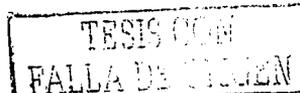


43. Johansen, N. y Brix, H. 1996. Design criteria for a two-stage constructed wetland. En *Memories of 5th International Conference on Wetland Systems for Water Pollution Control*. Viena, Austria. Pp. IX/3-1 a IX/3-9.
44. Johansson, L. 1997. The use of LECA (light expanded clay aggregates) for the removal of phosphorus from wastewater. *Wat. Sci. Tech.* 35(5): 87-93.
45. Johansson, L. 1999. Phosphate removal using blast furnace slags and opoka-mechanisms. *Wat. Res.* 34(1): 259-265.
46. Johnson, L., Plaza, E. y Hultman, B. 1997. Experiences of nitrogen and phosphorus removal in deep-bed filters in the Stockholm area. *Wat. Sci. Tech.* 36(1): 183-190.
47. Kadlec, R. y Knight, R. 1996. *Treatment wetlands*. Lewis Publishers. Florida, E.E.U.U.A. Pp. 443-476.
48. Kadlec, R. H. 1999. The limits of phosphorus removal in wetlands. *Wetlands Ecol. Managment.* 7: 165-175.
49. Kadlec, R. 2000. The inadequacy of first-order treatment wetland models. *Ecol. Eng.* 15: 105-119.
50. King, A., Mitchell, C. y Howes, T. 1996. Hydraulic tracer studies in a pilot scale subsurface flow constructed wetland. En *Memories of 5th International Conference on Wetland Systems for Water Pollution Control*. Viena, Austria. Pp. X/3-1 a X/3-9.
51. Kim, S. y Geary, P. 2000. The impact of biomass harvesting on phosphorus uptake by wetland plants. En *Memories of 7th International Conference on Wetland Systems for Water Pollution Control*. Florida, E.E.U.U.A. Pp. 105-112.
52. Kivaisi, A. 2001. The potential for constructed wetlands for wastewater treatment and reuse in developing countries: a review. *Ecol. Eng.* 16: 545-560.
53. Körner, S. y Vermaat, J. 1998. The relative importance of *Lemna gibba* L., bacteria and algae for the nitrogen and phosphorus removal in duckweed-covered domestic wastewater. *Wat. Res.* 32(12): 3651-3661.
54. Ksoll, W. 2002. Tesis profesional. Evaluation of the removal efficiency of a hybrid system with respect to phosphorus and *Escherichia coli*. Brandenburgische Technische Universität Cottbus. Brandenburgo, Alemania. Pp. 44-49.
55. Lantze, I., Heritage, A., Pistillo, G. y Mitchell, D. 1998. Phosphorus removal rates in bucket size planted wetlands with a vertical hydraulic flow. *Wat. Res.* 32(4): 1280-1286.
56. Lantze, I., Mitchell, D., Heritage, A. y Sharma, K. 1999. A model of factors controlling orthophosphate removal in planted vertical flow wetlands. *Ecol. Eng.* 12: 93-105.
57. Li, Y., Alva, A. y Calvert, D. 1999. Transport of phosphorus and fractionation of residual phosphorus in various horizons of a spodosol. *Wat. Air and Soil poll.* 109: 303-312.
58. Lin, Y., Jing, S., Lee, A. y Wang, A. 2002. Nutrient removal from aquaculture wastewater using a constructed wetlands system. *Aquaculture.* 209: 169-184.
59. López, J., Campbell, D., Emenhiser, T., Horan, T. y Shanon, E. 2000. Chemical treatment as a supplement to natural systems for phosphorus removal. En *Memories of 7th International Conference on Wetland Systems for Water Pollution Control*. Florida, E.E.U.U.A. Pp. 187-195.
60. Luederitz, V., Eckert, A., Lange-Weber, M., Lange, A. y Gersberg, R. 2001. Nutrient removal efficiency and resource economics of vertical flow and horizontal flow constructed wetlands *Ecol. Eng.* 18: 157-171.
