



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
INGENIERÍA AMBIENTAL - AGUA

***DESARROLLO DE UN MODELO MATEMÁTICO DE LA REGENERACIÓN
BIOLÓGICA DE UN FILTRO EMPACADO CON ZEOLITA DURANTE EL
TRATAMIENTO DE UN EFLUENTE ANAEROBIO***

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA:
MARIA ISABEL MARTINEZ DE LA CRUZ

DIRECTOR DE TESIS
DR. DANIEL DE LOS COBOS VASCONCELOS, INSTITUTO DE INGENIERÍA-UNAM

COMITÉ TUTOR
DRA. FLOR DE MARÍA CUERVO LÓPEZ, UAM IZTAPALAPA
DR. ARMANDO GONZÁLEZ SÁNCHEZ, INSTITUTO DE INGENIERÍA-UNAM

CIUDAD UNIVERSITARIA, CIUDAD DE MÉXICO, MAYO, 2022.



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.

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Vargas Casillas Alejandro
Secretario: Dra. Mijaylova Nacheva Petia
1er. vocal: Dra. Cuervo López Flor De María
2do. vocal: Dr. González Sánchez Armando
3er. vocal: Dr. De los Cobos Vasconcelos Daniel

Lugar donde se realizó la tesis:

Instituto de Ingeniería, UNAM, CDMX

TUTOR DE TESIS:

Dr. Daniel de los Cobos Vasconcelos, Instituto de Ingeniería-UNAM

El trabajo experimental fue realizado en el Laboratorio de Ingeniería Ambiental del Instituto de Ingeniería de la UNAM que cuenta con certificado de conformidad otorgado por el organismo acreditado Certificación Mexicana, S.C., por haber implementado y mantener un Sistema de Gestión de la Calidad de conformidad con los requisitos de la norma internacional ISO 9001:2015

No. de Certificado CMX C SGC 209 2020, válido en el período del 12 de noviembre de 2020 al 11 de noviembre de 2023



Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México y al Posgrado de Ingeniería Ambiental por recibirme y permitirme crecer académicamente.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca económica otorgada para la ejecución de mis estudios (CVU 1004448).

A mi tutor principal, el Dr. Daniel De Los Cobos Vasconcelos por su apoyo incondicional, por compartirme sus conocimientos y motivarme a siempre aspirar a más, por sus consejos de vida y por brindarme la confianza para realizar el presente proyecto, ¡muchas gracias!.

A los miembros del comité tutor, la Dra. Flor De María Cuervo López y el Dr. Armando González Sánchez por su asesoramiento en cada etapa del proyecto, por su apoyo y sus comentarios constructivos durante la revisión de esta tesis.

A los miembros del comité ampliado, la Dra. Petia Mijaylova Nacheva y el Dr. Alejandro Vargas Casillas por sus consejos y valiosas opiniones que sin duda enriquecieron el presente trabajo.

A todo el personal del Instituto de Ingeniería y del laboratorio de Ingeniería Ambiental, en especial al Ing. Briones y a la Dra. Susana Saval por su apoyo técnico y administrativo, muchas gracias.

A mis padres Gelacia y Javier por enseñarme desde pequeña a siempre seguir superandome y por darme la oportunidad y confianza de realizar mis proyectos, a mis hermanos Yanet, Javier, Diana y Alma por su ejemplo, sus consejos y aliento para seguir mis sueños.

Al mejor compañero de vida, Isaac Jair Linares Mani por estar conmigo en cada paso que doy, por ser mi soporte cuando las cosas no salían como esperaba, por tus valiosos consejos y opiniones que hicieron este proceso más enriquecedor.

A la familia Linares Mani, por ya ser parte de mi familia y siempre apoyarme.

A mis amigos del Posgrado por hacer este aprendizaje más divertido.

Resumen

Tomando en cuenta las limitaciones intrínsecas asociadas al tratamiento de aguas residuales domésticas mediante reactores anaerobios, surge la importancia de incluir una etapa de post-tratamiento de los efluentes generados. Uno de los objetivos de esta etapa es pulir la calidad del agua removiendo la materia orgánica y nutrientes, en atención a los daños ambientales ocasionados por el vertido de estos componentes en cuerpos receptores (Chernicharo, 2007). En este sentido, se ha probado que el amonio (NH_4^+) puede ser removido empleando filtros de zeolita (Ji *et al.*, 2007). Uno de los métodos de remoción es mediante la regeneración biológica, la cual permite recuperar la capacidad de adsorción de los filtros de zeolita saturados de amonio en el que se disminuye el uso de agentes químicos (Lahav y Green, 1998). Para este propósito, se estudió el uso de un filtro empacado con zeolita activo biológicamente a escala laboratorio, para el tratamiento de un efluente sintético de un tanque séptico UASB, usando como solución regeneradora un efluente sintético de un fotobiorreactor microalgal. El análisis se realizó a través del desarrollo de un modelo matemático que considera procesos de advección, intercambio iónico, difusión superficial y consumo de amonio mediante una cinética tipo Monod. Para solucionar el modelo, se discretizó la posición axial (z) del filtro mediante el método de diferencias finitas. Las simulaciones se realizaron en el software MATLAB R2020a, utilizando valores paramétricos de transferencia de masa interna y externa (K_F y K_S), de isoterma de Langmuir (K_L y q_{max}) y de cinéticas de consumo de bacterias nitrificantes, obtenidos mediante correlaciones matemáticas, experimentalmente y de la literatura, respectivamente. Los resultados demuestran que es posible predecir, mediante el modelo matemático propuesto, el comportamiento del filtro a diferentes longitudes del lecho, en el que se observa una mejora importante en el incremento del tiempo de operación en la simulación del sistema que contiene biopelícula de microorganismos en la zeolita con respecto al sistema sin microorganismos. Por otra parte, a pesar de que el sistema contó con la ventaja de contener el oxígeno en su forma disuelta en el fluido de alimentación, no fue posible tener las condiciones necesarias para el crecimiento óptimo de las bacterias oxidantes de nitrito (NOB, por sus siglas en inglés: nitrite oxidizing bacteria).

Abstract

Taking into account the intrinsic limitations associated with the treatment of domestic wastewater using anaerobic reactors, it is important to include a post-treatment stage for the effluents generated. One of the objectives of this stage is to improve the quality of the water by removing organic matter and nutrients, in response to the environmental damage caused by the discharge of these components into receiving bodies (Chernicharo, 2007). In this sense, it has been proven that ammonium (NH_4^+) can be removed using zeolite filters (Ji *et al.*, 2007). One of the removal methods is through biological regeneration, which allows recovering the adsorption capacity of ammonium-saturated zeolite filters in which the use of chemical agents is reduced (Lahav y Green, 1998). For this purpose, the use of a filter packed with biologically active zeolite was studied at laboratory scale, for the treatment of a synthetic effluent from a UASB septic tank, using a synthetic effluent from a microalgal photobioreactor as a regenerating solution. The analysis was carried out through the development of a mathematical model that considers processes of advection, ion exchange, surface diffusion and ammonium consumption through Monod-type kinetics. To solve the model, the axial position (z) of the filter was discretized using the finite difference method. The simulations were carried out in MATLAB R2020a Software, using parametric values of internal and external mass transfer (K_F and K_S), of the Langmuir isotherm (K_L and q_{max}) and of kinetics of consumption of nitrifying bacteria, obtained through mathematical correlations, experimentally and from the literature, respectively. The results show that it is possible to predict, by means of the proposed mathematical model, the behavior of the filter at different lengths of the bed, in which a significant improvement is observed in the increase in the operating time in the simulation of the system that contains biofilm of microorganisms in the zeolite with respect to the system without microorganisms. On the other hand, despite the fact that the system had the advantage of containing oxygen in its dissolved form in the feed fluid, it was not possible to have the necessary conditions for the optimal growth of nitrite oxidizing bacteria (NOB).

Índice general

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------|----------|
| 1. Introducción | 1 |
| 2. Marco teórico | 4 |
| 2.1. Nitrificación | 4 |
| 2.1.1. Bioquímica de la nitrificación | 4 |
| 2.1.2. Microbiología de la nitrificación | 7 |
| 2.1.3. Factores ambientales que afectan la nitrificación | 7 |
| 2.1.4. Factores que inhiben el crecimiento | 8 |
| 2.1.5. Cinética de nitrificación | 10 |
| 2.2. Intercambio iónico | 12 |
| 2.2.1. Zeolitas naturales: clinoptilolita | 13 |
| 2.2.2. Cinéticas de adsorción e intercambio iónico | 14 |
| 2.2.3. Mecanismos de transferencia de masa | 15 |
| 2.2.4. Modelos de cinéticas de adsorción e intercambio iónico | 17 |
| 2.2.5. Difusión en la película o difusión externa | 18 |
| 2.2.6. Difusión intrapartícula | 20 |
| 2.2.7. Simplificación del modelo de difusión intrapartícula (modelo LDF) | 21 |
| 2.2.8. Modelos de equilibrio de intercambio iónico | 24 |
| 2.3. Regeneración de filtros de zeolita | 26 |
| 2.3.1. Regeneración química | 26 |
| 2.3.2. Regeneración biológica | 27 |

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 2.4. Fotobiorreactores | 28 |
| 2.5. Contaminación por compuestos de nitrógeno | 30 |
| 2.6. Estado del arte: modelación de la regeneración biológica en filtros de zeolita | 31 |
| 3. Justificación | 37 |
| 4. Hipótesis y Objetivos | 39 |
| 4.1. Hipótesis | 39 |
| 4.2. Objetivo general | 39 |
| 4.3. Objetivos específicos | 40 |
| 5. Materiales y métodos | 41 |
| 5.1. Metodología experimental | 41 |
| 5.1.1. Tamizado, lavado y pretratamiento de la clinoptilolita | 41 |
| 5.1.2. Determinación de los datos de equilibrio en lote | 43 |
| 5.1.3. Determinación de la cinética de adsorción de amonio en un sistema lote | 46 |
| 5.1.4. Determinación de la fracción del lecho vacío y la densidad del lecho . | 47 |
| 5.2. Metodología de la obtención de los parámetros utilizados en el modelo mate- mático | 48 |
| 5.3. Descripción del sistema experimental | 50 |
| 5.3.1. Características del influente del filtro | 51 |
| 5.3.2. Determinación de la relación de flujos de operación | 53 |
| 5.4. Diseño experimental | 55 |
| 5.5. Métodos analíticos | 56 |
| 5.5.1. Medición del pH | 57 |
| 5.5.2. Medición de la concentración de amonio | 57 |
| 5.6. Determinación de la eficiencia de remoción de amonio en el filtro de zeolita nitrificante | 57 |
| 6. Resultados | 58 |

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 6.1. Determinación de los datos de equilibrio | 58 |
| 6.1.1. Modelación y ajuste de los datos obtenidos en el equilibrio | 59 |
| 6.2. Modelación y simulación de la cinética de adsorción en un sistema en lote . . | 62 |
| 6.3. Justificación matemática y desarrollo del modelo propuesto | 66 |
| 6.3.1. Consideraciones del modelo dinámico de intercambio iónico en filtros de lecho fijo activos biológicamente | 66 |
| 6.3.2. Desarrollo matemático del modelo | 67 |
| 6.4. Modelación de la cinética biológica | 73 |
| 6.5. Método de discretización para simulación en el software de MATLAB | 74 |
| 6.6. Análisis de la independencia del número de puntos de discretización espacial | 77 |
| 6.7. Método de solución del sistema de ecuaciones diferenciales | 79 |
| 6.8. Modelación y simulación de una columna empacada con zeolita: adsorción . . | 80 |
| 6.9. Parámetros utilizados en la simulación de la regeneración biológica de un filtro empacado con zeolita | 83 |
| 6.10. Resultados de la simulación del modelo propuesto | 87 |
| 6.10.1. Simulación del filtro empacado de zeolita con biopelícula de microorga- nismos nitrificantes: impacto del carbono orgánico sobre la nitrificación | 87 |
| 6.10.2. Simulación del filtro empacado de zeolita con y sin biopelícula de mi- croorganismos nitrificantes (Control y Nitrificante) | 93 |
| 6.10.3. Nitrificación en el filtro empacado con zeolita con biopelícula | 98 |
| 6.10.4. Simulación del filtro empacado con zeolita y con biopelícula bajo con- centraciones elevadas de oxígeno disuelto | 101 |
| 7. Conclusiones | 103 |
| 8. Recomendaciones y perspectivas | 105 |
| 9. Anexos | 107 |
| Bibliografía | 111 |

Índice de figuras

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.1. (a) AlO_4 y SiO_4 tetraedros unidos por átomos de oxígeno que constituyen la estructura reticular de la zeolita. (b) Estructura de la clinoptilolita (Tomado de Mastinu <i>et al.</i> , 2019). | 14 |
| 2.2. Mecanismos generales del proceso de intercambio iónico (Modificado de Zagorodni, 2007a). | 16 |
| 2.3. Perfiles de concentración basado en el modelo de LDF con resistencia de transferencia de masa externa (tomado de Worch, 2012). | 24 |
| 5.1. Zeolita tamizada y sumergida en agua destilada. | 42 |
| 5.2. Experimentos de equilibrio: matraces con 50 mL de solución y 0.5 g de zeolita (T:22 °C, agitación: 200 rpm, diámetro de partícula: 1–3 mm, concentración inicial de amonio: 10–100 mgN– NH_4^+ /L). | 44 |
| 5.3. a) Secciones que componen el filtro de zeolita, b) Filtro construido con acrílico, c) Placa circular para sostener la zeolita dentro del filtro. | 51 |
| 5.4. Caudales de alimentación al filtro empacado con zeolita escala experimental utilizado en las simulaciones. | 54 |
| 6.1. Reducción de la concentración de amonio después de un periodo de 5 días. 0.5 g de clinoptilolita en 50 mL de solución ($d_p = 1 - 3$ mm, concentración inicial= 50 y 70 mgN – NH_4^+ /L) | 59 |
| 6.2. Comparación entre los datos experimentales, y los valores teóricos del modelo de isoterma de Langmuir y Freundlich | 60 |

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 6.3. Datos de equilibrio de adsorción de amonio en la clinoptilolita ajustado al modelo de isoterma de Langmuir | 60 |
| 6.4. Cinética de adsorción de amonio en la clinoptilolita. | 64 |
| 6.5. Perfil de concentración de amonio adsorbido en diferentes valores del radio de la clinoptilolita y en diferentes tiempos. | 65 |
| 6.6. Análisis del comportamiento del promedio volumétrico de la concentración de amonio en la fase líquida respecto al incremento del número de nodos de discretización espacial. | 78 |
| 6.7. Adsorción de amonio en la columna de lecho empacado obtenido experimentalmente por Miladinovic (2005) y aproximación mediante el modelo desarrollado en este estudio. | 82 |
| 6.8. Consumo de oxígeno disuelto, amonio y generación de nitritos y nitratos en el filtro de zeolita en presencia de carbono orgánico (DQO, no mostrado en el gráfico) | 91 |
| 6.9. Concentración de amonio en el efluente del filtro activo y no activo biológicamente. | 94 |
| 6.10. Curvas de ruptura de la adsorción de amonio en un filtro empacado con zeolita, activo y no activo biológicamente. | 94 |
| 6.11. Curvas de ruptura de la adsorción de amonio en un filtro empacado con zeolita, activo y no activo biológicamente con respecto a los <i>BV</i> tratados. | 95 |
| 6.12. Perfil de concentración de amonio en la fase líquida a lo largo del filtro empacado con zeolita (a) sin biopelícula y (b) con biopelícula de microorganismos nitrificantes a diferentes tiempos. | 97 |
| 6.13. Perfil de concentración de amonio en la fase sólida (zeolita) a diferentes alturas del filtro empacado (a) sin biopelícula (b) con biopelícula de microorganismos nitrificantes a diferentes tiempos. | 98 |
| 6.14. Concentración de nitritos (a) y nitratos (b) en la fase líquida a lo largo del filtro empacado con zeolita con biopelícula a diferentes tiempos. | 99 |
| 6.15. Concentración de oxígeno disuelto, nitritos, nitratos y amonio en la fase líquida del filtro empacado de zeolita con biopelícula a diferentes tiempos de operación. | 100 |
| 6.16. Concentración de oxígeno disuelto, nitritos, nitratos y amonio en la fase líquida del filtro empacado de zeolita con biopelícula a diferentes tiempos de operación y con una concentración inicial de OD de 20 mg/L. | 102 |

| | |
|------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 9.1. Plano con las dimensiones del filtro de zeolita | 108 |
| 9.2. Tapas del filtro | 109 |
| 9.3. Base tipo coladera para sostener la zeolita dentro del filtro | 109 |
| 9.4. Filtro experimental construido de acrílico | 110 |
| 9.5. 6 filtros experimentales | 110 |

Índice de tablas

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.1. Formas de inhibición o toxicidad (Gerardi, 2003) | 9 |
| 2.2. Expresiones de cinética de crecimiento para bacterias heterótrofas (H), AOB y NOB que presentan limitación de oxígeno disuelto | 11 |
| 5.1. Concentración de los compuestos presentes en el efluente de un tanque séptico UASB determinados por Santiago-Díaz(2018) | 52 |
| 5.2. Caracterización del efluente de un Fotobiorreactor microalgal abierto alcalino | 52 |
| 5.3. Concentración de los compuestos utilizados en el modelo | 53 |
| 5.4. Relación de caudales que alimentan el sistema. | 54 |
| 5.5. Diseño experimental. | 56 |
| 6.1. Valores de los parámetros de la isoterma de Langmuir y Freundlich para Clinoptilolita con $C_i = 10 - 100mgN - NH_4^+/L$ y $d_p = 1 - 3mm$ | 61 |
| 6.2. Valores paramétricos de la isoterma de Langmuir | 61 |
| 6.3. Datos operacionales, parámetros y coeficientes utilizados en la simulación de una columna empacada reportada por Miladinovic (2005) | 81 |
| 6.4. Parámetros cinéticos de las AOB y NOB utilizados en el modelo | 85 |
| 6.5. Parámetros y datos de operación del filtro utilizados en el modelo | 86 |
| 6.6. Valores de los parámetros cinéticos de bacterias heterótrofas, NOB y AOB utilizados en el modelo | 90 |

Capítulo 1

Introducción

Los tratamientos anaerobios de aguas residuales son efectivos removiendo compuestos orgánicos biodegradables, pero estos tratamientos también generan efluentes ricos en compuestos mineralizados, los cuales son subproductos de la actividad microbiana, como NH_4^+ , PO_4^+ , S^{2-} , ya que durante el proceso anaerobio, el nitrógeno orgánico y el fósforo son hidrolizados a amoníaco y fosfato, y por consecuencia, sus concentraciones incrementan en la fase líquida (Khan *et al.*, 2011). En consecuencia, los tratamientos anaerobios aun necesitan un postratamiento adicional (Lettinga *et al.*, 1993). Dentro de las diversas configuraciones de tratamientos posteriores, las tecnologías más estudiadas para la remoción de amonio en aguas residuales consisten en el intercambio iónico, la adsorción, la biosorción y algunos procesos biológicos (Gupta *et al.*, 2015; Mai *et al.*, 2018). En los tratamientos de intercambio iónico, las zeolitas naturales presentan gran afinidad por los iones amonio, y por tanto son efectivas para su remoción (Cintoli *et al.*, 1995; Kujawa-Roeleveld y Zeeman, 2006). Sin embargo, una de las desventajas de los filtros de intercambio iónico es que una vez que se han agotado los sitios de intercambio disponibles de la zeolita, es necesario regenerarla para recuperar sus propiedades, lo cual se obtiene mediante el uso de agentes químicos, usualmente $NaCl$ en altas concentraciones, representando entre 50 a 60 % del costo total de operación y mantenimiento (Deng *et al.*, 2008; Mullen *et al.*, 2019).

Por lo antes expuesto, se ha buscado mejorar este concepto de regeneración mediante el uso

de microorganismos capaces de oxidar el amonio hasta nitrato (nitrificación completa o de dos pasos), proceso denominado como regeneración biológica. Por lo tanto, las partículas de zeolita contenidas en los filtros empacados, además de remover el amonio mediante intercambio iónico, actúan como medio de soporte para el crecimiento de biopelículas de microorganismos nitrificantes, los cuales son los encargados de convertir los cationes de amonio en aniones de nitrato, permitiendo de esta manera poder reciclar las soluciones salinas empleadas en la regeneración, donde la cantidad de productos químicos añadidos para la desorción se reduce a la cantidad de bicarbonato de sodio añadido como tampón para la nitrificación y como fuente de carbono de los microorganismos (Lahav y Green, 1998). Como resultado de la combinación de ambos sistemas, intercambio iónico y nitrificación biológica, se ofrece una técnica más robusta menos sensible a perturbaciones en la concentración de amonio, además de minimizar los costos operativos y la producción de grandes volúmenes de salmuera (Lahav y Green, 1998; Miladinovic y Weatherley, 2008).

Otro aspecto que se debe considerar es que, dado que los organismos nitrificantes son aerobios estrictos, solo son capaces de crecer en sistemas aireados (López Vázquez *et al.*, 2017), por lo que es necesario un sistema de aireación dentro del reactor o una aeración externa en la cual el agua de alimentación es aireada convencionalmente por burbujas de oxígeno gaseoso o aire (Miladinovic y Weatherley, 2008). Una mejora a los mecanismos de aireación empleados en filtros empacados con biopelículas es el uso de efluentes líquidos ricos en oxígeno en su forma disuelta, lo cual reduce los inconvenientes asociados a la transferencia de masa de oxígeno de las burbujas gaseosas a la fase líquida y una disminución relacionada a los costos por el uso de grandes cantidades de oxígeno gaseoso en el sistema. Al respecto, los fotobiorreactores microalgales se caracterizan por producir efluentes alcalinos ($pH > 9$) ricos en sales minerales, conteniendo grandes cantidades de oxígeno disuelto ($\leq 11.4 \text{ mg/L}$) (Franco-Morgado, 2018), por lo que se ha sugerido su aprovechamiento en otras aplicaciones prometedoras que utilizan microorganismos vivos en ambientes artificiales, ya que son ricos en nutrientes y en oxígeno disuelto (de los Cobos-Vasconcelos *et al.*, 2015). Por esta razón en el presente proyecto se desarrolló un modelo matemático que describe la remoción de amonio ($N-NH_4^+$) proveniente del efluente de un tanque séptico UASB, mediante el proceso de intercambio iónico en una

columna de lecho fijo empacada con zeolita natural (clinoptilolita), la cual es regenerada biológicamente por bacterias nitrificantes adheridas al soporte, en un sistema tipo continuo. Asimismo, la regeneración biológica es promovida mediante el uso y aprovechamiento del efluente proveniente de un fotobiorreactor microalgal, el cual es empleado como fuente de oxígeno y minerales en la columna de zeolita necesarios para la nitrificación.

El modelo matemático desarrollado considera procesos de advección, intercambio iónico de amonio en la superficie de la zeolita, difusión superficial del amonio dentro de las partículas de zeolita mediante el modelo Linear Driving Force (LDF por sus siglas en ingles) y consumo biológico de amonio modelado con una cinética tipo Monod, en la cual se considera el fenómeno de limitación por oxígeno disuelto (OD), ya que el agotamiento de oxígeno es un problema recurrente en este tipo de sistemas. Para solucionar el modelo, se discretizó la posición axial (z) del filtro mediante el método de diferencias finitas, obteniendo de esta manera ecuaciones diferenciales ordinarias dependientes de una sola variable (el tiempo). Las simulaciones se realizaron en el software MATLAB R2020a, utilizando valores paramétricos de transferencia de masa interna y externa (K_F y K_S respectivamente), de isoterma de Langmuir (K_L y q_{max}) y de cinéticas de consumo de bacterias nitrificantes obtenidos experimentalmente, de la literatura o calculados mediante correlaciones matemáticas.

Capítulo 2

Marco teórico

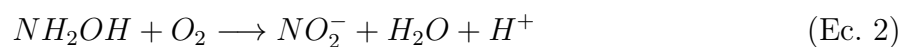
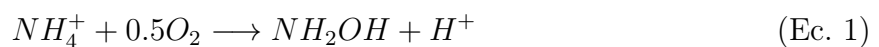
2.1. Nitrificación

La nitrificación es un proceso de oxidación biológica del nitrógeno amoniacal que consiste en un proceso aerobio de dos pasos llevado a cabo por dos tipos de bacterias aerobias quimiolitotróficas; es decir, su fuente de electrones proviene de compuesto inorgánicos (NH_4^+ , NO_2^-), y una fuente de carbono inorgánica (HCO_3^- , CO_2), y tienen como aceptor de electrones al oxígeno (Asano *et al.*, 2015; Schlegel y Zaborosch, 1997).

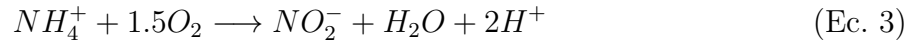
2.1.1. Bioquímica de la nitrificación

Oxidación del amonio (Nitritación)

El primer paso de la nitrificación consiste en la oxidación de amonio (NH_4^+) a nitrito (NO_2^-) llevado a cabo por el grupo de bacterias oxidantes de amoniacal (AOB por sus siglas en inglés), vía hidroxilamina. El proceso ocurre en condiciones aerobias y de acuerdo con las siguientes reacciones (Sánchez y Sanabria, 2009):



La Ec. 1 es catalizada por la enzima amonio monooxigenasa (AMO por sus siglas en inglés) y la Ec. 2 por la enzima hidroxilamina oxidoreductasa (HAO por sus siglas en inglés). Las AOB utilizan el amonio como un donador de electrones y el aceptor de electrones final es el oxígeno. La reacción Ec. 3 representa la suma de las reacciones de la oxidación de amonio a nitrito (Bernet y Sperandio, 2009)



El rendimiento de la energía libre estándar $\Delta G^{0'}$ de la oxidación de amonio es de $-275kJ/mol$. De la Ec. 3 se puede observar que la oxidación de amonio produce acidez y es un punto importante de consumo de oxígeno, requiriéndose 1.5 moles de oxígeno por 1 mol de amonio, es decir, es decir, $3.43 gO_2/gN - NH_4^+$ (Bernet y Sperandio, 2009; Eddy *et al.*, 2014).

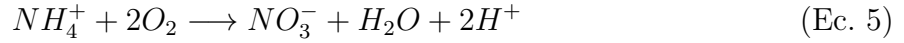
Oxidación del nitrito (Nitratación)

El segundo paso de la nitrificación es la conversión de nitrito NO_2^- a nitrato NO_3^- llevado a cabo por las bacterias oxidantes de nitrito (NOB por sus siglas en inglés)(Holmes *et al.*, 2019; Bernet y Sperandio, 2009). El nitrito en este caso es el donante de electrones de la respiración de las NOB, mientras que el oxígeno es el aceptor final de electrones. La oxidación de nitrito para la obtención de energía se expresa en la siguiente reacción:



La Ec. 4 es catalizada por la enzima nitrito oxidoreductasa (NOR por sus siglas en inglés). El rendimiento de la energía libre estándar $\Delta G^{0'}$ de la oxidación de nitrito es de solo $-74kJmol/L$, lo cual representa un bajo rendimiento de crecimiento, incluso en comparación con AOB (Bernet y Sperandio, 2009). De la reacción de nitratación se observa que para oxidar 1 mol de nitrito se necesitan 0.5 moles de oxígeno, es decir, $1.14 gO_2/gN - NO_2^-$ (Eddy *et al.*, 2014).

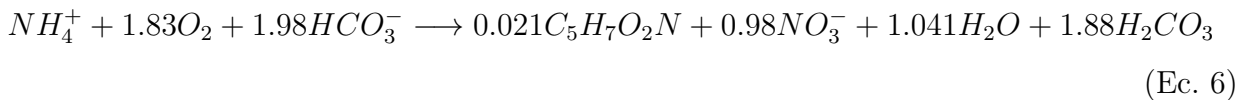
La reacción global de la oxidación de amonio a nitrato se expresa con la siguiente reacción química (Asano *et al.*, 2015; Eddy *et al.*, 2014):



La reacción global para la oxidación completa de $N - NH_4^+$ muestra que se requieren 4.57 gO_2 por cada gramo de $N - NH_4^+$ oxidado. Además, la disminución del pH es característica de la nitrificación debido a la producción de protones H^+ en la reacción, en la que, si no se tienen las medidas necesarias, el pH bajará a un nivel tal que se presente la inhibición de la nitrificación (Winkler, 1986).

Ecuaciones que incluyen el anabolismo

Aunque las bacterias nitrificantes utilizan iones de amonio como fuente de energía, no todos estos iones de amonio son nitrificados algunos son utilizados como fuente de nitrógeno asimilándolos en nuevo material celular o biomasa. La biomasa nitrificante formada se incluye en las reacciones mediante la fórmula empírica de $C_5H_7O_2N$ (Gerardi, 2003). La ecuación general para la nitrificación es la siguiente (Bernet y Sperandio, 2009):



De acuerdo con estas reacciones, el rendimiento del crecimiento para las bacterias del grupo AOB y NOB es de 0.15 mg de células/ mg $N - NH_4^+$ oxidado y de 0.02 mg de células/ mg $N - NO_2^-$ oxidado, respectivamente. La relación de consumo de oxígeno en las ecuaciones es de 3.16 mg O_2 / mg $N - NH_4^+$ oxidado y 1.11 mg O_2 / mg $N - NO_2^-$ oxidado. En cuanto a la cantidad de alcalinidad consumida, se requieren 7.07 mg de alcalinidad como $CaCO_3$ / mg $N - NH_4^+$ oxidado (Eddy *et al.*, 2014).

2.1.2. Microbiología de la nitrificación

Bacterias autotróficas oxidantes de amonio (AOB)

Las AOB más conocidas, que parecen dominar los sistemas naturales y que han sido descritas en sistemas de ingeniería como los lodos activados, pertenecen a la clase beta-proteobacteria con los géneros *Nitrosomonas* y *Nitrospira*, mientras que los únicos géneros conocidos de la clase gamma-proteobacteria son *Nitrosococcus oceani* y *Nitrosococcus halophilus*, los cuales solo han sido observados en entornos marinos (Kowalchuk y Stephen, 2001; Guo *et al.*, 2013).

Bacterias oxidantes de nitrito (NOB)

El segundo grupo de microorganismos que están involucrados en la nitrificación son las bacterias quimiolitotróficas oxidantes de nitrito (NOB). Este grupo está comprendido por siete géneros: *Nitrobacter*, *Nitrospina*, *Nitrospira*, *Nitrotoga*, *Nitrolancea*, *Nitrococcus*, y *Candidatus Nitromaritima* (Holmes *et al.*, 2019).

2.1.3. Factores ambientales que afectan la nitrificación

Los factores ambientales que afectan la tasa de crecimiento de los organismos nitrificantes y por lo tanto la tasa de oxidación de amoníaco son: temperatura, pH, oxígeno disuelto, tóxicos o sustancias inhibitorias (Von Sperling, 2007).

Efecto de la temperatura

Existe una reducción significativa en la tasa de nitrificación cuando hay una disminución de la temperatura y, a la inversa, hay una aceleración significativa cuando la temperatura aumenta (Von Sperling, 2007; Eddy *et al.*, 2014). Se ha reportado que las bacterias nitrificantes en su mayoría son mesofílicas con un intervalo de temperatura óptima para su crecimiento de 28 a 36 °C (Bernet y Sperandio, 2009), a 16 °C la tasa de nitrificación es aproximadamente el 50% de la obtenida a 30 °C y a valores por debajo de 5 °C o por arriba de 45 °C la nitrificación no sucede (Gerardi, 2003).

Efecto del pH y alcalinidad

La alcalinidad disminuye durante el proceso de nitrificación, ya que es empleada como fuente de carbono por las bacterias nitrificantes y también es consumida por la producción de iones hidrogeno H^+ e iones de nitrito durante la nitrificación (Gerardi, 2003). La tasa de oxidación de amonio disminuye a valores de pH por debajo de 7, lo cual es debido a la reducción en la concentración de amoniaco libre $N - NH_3$, ya que se ha reportado que el $N - NH_3$ puede ser el sustrato de las AOB (Eddy *et al.*, 2014). Usualmente se suele exigir que el agua residual tenga una alcalinidad, expresada como $CaCO_3$, igual o superior a la que se consume por nitrificación, es decir 7.14 mg de alcalinidad se consumen por 1 mg de $N - NH_4^+$ oxidado, más un adicional de 75 mg/L (Suarez y Jácome, 2007). Las tasas óptimas de nitrificación suceden cuando se tienen valores de pH en el intervalo de 7.2 a 8.0, valores donde la nitrificación puede ser asumida como constante (Gerardi, 2003).

Efecto de la concentración de oxígeno disuelto

Las concentraciones de oxígeno en las cuales se espera que no ocurra la nitrificación es alrededor de los 0.2 mg/L (Von Sperling, 2007). Eddy *et al.* (2014) reporta que la nitrificación puede verse limitada a valores de concentración de oxígeno disuelto en el intervalo de 0.5 - 2.5 mg/L. En los sistemas con biopelículas se ha demostrado que la limitación de oxígeno favorece la acumulación de nitritos (Bernet y Sperandio, 2009). En cuanto a la tasa de nitrificación, esta se ve incrementada cuando se tienen concentraciones de OD de 3 a 4 mg/L (Eddy *et al.*, 2014). Por otro lado, también se ha reportado que se logra una nitrificación importante en un intervalo de concentración de OD de 2.0 a 2.9 mg/L y una máxima nitrificación a una concentración de OD de 3.0 mg/L (Gerardi, 2003).

2.1.4. Factores que inhiben el crecimiento

La inhibición es la pérdida temporal, a corto o largo plazo, de la actividad enzimática de las bacterias nitrificantes. Por otro lado, cuando se habla de toxicidad se refiere a la pérdida permanente de la actividad enzimática o al daño irreversible de la estructura celular de las

bacterias nitrificantes. Existen varias formas de inhibición y toxicidad que pueden suceder durante la nitrificación algunas de ellas se enlistan en la Tabla 2.1 (Gerardi, 2003).

Tabla 2.1: Formas de inhibición o toxicidad (Gerardi, 2003)

| Tipos de inhibición o toxicidad | Descripción |
|---------------------------------|--------------------------------------------------|
| Inorgánica | Metales pesados y cianuro |
| Orgánica | Aguas residuales con fenoles |
| pH | < 0.5 |
| Sustrato | Nitrogeno amoniacal libre Ácido nitroso libre |
| Luz | Radiación ultravioleta |
| Temperatura | < 0.5°C |

Inhibición por sustrato

Las bacterias nitrificantes también son inhibidas a concentraciones relativamente bajas de amoníaco y ácido nitroso libre. Este tipo de inhibición está relacionado con el pH del medio, ya que cuando el pH es incrementado, es más fácil que los iones amonio se conviertan en amoníaco libre y por lo tanto es más probable que exista inhibición debido al amoníaco liberado. Contrario a lo anterior, la conversión de los iones nitrito a ácido nitroso libre sucede cuando el pH disminuye (Gerardi, 2003). La concentración de sustrato a la cual se ha reportado el fenómeno de inhibición es diverso, teniendo que puede encontrarse un inicio de inhibición de las AOB en concentraciones de $100 \text{ mg } N-NH_4^+/L$ y para las NOB en una concentración de $20 \text{ mg } N-NH_4^+/L$ a una temperatura de $20 \text{ }^\circ C$ y pH de 7.8 (Eddy *et al.*, 2014). Por otra parte Carrera Muyo (2004) reportó que se encontró un inicio de inhibición y una inhibición total de los microorganismos oxidantes de amonio a una concentración de $27 \text{ mg } N-NH_4^+/L$ y $1787 \text{ mg } N-NH_4^+/L$ respectivamente, ambos a una temperatura de $20 \text{ }^\circ C$ y pH de 8.25.

Inhibición debido al carbono orgánico

El impacto más importante de los compuestos orgánicos en la nitrificación autotrófica se debe a la contribución adicional de la demanda de oxígeno, ya que este tipo de compuestos son el sustrato de bacterias heterótrofas, las cuales compiten con las bacterias nitrificantes

por el oxígeno disuelto y el espacio de crecimiento dentro del sistema, resultando de esta manera una disminución en la tasa de nitrificación (Chen *et al.*, 2006). Por otra parte, las presencia de compuestos orgánicos afectan la composición de la población microbiana, ya que de acuerdo con lo reportado por Carrera *et al.* (2004) se presenta una disminución de la tasa de nitrificación con un incremento de la relación de la Demanda Química de Oxígeno (DQO) con respecto al nitrógeno (DQO/N) en el influente del sistema de tratamiento de aguas residuales industriales. La relación DQO/N en la cual se puede presentar inhibición con una rápida disminución en la tasa nitrificación debido al carbón orgánico en sistemas de biofiltros con biopelícula fija, de acuerdo a (Ling y Shulin, 2005), se da al incrementar la relación DQO/N de 0 a 1.5 posteriormente el grado de inhibición orgánico comienza a ser menos elevado a relaciones de DQO/N altos.

2.1.5. Cinética de nitrificación

Las cinéticas de nitrificación están usualmente descritas por una expresión de Monod convencional considerando el proceso de un paso (conversión de amonio a nitrato) o un proceso de dos pasos (oxidación de amoniaco a nitrito y la conversión de nitrito a nitrato) (Bernet y Sperandio, 2009). La cinética de Monod se ha utilizado exitosamente para describir el proceso de nitrificación antes de ser empleada para la modelación de la cinética de la degradación de la materia orgánica, ejercida por los organismos heterótrofos. De este modo, la tasa de crecimiento está dada por el producto de la tasa específica de crecimiento y la concentración de biomasa de bacterias AOB, NOB y heterótrofas según sea el caso (López Vázquez *et al.*, 2017). A su vez, dado que la tasa de nitrificación se ve reducida en concentraciones bajas de oxígeno disuelto, se debe tener en cuenta este efecto para ello la limitación de oxígeno puede ser descrita mediante una cinética del tipo Monod (Wiesmann, 1994) como se muestran en las cinéticas de las tasas de crecimiento de la Tabla 2.2.

Tabla 2.2: Expresiones de cinética de crecimiento para bacterias heterótrofas (H), AOB y NOB que presentan limitación de oxígeno disuelto

| Reactor | Proceso | Expresión de velocidad cinética |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Reactor de biopelícula empacado con pellets de cerámica como medio de soporte <i>Su et al.</i> (2019). | AOB | $\mu_{AOB} \cdot \frac{S_{O_2}}{K_{O_2AOB} + S_{O_2}} \cdot \frac{S_{NH_4}}{K_{NH_4AOB} + S_{NH_4}} X_{AOB}$ |
| | NOB | $\mu_{NOB} \cdot \frac{S_{O_2}}{K_{O_2NOB} + S_{O_2}} \cdot \frac{K_{NH_4NOB}}{K_{NH_4NOB} + S_{NH_4}} \cdot \frac{S_{NO_2}}{K_{NO_2NOB} + S_{NO_2}} X_{NOB}$ |
| | H | $\mu_H \cdot \frac{S_{O_2}}{K_{O_2H} + S_{O_2}} \cdot \frac{S_{NH_4}}{K_{NH_4H} + S_{NH_4}} \cdot \frac{S_S}{K_{SH} + S_S} X_H$ |
| Reactor de lecho expandido con carbon activado granular biológico <i>Dao et al.</i> (2020) | AOB | $\mu_{AOB,max} \cdot \frac{S_{NH_x}}{K_{NH_xAOB} + S_{NH_x}} \cdot \frac{S_{O_2}}{K_{O_2AOB} + S_{O_2}} \cdot \frac{S_{NH_x}}{K_{NH_xnut} + S_{NH_x}} X_{AOB}$ |
| | NOB | $\mu_{NOB,max} \cdot \frac{S_{NO_2}}{K_{NO_2NOB} + S_{NO_2}} \cdot \frac{S_{O_2}}{K_{O_2NOB} + S_{O_2}} \cdot \frac{S_{NH_x}}{K_{NH_xnut} + S_{NH_x}} X_{NOB}$ |
| | H | $\mu_{H,max} \cdot \frac{S_B}{K_{SBH} + S_B} \cdot \frac{S_{O_2}}{K_{O_2H} + S_{O_2}} \cdot \frac{S_{NH_x}}{K_{NH_xnut} + S_{NH_x}} X_H$ |
| Reactor de biopelícula de membrana aireada (<i>MABR</i>) <i>Downing y Nerenberg</i> (2008) | AOB | $q_{maxAOB} Y_{AOB} \cdot \frac{S_{NH_4}}{K_{NH_4AOB} + S_{NH_4}} \cdot \frac{S_{O_2}}{K_{O_2AOB} + S_{O_2}} X_{AOB}$ |
| | NOB | $q_{maxAOB} Y_{NOB} \cdot \frac{S_{NO_2}}{K_{sNOB} + S_{NO_2}} \cdot \frac{S_{O_2}}{K_{O_2NOB} + S_{O_2}} X_{NOB}$ |
| Reactor de biopelícula de lecho móvil que utiliza kaldnes como medio de soporte <i>Brockmann et al.</i> (2008) | AOB | $\mu_{AOB} \cdot \frac{S_{NH_4}}{K_{NH_4,AOB} + S_{NH_4}} \cdot \frac{S_{O_2}}{K_{O_2AOB} + S_{O_2}} X_{AOB}$ |
| | NOB | $\mu_{NOB} \cdot \frac{S_{NO_2}}{K_{NO_2NOB} + S_{NO_2}} \cdot \frac{S_{O_2}}{K_{O_2NOB} + S_{O_2}} X_{NOB}$ |

Como se presenta en la Tabla 2.2, diversos estudios de reactores que utilizan medios de soporte para el desarrollo de biopelículas fijas y para la remoción de amonio han reportado el uso de la ecuación de Monod para describir la tasa de crecimiento y consumo de sustrato para bacterias heterótrofas (H), AOB y NOB. Por otro lado, para describir el crecimiento de las bacterias nitrificantes en presencia de condiciones inhibitorias debido a concentraciones más altas de compuestos orgánicos con respecto a la concentración de amonio es decir relaciones C/N superiores a 0.5, es necesario incluir el término de inhibición en la cinética de crecimiento. *Su et al. (2019)* reportaron el modelado del proceso de nitrificación en dos pasos describiendo el efecto combinado de inhibición del carbono orgánico y del amonio, aplicado a un reactor de biopelícula alimentado de agua residual sintética con concentraciones de amonio de 50 – 70 $mg\ N-NH_4^+/L$ y DQO en concentraciones de 106 – 316 mg/L . La ecuación con inhibición tipo Monod que reportaron los autores, para bacterias AOB y NOB son la Ec. 7 y Ec. 8 respectivamente:

$$\mu_{AOB} \cdot \frac{S_{O_2}}{K_{O_2AOB} + S_{O_2}} \cdot \frac{S_{NH_4}}{K_{NH_4AOB} + S_{NH_4}} \cdot \frac{K_{COD/NAOB}}{\frac{S_s}{S_{NH_4}} + K_{COD/NAOB}} X_{AOB} \quad (\text{Ec. 7})$$

$$\mu_{NOB} \cdot \frac{S_{O_2}}{K_{O_2NOB} + S_{O_2}} \cdot \frac{K_{NH_4NOB}}{K_{NH_4NOB} + S_{NH_4}} \cdot \frac{S_{NO_2}}{K_{NO_2NOB} + S_{NO_2}} \cdot \frac{K_{COD/NNOB}}{\frac{S_s}{S_{NO_2} + S_{NH_4}} + K_{COD/NNOB}} X_{NOB} \quad (\text{Ec. 8})$$

2.2. Intercambio iónico

El intercambio iónico es un tipo de proceso de sorción en el que los iones en la fase acuosa de una especie dada (soluto) se intercambia con los iones en fase sólida, conocido como intercambiadores de iones o sorbente, el cual es un material insoluble con sitios de intercambio de iones fijos y contienen cationes o aniones móviles, que pueden cambiarse con una cantidad estequiométrica equivalente de otros iones de la misma carga cuando se ponen en contacto con soluciones acuosas (*Boyer, 2014; Ramkumar y Mukherjee, 2012*).

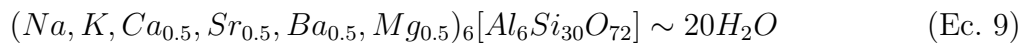
El intercambio iónico y los procesos de adsorción son similares en que una sustancia es adsorbida en un sólido en ambos procesos. Tanto la adsorción como el intercambio iónico

pueden agruparse como procesos de sorción con fines de estudio y aplicación (Poulopoulos e Inglezakis, 2006). La sorción es el proceso en el cual un componente se mueve desde una fase móvil para acumularse en la fase estacionaria este fenómeno incluye los procesos de adsorción, la absorción, la precipitación y el intercambio iónico (Garcia, 2002).

Sin embargo, hay algunas diferencias que se deben destacar, ya que el intercambio iónico es un proceso donde por cada ion que se elimina de la solución, se libera otro ion del mismo signo en la solución, siendo una reacción reversible que implica cantidades químicamente equivalentes. En la adsorción, no se produce tal sustitución del soluto (Zaidi, 2012). Por todo lo anterior, el intercambio iónico es una forma específica de sorción que se rige por interacciones electrostáticas (Boyer, 2014).