61. Luna Pabello, V., Durán, C., Ramírez Carrillo, H., Fenoglio, F. y Sánchez, H. 1997. Los humedales artificiales. Una alternativa viable para el tratamiento de aguas residuales en zonas rurales. Anuario Latinoamericano de Educación Química, ALDEQ. San Luis, Argentina. Pp. 51-56.
62. Luna Pabello, V., Durán, C., Haberl, R., Ramírez Carrillo, H., Fenoglio, F., y Schaller, P. 1998. Los humedales artificiales, una ecotecnología viable para el tratamiento de aguas residuales en pequeños núcleos urbanos de México. En *II Simposium Internacional sobre gestión y tecnologías apropiadas en pequeños núcleos habitados*. Grupo Tecnológico del Agua. Universidad Politécnica de Catalunya. Barcelona, España.



63. Luna Pabello, V., Haberl, R., Ramírez Carrillo, H., Schaller, P., Jiménez Tovar, B. y Millán Hernández, S. 2002. Evaluation of an andesite-bed constructed wetland during it's star-up acclimation period treating polluted water from the Magdalena River. (En revisión).
64. Márquez de Cantú, M. 1988. Probabilidad y estadística para ciencias químico biológicas. FES Zaragoza-UNAM. México, D. F. Pp. 326-339.
65. Martín del Pozzo, A. 1990. Tesis doctoral. Geoquímica y paleomagnetismo de la Sierra Chichinautzin. Instituto de Geofísica, UNAM. México, D. F. Pp. 45-49.
66. Maurer, M., Abramovich, D., Siegrist, H. y Gujer, W. 1999. Kinetics of biologically induced phosphorus precipitation in waste-water treatment. *Wat. Res.* 33(2): 484-493.
67. Maurer, M. y Boller, M. 1999. Modelling of phosphorus precipitation in wastewater treatment plants with enhanced biological phosphorus removal. *Wat. Res.* 39(1): 147-163.
68. Mazari, M. 2000. Dualidad población-agua. Inicio del tercer milenio. El Colegio Nacional. México, D. F. Pp. 378-389.
69. Mendenhall, W. 1997. Probabilidad y estadística para ingeniería y ciencias. Prentice Hall. México, D. F. Pp. 226-239.
70. Mihelcic, J. 2001. Fundamentos de ingeniería ambiental. Limusa Wiley. México, D. F. Pp. 233-246.
71. Montgomery, D. C. y Hines, W. 1993. Probabilidad y estadística para ingeniería y administración. Prentice Hall. México, D. F. Pp. 337-339.
72. Mullen, M. 1999. Principles and applications of soil microbiology. Prentice Hall. New Jersey. E.E.U.U.A. Pp. 125-129.
73. Murcia, J. y Hoyos, I. 2001. Características y aplicaciones de las plantas. <http://www.zonaverde.net>
74. Neal, C., Jarvie, H., Williams, R. Neal, M., Wickham, H. y Hill, L. 2002. Phosphorus-calcium carbonate saturation relationships in lowland chalk river impacted by sewage inputs and phosphorus remediation: an assessment of phosphorus self-cleansing mechanisms in natural waters. *Sci. Total Environ.* 282/283: 295-310.
75. Newman, S. y Pietro, K. 2001. Phosphorus storage and release in response to flooding: Implications for everglades stormwater treatment areas. *Ecol. Eng.* 18: 23-38.
76. Nguyen, L., Cooke, J. y McBride, G. 1997. Phosphorus retention and release characteristics of sewage-impacted wetlands sediments. *Air and Soil poll.* 100: 163-179.
77. Nichols, R. 1991. Composite construction materials handbook. Prentice-Hall Inc. Nueva York, E.E.U.U.A. Pp. 123-130.
78. Norma Oficial Mexicana NOM-001-ECOL-1996. Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales. Diario Oficial de la Federación, 6 de enero de 1997.
79. Norma Oficial Mexicana NOM-003-ECOL-1997. Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes para las aguas residuales tratadas que se reúsen en servicios al público. Diario Oficial de la Federación, 21 de septiembre de 1998.
80. Olila, O., Reddy, K. y Stites, D. 1997. Influence of draining of soil phosphorus forms and distribution in a constructed wetland. *Ecol. Eng.* 9: 157-169.