2.2.1. Zeolitas naturales: clinoptilolita

La zeolita es un material de intercambio iónico de origen natural utilizado para ablandar el agua (reducción de la concentración de iones disueltos de calcio, magnesio y algunos casos de manganeso y hierro en el agua) y para eliminar el amonio de diversas matrices de agua residual. La clinoptilolita es un aluminosilicato de sodio, potasio y calcio hidratado, perteneciente a la familia de la heulandita cuya fórmula molecular es:



Esta zeolita natural tiene una clara ventaja sobre las resinas de intercambio convencionales debido a su gran afinidad y selectividad por el ion amonio con una capacidad de intercambio iónico que varía de 1.6 a 2.2 meq/g (Olguín, 2018), además su costo es relativamente barato en contraste con los medios sintéticos (Eddy *et al.*, 2014; Hedström y Rastas Amofah, 2008; Demir *et al.*, 2002). La selectividad de la clinoptilolita se refiere a la preferencia que tiene para ciertos iones. El orden de preferencia de iones en modo decreciente es el siguiente: $Cs^+ > Rb^+ > K^+ > NH_4^+ > Ba^{++} > Sr^{++} > Na^+ > Ca^{++} > Fe^{+3} > Al^{+3} > Mg > Li$ (Margeta *et al.*, 2013; Boyer, 2014). Las zeolitas tienen una composición de red microporosa que consiste en una estructura tetraédrica de $[AlO_4]^{5-}$ y $[SiO_4]^{4-}$ interconectados uno al otro

por medio de átomos de oxígeno compartidos como se muestra en la Figura 2.1. La capacidad de intercambio catiónico de la clinoptilolita se crea cuando se sustituye el silicio $[SiO_4]^{4-}$ por aluminio $[AlO_4]^{5-}$, elevando así una carga negativa de la red mineral. Esta carga negativa se equilibra con iones cargados positivamente, como sodio, calcio, potasio y amonio, que son intercambiables con otros cationes (Hedström y Rastas Amofah, 2008).

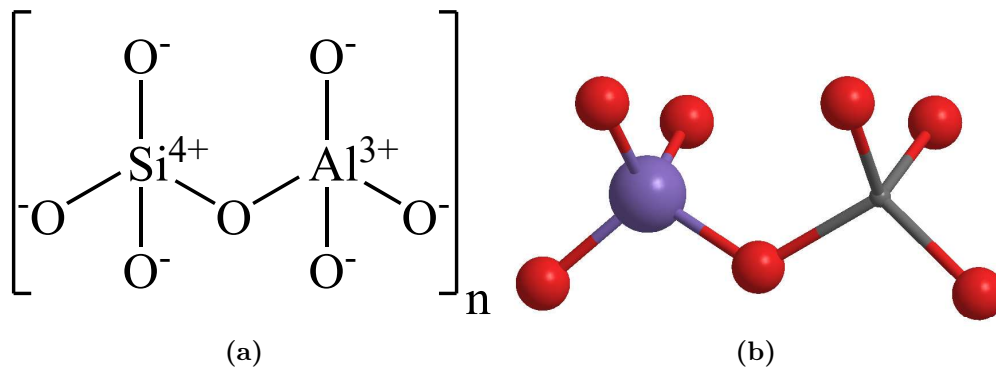


Figura 2.1: (a) AlO_4 y SiO_4 tetraedros unidos por átomos de oxígeno que constituyen la estructura reticular de la zeolita. (b) Estructura de la clinoptilolita (Tomado de Mastinu *et al.*, 2019).

2.2.2. Cinéticas de adsorción e intercambio iónico

La transferencia de masa de la solución hacia los sitios de adsorción dentro del material de intercambio iónico, indistintamente mencionado en este estudio como partículas adsorbentes, está restringido por las resistencias de transferencia de masa, que determina el tiempo requerido para alcanzar el estado de equilibrio. De lo anterior, las cinéticas de adsorción son referidas como el tiempo de progreso del proceso de adsorción. Muchas de las interacciones iónicas no involucran reacciones químicas y por lo tanto el proceso en general es controlado solamente por difusión, el cual a su vez está definido por la estructura del material adsorbente. Por lo anterior, las aproximaciones cinéticas son altamente específicas del material de intercambio iónico o adsorbente (Worch, 2012; Zagorodni, 2007a).

Además, el estudio de las cinéticas de adsorción es importante para determinar el mecanismo de transferencia de masa que limita la velocidad y evaluar las características paramétricas,

las cuales en conjunto con los datos de equilibrio son valores esenciales para el diseño de reactores de lecho fijo (Worch, 2012).

2.2.3. Mecanismos de transferencia de masa

El intercambio iónico, como cualquier proceso heterogéneo, se logra mediante la transferencia de iones hacia y desde la capa límite interfacial, la difusión dentro del material y la difusión en la solución circundante. Por otra parte, además de la fase sólida y líquida, existe una película delgada de solución que rodea la superficie del intercambiador, la cual deberá de ser tomada en cuenta. Por tanto, las propiedades de la película son diferentes de las propiedades de la solución global circundante (Zagorodni, 2007a). El mecanismo de intercambio iónico se ilustra en la Figura 2.2 y se describe por cuatro pasos consecutivos (Nesterenko, 2019; Worch, 2012; Zagorodni, 2007a).

1. Difusión en la solución, es decir, el transporte del adsorbato desde el seno del fluido hacia la capa límite hidrodinámica localizada alrededor de la partícula adsorbente (Proceso 2). Este paso se puede manejar fácilmente aplicando agitación, o en el caso de columnas, la turbulencia en los flujos entre las partículas adsorbentes puede ayudar a la transferencia de masa hacia y desde la interfase.
2. Transporte a través de la capa límite hacia la superficie externa del adsorbente, también conocido como *difusión de película* o *difusión externa* (Proceso 3). La transferencia de masa está definida únicamente por la movilidad del ion, por lo que no existe ningún fenómeno convectivo. La agitación de la solución externa puede reducir el espesor de la película, pero no su eliminación por completo.
3. Después de la transferencia del ion a través del límite entre la película y el sólido, el ion se transporta al interior de la partícula adsorbente (Proceso 4) este paso es conocido como *difusión intrapartícula* o *difusión interna*. Cuando la difusión del ion en el adsorbedor ocurre a lo largo de la superficie interna de la partícula adsorbente se le denomina *difusión superficial*. Por otro lado, en lugar de o además de la difusión

superficial, el transporte de adsorbato dentro de las partículas adsorbentes también puede tener lugar en el líquido de los poros denominándose como *difusión de poro*. En este paso la única fuerza impulsora para el transporte es el gradiente de concentración en la fase sólida dentro de la partícula.

4. Interacción energética entre las moléculas del adsorbato y los sitios de adsorción, es decir el intercambio iónico (Proceso 5).

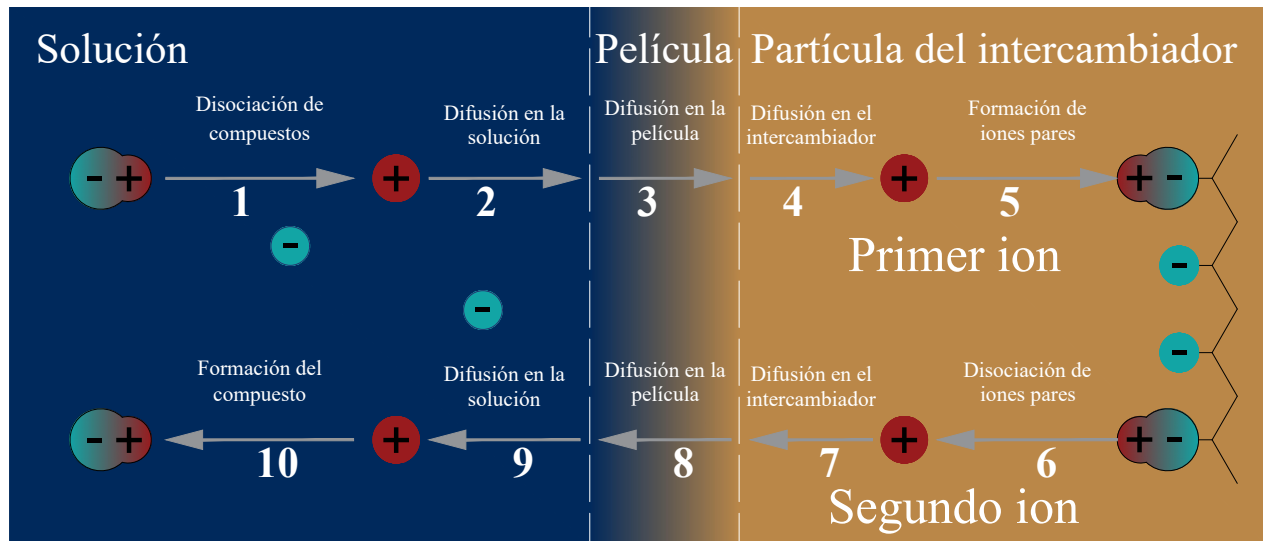


Figura 2.2: Mecanismos generales del proceso de intercambio iónico (Modificado de Zagorodni, 2007a).

En general, se acepta asumir que el primero y el cuarto paso son muy rápidos y la velocidad total del proceso de adsorción está determinada por la difusión de película y/o intrapartícula. Además, la difusión de película y la difusión intrapartícula son fenómenos que suceden en serie, por lo que el proceso más lento determina la velocidad total de adsorción (Worch, 2012). Por otro lado, para cumplir con el principio de electroneutralidad del intercambio iónico, los pasos que se mencionaron líneas arriba se compensan con los siguientes pasos consecutivos (Zagorodni, 2007a):

- El segundo contraión difunde desde las partículas adsorbentes hacia la superficie (Proceso 7).

- Seguimiento de la transferencia del segundo ion, a través del límite, este se difunde a través de la película hacia el seno del fluido (Proceso 8).
- Por último, el ion se difunde de la película a la mayor parte del seno del fluido (Proceso 9).

Los pasos anteriormente descritos, se deben a que el intercambio iónico es un proceso estequiométrico que requiere una equivalencia de fluxes para los dos contraiones intercambiados. También, existen otros pasos que se cumplen en el proceso de intercambio iónico (Zagorodni, 2007a):

- Disociación de los compuestos que aportan el primer ion en la solución (Proceso 1).
- Asociación entre el primer ion y el grupo funcional o sitio adsorbente del material (Proceso 5).
- Disociación relacionada entre el segundo ion y el grupo funcional o sitio adsorbente del material (Proceso 6).
- Asociación del segundo ion en el seno de la solución (Proceso 10).

2.2.4. Modelos de cinéticas de adsorción e intercambio iónico

Como ya se mencionó anteriormente, es aceptado que la adsorción y el intercambio iónico puedan ser agrupados juntos como un proceso de sorción para unidades de tratamiento en aplicaciones prácticas, por lo cual la mayoría de las teorías y aproximaciones se han desarrollado originalmente para el proceso de adsorción que para el intercambio iónico (Poulopoulos e Inglezakis, 2006). Además, el proceso de intercambio iónico está involucrado con un gran número de factores, lo cual imposibilita crear un modelo matemático de cinética de intercambio iónico que cubra todas las variables y parámetros. Como resultado, cada modelo cinético se basa en ciertas simplificaciones y está diseñado para describir casos particulares, asumiendo algunas variables como constantes o despreciables (Zagorodni, 2007a).

Por otra parte, la velocidad total del proceso de adsorción o intercambio iónico está determinada por la difusión de película y/o intrapartícula. Por lo tanto, las cinéticas del intercambio iónico pueden estar gobernadas por uno, en casos intermedios, o por la combinación de ambos fenómenos de difusión (Lito *et al.*, 2012). De manera convencional, la modelación matemática de las cinéticas de intercambio iónico consiste en la solución de ecuaciones diferenciales (Zagorodni, 2007a; Worch, 2012), las cuales son aplicadas tanto para la fase sólida (material intercambiador) como para la fase líquida (solución en la película formada alrededor del material). Ambas fases poseen coeficientes de difusión, los cuales son diferentes uno de otros y no necesariamente son constantes. Por lo tanto, se debe identificar la dependencia de los coeficientes de difusión con las propiedades del sistema o por el contrario, confirmar su comportamiento constante (Zagorodni, 2007a; Helfferich, 1962). Las suposiciones comunes en los modelos cinéticos son las siguientes (Worch, 2012):

- Se asume que el proceso se realiza a temperatura constante;
- Se asume que el seno del fluido se encuentra totalmente mezclado;
- La difusión es el proceso que describe la transferencia de masa en y dentro del material adsorbente;
- La adherencia del adsorbato sobre la superficie del material adsorbente es más rápida que el proceso de difusión;
- Se asume que el material adsorbente es esférico e isotrópico.

2.2.5. Difusión en la película o difusión externa

La concentración en la superficie externa del adsorbente, en tanto que el equilibrio no sea alcanzado, será siempre menor que la existente en el seno del fluido debido al continuo proceso de adsorción, lo cual resulta en un gradiente de concentración que se desarrolla en la capa límite de espesor δ (Worch, 2012). La diferencia de concentraciones entre ambas fases (seno del fluido y superficie externa) actúa como una fuerza impulsora que produce la transferencia

de masa a través de la capa limite (Poulopoulos e Inglezakis, 2006).

La ecuación de transferencia de masa para la difusión de película puede ser derivada de la ley de Fick (Worch, 2012):

$$\dot{n}_F = D_L \frac{dc}{d\delta} \quad (\text{Ec. 10})$$

donde \dot{n}_F es el flux, por ejemplo, con unidades de $\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$ o $\text{g}/\text{m}^2\text{s}$ y D_L es el coeficiente de difusión en la fase acuosa (m^2/s). Integrando y asumiendo un gradiente lineal dentro de la capa limite se obtiene la Ec. 11:

$$\dot{n}_F = k_F(c - c_s) \quad (\text{Ec. 11})$$

con

$$k_F = \frac{D_L}{\delta} \quad (\text{Ec. 12})$$

donde k_F es el coeficiente de transferencia de masa (m/s), c es la concentración en el seno del fluido y c_s es la concentración en la superficie externa de la partícula adsorbente, que se encuentra relacionada con la carga al equilibrio de la fase sólida. La cantidad de adsorbato que es removida desde la fase líquida y adsorbida sobre el sólido por unidad de tiempo (\dot{N}_F) puede expresarse por medio de un balance de masa diferencial para un sistema en lote:

$$\dot{N}_F = m_A \frac{d\bar{q}}{dt} = -V_L \frac{dc}{dt} \quad (\text{Ec. 13})$$

donde m_A es la masa de material adsorbente, \bar{q} es la carga media del adsorbato en el material adsorbente y V_L es el volumen del líquido en el reactor. La Ec. 13 vincula el cambio de la carga media en el adsorbente con respecto al tiempo, con el cambio de la concentración en la fase líquida con respecto al tiempo. La relación entre \dot{N}_F y el flux \dot{n}_F esta dado por:

$$\dot{n}_F = \frac{\dot{N}_F}{A_s} \quad (\text{Ec. 14})$$

donde A_s es el área superficial externa total de todas las partículas adsorbentes dentro del reactor. La Ec. 14 puede relacionarse con el balance de masa diferencial de la siguiente manera:

$$\dot{n}_F = \frac{m_A}{A_s} \frac{d\bar{q}}{dt} = -\frac{V_L}{A_s} \frac{dc}{dt} \quad (\text{Ec. 15})$$

Además, es posible derivar la siguiente ecuación de transferencia de masa, tomando en cuenta la Ec. 16:

$$\frac{d\bar{q}}{dt} = \frac{k_F A_s}{m_A} (c - c_s) = k_F a_m (c - c_s) \quad (\text{Ec. 16})$$

donde a_m es el área superficial total relacionada con la masa del adsorbente disponible en el reactor, es decir $a_m = A_s/m_A$.

2.2.6. Difusión intrapartícula

La transferencia de masa dentro de las partículas adsorbentes sucede normalmente por *difusión de poro* y *difusión superficial* en forma paralela, haciendo difícil su estudio por separado, por lo cual, en la mayoría de los procesos de adsorción, se acepta que la *difusión intrapartícula* pueda ser descrita exitosamente mediante aproximaciones de *difusión superficial* (Worch, 2012).

Diversos modelos cinéticos de intercambio iónico se han aplicado para describir la difusión superficial (*difusión intrapartícula*), de los que se incluyen, modelos semiempíricos con ecuaciones de primer y segundo orden, modelos basados en la Ley de Fick, con la ecuación de Nerst-Planck (para el transporte de masa en sistemas iónicos diluidos) y aproximaciones basados en Maxwell-Stefan (Lito *et al.*, 2012). Sin embargo, un enfoque que logra un equilibrio entre la simplicidad y la precisión es el modelo de difusión de superficie homogénea (HSDM por sus siglas en inglés) (Aponte-Morales *et al.*, 2018). Por lo anterior, en el modelo de HSDM utilizado para modelar la difusión superficial, se asume que la partícula adsorbente tiene una estructura homogénea, y que el ion transportado se rige por difusión en la fase sólida (Lito *et al.*, 2012).

Para la difusión superficial, sin tener en cuenta los gradiente electroquímicos, la tasa de transferencia de masa de iones intercambiables a través de la partícula adsorbente por unidad de área, \dot{n}_s , puede describirse mediante la primera ley de Fick como (Worch, 2012; Lito *et al.*, 2012):

$$\dot{n}_s = \rho_p D_S \frac{\partial q}{\partial r} \quad (\text{Ec. 17})$$

Donde D_S es el coeficiente de difusión superficial, q es la cantidad de adsorbato en el material adsorbente, ρ_p es la densidad de la partícula adsorbente y r es la coordenada radial (coordenadas esféricas). El balance de materia en su forma diferencial para una capa delgada esférica de grosor Δr y asumiendo que el coeficiente de difusión superficial D_S es constante, se obtiene (Worch, 2012; Lito *et al.*, 2012):

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{D_S}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (\text{Ec. 18})$$

Esta ecuación es válida en el caso donde la difusión superficial y la de película no pueden discriminarse. Por otra parte, la carga del adsorbente en la superficie externa, q_s esta relacionado con la concentración en la superficie externa, c_s , mediante la relación de equilibrio:

$$q = (r = r_p) = q_s = f [c(r = r_p)] = f(c_s) \quad (\text{Ec. 19})$$

La modelación en el estado de equilibrio esta descrito mediante las isoterma, que serán abordadas en la sección 2.2.8.

2.2.7. Simplificación del modelo de difusión intrapartícula (modelo LDF)

El modelo de Linear Driving Force (LDF por sus siglas en inglés) surge como una simplificación del modelo de la difusión superficial, el cual incluye derivadas parciales con respecto al tiempo y coordenadas radiales, generando de esta manera esfuerzos en soluciones numéricas. El modelo de LDF es similar a la aproximación utilizada para describir la difusión de película,

donde la ley de Fick es sustituida por una ecuación lineal de diferencia de concentraciones. Este modelo asume que la disminución de la carga en el adsorbente se desarrolla en un lugar dentro de una película sólida ficticia que es comparable con la película líquida del lado de la solución en el modelo de difusión. De esta manera la ecuación basada en la ley de Fick descrita para la difusión superficial (Ec. 18) es remplazada por una diferencia lineal entre la carga en el equilibrio en la superficie externa de la partícula y la carga media en la partícula. Por lo tanto, la ecuación para el modelo de LDF se escribe como:

$$\dot{n}_S = \rho_p k_S (q_s - \bar{q}) \quad (\text{Ec. 20})$$

donde ρ_p es la densidad de la partícula ($\rho_p = m_A/V_A$), k_s es el coeficiente de transferencia de masa intrapartícula, q_s es la carga de adsorbente en la superficie externa de la partícula, y \bar{q} es la carga media en la partícula.

Los perfiles de concentración para el modelo de LDF considerando una resistencia por difusión de película se encuentra ilustrada en la Figura 2.3. El balance de materia en la partícula se describe de la siguiente forma:

$$\dot{n}_s = \frac{m_A}{A_s} \frac{d\bar{q}}{dt} = -\frac{V_L}{A_s} \frac{dc}{dt} \quad (\text{Ec. 21})$$

La siguiente ecuación de transferencia de masa puede derivarse de la Ec. 21, y la cual está en términos de la masa del adsorbente:

$$\frac{d\bar{q}}{dt} = k_S \frac{A_s}{m_A} (q_s - \bar{q}) = k_S a_m \rho_p (q_s - \bar{q}) \quad (\text{Ec. 22})$$

donde a_m es el área superficial externa disponible para la transferencia de masa relacionada con la masa del adsorbente (A_s/m_A). Sin embargo, existen diferentes formas de la ecuación de transferencia de masa intrapartícula dependiendo del área superficial, la cual puede relacionarse con el volumen del adsorbente, el volumen del reactor o la masa del adsorbente. Por lo anterior, las diferentes formas de la ecuación de transferencia de masa pueden ser genera-

lizadas por medio de la introducción del coeficiente de transferencia de masa intrapartícula modificada, k_S^* , representada en la siguiente ecuación:

$$\frac{d\bar{q}}{dt} = k_S^* (q_s - \bar{q}) \quad (\text{Ec. 23})$$

donde k_S^* puede adquirir distintos valores equivalentes como:

$$k_S^* = k_S a_{VA} = \frac{k_S a_{VR}}{1 - \varepsilon_B} = k_S a_m \rho_p \quad (\text{Ec. 24})$$

donde k_S es el coeficiente de transferencia de masa intrapartícula, a_{VA} es la superficie externa disponible para la transferencia de masa en relación con el volumen de adsorbente, a_{VR} es el área de superficie externa relacionada con el volumen del reactor, a_m es el área superficial externa disponible para la transferencia de masa relacionada con la masa del adsorbente, ρ_p es la densidad de la partícula adsorbente y ε_B es la porosidad del lecho. Además, para partículas adsorbentes esféricas, el coeficiente k_S^* puede estar dado por:

$$k_S^* = \frac{3k_S}{r_p} \quad (\text{Ec. 25})$$

Con la finalidad de simplificar el modelo cinético de difusión intrapartícula, la Ec. 23 tiene que ser combinado con el balance de materia y la isoterma, de donde las condiciones iniciales y de frontera son:

$$\bar{q} = 0, \quad c = c_0 \quad \text{para } t = 0 \quad (\text{Ec. 26})$$

$$\rho_p k_S (q_s - \bar{q}) = k_F (c - c_s) \quad \text{para } t > 0 \quad (\text{Ec. 27})$$

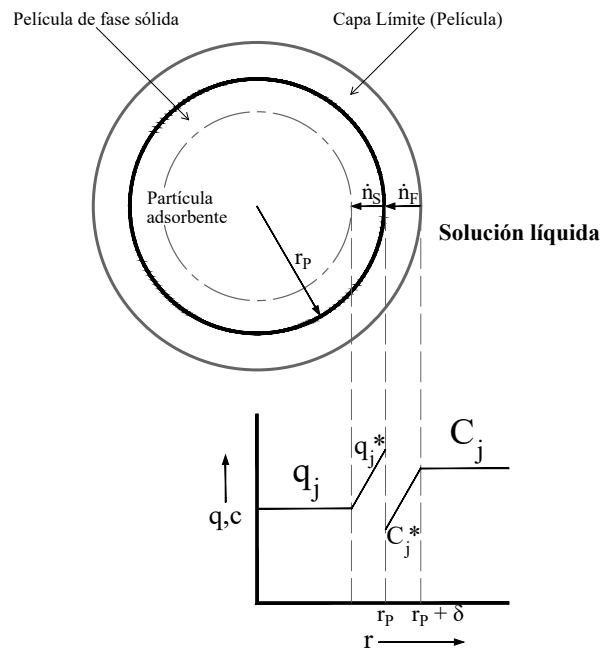


Figura 2.3: Perfiles de concentración basado en el modelo de LDF con resistencia de transferencia de masa externa (tomado de [Worch, 2012](#)).

2.2.8. Modelos de equilibrio de intercambio iónico

Es generalmente aceptado que la adsorción y el intercambio iónico se puedan agrupar como un fenómeno de sorción para aplicaciones prácticas ([Poulopoulos e Inglezakis, 2006](#)). Dentro de los modelos adoptados para representar o predecir el equilibrio del intercambio iónico se encuentran aquellos donde el intercambio iónico se aborda como un proceso de adsorción ([Lito *et al.*, 2012](#)). El equilibrio de adsorción se establece cuando el adsorbato ha estado en contacto durante un tiempo suficiente con el adsorbente y donde la concentración del adsorbato en el seno del fluido está en equilibrio dinámico con la concentración en la interfase ([Foo y Hameed, 2010](#)). Son las isothermas de intercambio iónico las que caracterizan el equilibrio al representar las concentraciones de los contraiones en el intercambiador en función de sus concentraciones en la solución bajo un proceso a temperatura constante ([Lito *et al.*, 2012](#)). De este modo las isothermas representan la interdependencia entre la composición iónica de dos fases: el material de intercambio iónico y la solución que lo rodea ([Zagorodni, 2007b](#)).

Los modelos de isothermas de adsorción y de manera particular las isothermas de Langmuir y Freundlich, son frecuentemente aplicados para describir los datos experimentales en el equilibrio sobre la adsorción de amonio en la zeolita tipo clinoptilolita. De estos dos tipos de modelo de isothermas, el modelo de Langmuir normalmente se ajusta mejor a los datos de equilibrio experimental y por tanto ser más consistente con el proceso de intercambio iónico en comparación con el modelo de Freundlich (Boyer, 2014).

Isoterma de adsorción de Langmuir

El modelo de Langmuir ha sido desarrollado de acuerdo con los siguientes 3 postulados, que describen la adsorción del adsorbato o concentración en la superficie (Nasr, 2018; Sandoval-Ibarra *et al.*, 2015):

1. Formación de una monocapa de moléculas adsorbidas, es decir la superficie exterior del adsorbente está cubierta por una sola capa de adsorbato.
2. La superficie sólida contiene un numero finito de poros vacíos, donde todos los sitios son de igual forma y tamaño con la misma probabilidad de ser ocupados.
3. Cada sitio es ocupado por una molécula y no hay interacción entre moléculas adsorbidas.

Del primer y segundo postulado resalta que la isoterma de Langmuir posee una adsorción homogénea en la que cada molécula tiene entalpía y energía de activación de absorción constante (todos los sitios poseen la misma afinidad por el adsorbato). El modelo de la isoterma de Langmuir se encuentra definido por la siguiente ecuación (Boyer, 2014):

$$q_{eq} = \frac{q_{max} K_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \quad (\text{Ec. 28})$$

donde q_e es la concentración del adsorbato en la fase sólida en el equilibrio, q_{max} es la capacidad máxima de adsorción, K_L es la constante de Langmuir, C_{eq} es la concentración de adsorbato en la solución al equilibrio.

Isoterma de Freundlich

El modelo de Freundlich es un enfoque empírico para describir el equilibrio del sorbente y el sorbato describiendo la adsorción reversible no ideal en un sorbente heterogéneo (Wasielowski *et al.*, 2018). Se asume que la superficie de los adsorbentes que siguen la ecuación de la isoterma de Freundlich es enérgicamente heterogénea, la cual consta de sitios con diferentes potenciales de adsorción, se supone también que cada tipo de sitio adsorbe moléculas que no tienen interacciones laterales con las otras moléculas adsorbidas y que solo se adsorben en una monocapa (Poulopoulos e Inglezakis, 2006). La isoterma de Freundlich es expresada como:

$$q_{eq} = K_F C_{eq}^{1/n} \quad (\text{Ec. 29})$$

donde q_{eq} es la concentración en la fase sólida cuando se encuentra en equilibrio con la concentración de la fase líquida C_{eq} . K y $1/n$ son constantes de equilibrio de isoterma de Freundlich (Foo y Hameed, 2010; Poulopoulos e Inglezakis, 2006).

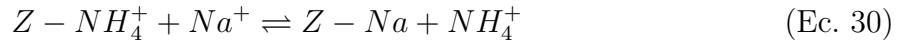
2.3. Regeneración de filtros de zeolita

El intercambio iónico ofrece la remoción y recuperación de nutrientes en aguas residuales, intercambiando iones con numero de valencias similares, unidas a un medio en fase sólida, pero una vez que se han agotado los sitios de intercambio disponibles en el medio, se hace necesaria una regeneración, para poder obtener nuevamente las propiedades de adsorción e intercambio iónico antes de haber sido saturadas (Mullen *et al.*, 2019). Las zeolitas pueden ser regeneradas mediante dos métodos: químicos donde se incrementa la concentración de Na^+ y biológicos, por nitrificación lo cual disminuye la concentración de amonio (Mai *et al.*, 2018).

2.3.1. Regeneración química

La regeneración química de filtros de zeolita generalmente se realiza mediante el uso de salmuera ($NaCl$) como solución regenerante (Deng *et al.*, 2008). Lahav y Green (1998) describen

el proceso de la regeneración química como aquel que se lleva a cabo después de que una columna de zeolita utilizada para el intercambio iónico de NH_4^+ de un efluente secundario, es saturada por este ion. El proceso consiste en la recirculación de una solución conteniendo un catión ($NaCl$) a través del lecho de zeolita con la finalidad de desorber el NH_4^+ en la solución, como se refleja en la siguiente reacción (Ver Ec. 30):



Es necesario el uso de concentraciones altas de $NaCl$ de 50–80 g/L para lograr una eficiencia de remoción del 90 al 80 % la cual se refleja en costos por el uso de agentes químicos, representando entre 50 al 60 % del costo total de operación y mantenimiento (Deng *et al.*, 2008). Por lo tanto, la regeneración química utilizando salmuera ofrece un proceso más rápido pero representa un dominio en los costos operativos (Deng *et al.*, 2014). Debido a lo anterior, optimizar y mejorar la regeneración es muy importante, una de estas alternativas que se ha estudiado es mediante la regeneración biológica.

2.3.2. Regeneración biológica

La regeneración biológica de las zeolitas es un proceso que combina reacciones fisicoquímicas de la zeolita y reacciones bioquímicas de los microorganismos presentes en la biopelícula adherida sobre la zeolita, cuando se trata de reactores de lecho empacado con biopelícula fija (Liu *et al.*, 2021). En primer lugar sucede el proceso de intercambio iónico, donde el amonio adsorbido en la zeolita se desorbe de la zeolita. Luego, el amonio desorbido, cuando se trata de una nitrificación completa, es oxidado por los microorganismos nitrificantes generando como productos de su metabolismo el NO_2 y posteriormente el NO_3 (Chen *et al.*, 2019), por otro lado cuando el proceso es una nitrificación y desnitrificación el amonio desorbido es convertido en N_2 o N_2O (Liu *et al.*, 2021). Además, uno de los trabajos pioneros en realizar la regeneración biológica fue reportado por Lahav y Green (1998), quienes describen la etapa de bioregeneración en columnas de zeolita como aquella que sucede después de haber desorbido el ion amonio contenido en la columna saturada, mediante el uso de una solución regenerante,

para su oxidación a NO_3^- por microorganismos nitrificantes que se encuentran adheridos sobre la superficie de la zeolita. De este modo, la regeneración de la zeolita puede prolongar la vida útil de la zeolita y por tanto un uso sostenible, el cual permite reducir el costo de operación de los biorreactores (Liu *et al.*, 2021).

2.4. Fotobiorreactores

Los fotobiorreactores son dispositivos empleados en el crecimiento masivo de microalgas, donde se brindan las condiciones ambientales y de nutrientes necesarios para su crecimiento. Se dividen en sistemas de cultivo abierto y cerrado (Fernández Sevilla, 2014; Mérida *et al.*, 2013). Un factor que se ha estudiado en los fotobiorreactores es la concentración de oxígeno disuelto (OD). Una intensa actividad fotosintética realizada durante el día, puede aumentar los niveles de oxígeno disuelto por encima del 200 % de saturación. Se cree que una elevada saturación podría afectar la productividad de las microalgas (Hernández-Pérez y Labbé, 2014). Con base en el estudio realizado por de los Cobos-Vasconcelos *et al.* (2015) se concluyó que en fotobiorreactores cerrados tubulares con cultivos de consorcio mixto de microalgas alcalófilas (AMC por sus siglas en inglés), la extracción de un volumen de oxígeno de 0.22 L (equivalente a 3.0 mg de O_2) disminuyó su concentración en el sistema y como consecuencia mejoró en un 34 % la tasa de producción de oxígeno en comparación del control (sin extracción de volumen de oxígeno). Se argumenta que la extracción de oxígeno representa una ventaja en términos del aumento en la productividad de biomasa, en la asimilación del carbono y en las tasas de producción de oxígeno. Además, se sugiere que la extracción de un volumen del líquido del fotobiorreactor con cultivo AMC , es rico en oxígeno, junto con suficientes nutrientes en un medio alcalino ($pH > 9$), lo cual puede tener aplicaciones prometedoras para ambientes artificiales que dan soporte vital. Cabe resaltar que a pH alcalinos el CO_2 es rápidamente absorbido por el medio (de los Cobos-Vasconcelos *et al.*, 2015).

Por otra parte Franco-Morgado (2018) estudió el desempeño de consorcios de microalgas-bacterias en fotobiorreactores tipo laguna algal de alta tasa ($HRAP$ por sus siglas en inglés) conectados respectivamente a una columna de burbujeo (ABC) para el enriquecimiento de

biogás sintético operado a pH básico en condiciones alcalinas, obteniendo concentraciones oxígeno disuelto en los medios líquidos mayores a 2.8 mg/L (aún en la oscuridad), es decir en un intervalo de 2.8 a 11.4 mg/L . A pesar de concentraciones altas de oxígeno disuelto reportadas, no informaron algún efecto de inhibición en el crecimiento de la biomasa en este tipo de fotobiorreactores. En cuanto a los medios líquidos de fotobiorreactores para el crecimiento de las microalgas, estos son medios de sales minerales. La composición mineral de los efluentes de fotobiorreactores reportados en diversos estudios (de los Cobos-Vasconcelos *et al.*, 2015; Franco-Morgado, 2018; Bahr *et al.*, 2014) pueden ser susceptibles de ser aprovechados como alimentación a un filtro de zeolita durante el proceso de biorregeneración, es decir la oxidación de amonio a nitratos, objetivo del presente estudio.

2.5. Contaminación por compuestos de nitrógeno

El efecto adverso del nitrógeno presente en efluentes resultantes del tratamiento de aguas residuales municipales e industriales, se debe a su contribución en el desarrollo de una eutrofización acelerada de lagos y ríos, y en consecuencia el agotamiento del oxígeno disuelto y la toxicidad de los peces en el agua receptora (Karadag *et al.*, 2006). La eutrofización es la elevación antropogénica de los aportes de nutrientes como NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- y fosfatos a un ecosistema, potenciando el desarrollo, mantenimiento y proliferación de productores marinos (fitoplancton, algas bentónicas, macrofitas). Este fenómeno aumenta la sedimentación de tejidos muertos y el consumo de oxígeno. El agotamiento de oxígeno en el fondo de los cuerpos de agua induce a condiciones anóxicas y en consecuencia la muerte de organismos bentónicos y especies de peces sensibles (Sarkar, 2018). Además, el amoníaco desionizado (NH_3) es mucho más tóxico para animales acuáticos, particularmente en peces, mientras que el amonio ionizado (NH_4^+) es aparentemente menos tóxico (Cervantes, 2009). El amoníaco en solución acuosa es tóxico para la fauna acuática ya que a niveles de amoníaco de 1 mg/L en el agua se puede sofocar debido a que se reduce muy significativamente la capacidad de combinación del oxígeno con la sangre. Otros valores de concentración de amoníaco letales para diferentes tipos de peces son de 3 mg/L para percas, gobios y truchas arcoíris durante un periodo de 2 a 20 horas y de 2.5 mg/L para peces dorados durante un periodo de 24 a 96 horas (Winkler, 1986). Por lo anterior, se requiere una remoción completa de amonio de los efluentes residuales debido a su extrema toxicidad para la mayoría de las especies de fauna marina.

2.6. Estado del arte: modelación de la regeneración biológica en filtros de zeolita

La regeneración biológica de filtros que utilizan zeolitas como lecho adsorbente ha sido escasamente estudiado previamente, teniendo un número limitado de trabajos reportados a lo largo de los últimos 25 años. Uno de los primeros trabajos realizados en este campo fue el reportado por Lahav y Green (2000a), quienes estudiaron una columna de lecho empacado con chabazita (un tipo de zeolita natural) en dos modos secuenciales, adsorción y regeneración biológica para el tratamiento de un agua residual sintética. Los autores reportaron que el grosor de la biopelícula formada en la superficie de la zeolita no tuvo efecto en las características de intercambio iónico. El sistema mostró una remoción del 95 % de amonio (con un tiempo de retención de 2 *min*) y la tasa de nitrificación promedio fue de $0.21 \text{ gN-NH}_4^+ / L \text{ reactor} \cdot h$.

Más tarde, trabajando en el mismo sistema empacado, pero con efluentes de tratamientos primarios y secundarios de agua residual, Lahav y Green (2000a) estudiaron el comportamiento del sistema debido a la presencia de materia carbonosa y amonio, además de la presencia de bacterias heterótrofas y nitrificantes de manera simultánea, encontrando que no tuvo un impacto significativo, ya que la eficiencia de remoción de amonio fue de 95 %. Se indicó un efecto despreciable de las bacterias heterótrofas en la competición con las bacterias nitrificantes y se reportó una tasa de nitrificación promedio de $7.2 \text{ gN} - \text{NH}_4^+ / L \text{ reactor} \cdot d$.

Lahav y Green (2000b) en su estudio realizado para conocer el impacto que produce la biopelícula presente en la zeolita de un reactor de lecho empacado, reportaron que hubo una reducción en la tasa de intercambio iónico en la zeolita cubierta por biopelícula en comparación con la zeolita virgen, con una caída del 25 % en la cantidad adsorbida después de 120 min. Sin embargo, los autores resaltan que la zeolita no pierde su capacidad de adsorción por la biopelícula, ya que si el experimento se deja el tiempo suficiente finalmente alcanza su capacidad total.

Martins *et al.* (2017) reportaron la regeneración biológica de zeolita de un reactor en lote utilizado para la remoción de amonio presente en lixiviados de vertedero. De las pruebas de adsorción utilizando lixiviado se obtuvo que la capacidad de adsorción de la zeolita regenerada fue un 4.55% menor que la capacidad de adsorción de la clinoptilolita virgen. Los autores concluyen que es posible recuperar la capacidad de adsorción de la clinoptilolita saturada mediante el proceso de la nitrificación de la oxidación de amonio.

Chen *et al.* (2019) estudiaron y compararon la regeneración biológica en un reactor de lecho fijo de bio-zeolita (ZBFB) y una sucesión de un ZBFB conectado a un filtro biológico aerobio de ceramista (CBAF). Los autores reportan que la biopelícula propiciada sobre la superficie de la bio-zeolita no tuvo un impacto significativo en la capacidad de adsorción de la misma, lo cual fue determinado a partir de la comparación de la capacidad de adsorción de una zeolita natural con una con biopelícula formada. Además, los resultados reflejaron que la mejor tasa de regeneración biológica (99.99%) se consiguió en el arreglo ZBFB-CBAF, lo cual se ve relacionado a que en el CBAF se desarrolla la oxidación de $N-NH_4^+$ a $N-NO_2^-$ y $N-NO_3^-$ como consecuencia del enriquecimiento de microorganismo.

Sin embargo, ninguno de los trabajos antes mencionados ha realizado la modelación de su sistema, por lo que aún es más escaso encontrar en la literatura este tipo enfoque. Por este motivo, para el desarrollo del modelo propuesto en el presente informe, se tomó como base las experiencias obtenidas en diferentes estudios de modelado de filtros empacados, los cuales se describen a continuación:

Miladinovic y Weatherley (2008) reportó el uso de una columna empacada con clinoptilolita activa biológicamente con bacterias nitrificantes para la remoción de amonio en aguas residuales sintéticas. Los datos de equilibrio obtenidos en sus experimentos fueron comparados con el modelo de Langmuir y Freundlich, siendo el primer modelo más consistente en el ajuste de los datos para la adsorción en la clinoptilolita. Por otra parte, los autores también estudiaron las cinéticas de remoción de amonio en un sistema en lote. Con los datos obtenidos calcularon el coeficiente de transferencia de masa interna (K_d) mediante la aproximación realizada por

MacKay *et al.*, (1983) y el coeficiente de transferencia de masa externa (K_f) con el modelo introducido por Furasawa y Smith (1973). Finalmente, de los estudios de remoción de amonio en columnas de clinoptilolita activas biológicamente, revelaron un incremento en el número de volúmenes de lecho tratado (BV), es decir el tiempo de servicio incrementó 30 BV más en comparación de las columnas sin microorganismos. Asimismo los autores observaron que la actividad biológica en la columna únicamente pospuso más tiempo el punto de ruptura y una vez que inicio la pendiente de saturación esta fue muy similar a la encontrada en las columnas sin microorganismos, por lo cual concluyen que después de alcanzar el punto de ruptura, los procesos fisicoquímicos son más rápidos o predominantes que los procesos biológicos y por lo tanto este último proceso no contribuye significativamente en el desempeño de toda la columna. Además, reportaron un incremento en la capacidad de adsorción de la clinoptilolita de un valor de 0.15 meq/g en la columna sin microorganismos, a un valor de 0.22 meq/g en la columna activa biológicamente.

Por otro lado, Borba *et al.* (2011) evaluó la ley de acción de masas (MAL por sus siglas en inglés) y la isoterma de Langmuir binaria en la modelización matemática de la dinámica de intercambio iónico en columna empacadas con resinas de Amberlite IR 120 saturada con iones Na^+ , para la remoción de Cu^{2+} y Zn^{2+} . El modelo matemático que reportaron para describir su sistema es:

$$\frac{\partial C_j}{\partial t} = -\frac{\rho_L}{\epsilon} \frac{\partial q_j}{\partial t} - u_o \frac{\partial C_j}{\partial z} + D_{axj} \frac{\partial^2 C_j}{\partial z^2} \quad (\text{Ec. 31})$$

El balance incluye fenómenos difusivos, convectivos, de adsorción y de dispersión axial. La fase sólida comprendida por las partículas adsorbentes fue modelado mediante el modelo de LDF, donde la transferencia de masa dentro de las partículas se expresa con la Ec. 32

$$\frac{\partial q_j}{\partial t} = k_{sj} (q_j^* - q_j) \quad (\text{Ec. 32})$$

donde k_s es el coeficiente de transferencia de masa en la partícula adsorbente, q_j^* es la

concentración de la especie j en las partículas en la interfase y q_j es la concentración de la especie j en cualquier instante. Además, los autores utilizaron la ecuación de continuidad entre la fase sólida y líquida mediante la igualdad de la ecuación de transferencia de masa externa y la transferencia de masa interna, la cual se describe mediante la siguiente Ec. 33

$$\frac{K_{Fj}\epsilon}{\rho_L} (C_j - C_j^*) = k_{sj} (q_j^* - q_j) \quad (\text{Ec. 33})$$

Los autores concluyeron que ambos modelos (MAL e isoterma de Langmuir binaria) permiten representar la saturación de las partículas del medio adsorbente, sin embargo, MAL no predice la saturación en los primeros tiempos de operación, por lo que el modelo de Langmuir es la mejor opción para simular la parte difusiva dentro del medio poroso evitando introducir ley de Fick y Darcy para medios porosos a nivel microporo.

En este mismo sentido [Ostroski et al. \(2011\)](#), para abordar la transferencia de masa dentro de las partículas de zeolita NaY (un tipo de zeolita comercial tipo Faujasita sódica) en un sistema tipo columna emplearon el principio de LDF cuando estudiaron la remoción de Fe^{3+} y Zn^{2+} en soluciones sintéticas. Los autores reportaron un modelo dinámico de intercambio para las columnas de lecho fijo en el cual se asume que la dispersión radial y axial son despreciables. Los autores concluyeron que el modelo que presentó mejor ajuste en los datos experimentales fue el tipo Langmuir y que la resistencia de transferencia de masa en el sólido es el paso que controla todo el proceso.

En contraste a los trabajos anteriormente citados, [Aponte-Morales et al. \(2018\)](#) explica la difusión del amonio dentro de partículas de zeolita mediante el modelo de HDSM. El sistema consiste en un biorreactor nitrificante asistido por chabazita (zeolita natural), la cual es regenerada biológicamente mediante bacterias nitrificantes. El proceso se desarrolla en un sistema en lote completamente mezclado, donde el balance de masa para NH_4^+ en la fase

sólida basado en el modelo HSDM está dado por:

$$\frac{q_{NH_4^+}}{\partial t} = \frac{D_S}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial q_{NH_4^+}}{\partial r} \right) \quad (\text{Ec. 34})$$

Las condiciones iniciales y de frontera para la Ec. 34 son:

$$q_{NH_4^+}(t = 0, r) = 0 \quad (\text{Ec. 35})$$

$$\frac{\partial q_{NH_4^+}}{\partial t}(r = 0, t) = 0 \quad (\text{Ec. 36})$$

$$q_{NH_4^+}(r = R, t) = \frac{QKC_{NH_4^+}}{C_{Na^+} + KC_{NH_4^+}} \quad (\text{Ec. 37})$$

donde C_{Na^+} es la concentración de Na^+ en la fase acuosa, Q es la capacidad máxima de intercambio iónico de la zeolita y K es el coeficiente de selectividad, el cual está relacionado con la afinidad iónica de la zeolita. La condición de frontera expresada con la Ec. 37 está basada en el supuesto que, en la superficie de la zeolita, la concentración de NH_4^+ en la fase acuosa y la fase sorbida están en el equilibrio, y esta es modelada con una isoterma del tipo Langmuir. Los autores concluyen que el modelo es capaz de predecir con precisión las concentraciones de todas las especies estudiadas NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- y Na^+ , en presencia o ausencia de chabazita, por lo que el desempeño del modelo sugiere que las ecuaciones matemáticas usadas son una representación suficiente de los procesos físicos, químicos, y biológicos. Sin embargo, también reportan ciertas diferencias entre las predicciones del modelo y las observaciones experimentales, indicando algunas limitaciones del modelo, ya que las predicciones del modelo en las tasas de remoción de NH_4^+ y producción de NO_3^- , fueron más rápidas que las observadas experimentalmente. Los autores explican que una de las posibles causas es que el modelo asume que no ocurre crecimiento en el periodo de estudio y por lo tanto no existen limitaciones hidrodinámicas, por lo que sugieren introducir el crecimiento de biopelícula en el modelo matemático, lo cual puede reducir las diferencias entre las predicciones del modelo y los experimentos. Por lo tanto, el crecimiento de biopelículas nitrificantes puede ser un factor más significativo en biorreactores operados en tiempos largos, ya que podría incrementar las

resistencias de transferencia de masa retardando el flujo de iones entre el seno del fluido y la fase sólida. El estudio anterior, realizado por *Aponte-Morales et al. (2018)*, es una contribución importante en el estudio de la modelación de la regeneración biológica. Sin embargo, dado que se trata de un sistema en lote completamente mezclado, aun es necesario el estudio del modelado en un sistema continuo en columna de lecho fijo, en el cual además de existir el transporte difusivo dentro de las partículas de zeolita, también se tienen variaciones de concentración a lo largo del lecho, es decir, el modelo debe incluir derivadas parciales con respecto al radio de la partícula, con respecto a la posición z en el lecho y el tiempo t . Por lo anterior, el uso del modelo HSDM en este tipo de sistemas se vuelve más complejo. Por esta razón, en los sistemas tipo columna se ha optado por modelar la transferencia de masa en las partículas mediante el modelo LDF, (*Borba et al., 2006; Helminen y Paatero, 2006; Ostroski et al., 2012; Rivero et al., 2004*) motivo por el cual se adopta en el presente trabajo. Además, la revisión bibliográfica de la regeneración biológica en filtros de zeolita muestra que aún no se encuentra reportado el aprovechamiento de efluentes de fotobiorreactores, por lo que el presente estudio sería el primero en su tipo.