81. Pant, H. y Reddy, K. 2000. Potential Internal loading of phosphorus in constructed wetland. En *Memories of 7th International Conference on Wetland Systems for Water Pollution Control.* Florida, E.E.U.U.A. Pp. 223-230.
82. Pant, H., Reddy, K. y Lemon, E. 2000. Phosphorus retention capacity of root bed media of sub-surface flow constructed wetlands. *Ecol. Eng.* 17: 345-355.
83. Peterson, C., Renau, R. y Hagerdon, C. 1998. Soil and minespoil fill as media for renovation of nitrogen and phosphorus in domestic wastewater. *Wat. Air and Soil Poll.* 102: 361-375.
84. Prystay, W. y Lo, K. 1998. Assessment of constructed wetlands for the reduction of nitrogen and phosphorus from greenhouse wastewaters. En *Memories of 6th International Conference on Wetland Systems for Water Pollution Control.* Sao Paulo, Brasil. Pp. 299-309.
85. Ramírez Carrillo, H., Fenoglio-Limón, F., Durán-de-Bazúa, M. y Luna-Pabello, V. 1997. Evaluación de la conductividad hidráulica y eficiencia de remoción de materia orgánica en

- columnas empacadas con grava. En Memorias del Tercer Seminario Internacional de Expertos en Tratamiento de Efluentes Industriales y Residuos. México, D. F. Pp. 191-196.
86. Ramírez Carrillo, H. 1998. Tesis profesional. Desarrollo de la ingeniería básica para el diseño de una planta de tratamiento de aguas residuales a base de un humedal artificial de flujo horizontal. Facultad de Estudios Superiores Zaragoza, UNAM. México, D. F. Pp. 64-69.
 87. Randall, C., Barnard, J. y Stensel, H. 1992. Design and retrofit wastewater treatment plants for biological nutrient removal. Techconomic P. Co. Inc. Nueva York, E.E.U.U.A. Pp. 65-71.
 88. Reed, S. y Brown, D. 1995. Subsurface flow wetlands- A performance evaluation. *Wat. Environ. Res.* 67(2): 244-249.
 89. Reddy, K. y D'Angelo, E. 1997. Biogeochemical indicators to evaluate pollutant removal efficiency in constructed wetlands. *Wat. Sci. Tech.* 35(5): 1-10.
 90. Richardson, C. 1985. Mechanism controlling phosphorus retention capacity in freshwater wetlands. *Science*, 228:1424.
 91. Richardson, C. y Craft, C. 1993. Effective phosphorus retention in wetlands. In Constructed wetlands for water quality improvement. Lewis Publishers. Florida, E.E.U.U.A. Pp. 271-280.
 92. Richardson, C. y Qian, S. 1999. Comments: limits of phosphorus removal in wetlands (Kadlec, previous issue, pp. 165-175). *Wetlands Ecol. Mangmt.* 7: 235-238.
 93. Sakadevan, K. y Bavor, H. 1998. Phosphate adsorption characteristics of soils, slags and zeolite to be used as substrates in constructed wetlands systems. *Wat. Res.* 32(2): 393-399.
 94. Samutt, F., Rogalla, F., Goncalves, R. y Penillard, P. 1994. Practical experiences with removing nitrogen and phosphorus on aerated biofilters. En Nutrient removal from wastewaters. Techconomic Publishing Co. Inc. Pensilvania, E.E.U.U.A. Pp. 335-344.
 95. Sedlack, R. 1992. Phosphorus and nitrogen removal from municipal wastewater. Principles and practice. Lewis Publishers. Nueva York, E.E.U.U.A. Pp. 371-380.
 96. Snoeyink, V. y Jenkins, D. 1997. Química del agua. Limusa-Noriega. México, D. F. Pp. 122-129.
 97. Schaller, P. 1998. Tesis profesional. Planning, construction, and investigation of a constructed wetland for the secondary treatment of domestic wastewater in Mexico City. Universität für Bodenkultur, Viena, Austria. Pp. 55-62.