Capítulo 3

Justificación

La remoción de nutrientes en un sistema de tratamiento de tanque séptico UASB es baja debido a la naturaleza del proceso, por lo que el efluente líquido de la digestión anaerobia contiene nutrientes como nitrógeno y fósforo, que aún son necesarios eliminar en un postratamiento (Lohani *et al.*, 2015). El pulimento de los efluentes anaeróbicos puede ser logrado mediante métodos que integran reactores anaerobios seguido de un sistema aerobio. Este sistema combinado es conocido como proceso A-B, donde en la etapa A sucede la captura o conversión de DQO a metano por tratamiento anaerobio y la etapa B esta diseñada para la remoción de nitrógeno. Claramente el sistemas antes descrito consume menos energía, se produce menos lodos y su funcionamiento es menos complejo con respecto a las tecnologías aerobias convencionales (Liu *et al.*, 2019; Thi Mai *et al.*, 2018). Se ha probado que el intercambio iónico en filtros de zeolita, principalmente clinoptilolita, es un tratamiento eficaz para la remoción del ión amonio de aguas residuales con concentraciones altas y bajas (Ji *et al.*, 2007; Cervantes, 2009), los cuales una vez saturados con los iones de intercambio, tradicionalmente se efectúa una regeneración química, siendo el cloruro de sodio ($NaCl$) en solución el regenerante más ampliamente utilizado en concentraciones altas (50–80g/L) para lograr una eficiencia de remoción del 90–80%. Cabe resaltar que lo anterior se refleja en costos por el uso de agentes químicos, representando entre 50–60% del costo total de operación y mantenimiento y generándose además impactos negativos en la salinidad del cuerpo

receptor (Deng *et al.*, 2014; Grismer y Collison, 2017; Zhang *et al.*, 2017). Atendiendo a esas deficiencias, se ha optado por el uso de la regeneración biológica del filtro de zeolita, en el que se disminuye el uso de agentes químicos y es posible recuperar la capacidad de adsorción de la zeolita una vez regenerada (Lahav y Green, 1998; Martins *et al.*, 2017). Además, se ha estudiado que los fotobiorreactores microalgales utilizados para el enriquecimiento de biogás se componen de medios ricos en minerales, con concentraciones de oxígeno disuelto en intervalos de 2 a 11 mg/L , lo cual representa un influente prometedor para la regeneración biológica de un filtro de zeolita debido a su alto contenido de oxígeno en el fluido este hecho promovería una nitrificación completa de amonio a nitratos. La propuesta anterior surge de la necesidad de plantear tecnologías que sean autosostenibles o con una baja demanda energética, ya que se ha visto que las tecnologías convencionales como lodos activados en una planta de tratamiento de agua residual centralizada, la aireación en el tanque de lodos activados para la remoción de DQO y para la nitrificación representa casi el 50 % de la demanda total energética de la planta (Liu *et al.*, 2019). Es por ello que en el presente estudio se propone el uso de un efluente rico en oxígeno disuelto generado por microalgas, para su aprovechamiento en la nitrificación desarrollada en un filtro empacado con zeolita, más aún evitando problemas asociados a la transferencia de masa del oxígeno desde un estado gaseoso (aireación) a un estado disuelto en líquido. Lo anterior permitirá lograr un uso sostenible de la zeolita alargando su tiempo de vida útil, reduciendo los costos de operación del biorreactor asociados a la frecuencia de mantenimiento del filtro y evitando la necesidad de un sistema de aireación, así como la obtención de un producto que puede ser utilizado en otro tipo de sistema (NO_3^-). En este sentido, el desarrollo de un modelo matemático de la regeneración biológica de un filtro de zeolita alimentado con una mezcla de efluente anaerobio (simulando el efluente proveniente de un tanque séptico UASB) y una corriente enriquecida en oxígeno (simulando el efluente de un fotobiorreactor microalgal), permitirá conocer la viabilidad de la operación del filtro bajo las diferentes condiciones estudiadas a través de la descripción de los procesos fisicoquímicos y biológicos involucrados. Por tanto, el modelo servirá de herramienta para pronosticar el comportamiento del filtro de zeolita sin la necesidad de realizar un gran número de experimentos.

Capítulo 4

Hipótesis y Objetivos

4.1. Hipótesis

Mediante el uso de un modelo matemático se predecirá el comportamiento de la regeneración biológica en un filtro empacado con zeolita colonizado con una comunidad microbiana nitrificante que trate un efluente de un tanque séptico UASB, empleando como solución regenerante un efluente de un fotobiorreactor microalgal, el cual promoverá la oxidación de amonio a nitrato.

4.2. Objetivo general

Desarrollar un modelo matemático que describa el proceso de adsorción de amonio y la regeneración biológica de un filtro de zeolita a escala laboratorio en un flujo continuo para el postratamiento de agua residual doméstica tratada en un proceso anaerobio, mediante el uso de una mezcla de efluente anaerobio y una solución enriquecida de oxígeno simulando el efluente de un fotobiorreactor microalgal.

4.3. Objetivos específicos

- ❏ Plantear el balance de masa en la fase líquida del filtro con y sin bacterias nitrificantes para el amonio, DQO, oxígeno disuelto, nitritos y nitratos; así como en la fase sólida para la adsorción de amonio en la zeolita, en un sistema tipo continuo.
- ❏ Determinar los valores paramétricos de transferencia de masa interna y externa (k_S^* y k_F , respectivamente) mediante correlaciones matemáticas y los parámetros de cinéticas de consumo de sustrato de bacterias nitrificantes (μ_{max} , K_s , K_I , $Y_{X/S}$) mediante revisiones bibliográficas.
- ❏ Determinar experimentalmente los valores paramétricos de la isoterma de adsorción (K_L y q_{max}).
- ❏ Una vez desarrollado y parametrizado el modelo matemático, obtener mediante simulaciones en el software MATLAB R2020a, la variación de la concentración de amonio, DQO y oxígeno disuelto; así como la producción de nitritos y nitratos en el sistema a diferentes tiempos y posiciones axiales.

Capítulo 5

Materiales y métodos

5.1. Metodología experimental

5.1.1. Tamizado, lavado y pretratamiento de la clinoptilolita

El material de empaque que se utilizó para realizar los estudios de simulación de la regeneración biológica del filtro fue la zeolita natural del tipo clinoptilolita (distribuido por ZEOMEX). La clinoptilolita fue seleccionada debido a su alta afinidad por el ion amonio, capacidad de intercambio iónico, estructura porosa favorable para el desarrollo de bacterias y por su bajo costo. Con la finalidad de evitar colmatación en el lecho, se utilizó la zeolita con un diámetro de partícula de 1 – 3 mm de acuerdo a las recomendaciones concluidas por *Martins et al. (2017)*. Para ello el material fue tamizado con el tamiz de malla #4 y #16. Después de tamizar el material, en un recipiente se colocaron 100 g de zeolita con agua tipo II (desionizada) por un periodo de 24 horas con la finalidad de eliminar el polvo fino presente (figura 5.1). Se realizó una agitación suave periódicamente con un agitador de vidrio, con la finalidad de evitar la trituración del material debido al movimiento. Posterior a las 24 horas se retiró el agua del recipiente con zeolita y se dejó secar en la estufa en un intervalo de tiempo de 72 horas a 105 °C. Se mantuvo en el desecador hasta su pretratamiento.



Figura 5.1: Zeolita tamizada y sumergida en agua destilada.

Pretratamiento de la clinoptilolita

Con la finalidad de tener un material de empaque homoiónico, la zeolita se sometió a un proceso de acondicionamiento, como sigue (Miladinovic, 2005):

1. Se sumergió la clinoptilolita seca en una solución de $1M$ de $NaCl$ durante 7 días.
2. Se pesaron $50g$ de zeolita y se colocó en un matraz de $250 mL$ conteniendo $150 mL$ de solución de $NaCl$ $1M$. El matraz se sometió a una agitación continua a $120 rpm$ dentro de un baño de agua con agitación a una temperatura de $22\text{ }^{\circ}C$.
3. Se reemplazó la solución por nueva solución $1M$ de $NaCl$ cada 2 días de agitación.
4. Después de un periodo de 7 días, se lavaron las muestras con abundante agua desionizada para eliminar los iones cloruro residual.
5. Se secó en la estufa a $105\text{ }^{\circ}C$ por 24 horas.
6. Se mantuvo en el desecador hasta su uso para mantener un peso constante.

5.1.2. Determinación de los datos de equilibrio en lote

La determinación de los datos de equilibrio para la obtención de los valores de los parámetros que componen el modelo de la isoterma de adsorción se realizaron de acuerdo con la siguiente metodología adaptada (Wasielowski *et al.*, 2018):

1. Se realizaron soluciones de cloruro de amonio (NH_4Cl) con una concentración inicial de 10, 20, 30, 50, 70, 100 $mgN - NH_4^+ / L$.
2. Se midió y colocó un volumen de 50 mL de solución de NH_4Cl en un matraz Erlenmeyer de 250 mL .
3. Se pesaron 0.5 g de clinoptilolita previamente tratada (Sección 5.1.1) y se colocó en el matraz que contiene la solución de cloruro de amonio.
4. Se sometió a agitación de 200 rpm a una temperatura constante de 22 $^{\circ}C$, dentro del equipo de baño de agua con agitación durante 5 días (figura 5.2). El tiempo se estableció después de realizar pruebas preliminares para conocer el tiempo necesario para llegar al estado estacionario.
5. Después de los 5 días de agitación, se midió el pH de todos los experimentos y se filtraron las muestras con un filtro Millipore de tamaño de poro de 0.45 μm con la finalidad de evitar interferencias por polvo fino presente en la muestra.
6. Se midió la concentración de nitrógeno amoniacal, con el kit Hach AmVer Amoniaco de alta gama.
7. Se realizaron experimentos por triplicado para cada concentración de la solución de cloruro de amonio.



Figura 5.2: Experimentos de equilibrio: matraces con 50 mL de solución y 0.5 g de zeolita (T:22 °C, agitación: 200 rpm, diámetro de partícula: 1–3 mm, concentración inicial de amonio: 10–100 mgN–NH₄⁺/L).

Determinación de la cantidad de amonio adsorbido en la clinoptilolita

Para calcular la cantidad de masa de amonio adsorbida por la masa de clinoptilolita q_e (mg/g) en el equilibrio, se puede realizar utilizando la ecuación de balance de masa para procesos de adsorción en lotes (Martins *et al.*, 2017; Worch, 2012), donde se establece la siguiente ecuación:

$$V_L(C_o - C_{eq}) = m_A(q_{eq} - q_o) \quad (\text{Ec. 38})$$

Donde C_o es la concentración inicial de la solución (mg/L), C_{eq} es la concentración en el equilibrio, V_L es el volumen de la solución (L), m_A es masa de la zeolita seca dosificada (g), q_{eq} es la carga en el equilibrio correspondiente a la concentración en el equilibrio C_{eq} y q_o es la carga del adsorbato en el adsorbente al inicio del experimento. Dado a que usualmente $q_o = 0$ la ecuación se reduce a:

$$q_{eq} = \frac{V_L(C_o - C_{eq})}{m_A} \quad (\text{Ec. 39})$$

Modelo de isoterma de adsorción

Los datos obtenidos en los experimentos de equilibrio fueron utilizados para ajustarlos a dos modelos de isoterma de adsorción, Langmuir y Freundlich. La expresión de la isoterma de Langmuir es la siguiente (Boyer, 2014):

$$q_{eq} = \frac{q_{max}K_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \quad (\text{Ec. 40})$$

donde q_{eq} es la concentración del soluto en la fase solida en el equilibrio, q_{max} es la capacidad máxima de sorción, K_L es la constante de Langmuir, C_{eq} es la concentración de soluto en la solución al equilibrio. La forma linealizada de la isoterma de Langmuir se muestra en la siguiente Ec. 41 (Wasielewski *et al.*, 2018):

$$\frac{1}{q_{eq}} = \left[\frac{1}{q_{max}K_L} \right] \frac{1}{C_{eq}} + \frac{1}{q_{max}} \quad (\text{Ec. 41})$$

donde los datos paramétricos fueron obtenidos gráficamente, teniendo que el valor de $K_L = \text{intersección}/\text{pendiente}$ y la $q_{max} = 1/\text{intersección}$. Por otro lado, la expresión que define a la isoterma de Freundlich es la siguiente:

$$q_{eq} = K_F C_{eq}^{1/n} \quad (\text{Ec. 42})$$

donde K_F y n son constantes de Freundlich, las cuales pueden determinarse gráficamente mediante la linealización de la isoterma presentada en la Ec. 43:

$$\log q_{eq} = \frac{1}{n} \log C_{eq} + \log k \quad (\text{Ec. 43})$$

5.1.3. Determinación de la cinética de adsorción de amonio en un sistema lote

Para llevar a cabo los estudios de cinética de adsorción se seleccionó una concentración inicial de $50 \text{ mg } N-NH_4^+/L$, debido a que se ha reportado que esta concentración se obtiene usualmente en un efluente de un tratamiento anaerobio. Se realizaron experimentos por triplicado como se explica a continuación:

1. Se preparó una solución de cloruro de amonio (NH_4Cl) con una concentración inicial de $50 \text{ mg } N-NH_4^+/L$.
2. Se midió y colocó un volumen de 50 mL de solución de NH_4Cl en un matraz Erlenmeyer de 250 mL .
3. Se pesaron 0.5 g de clinoptilolita previamente tratada (*Sección 5.1.1*) y se colocó en el matraz que contiene la solución de cloruro de amonio.
4. Se sometió a agitación de 200 rpm a una temperatura constante de $22 \text{ }^\circ C$, dentro del equipo de baño de agua con agitación.
5. Se extrajo una muestra de la solución acuosa a los 30 min , posteriormente en intervalos de tiempo de 1 hora y finalmente una muestra después de 9 horas .
6. Cada muestra se filtró con un filtro Millipore de tamaño de poro de $0.45 \text{ }\mu m$ con la finalidad de evitar interferencias por polvo fino presente en la muestra.
7. Se midió la concentración de nitrógeno amoniacal, con el kit Hach AmVer Amoniaco de alta gama.

5.1.4. Determinación de la fracción del lecho vacío y la densidad del lecho

La fracción de lecho vacío (ε_B) o porosidad del lecho, así como la densidad del lecho (ρ_B), se determinaron por una serie de experimentos realizados gravimétricamente. Se pesó un matraz aforado de 50 mL en una balanza analítica y se taró. Posteriormente se llenó el matraz con zeolita de diámetro de partícula de 1–3 mm y se registró su valor. Después se llenó ese mismo matraz con agua destilada hasta el aforo teniendo cuidado de eliminar burbujas dentro del matraz. Se registró el nuevo valor de la masa de la zeolita con la masa de agua agregada. Finalmente, el volumen de agua añadido se obtuvo de la diferencia entre la masa del matraz con la zeolita y el peso de la masa del matraz con zeolita y agua. La siguiente ecuación se utilizó para determinar la porosidad del lecho (Worch, 2012):

$$\varepsilon_B = \frac{V_L}{V_R} \quad (\text{Ec. 44})$$

donde V_L es el volumen de agua destilada utilizada para llenar los espacios vacíos del matraz y V_R es el volumen del adsorbente, en este caso el volumen del matraz aforado. En cuanto a la densidad del lecho (ρ_B), este se define como la relación entre la masa del adsorbente (m_A) en el reactor y el volumen del reactor, en el que para este caso el reactor es un matraz de 50 mL de capacidad. Por lo tanto, para determinar este parámetro se emplea la siguiente fórmula (Worch, 2012):

$$\rho_B = \frac{m_A}{V_R} \quad (\text{Ec. 45})$$

5.2. Metodología de la obtención de los parámetros utilizados en el modelo matemático

En la literatura es posible encontrar un gran número de diferentes correlaciones matemáticas que relacionan los coeficientes de transferencia de masa con las características del adsorbente, propiedades del adsorbato y condiciones hidrodinámicas del sistema de estudio. En la siguiente sección se reportan las correlaciones más apropiadas al sistema de estudio y las cuales fueron empleadas para determinar los coeficientes de transferencia de masa, necesarios para poder realizar la simulación del filtro empacado.

Coefficiente de transferencia de masa intrapartícula

Glueckauf (1955) derivó originalmente la equivalencia que relaciona el coeficiente de transferencia de masa intrapartícula, k_S^* y el coeficiente de difusión superficial D_S , tal como se establece en la Ec. 46, de donde r_p corresponde al radio de la partícula de zeolita (cm).

Esta ecuación se utilizó para determinar el k_S^* :

$$k_S^* = \frac{15D_S}{r_p^2} \quad (\text{Ec. 46})$$

Coefficiente de transferencia de masa de película externa

El valor de k_F puede ser apropiadamente determinado a partir el número de Sherwood, el cual es dependiente del número de Reynolds (Re) y el número de Schmidt (Sc). El número de Sherwood se define mediante la siguiente ecuación (Worch, 2012; Castillo-Araiza *et al.*, 2015):

$$Sh = \frac{k_F d_p}{D_L} \quad (\text{Ec. 47})$$

Para valores bajos de Reynolds, Wilson y Geankoplis (1966) sugirieron la Ec. 48 para la determinación del número de Sherwood, la cual es válida en el rango de $0.0016 < Re < 55$ y $165 < Sc < 70600$:

$$Sh = \frac{1.09}{\varepsilon_B} Re_p^{1/3} Sc^{1/3} \quad (\text{Ec. 48})$$

Para poder calcular el valor de k_F , se siguieron los siguientes pasos:

1. Se obtuvo el numero de Reynolds de acuerdo con la siguiente ecuación (Castillo-Araiza *et al.*, 2015):

$$Re = \frac{d_P u_o}{\nu} \quad (\text{Ec. 49})$$

donde d_P es el diámetro de la partícula adsorbente (cm), ν es la viscosidad cinemática de la fase líquida (cm^2/s) y u_o es la velocidad intersticial de la fase líquida en dirección z (cm/s), la cual se determinó utilizando la siguiente ecuación:

$$u_o = \frac{\dot{V}}{A_R \varepsilon_B} = \frac{v_f}{\varepsilon_B} \quad (\text{Ec. 50})$$

donde \dot{V} es el flujo volumétrico, ε_B es la porosidad del lecho y A_R es área de la sección transversal de la columna. La velocidad intersticial también puede ser determinada a partir de la velocidad superficial (v_f), al ser dividida entre la porosidad del lecho. La v_f esta definida como $v_f = \dot{V}/A_R$.

2. Se calculó el número de Schmidt utilizando la siguiente ecuación (Ghorbani *et al.*, 2018; Worch, 2012):

$$Sc = \frac{\nu}{D_L} \quad (\text{Ec. 51})$$

donde el D_L es el coeficiente de difusión de la especie de estudio en la fase líquida (m^2/s) y éste puede ser estimado mediante diferentes correlaciones que dependen del peso molecular del soluto, de esta manera, la ecuación reportada por Wilke y Chang (1955) es ideal para compuestos de bajo peso molecular (menores a 1000 g/mol):

$$D_L = 7.4 \times 10^{-15} \frac{(\phi M_{solv})^{0.5} T}{\eta V_b^{0.6}} \quad (\text{Ec. 52})$$

donde T es la temperatura (K), η es la viscosidad dinámica del solvente (Pa/s), M_{solv} es el peso molecular del solvente (g/mol), ϕ es el factor de asociación cuyo valor es de 2.6 para agua y V_b es el volumen molar en el punto de ebullición del soluto (cm^3/mol).

3. Una vez calculado el número de Reynolds y el de Schmidt, se calculó el número de Sherwood utilizando la ecuación Ec. 48

Finalmente, el valor de k_F se obtuvo del despeje de la Ec. 47. Además, para determinar el coeficiente de transferencia de volumétrico ($K_F a_{VR}$), se calculó el área superficial relacionada al volumen del reactor para partículas esféricas, la cual se define con la siguiente ecuación:

$$a_{VR} = \frac{3}{r_p} (1 - \varepsilon_B) \quad (\text{Ec. 53})$$

Coefficiente de dispersión axial

El coeficiente de dispersión axial (D_{ax}) resume los efectos de la dispersión hidrodinámica y difusión molecular, se estimó utilizando la siguiente correlación (Ruthven, 1984):

$$\frac{D_{ax}}{u_o d_p} = \frac{20}{\varepsilon} \left(\frac{D_m}{u_o d_p} \right) + \frac{1}{2} \quad (\text{Ec. 54})$$

5.3. Descripción del sistema experimental

Los filtros de zeolita experimental se construyeron a partir de tubos de acrílico transparente de 4 pulgadas de diámetro y 3 mm de espesor. En la base del tubo se hicieron 2 perforaciones de 5 mm en lados opuesto del cilindro y una perforación en la parte superior de 1/2 pulgada para el efluente. El filtro tiene 3 secciones, la zona de mezclado (V_1), la zona de operación (V_2), y la zona del efluente (V_3) (Figura 5.3 a). Para poder sostener la zeolita dentro del filtro (Figura 5.3 b) se diseñó una placa circular de acrílico de 3 mm de espesor con 696 perforaciones de 0.8 mm de diámetro (Figura 5.3 c). Por lo tanto, cada filtro tiene una altura de lecho de 20 cm, con diámetro interno de 9.3 cm, un volumen de lecho de 1.36 L y un volumen vacío de 0.8 L (considerando una porosidad de $\varepsilon = 0.59$).

Es importante mencionar, que debido a las medidas de sanidad y contingencia que se tomaron como consecuencia de la pandemia por el virus de SARS-CoV 2 (COVID-19), no fue posible operar los filtros construidos para las pruebas experimentales, por lo que el presente trabajo se limita únicamente a utilizar las características geométricas del filtro construido, para su uso en las simulaciones bajo diferentes condiciones de interés. Las dimensiones del filtro se encuentran detalladas en la sección 9 (Anexos).

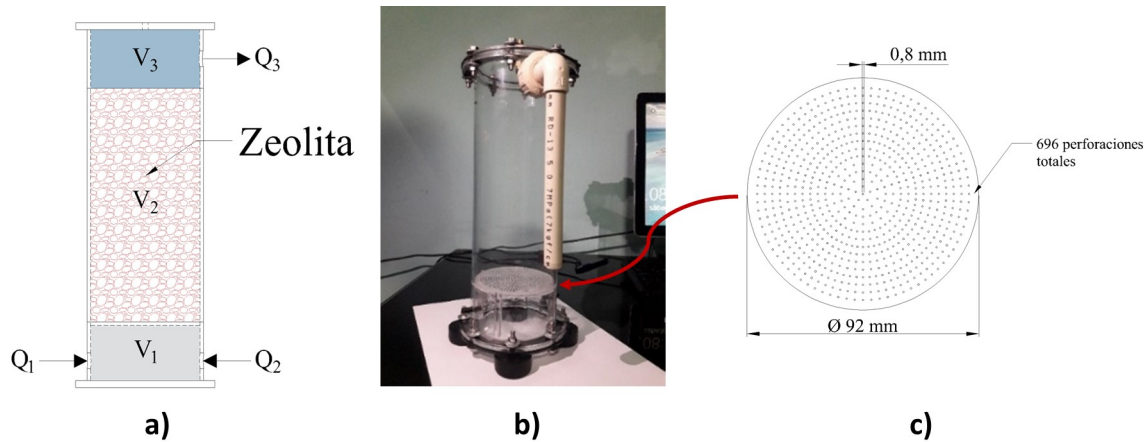


Figura 5.3: a) Secciones que componen el filtro de zeolita, b) Filtro construido con acrílico, c) Placa circular para sostener la zeolita dentro del filtro.

5.3.1. Características del influente del filtro

El filtro empacado con zeolita con biopelícula de microorganismos, se diseñó para ser alimentado de forma ascendente con dos tipos de influentes sintéticos: un efluente sintético anaerobio proveniente de un tanque séptico UASB (Q_{UASB}) y un efluente sintético proveniente de un fotobiorreactor microalgal (Q_{FOTO}). La composición del influente anaerobio fue tomada de los resultados obtenidos por Santiago-Díaz (2018), quien desarrolló el diseño, construcción y operación de un tanque séptico UASB a escala laboratorio, para el tratamiento de aguas residuales domésticas. El tanque séptico UASB se encuentra conformado por 3 cámaras, donde la tercera cámara corresponde a un filtro empacado con zeolita. Por lo tanto, los datos que se tomaron como referencia para fines de este estudio fueron los del efluente de la segunda cámara, los cuales se reportan en la siguiente Tabla 5.1:

Tabla 5.1: Concentración de los compuestos presentes en el efluente de un tanque séptico UASB determinados por Santiago-Díaz(2018)

| Párametro | Efluente (mg/L) |
|------------------|------------------------|
| DQO_{Total} | 183.8 ± 9.6 |
| $DQO_{soluble}$ | 153.76 ± 17.87 |
| $N - NH_4^+$ | 48.16 ± 1.42 |
| $P - PO_4^{3-}$ | 8.12 ± 0.55 |
| ST | 661.4 ± 22.9 |
| SVT | 226 ± 26.45 |
| SST | 25.4 ± 4.8 |
| pH | 7.2 |

Por otro lado, la composición del medio sintético que simula el efluente de un fotobiorreactor microalgal abierto, fue calculado con base en el efluente reportado por Toro-Huertas *et al.* (2019) para el Na_2CO_3 y $NaHCO_3$ y por Franco-Morgado (2018) para el resto de los minerales.

Tabla 5.2: Caracterización del efluente de un Fotobiorreactor microalgal abierto alcalino

| Composición de sales | Efluente (mg/L) |
|-----------------------------|------------------------|
| Na_2CO_3 | 1.32 |
| $NaHCO_3$ | 6.88 |
| $NaCl$ | 0.56 |
| K_2HPO_4 | 0.529 |
| K_2SO_4 | 0.35 |
| $CaCl \cdot H_2O$ | 0.02 |
| KNO_3 | 0.509 |
| $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ | 0.11 |
| $Na_2S_2O_3$ | 0.348 |
| Elementos traza (mL) | 9.998 |
| Oxígeno disuelto (mg/L) | 10.8 |
| pH | 10.2 |

Los valores mostrados en la Tabla 5.2 corresponden a las concentraciones del medio de cultivo después de haber sido consumido una parte del medio como sustrato para las microalgas.

Por otra parte, como ya se mencionó líneas arriba, debido a las medidas de contingencia que se tomaron durante la pandemia por el virus de SARS-CoV 2 (COVID-19), no se ejecutaron las pruebas experimentales en los filtros de zeolita y, por tanto, tampoco se realizaron las soluciones sintéticas del efluente de un tanque séptico UASB y de un fotobiorreactor microalgal. Por lo anterior, únicamente se partió de los valores de concentración reportados por los autores y enlistados en la Tabla 5.1 y 5.2, para realizar las simulaciones del modelo matemático desarrollado en el presente trabajo. Además, es importante resaltar que el modelo se creó para responder a las especies de objeto de estudio, es decir amonio, oxígeno disuelto y DQO, por lo que tomando como referencia los resultados obtenidos en los estudios previos antes mencionado, se obtienen las concentraciones iniciales que fueron introducidas en la simulación del modelo del filtro de zeolita y cuyos valores se reportan en la siguiente tabla:

Tabla 5.3: Concentración de los compuestos utilizados en el modelo

| Parámetro | Valor | Unidades |
|------------------|-------|------------------|
| $N - NH_4^+$ | 50 | $mgN - NH_4^+/L$ |
| $DQO_{soluble}$ | 175 | mg/L |
| Oxígeno disuelto | 11 | mgO_2/L |

5.3.2. Determinación de la relación de flujos de operación

Partiendo del estudio antes descrito y realizado por Santiago-Díaz (2018), la tercera cámara del tanque séptico corresponde a un filtro empacado con zeolita, como punto de partida, se utilizó el tiempo de retención hidráulica en esa zona siendo 2.168 horas. Por otra parte, considerando un volumen de lecho vacío de 0.81 L en los filtros experimentales de este estudio, se obtiene un caudal total de operación del sistema (Q_T) de 0.372 L/h. Tomando como base el valor de Q_T y considerando la reacción estequiométrica de la oxidación biológica de amonio presentada en la Ec. 5, donde se indica que son necesarios 2 moles de oxígeno para la oxidación de 1 mol de amonio, entonces, siguiendo el mismo principio, se establece una relación de flujo del fotobiorreactor (Q_{FOTO}) y flujo del tanque séptico UASB (Q_{UASB}) de 2:1, los cuales alimentan al sistema como se ilustra en la siguiente imagen 5.4:

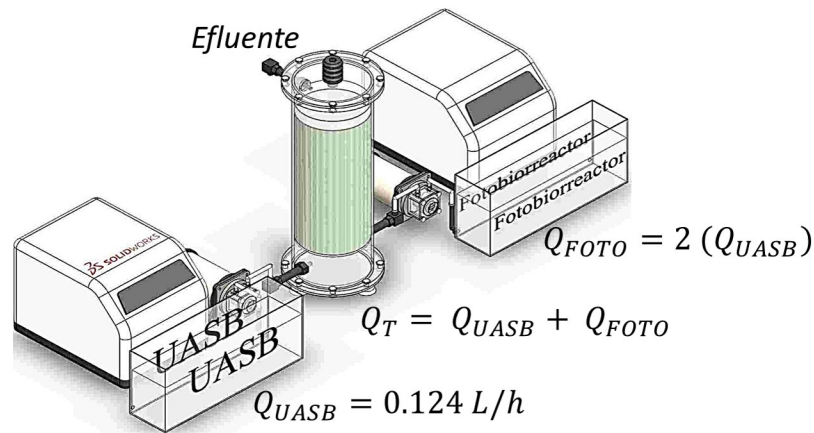


Figura 5.4: Caudales de alimentación al filtro empacado con zeolita escala experimental utilizado en las simulaciones.

Por lo tanto, partiendo de la relación 2:1, se obtiene que el caudal del fotobiorreactor debe ser dos veces el caudal del tanque séptico UASB:

$$Q_{FOTO} = 2Q_{UASB} \tag{Ec. 55}$$

De este modo el caudal total de alimentación está definido en la Ec. 56

$$Q_T = Q_{UASB} + 2Q_{UASB} \tag{Ec. 56}$$

La cantidad de caudal de cada uno de los influentes del filtro de zeolita se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 5.4: Relación de caudales que alimentan el sistema.

| Definición | Símbolo | L/h | cm ³ /h | Porcentaje (%) |
|--------------------------------------------------------|------------|-------|--------------------|----------------|
| Caudal fotobiorreactor | Q_{FOTO} | 0.248 | 248.27 | 67 |
| Caudal tanque séptico UASB | Q_{UASB} | 0.124 | 124.13 | 33 |
| Caudal fotobiorreactor + Caudal tanque séptico UASB | Q_T | 0.372 | 372.40 | 100 |

5.4. Diseño experimental

La regeneración biológica en los filtros de zeolita en un sistema tipo continuo, se estudió en dos condiciones mediante simulaciones en el software MATLAB, las cuales son:

- Sin microorganismos inoculados, denominado como *control* y denotado en la Tabla 5.5 como “A”.
- Con biopelícula de microorganismos vivos, denominado como *nitrificante* y denotado en la Tabla 5.5 como “B”.

Partiendo de lo anterior, el diseño experimental consta de 1 factor (“ X_1 ”), es decir una proporción Q_{UASB}/Q_{FOTO} establecida; y 2 niveles, es decir “ C_1 ” y “ C_2 ”, los cuales son explicados a continuación.

Factor

El diseño experimental del presente trabajo se fijó únicamente a una proporción de flujo Q_{UASB}/Q_{FOTO} , es decir del caudal total de alimentación (Q_T), el 67% corresponde a un caudal de solución sintética de fotobiorreactor y 33% corresponde a un caudal de solución sintética de Tanque séptico UASB. Por lo anterior el factor pertenece a una proporción de caudales Q_{UASB}/Q_{FOTO} de 0.124 L/h y 0.248 L/h respectivamente y en la Tabla 5.5 se denota como “ X_1 ”.

Niveles

En el diseño experimental se probaron dos niveles “ C_1 ” y “ C_2 ”. En el nivel denominado como “ C_1 ” se refiere a que el sistema es alimentado con la proporción de caudales establecida ($Q_{UASB} = 0.124$ L/h y $Q_{FOTO} = 0.248$ L/h), donde el Q_{UASB} tiene una concentración de amonio de 50 mgN – NH_4^+/L y de carbono orgánico medido como DQO de 175 mg/L. Con respecto al nivel denominado como “ C_2 ”, se refiere a que el sistema es alimentado con la proporción de caudales establecida ($Q_{UASB} = 0.124$ L/h y $Q_{FOTO} = 0.248$ L/h), donde el caudal que corresponde a la solución sintética del tanque séptico UASB (Q_{UASB}), tiene

una concentración de amonio de $50 \text{ mgN} - \text{NH}_4^+/\text{L}$, sin la presencia de carbono orgánico ($\text{DQO} = 0 \text{ mg/L}$). En este nivel se hace la suposición de que el carbono orgánico ha sido removido previamente mediante otro sistema de tratamiento (no estudiado en el presente estudio) del efluente del tanque séptico UASB y por lo tanto ya no se encuentra en el caudal de alimentación del filtro. Por lo anterior, es importante resaltar que tanto “ C_1 ” como “ C_2 ” son alimentados con el caudal de la solución que simula el efluente de un fotobiorreactor ($Q_{FOTO} = 0.248 \text{ L/h}$) con una concentración de oxígeno disuelto de $11 \text{ mgO}_2/\text{L}$.

Por otro lado, se debe mencionar que se eligieron estas concentraciones ya que se ha reportado que los efluentes de tratamientos anaerobios para aguas residuales domésticas tienen concentraciones típicas de amonio en un intervalo de $20 - 50 \text{ mgN} - \text{NH}_4^+/\text{L}$ (Chernicharo, 2006; Foresti *et al.*, 2006) y el valor de DQO fue seleccionado de acuerdo con los hallazgos reportados por Santiago-Díaz (2018) en un efluente de un tanque séptico UASB. El diseño experimental se describe en la siguiente Tabla 5.5:

Tabla 5.5: Diseño experimental.

| Condición | Q_{UASB}/Q_{FOTO} | C_1 | C_2 |
|------------------|---------------------|----------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|
| | | $N - \text{NH}_4^+ = 50\text{mg/L}$ $\text{DQO} = 175\text{mg/L}$ | $N - \text{NH}_4^+ = 50\text{mg/L}$ $\text{DQO} = 0\text{mg/L}$ |
| Control (A) | X_1 | | A (X_1, C_2) |
| Nitrificante (B) | | B (X_1, C_1) | B (X_1, C_2) |

5.5. Métodos analíticos

Las determinaciones de los experimentos realizados para conocer la concentración de las variables estudiadas se hicieron de acuerdo a las técnicas analíticas estandarizadas del Laboratorio de Ingeniería Ambiental del Instituto de Ingeniería de la UNAM, las cuales se encuentran fundamentadas en el Standard Methods For Examination of Water and Wastewater (APHA, AWWA y WEF, 2012).

5.5.1. Medición del pH

El pH de las muestras se determinó mediante la actividad de los iones de hidrógeno medidos por el electrodo marca Hanna *HI 2210*. La frecuencia de medición se realizó al inicio y final del experimento realizado para la obtención de los datos de equilibrio.

5.5.2. Medición de la concentración de amonio

Los análisis de la concentración de amonio en solución fueron realizados siguiendo el método 10031 de HACH, método del salicilato con bases colorimétricas. Antes de realizar la medición las muestras se filtraron con un filtro Millipore de $0.45 \mu m$, con la finalidad de evitar interferencias en la medición. El kit de medición HACH constó de tubos viales y almohadillas de reacción. A cada tubo vial se les introdujo $0.1 mL$ de muestra previamente filtrada o para el blanco $0.1 mL$ de agua desionizada. Posteriormente, a cada vial se le añadió el contenido de una almohadilla de reactivo de salicilato, seguido de una almohadilla de cianurato. Después de tapar los tubos se agitó vigorosamente y se dejó reaccionar durante $20 min$. Pasado el periodo de tiempo, se tomó lectura de la absorbancia de cada una de las muestras en el espectrofotómetro marca HACH 5000, a una longitud de onda de $655 nm$.

5.6. Determinación de la eficiencia de remoción de amonio en el filtro de zeolita nitrificante

Para determinar la eficiencia de remoción de amonio ($\%ERN - NH_4^+$) que se obtuvo en el filtro de zeolita con biopelícula de microorganismos nitrificantes en el estado estacionario se utilizó la siguiente ecuación:

$$\%ERN - NH_4^+ = \frac{C_{N-NH_4^+}influyente - C_{N-NH_4^+}efluente}{C_{N-NH_4^+}influyente} \times 100 \quad (\text{Ec. 57})$$

donde $C_{N-NH_4^+}influyente$ y $C_{N-NH_4^+}efluente$ es la concentración de amonio ($mgN - NH_4^+/L$) en la alimentación y salida del sistema respectivamente.

Capítulo 6

Resultados

6.1. Determinación de los datos de equilibrio

Todos los experimentos fueron realizados a temperatura constante de $22\text{ }^{\circ}\text{C}$ y una agitación de 200 rpm . Cada punto mostrado en los gráficos es el promedio de 3 repeticiones experimentales. La concentración de amonio tanto en la solución como en el material sólido se reporta como $\text{mgN} - \text{NH}_4^+$. Durante todos los experimentos el pH se mantuvo en un intervalo de $5.7 - 6.5$, por lo cual se asumió que todo el amonio existió en su forma iónica y disponible para el intercambio iónico. Se realizaron experimentos preliminares para determinar el tiempo necesario para alcanzar el estado de equilibrio. Se seleccionó una concentración inicial de 50 y $70\text{ mgN} - \text{NH}_4^+$ y se realizaron mediciones periódicas hasta alcanzar tres valores muy parecidos como se muestra en la figura 6.1. De acuerdo con los datos obtenidos puede establecerse que la zeolita se encuentra en equilibrio con la solución después de 91 horas (casi 4 días), por lo anterior se decidió fijar como tiempo necesario para el equilibrio un periodo de 5 días.

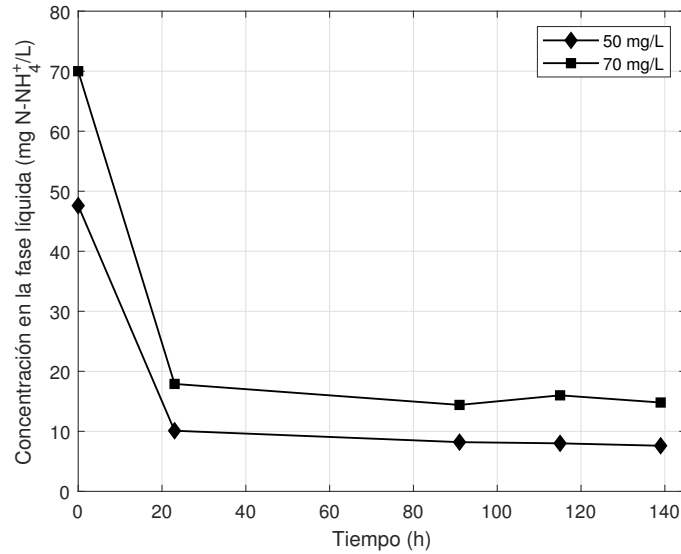


Figura 6.1: Reducción de la concentración de amonio después de un periodo de 5 días. 0.5 g de clinoptilolita en 50 mL de solución ($d_p = 1 - 3 \text{ mm}$, concentración inicial = 50 y 70 mgN - NH_4^+ /L)

6.1.1. Modelación y ajuste de los datos obtenidos en el equilibrio

Después de que se alcanzó el equilibrio en cada uno de los experimentos, se midió la concentración de amonio en la solución (C_{eq}) y partiendo de la ecuación de balance de masa (Ec. 39) se calculó el valor de q_{eq} . Ambos modelos de isoterma de adsorción, Langmuir y Freundlich, han sido reportados en estudios previos utilizando zeolitas naturales (Aponte-Morales *et al.*, 2018; Martins *et al.*, 2017; Miladinovic, 2005).

Los valores de los parámetros de la isoterma de Langmuir K_L y q_{max} se determinaron mediante el gráfico $1/C_{eq}$ vs $1/q_{eq}$. Los datos obtenidos también fueron ajustados para el modelo de isoterma de Freundlich, obteniendo los parámetros a partir del gráfico $\log q_{eq}$ vs $\log C_{eq}$ y cuyos valores se encuentran reportados en la tabla 5.5. Una vez obteniendo los coeficientes de ambos modelos de isoterma y utilizando la concentración de amonio en el equilibrio obtenida experimentalmente (C_{eq}), fue posible determinar la q_{eq} teórica del modelo de Langmuir y Freundlich, los cuales se muestran en la figura 6.2.

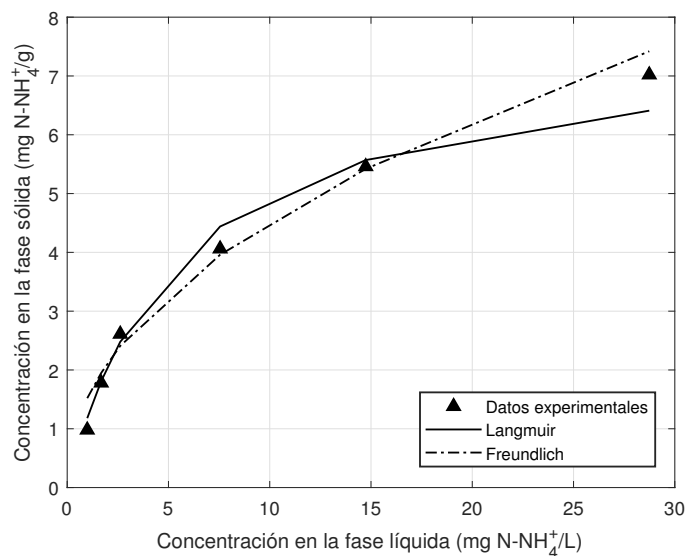


Figura 6.2: Comparación entre los datos experimentales, y los valores teóricos del modelo de isoterma de Langmuir y Freundlich

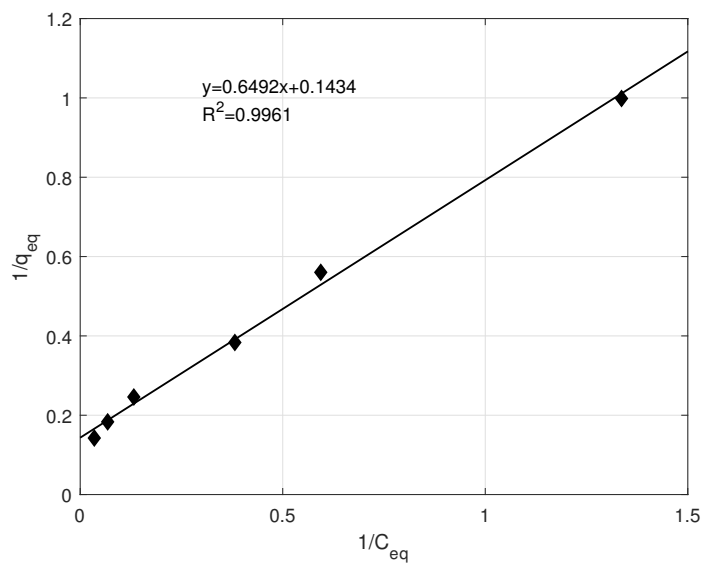


Figura 6.3: Datos de equilibrio de adsorción de amonio en la clinoptilolita ajustado al modelo de isoterma de Langmuir

Tabla 6.1: Valores de los parámetros de la isoterma de Langmuir y Freundlich para Clinoptilolita con $C_i = 10 - 100 \text{ mg N} - \text{NH}_4^+ / \text{L}$ y $d_p = 1 - 3 \text{ mm}$

| Modelo de Iosterma | Parámetros | | |
|--------------------|------------------|--------------|-------|
| Langmuir | q_{max} (mg/g) | K_L (L/mg) | r |
| | 6.97 | 0.221 | 0.996 |
| Freundlich | K_F (L/g) | $1/n$ | r |
| | 1.34 | 0.522 | 0.977 |

Como se muestra en la figura 6.3 el modelo de Langmuir brinda un ajuste más consistente a los datos de equilibrio con una correlación de $r = 0.996$, en comparación con el modelo de Freundlich con un $r = 0.977$ (tabla 6.1). Además, con mayor frecuencia en la literatura se suele reportar un ajuste mejor de los datos experimentales de equilibrio con soluciones de amonio y clinoptilolita (Demir *et al.*, 2002; Martins *et al.*, 2017; Miladinovic, 2005; Sarioglu, 2005) o chabazita (Aponte-Morales *et al.*, 2018; Lahav y Green, 1998) a un modelo de adsorción de Langmuir. Conjuntamente, diversos estudios enfocados en la remoción de amonio y en la regeneración biológica de zeolitas naturales, han modelado los datos de equilibrio obtenidos (relación entre la concentración de amonio en la fase de la solución y la concentración en la fase del material intercambiador de iones) por medio de la isoterma de adsorción de Langmuir, los valores paramétricos reportados en dichos estudios se resumen en la siguiente tabla 6.2:

Tabla 6.2: Valores paramétricos de la isoterma de Langmuir

| Zeolita (d_p) | $C_0 [=] \text{ mg NH}_4^+ / \text{L}$ | q_{max} | K_L | Referencia |
|--------------------------------|----------------------------------------|------------|------------|----------------------------------------|
| Clinoptilolita | 100 | 7.88 mg/g | 0.01 L/mg | Kurniawan (2019) |
| Clinoptilolita (1 – 3 mm) | 2, 292 | 14.72 mg/g | 0.0025 | Martins <i>et al.</i> (2017) |
| Clinoptilolita (1 – 2 mm) | 8.8 – 885 | 25.77 mg/g | 0.018 | Sarioglu (2005) |
| Clinoptilolita (0.7 – 1 mm) | 10 – 200 | 6.588 mg/g | 1.493 L/mg | Miladinovic (2005) |
| Chabazita (1 – 2 mm) | 806 | 1.81 meq/g | 2.92 | Aponte-Morales <i>et al.</i> (2018) |
| Chabazita | 40 | 2.97 meq/g | 1.69 L/meq | Lahav y Green (1998) |

El valor de q_{max} obtenido en los experimentos realizados es similar al reportado por Miladinovic (2005) y Kurniawan (2019) para soluciones sintéticas de amonio utilizando clinoptilolita

como adsorbente. Ambos autores concluyen que los resultados obtenidos son más aproximados hacia el ajuste con el modelo de adsorción de Langmuir para la remoción de amonio. Por todo lo anterior se puede asumir que la superficie exterior de las partículas de clinoptilolita están cubiertas por una monocapa de adsorbato (amonio), que la superficie de las partículas de clinoptilolita contienen un numero finito de poros vacíos los cuales son de igual forma y tamaño con la misma probabilidad de ser ocupados, es decir la adsorción de adsorbato es del tipo homogénea y finalmente que no existe interacción entre las moléculas adsorbidas, ya que cada sitio es ocupado por una molécula. Los parámetros de isoterma de adsorción de Langmuir obtenidos en esta sección serán utilizados para realizar las simulaciones en un sistema en lote y en un sistema lecho empacado en continuo.

6.2. Modelación y simulación de la cinética de adsorción en un sistema en lote

La modelación de los datos de cinética de adsorción se realizó tomando como base el modelo matemático reportado por [Aponte-Morales *et al.* \(2018\)](#). Este modelo asume que la difusión de los iones dentro de las partículas de zeolita está dominada por la difusión superficial, el cual se aproxima con el modelo de difusión superficial homogénea (HSDM). Además, el modelo establece que la difusión sigue la Ley de Fick, por lo que el balance de masa para el NH_4^+ en la fase sólida este dado por:

$$\frac{\partial q_{NH_4^+}}{\partial t} = \frac{D_S}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial q_{NH_4^+}}{\partial r} \right) \quad (\text{Ec. 58})$$

Se utilizó la siguiente condición inicial:

$$q_{NH_4^+}(t = 0, r) = 0 \quad (\text{Ec. 59})$$

Además, se utilizaron las siguientes condiciones de frontera:

$$\frac{\partial q_{NH_4^+}}{\partial t} (r = 0, t) = 0 \quad (\text{Ec. 60})$$

$$q_{NH_4^+} (r = R, t) = \frac{q_{max} K_L C_{NH_4^+}}{1 + K_L C_{NH_4^+}} \quad (\text{Ec. 61})$$

Para poder resolver numéricamente este modelo matemático se realizó una discretización de punto medio, por lo que la Ec. 58 se discretizó con respecto a la posición i como sigue:

$$\frac{\partial q_{NH_4^+}}{\partial t} \Big|_i = \frac{D_S}{r_i^2} \frac{\partial}{\partial r} \Big|_i \left(r_i^2 \frac{\partial q_{NH_4^+}}{\partial r} \Big|_i \right) \quad (\text{Ec. 62})$$

Realizando una aproximación a una derivada centrada se tiene:

$$\frac{\partial q_{NH_4^+}}{\partial t} \Big|_i = \frac{D_S}{r_i^2} \left[\frac{r^2 \frac{\partial q_{NH_4^+}}{\partial r} \Big|_{i+1/2} - r^2 \frac{\partial q_{NH_4^+}}{\partial r} \Big|_{i-1/2}}{\Delta r} \right] \quad (\text{Ec. 63})$$

Desarrollando la ecuación anterior, se obtiene:

$$r_i^2 \frac{\partial q_{NH_4^+}}{\partial r} \Big|_{i+1/2} = r_{i+1/2}^2 \left(\frac{q_{NH_4^+ i+1} - q_{NH_4^+ i}}{\Delta r} \right) \quad (\text{Ec. 64})$$

$$r_i^2 \frac{\partial q_{NH_4^+}}{\partial r} \Big|_{i-1/2} = r_{i-1/2}^2 \left(\frac{q_{NH_4^+ i} - q_{NH_4^+ i-1}}{\Delta r} \right) \quad (\text{Ec. 65})$$

Aplicando el principio de la aproximación centralizada se tiene:

$$\frac{\partial q_{NH_4^+}}{\partial t} \Big|_i = \frac{D_S}{r_i^2} \left[\frac{r_{i+1/2}^2 q_{NH_4^+ i+1} - (r_{i+1/2}^2 + r_{i-1/2}^2) q_{NH_4^+ i} + r_{i-1/2}^2 q_{NH_4^+ i-1}}{\Delta r^2} \right] \quad (\text{Ec. 66})$$

La ecuación Ec. 66 fue introducido en el software de MATLAB y se resolvió con la función *ode45*. El coeficiente de difusión superficial de amonio en partículas de clinoptilolita (D_s) utilizado en la simulación fue de $6.8 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ y fue tomado de Neveu *et al.* (1985).

Además, los parámetros de isoterma adsorción que se utilizaron en la simulación fueron los obtenidos a partir de datos experimentales y ajustados al modelo de Langmuir, los cuales se encuentran reportados en la tabla 6.2. La figura 6.4 presenta los datos experimentalmente obtenidos (utilizando la metodología explicada en la sección 5.1.3) y la simulación del modelo. Como se observa, el modelo *HSDM* proporcionó una buena aproximación a la explicación de la cinética de adsorción de amonio en la zeolita. Además, en el gráfico se muestra que la mayoría de la adsorción de amonio ocurre en las primeras 4 horas para posteriormente estabilizarse en un valor de $6.84 \text{ mgN} - \text{NH}_4^+/\text{L}$.

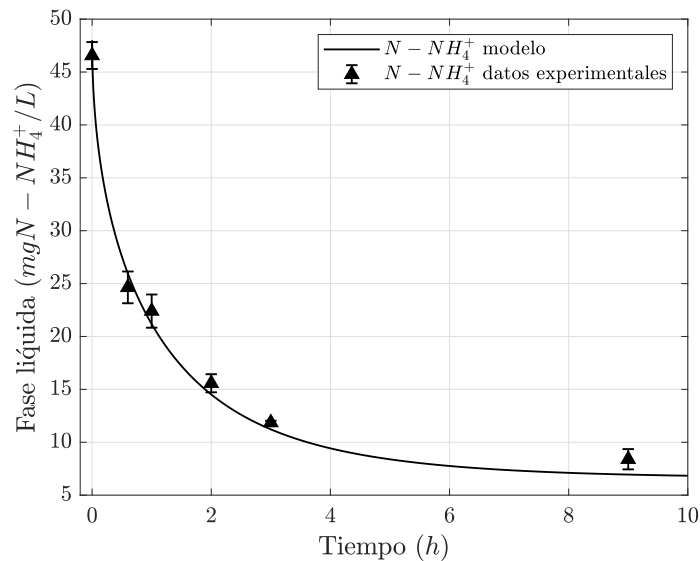


Figura 6.4: Cinética de adsorción de amonio en la clinoptilolita.

La figura 6.5 muestra con la escala de colores, la concentración de amonio adsorbido ($q_{\text{NH}_4^+}$) a diferentes longitudes del radio de la partícula de zeolita. Como se deduce de la figura 6.5, la zeolita presenta una mayor concentración de amonio adsorbido en las primeras horas de experimentación y en la superficie de la partícula, lo cual es debido a que el gradiente de concentración es mayor al inicio del experimento y por tanto se produce el flujo de los iones amonio de una zona de mayor concentración (solución sintética de amonio) a una zona de menor concentración (dentro de las partículas de zeolita), es decir la difusión de los iones adentro de las partículas es mayor en las primeras horas de experimentación para posterior-

mente llegar al estado estacionario cerca de las 10 horas, presentando una concentración de amonio constante a diferentes diámetros de la partícula.

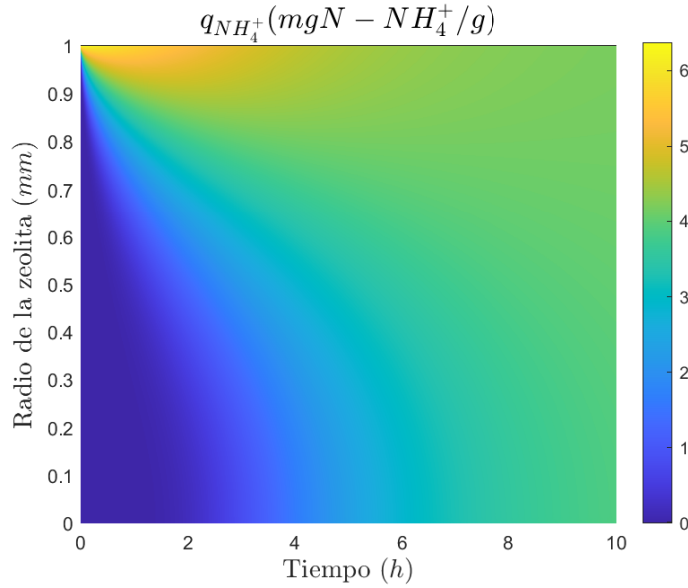


Figura 6.5: Perfil de concentración de amonio adsorbido en diferentes valores del radio de la clinoptilolita y en diferentes tiempos.

Con lo anterior, dado a que el coeficiente de difusión superficial de amonio de $6.8 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ tomado de la literatura y utilizado en la simulación del modelo, se aproximó al comportamiento de la cinética de adsorción obtenida experimentalmente, se optó por utilizar dicho valor en las simulaciones del filtro de lecho empacado.

6.3. Justificación matemática y desarrollo del modelo propuesto

6.3.1. Consideraciones del modelo dinámico de intercambio iónico en filtros de lecho fijo activos biológicamente

En este estudio, el modelo matemático consideró los balances de masa de la fase líquida y la fase sólida. Además, se hicieron las siguientes suposiciones durante el procedimiento de desarrollo del modelo, los cuales fueron tomados de estudios previos realizados por [Helminen y Paatero \(2006\)](#); [Borba *et al.* \(2006\)](#); [Lee *et al.* \(2014\)](#); [Aponte-Morales *et al.* \(2018\)](#):

- La velocidad del fluido permanece constante en el filtro.
- Los gradientes de concentración radial se consideran despreciables.
- Condiciones de proceso isotérmicas e isobáricas.
- Fracción de vacíos de columna constante.
- Materiales adsorbentes esféricos de idéntico tamaño.
- El proceso de adsorción ocurre en la superficie adsorbente.
- El perfil de concentración de iones dentro de las partículas se describe mediante el modelo de fuerza motriz lineal (Linear Driving Force, LDF). Además el modelo de LDF supone que se alcanza un equilibrio instantáneo una vez que el contaminante interactúa con las partículas adsorbentes.
- La cinética de eliminación de iones de amonio se basa en la isoterma de Langmuir, que representa el equilibrio en el interfaz sólido / líquido.
- El crecimiento de biopelícula adquiere un valor constante por efecto de la fuerza de cizallamiento que ejerce el fluido sobre la biopelícula.

- El crecimiento de biopelícula no afecta el patrón de flujo de líquido en el reactor de biopelícula fija.
- Se asume que la biopelícula es delgada situada en la superficie del adsorbente y que no existe una capa límite hidrodinámica.

La última suposición antes mencionada establece que el impacto de la biopelícula en la transferencia de masa del sustrato desde el líquido hacia las partículas de zeolita es despreciable, principio que fue adoptado por [Aponte-Morales *et al.* \(2018\)](#) en la regeneración biológica de la chabasita (zeolita). Por lo tanto, esta suposición indica que los fenómenos de difusión dentro de la biopelícula no se consideran como un mecanismo de transferencia de masa en el modelo de la regeneración biológica de este estudio y además, por simplicidad se relaciona directamente la nitrificación con las concentraciones de amonio en el seno del fluido, con la finalidad de obtener un modelo robusto que responda adecuadamente a las exigencias del sistema ([Zhu y Shulin, 2002](#); [Chen *et al.*, 2006](#)).

6.3.2. Desarrollo matemático del modelo

El balance de materia que describe el proceso de adsorción en un lecho fijo con material adsorbente o intercambiador iónico biológicamente activo se escribe de la siguiente forma:

$$\dot{N}_{accu} + \dot{N}_{ads} = \dot{N}_{disp} + \dot{N}_{adv} - R_{consumo} \quad (\text{Ec. 67})$$

donde \dot{N} representa el cambio de la cantidad de adsorbato en el tiempo y los subíndices indican el proceso de acumulación, adsorción, dispersión y advección. El balance de masa de la Ec. 67 en su forma diferencial para la fase líquida y para el sustrato amonio NH_4^+ de ahora en adelante expresado como “ j ” se escribe como:

$$\frac{\partial C_j}{\partial t} = -u_o \frac{\partial C_j}{\partial z} - \frac{\rho_L}{\varepsilon} \frac{\partial q_j}{\partial t} + D_{axj} \frac{\partial^2 C_j}{\partial z^2} - R_j \quad (\text{Ec. 68})$$

donde D_{axj} es el coeficiente de dispersión axial de la especie j (cm^2/h), C_j es la concentración de la especie j en la fase líquida (mg/L), q_j es la concentración de la especie j en la partícula sólida (mg/g), u_o es la velocidad intersticial (cm/h), ρ_L es la densidad del lecho adsorbente (g/L), ε es la porosidad del lecho, z es la coordenada espacial (cm), t es el tiempo (h). De la ecuación Ec. 68 se distingue que la acumulación de amonio en la solución dentro de la fracción vacía del reactor esta dado por:

$$\dot{N}_{accu} = \frac{\partial C_j}{\partial t} \quad (\text{Ec. 69})$$

para describir la advección en el filtro se expresa mediante la siguiente ecuación diferencial:

$$\dot{N}_{adv} = u_o \frac{\partial C_j}{\partial z} \quad (\text{Ec. 70})$$

la adsorción en el material intercambiador puede ser escrita como:

$$\dot{N}_{disp} = \frac{\rho_L}{\varepsilon} \frac{\partial q_j}{\partial t} \quad (\text{Ec. 71})$$

la condición de dispersión axial puede ser descrita mediante la primera ley de Fick, por lo tanto la diferencia entre la entrada y la salida causada por la dispersión esta dada por:

$$\dot{N}_{disp} = D_{axj} \frac{\partial^2 C_j}{\partial z^2} \quad (\text{Ec. 72})$$

y para casos particulares donde las partículas del lecho son medios de soporte para microorganismos que consumen sustrato, el término de la reacción biológica es introducido:

$$R_{consumo} = R_j \quad (\text{Ec. 73})$$

Además, paralelamente al balance de masa en la fase líquida (Ec. 68) es necesario establecer el balance de masa en el estado sólido, es decir, la adsorción de la especie j dentro de la partícula del material adsorbente. La transferencia de masa dentro de las partículas adsorbentes sucede

por fenómenos difusivos (*difusión superficial* y *difusión de poro*) no obstante se requiere de soluciones muy complejas limitándose al estudio de la difusión superficial descritos mediante la ley de Fick para soluciones diluidas, la cual se define con la siguiente ecuación (Worch, 2012):

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{D_S}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (\text{Ec. 74})$$

Desarrollando la Ec. 74 se obtiene:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = D_S \left(\frac{\partial^2 q}{\partial r^2} + \frac{2\partial q}{r\partial r} \right) \quad (\text{Ec. 75})$$

donde D_S es el coeficiente de difusión superficial del adsorbato en la partícula adsorbente. Como se observa en la Ec. 75, el modelo incluye derivadas parciales con respecto al tiempo y coordenadas radiales, lo cual causa un incremento en el esfuerzo en su solución numérica. Debido a lo anterior, han surgido modelos simplificados donde se elimina la dependencia con respecto al radio, limitándose al estudio de la frontera, es decir, donde $r = r_p$ zona en la que se establece la condición de continuidad de la transferencia de masa externa y el cambio de la concentración de la fase sólida con respecto al radio, como se describe en la siguiente ecuación:

$$\left. \frac{\partial q}{\partial r} \right|_{r=r_p} = \frac{\varepsilon k_F}{\rho_L D_S} (C_j - C_j^*) \quad \text{para } t > 0 \quad (\text{Ec. 76})$$

donde k_F es el coeficiente de transferencia de masa en la película líquida externa (cm/h), D_S es el coeficiente de difusión superficial (cm^2/h) y r es la coordenada radial. Retomando la Ec. 75 y considerando $r = r_p$, se introduce la condición de frontera, escribiéndose como:

$$\left. \frac{\partial q}{\partial r} \right|_{r=r_p} = D_S \left(\frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\varepsilon k_F (C_j - C_j^*)}{\rho_L D_S} \right) + \frac{2}{r} \left(\frac{\varepsilon k_F (C_j - C_j^*)}{\rho_L D_S} \right) \right) \quad (\text{Ec. 77})$$

Simplificando términos, se obtiene:

$$\left. \frac{\partial q}{\partial r} \right|_{r=r_p} = \frac{2 \varepsilon k_F (C_j - C_j^*)}{r \rho_L} \quad (\text{Ec. 78})$$

donde $r = r_p$. Agrupando el valor de $2k_F/r_p$ en un valor, k_F^* ($1/s$), se obtiene:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{k_F^* \varepsilon}{\rho_L} (C_j - C_j^*) \quad (\text{Ec. 79})$$

Por lo tanto, la Ec. 79 es la denominada ecuación de transferencia de masa externa. Con la finalidad de dejar el balance de materia general (Ec. 68) en términos de la concentración de la especie j en la fase líquida, se sustituye la ecuación diferencial $\partial q_j/\partial t$ por la transferencia de masa externa, obteniéndose:

$$\frac{\partial C_j}{\partial t} = -u_o \frac{\partial C_j}{\partial z} - \frac{\rho_L k_F^* \varepsilon}{\varepsilon \rho_L} (C_j - C_j^*) + D_{axj} \frac{\partial^2 C_j}{\partial z^2} - R_j \quad (\text{Ec. 80})$$

Simplificando la Ec. 80 se tiene:

$$\frac{\partial C_j}{\partial t} = -u_o \frac{\partial C_j}{\partial z} - k_F^* (C_j - C_j^*) + D_{axj} \frac{\partial^2 C_j}{\partial z^2} - R_j \quad (\text{Ec. 81})$$

Dado que la ecuación Ec. 81 incluye la concentración de la especie j en la interfase (C_j^*) el cual es un parámetro no medible mediante pruebas analíticas, y la descripción de sus modelos matemáticos son complejos, es posible describirlo con una igualdad de tasas de transferencia (*interna y externa*) en función de variables medibles como q_j y C_j . Por lo anterior, es necesario desarrollar la transferencia de masa interna dentro de la partícula en $r = r_p$, donde por la condición de continuidad, se iguala el cambio de la concentración en la fase sólida con respecto al radio con la transferencia de masa interna, como se describe en la siguiente ecuación:

$$\left. \frac{\partial q}{\partial r} \right|_{r=r_p} = \frac{k_s}{D_S} (q_j^* - q_j) \quad \text{para } t > 0 \quad (\text{Ec. 82})$$

donde k_s es el coeficiente de transferencia de masa en la partícula adsorbente (cm/h), q_j^* es la concentración de la especie j en las partículas en la interfase (mg/g) y q_j es la concentración de la especie j en cualquier instante (mg/g). Retomando la Ec. 75 y considerando $r = r_p$, se

introduce la condición de frontera (Ec. 82), escribiéndose como:

$$\left. \frac{\partial q}{\partial r} \right|_{r=r_p} = D_S \left(\frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{k_s}{D_S} (q_j^* - q_j) \right) + \frac{2}{r} \left(\frac{k_s}{D_S} (q_j^* - q_j) \right) \right) \quad (\text{Ec. 83})$$

Simplificando términos, se obtiene:

$$\left. \frac{\partial q}{\partial r} \right|_{r=r_p} = \frac{2}{r} k_s (q_j^* - q_j) \quad (\text{Ec. 84})$$

De donde $r = r_p$. Agrupando el valor de $2k_s/r_p$ en un valor, k_s^* ($1/s$), se obtiene:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k_s^* (q_j^* - q_j) \quad (\text{Ec. 85})$$

Por lo tanto, la Ec. 85 representa la transferencia de masa mediante el modelo denominado como Linear Driving Force (*LDF* por sus siglas en inglés), el cual se empleó para describir la transferencia de masa en la partícula en lugar de la Ec. 74, eliminando de esta manera una dependencia con respecto a las coordenadas radiales, sustituyéndola por una diferencia de concentraciones lineales. Retomando la concentración de la especie j en la interfase (C_j^*) y considerando la condición de continuidad entre la transferencia de masa interna y externa, es posible obtener C_j^* en función de q_j y C_j , igualando la ecuación Ec. 79 con la Ec. 85 de la siguiente forma:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{k_F^* \varepsilon}{\rho_L} (C_j - C_j^*) = \frac{\partial q}{\partial t} = k_s^* (q_j^* - q_j) \quad (\text{Ec. 86})$$

Despejando C_j^* de la ecuación anterior, se obtiene:

$$\frac{k_F^* \varepsilon}{\rho_L} (C_j - C_j^*) = k_s^* (q_j^* - q_j) \quad (\text{Ec. 87})$$

$$-C_j^* = \frac{k_s^* \rho_L}{k_F^* \varepsilon} (q_j^* - q_j) - C_j \quad (\text{Ec. 88})$$

$$C_j^* = C_j - \frac{k_s^* \rho_L}{k_F^* \varepsilon} (q_j^* - q_j) \quad (\text{Ec. 89})$$

Sustituyendo la Ec. 89 en el balance de masa en la fase líquida (Ec. 81), se obtiene:

$$\frac{\partial C_j}{\partial t} = -u_o \frac{\partial C_j}{\partial z} - k_F^* \left[C_j - \left(C_j - \frac{k_s^* \rho_L}{k_F^* \varepsilon} (q_j^* - q_j) \right) \right] + D_{axj} \frac{\partial^2 C_j}{\partial z^2} - R_j \quad (\text{Ec. 90})$$

Simplificando términos, se obtiene:

$$\frac{\partial C_j}{\partial t} = -u_o \frac{\partial C_j}{\partial z} - \left(\frac{k_s^* \rho_L}{\varepsilon} (q_j^* - q_j) \right) + D_{axj} \frac{\partial^2 C_j}{\partial z^2} - R_j \quad (\text{Ec. 91})$$

La concentración de la especie j en la superficie externa de la partícula, q_j^* , puede estar descrita mediante expresiones como la isoterma de Langmuir, la cual tiene como objetivo introducir una ecuación en función de variables medibles como la concentración de la especie j en la solución (C_j). El modelo de la isoterma de Langmuir se encuentra definido por la siguiente ecuación:

$$q_j^* = \frac{q_{max} + K_L C_j}{1 + K_L C_j} \quad (\text{Ec. 92})$$

donde q_j^* es la concentración de la especie j en la fase sólida en el equilibrio, q_{max} es la capacidad máxima de adsorción, K_L es la constante de Langmuir, C_j es la concentración de la especie j en la solución al equilibrio. Por lo anterior, al sustituir la isoterma de Langmuir (Ec. 92) en el balance de masa en la fase líquida (Ec. 91) y en el balance de masa de la fase sólida (Ec. 85) de la especie j , se genera un sistema de ecuaciones diferenciales, donde los fenómenos que suceden en la fase líquida son afectados en la fase sólida, por lo que ambas ecuaciones diferenciales (Ec. 91 y Ec. 93) deben de ser resueltas simultáneamente, quedando el modelo en la fase sólida de la siguiente forma:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k_s^* \left(\frac{q_{max} + K_L C_j}{1 + K_L C_j} - q_j \right) \quad (\text{Ec. 93})$$

La condición inicial (Ec. 94) y las condiciones de frontera (Ec. 95 y Ec. 96) del balance de masa en la fase líquida (Ec. 91) son:

$$C_j(t = 0, z) = 0 \quad (\text{Ec. 94})$$

$$\frac{\partial C_j}{\partial z} = C_{in} \quad \text{en} \quad z = 0 \quad (\text{Ec. 95})$$

$$\frac{\partial C_j}{\partial z} = 0 \quad \text{en} \quad z = L \quad (\text{Ec. 96})$$

Donde C_{in} corresponde a una concentración de entrada al sistema. Las condiciones iniciales del balance de masa en la fase sólida (Ec. 93) son:

$$q_j(t = 0, z) = 0 \quad (\text{Ec. 97})$$

6.4. Modelación de la cinética biológica

En este estudio se hace la suposición de que no hay inhibición por parte del sustrato (NH_4^+), ya que de acuerdo a la literatura, las bacterias AOB y NOB comienzan a inhibirse cuando la concentración de amonio es de $100 \text{ mgN} - NH_4^+/L$ y $20 \text{ mgN} - NH_4^+/L$ respectivamente, a una temperatura de $20^\circ C$ y a pH 7 (Eddy *et al.*, 2014). Por otra parte, Wiesmann (1994) reporta que la inhibición debido al amoniaco puede evitarse para $pH < 9$. En consecuencia, se decidió despreciar efectos inhibitorios por amonio dado que en el presente estudio se utiliza un influente con una concentración baja de $50 \text{ mgN} - NH_4^+/L$, en condiciones de pH neutro y además el filtro utiliza como material de empaque la zeolita, la cual debido a sus propiedades de adsorción de amonio, se ha reportado ser una opción eficaz para prevenir la inhibición de los microorganismos nitrificantes y además mejorar las tasas de nitrificación cuando se tratan aguas residuales con alta concentración de nitrógeno (Martins *et al.*, 2017; Aponte-Morales *et al.*, 2018). Por lo tanto, el modelo matemático que describe la tasa de conversión de sustrato asumiendo una cinética de crecimiento de Monod con limitación de oxígeno disuelto para bacterias AOB y NOB se describe en la Ec. 98 y Ec. 99 respectivamente (Brockmann *et al.*, 2008; Cervantes, 2009):

$$r_{NH_4^+} = \frac{\mu_{AOB} X_{AOB}}{Y_{AOB}} \cdot \frac{C_{NH_4}}{K_{NH_4, AOB} + C_{NH_4}} \cdot \frac{C_{O_2}}{K_{O_2, AOB} + C_{O_2}} \quad (\text{Ec. 98})$$

$$r_{NO_2^-} = \frac{\mu_{NOB} X_{NOB}}{Y_{NOB}} \cdot \frac{S_{NO_2}}{K_{NO_2, NOB} + S_{NO_2}} \cdot \frac{S_{O_2}}{K_{O_2, NOB} + S_{O_2}} \quad (\text{Ec. 99})$$

donde Y_{AOB} y Y_{NOB} son el coeficiente de rendimiento de AOB y NOB respectivamente. Además, la tasa de uso de oxígeno asociado con la nitrificación esta basado en los requerimientos estequiométricos, así la expresión que corresponde a la tasa de consumo de oxígeno necesaria para la nitrificación se describe en la Ec. 100 (Brockmann *et al.*, 2008; Cervantes, 2009):

$$r_{O_2} = -\frac{3.43 - Y_{AOB}}{Y_{AOB}} \cdot \mu_{AOB} X_{AOB} \cdot \frac{C_{NH_4}}{K_{NH_4, AOB} + C_{NH_4}} \cdot \frac{C_{O_2}}{K_{O_2, AOB} + C_{O_2}} - \frac{1.14 - Y_{NOB}}{Y_{NOB}} \cdot \mu_{NOB} X_{NOB} \cdot \frac{S_{NO_2}}{K_{NO_2, NOB} + S_{NO_2}} \cdot \frac{S_{O_2}}{K_{O_2, NOB} + S_{O_2}} \quad (\text{Ec. 100})$$

donde $3.43 \text{ gO}_2/\text{gN} - \text{NH}_4^+$ y $1.14 \text{ gO}_2/\text{gN} - \text{NO}_2^-$ son la cantidad de oxígeno estequiométricamente necesaria para oxidar 1g de $\text{N} - \text{NH}_4^+$ y 1g de $\text{N} - \text{NO}_2^-$ respectivamente. Por otra parte, se debe recordar que se hizo la suposición de tener un influente del filtro libre de carbono orgánico ya que el objeto de estudio (como primera aproximación) es modelar el comportamiento de amonio en el sistema evitando interferencias por otras especies presentes en el efluente del tanque séptico UASB más aún, como se verá en la sección 6.10.1 es necesario eliminar el carbono orgánico antes de que sea tratado en el filtro.

6.5. Método de discretización para simulación en el software de MATLAB

El modelo matemático desarrollado y propuesto para simular el filtro empacado de zeolita está formado por ecuaciones diferenciales parciales dependiente de dos variables, el tiempo y la distancia longitudinal. Esto es debido a que el estado dinámico de un sistema tubular o de columna representa el cambio de la concentración de la especie de estudio con respecto a la posición en el eje z y con respecto al tiempo. Existen diferentes métodos para transformar las ecuaciones diferenciales parciales en ecuaciones diferenciales ordinarias (ODEs por sus siglas en inglés) con fines de simulaciones numéricas. El método de discretización que se utilizó en el presente trabajo fue el de diferencias finitas, el cual se basa en el uso de series de Taylor para aproximar las derivadas en las ecuaciones diferenciales. De esta manera se

convierte una ecuación diferencial parcial en una aproximación algebraica menos compleja de resolver. Por lo anterior al aplicar este método se discretizó la posición axial (z) y se obtuvieron ecuaciones dependientes únicamente del tiempo. Para el término que introduce los fenómenos de advección en el sistema, se realizó una aproximación hacia la primera derivada hacia atrás, la cual tiene como formula general la siguiente ecuación:

$$\left. \frac{\partial y}{\partial x} \right|_i = \frac{y_i - y_{i-1}}{\Delta x} + O(\Delta x) \quad (\text{Ec. 101})$$

En cuanto a la derivada parcial de segundo orden que involucra los fenómenos de dispersión axial, se realizó la aproximación a la segunda derivada, la cual se expresa en la siguiente ecuación:

$$\left. \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} \right|_i = \frac{y_{i-1} - 2y_i + y_{i+1}}{\Delta x^2} + O(\Delta x^2) \quad (\text{Ec. 102})$$

Una vez discretizado el cambio de la concentración con respecto a la posición axial ($\partial C_j / \partial z$) por un sistema de ecuaciones diferenciales dependientes del tiempo, estas se introdujeron como vectores con dimensión $1 \times N$, donde N es el número de nodos o puntos de discretización de la posición axial del filtro para las diferentes especies estudiadas. Para indicar la posición o nodo en el que se trabajó, se denotó con el contador “ i ”.

Ecuaciones diferenciales discretizadas del modelo

Por lo antes visto en la sección 6.3.2, sustituyendo la especie “ j ” por NH_4^+ y una vez discretizado el balance de masa en la fase líquida (Ec. 91) se obtiene:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_{NH_4^+}}{\partial t} = & -u_o \left(\frac{C_{NH_4^+ i} - C_{NH_4^+ i-1}}{\Delta z} \right) - K_F \left(C_{NH_4^+ i} - C_{NH_4^+}^* \right) \\ & + D_{axNH_4^+} \left(\frac{C_{NH_4^+ i-1} - 2C_{NH_4^+ i} + C_{NH_4^+ i+1}}{\Delta z^2} \right) + R_{NH_4^+} \quad (\text{Ec. 103}) \end{aligned}$$

Además, es posible describir el balance de masa de la especie $N - NO_2^-$, $N - NO_3^-$ y O_2 en

una forma discretizada con la Ec. 104, Ec. 105 y Ec. 106 respectivamente:

$$\frac{\partial C_{NO_2^-}}{\partial t} = -u_o \left(\frac{C_{NO_2^- i} - C_{NO_2^- i-1}}{\Delta z} \right) + D_{axNO_2^-} \left(\frac{C_{NO_2^- i-1} - 2C_{NO_2^- i} + C_{NO_2^- i+1}}{\Delta z^2} \right) + R_{NO_2^-} - R_{NO_3^-} \quad (\text{Ec. 104})$$

$$\frac{\partial C_{NO_3^-}}{\partial t} = -u_o \left(\frac{C_{NO_3^- i} - C_{NO_3^- i-1}}{\Delta z} \right) + D_{axNO_3^-} \left(\frac{C_{NO_3^- i-1} - 2C_{NO_3^- i} + C_{NO_3^- i+1}}{\Delta z^2} \right) + R_{NO_3^-} \quad (\text{Ec. 105})$$

$$\frac{\partial C_{O_2}}{\partial t} = u_o \left(\frac{C_{O_2 i} - C_{O_2 i-1}}{\Delta z} \right) + D_{axO_2} \left(\frac{C_{O_2 i-1} - 2C_{O_2 i} + C_{O_2 i+1}}{\Delta z^2} \right) + R_{O_2} \quad (\text{Ec. 106})$$

donde las cinéticas de consumo de sustrato, $R_{NH_4^+}$, $R_{NO_2^-}$, $R_{NO_3^-}$ y R_{O_2} , se definieron en la sección 6.4. Las condiciones iniciales del balance de masa de cada especie en la fase líquida son:

$$C_{NH_4^+}(t = 0, z) = 0 \quad (\text{Ec. 107})$$

$$C_{NO_2^-}(t = 0, z) = 0 \quad (\text{Ec. 108})$$

$$C_{NO_3^-}(t = 0, z) = 0 \quad (\text{Ec. 109})$$

$$C_{O_2}(t = 0, z) = 0 \quad (\text{Ec. 110})$$

Las condiciones de frontera del balance de masa de cada especie se describen de la siguiente forma:

$$\frac{\partial C_{NH_4^+}}{\partial z} = C_{0NH_4^+} \quad \text{en} \quad z = 0 \quad (\text{Ec. 111})$$

$$\frac{\partial C_{O_2}}{\partial z} = C_{0O_2} \quad \text{en} \quad z = 0 \quad (\text{Ec. 112})$$

donde C_0 corresponde a una concentración de entrada de cada especie al inicio del sistema, es decir en el *nodo* 1 o $Z = 0$. Además las condiciones de frontera de cada especie al final del sistema, es decir cuando $Z = L$ o en el *nodo* N , se expresan de la siguiente forma:

$$\frac{\partial C_{NH_4^+}}{\partial z} = 0 \quad \text{en} \quad z = L \quad (\text{Ec. 113})$$

$$\frac{\partial C_{NO_2^-}}{\partial z} = 0 \quad \text{en} \quad z = L \quad (\text{Ec. 114})$$

$$\frac{\partial C_{NO_3^-}}{\partial z} = 0 \quad \text{en} \quad z = L \quad (\text{Ec. 115})$$

$$\frac{\partial C_{O_2}}{\partial z} = 0 \quad \text{en} \quad z = L \quad (\text{Ec. 116})$$

6.6. Análisis de la independencia del número de puntos de discretización espacial

En la sección 6.5 se explicó el método de discretización de la posición axial del filtro para las diferentes especies estudiadas, pero aún es necesario conocer el efecto que tendrá en los resultados de la simulación al utilizar cierto número de nodos o de puntos en la discretización espacial. Dado a lo anterior, se realizó un análisis de las soluciones obtenidas en el modelo del filtro de zeolita a diferente número de nodos, es decir, con el cambio del número de puntos en la posición axial del filtro (eje z), con la finalidad de conocer gráficamente como se aproxima la solución conforme se incrementa el número de elementos utilizados en la simulación. Los datos utilizados para realizar el análisis fueron la concentración promedio de amonio en la fase líquida de todo el filtro de zeolita que se encuentra colonizado con bacterias nitrificantes. Por lo tanto, para realizar este análisis el filtro se simuló bajo la condición en estado “Nitrificante (B)”, donde la concentración de amonio en el flujo de alimentación es de $50 \text{ mgN} - NH_4^+ / L$ sin la presencia de materia orgánica, condición denotada como $B(X_1, C_2)$ en la tabla 5.5 del diseño experimental. Los valores de los parámetros cinéticos de las bacterias oxidantes de amonio y de nitrito utilizados en las simulaciones son las reportadas en la tabla 6.4 y los valores geométricos y de operación del filtro, así como los valores de los coeficientes de isoterma de adsorción y de transferencia de masa que se utilizaron en la simulación son los que se muestran en la tabla 6.5. La única diferencia de una simulación del modelo a otra fue

el incremento del número de nodos de 100, 500, 800, 1000, 1500, 2000, 3000 y 4000 nodos. Los resultados obtenidos se muestran gráficamente en la siguientes figuras.

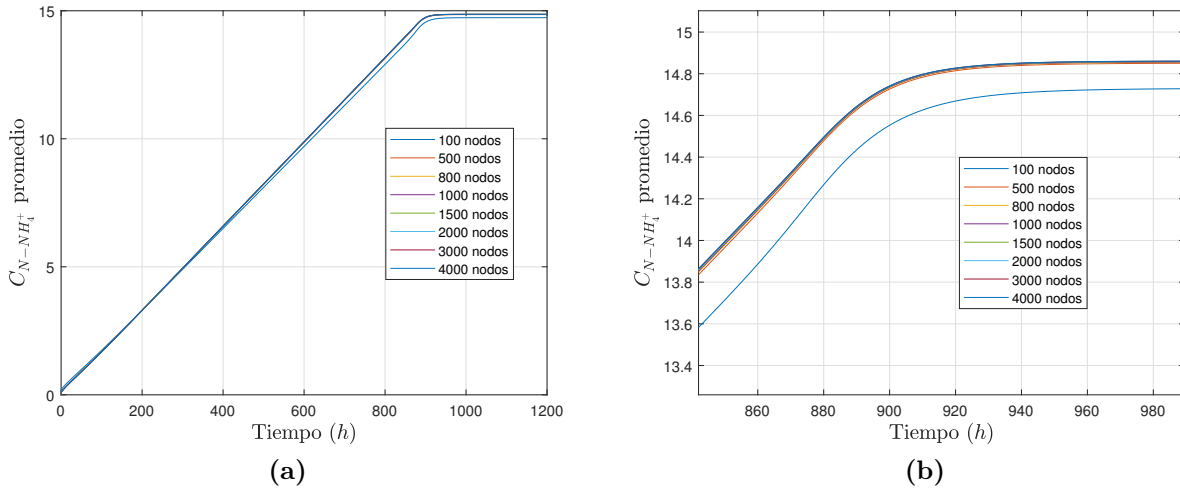


Figura 6.6: Análisis del comportamiento del promedio volumétrico de la concentración de amonio en la fase líquida respecto al incremento del número de nodos de discretización espacial.

Como se observa de la figura 6.6a el perfil de los resultados de la concentración promedio de amonio en el filtro para todos los números de nodos simulados es muy similar. Sin embargo, en la figura 6.6b se muestra un acercamiento del perfil concentración promedio del amonio mostrado en la figura 6.6a, en el cual es posible distinguir que la simulación del modelo con 100 nodos es el escenario que se encuentra más alejado de la tendencia de los resultados con respecto a las simulaciones realizadas con un mayor número de nodos. De este modo, la tendencia a mantener el mismo perfil de resultados se observa después de los 800 nodos de discretización axial, ya que la variación de una simulación a otra es casi imperceptible. Por lo anterior, se decidió realizar todas las simulaciones que se presentan en este trabajo utilizando 800 nodos ya que se tiene una muy buena aproximación con respecto al mayor número de nodos analizado (4000 nodos) y es el más viable con respecto al tiempo de cómputo consumido para realizar las simulaciones.

6.7. Método de solución del sistema de ecuaciones diferenciales

El sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias planteado en el modelo de la regeneración biológica de un filtro empacado con zeolita, fue resuelto mediante la función incorporada `ode45` de Matlab. La función `ode45` es una herramienta que utiliza el método Runge-Kutta de cuarto orden, como método numérico de solución de ecuaciones diferenciales. La sintaxis general para emplear la función `ode45` es la siguiente:

$$[t, y] = \text{ode45}(\text{odefun}, \text{tspan}, y_0) \quad (\text{Ec. 117})$$

donde `odefun` se refiere a las funciones que se deben de resolver, `tspan` es el vector que contiene el intervalo de integración, es decir los instantes de tiempo para los cuales se va a estimar la solución, `y0` son las condiciones iniciales del sistema especificadas como un vector, además `y0` debe tener la misma longitud que la salida vectorial de `odefun`, de modo que `y0` contiene una condición inicial para cada ecuación definida en `odefun`. Los puntos de tiempo de evaluación se devuelven como un vector columna t y las soluciones se presentan en una matriz y , donde cada fila de y corresponde a la solución en el valor devuelto en la fila correspondiente de t .

Por otra parte, el método de Runge-Kutta de cuarto orden representado en la función `ode45`, es uno de los métodos más utilizados para resolver numéricamente problemas de ecuaciones diferenciales ordinarias con condiciones iniciales, por lo que para este caso en particular la función `ode45` es la más adecuada para la solución de las ecuaciones planteadas en el modelo. Además, los métodos de Runge-Kutta se construyeron a partir de un método de Taylor de orden superior, donde éste último método proporciona una convergencia rápida pero su implementación es complicada, ya que se deben de calcular los valores aproximados de las derivadas sucesivas de la solución. Por otro lado el método de Euler es muy sencillo de aplicar pero su convergencia es lenta. De este modo, los métodos de Runge-Kutta se caracterizan por lograr la exactitud de la serie de Taylor, evitando el cálculo de las derivadas

de orden superior, sustituyéndolo por distintas evaluaciones de la función $f(x, y)$ en varios puntos (Chapra y Canale, 2015). Dentro de los métodos de Runge-Kutta destaca el de orden $N = 4$, debido a que es bastante preciso y estable, brindando una relación exactitud-coste computacional óptimo. Además, entre mayor sea el orden, la precisión numérica también es mayor. Sin embargo, cabe mencionar que no es necesario trabajar con métodos de orden superior a 4, por que el aumento del coste computacional no compensa la mayor exactitud (John y Kurtis, 2000).

6.8. Modelación y simulación de una columna empacada con zeolita: adsorción

Para dar mayor confiabilidad al modelo propuesto en el presente trabajo y el cual describe el comportamiento de un filtro empacado con zeolita activo y no activo biológicamente, se simularon los resultados obtenidos experimentalmente y reportados por Miladinovic (2005) para el caso de la operación de una columna empacada con clinoptilolita sin ser inoculados con microorganismos y utilizando como solución de alimentación agua residual con una concentración de $40 \text{ mg } N - NH_4^+ / L$, esto con la finalidad de dar mayor solidez a la respuesta que brinda el modelo desarrollado. Los parámetros de transferencia de masa que se utilizaron para realizar la simulación se calcularon mediante las correlaciones matemáticas explicadas en la sección 5.2 y tomando en cuenta las características operacionales de la columna.

Tabla 6.3: Datos operacionales, parámetros y coeficientes utilizados en la simulación de una columna empacada reportada por Miladinovic (2005)

| Párametro | Valor | Unidades |
|---------------------------------------------------|--------------------------|---------------------------------------|
| Geometría y operación de la columna | | |
| Diámetro de la columna | 3 | cm |
| Altura del lecho | 20 | cm |
| Área de sección transversal | 7.06 | cm ² |
| Bed volume ¹ | 141.4 | cm ³ |
| Caudal | 2 | BV/h ¹ |
| Concentración de alimentación | 40 | mgN – NH ₄ ⁺ /L |
| Velocidad intersticial ² | 81.63 | cm/h |
| Diámetro de la Clinoptilolita | 0.7 – 1.4 | mm |
| Parámetros de adsorción | | |
| Capacidad de adsorción | 0.768 | meq/g |
| Constante de Langmuir | 0.249 | L/mg |
| Coefficientes de transferencia de masa | | |
| Transferencia de masa de película externa | 12.7 x 10 ³ | cm/s |
| Transferencia de masa intrapartícula ² | 0.135 x 10 ⁻⁴ | 1/s |
| Dispersión axial para amonio ² | 3.16 x 10 ⁻³ | cm ² /s |

¹Bed Volume (BV por sus siglas en inglés) es el volumen que representa el lecho empacado del filtro, en este estudio 1 BV = 1.35 L

² Valores calculados

Los parámetros de isoterma de Langmuir se obtuvieron de los valores reportados por el autor. Los valores tomados del autor y los calculados utilizados para realizar la simulación se reportan en la tabla 6.3. El coeficiente de transferencia de masa intrapartícula (K_s) se obtuvo utilizando el coeficiente de difusión superficial de amonio en clinoptilolita (D_s) reportado por Neveu *et al.* (1985) y fue el único parámetro que fue ajustado de acuerdo al comportamiento a los resultados obtenidos por el autor.