 98. Schmitz, R. 1996. Introduction to water pollution biology. Gulf Publishing Co. Houston, E.E.U.U.A. Pp. 142 -146.
 99. Shannon, E., Ermenhiser, T., Aziz, T. y Rogalla, F. 1998. Combined phosphorus removal with wetlands and chemical treatment in Florida's Everglades. En Memories of 6th International Conference on Wetland Systems for Water Pollution Control. Sao Paulo, Brasil. Pp. 251-263.
 100. Shoemaker, E. 1972. Experiments in physical chemistry. McGraw-Hill. Nueva York, E.E.U.U.A. Pp. 42-46.
 101. Sikora, F., Tong, Z., Behrends, L., Steinberg S., Coonrod, H. y Softley, H. 1997. Ammonium and phosphorus removal in constructed wetlands with recirculating subsurface flow: removal rates and mechanisms. *Wat. Sci. Tech.* 35(5): 93-99.
 102. Sotelo, A. 1999. Hidráulica general. Limusa: México, D. F. pp. 123-127.
 103. Suzuki, T., Nissanka, A. y Kurihara, Y. 1988. Amplification of total dry matter, nitrogen and phosphorus removal from stands of *Phragmites australis* by harvesting and reharvesting regenerated shoots. En Constructed wetlands for wastewater treatment. Editor Hammer, D. McGraw-Hill. Florida, E.E.U.U.A. Pp. 530-535.
 104. Tanner, C., Clayton, J. y Upsdell, M. 1995. Effect of loading rate and planting on treatment of dairy farm wastewaters in constructed wetlands-II. Removal of nitrogen and phosphorus. *Wat. Res.* 29(1): 27-34.
 105. Tanner, C., Sukias, J. y Upsdell, M. 1998. Substratum phosphorus accumulation during maturation of gravel-bed constructed wetlands. En Memories of 6th International Conference on Wetland Systems for Water Pollution Control. Sao Paulo, Brasil. Pp. 292-301.
 106. Tracy, K. y Flaming, A. 1987. Biological phosphate removal from wastewater. Pergamon Press. Nueva York, E.E.U.U.A. Pp. 15-25.
 107. Tubert, I. y Talanquer, V. 1998. Sobre adsorción. *Educ. Quim.* 8(4): 186-190.
 108. Verhoeven, A. y Meuleman, A. 1999. Wetlands for wastewater treatment: opportunities and



- limitations. *Ecol. Eng.* 12: 5-12.
109. Walas, E. 1992. Reaction kinetics for chemical engineers. McGraw-Hill. Nueva York, E.E.U.U.A. Pp. 221-229.
 110. Walpole, R. y Myers, R. 1992. Probabilidad y estadística. McGraw-Hill. México, D. F. Pp. 331-339.
 111. Wang, N. y Mitsch, W. 1998. Estimating phosphorus retention of existing and restored coastal wetlands in a tributary watershed of the Laurentian Great Lakes in Michigan, USA. *Wetlands Ecol. Mangmt.* 6: 69-82.
 112. Welch, E. 1992. Ecological effects of wastewater. Chapman and Hall. Londres, Inglaterra. Pp. 158-187.
 113. Wynn, T. y Liehr, S. 2001. Development of a constructed subsurface-flow wetland simulation model. *Ecol. Eng.* 16: 519-536.
 114. Wood, A. 1990. Constructed wetlands for water treatment- engineering and design considerations. En *Memories of Constructed Wetland Water Pollution Control*. Pp. 535-537.
 115. Wood, R. y McAtamney, C. 1996. Constructed wetlands for wastewater treatment: the use of laterite in the bed medium in phosphorous and heavy metal removal. *Hydrobiologia.* 340: 323-331.
 116. Yang, L., Chang, H. y Huang, M. 2001. Nutrient removal in gravel- and soil-based wetland microcosms with and without vegetation. *Ecol. Eng.* 18: 91-105.
 117. Zhu, T., Jenssen, P., Maehlum, T. y Krogstad, T. 1997. Phosphorus sorption and chemical characteristics of lightweight aggregates (LWA) -potential filter media in treatment wetlands. *Wat. Sci. Tech.* 35(5): 103-108.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN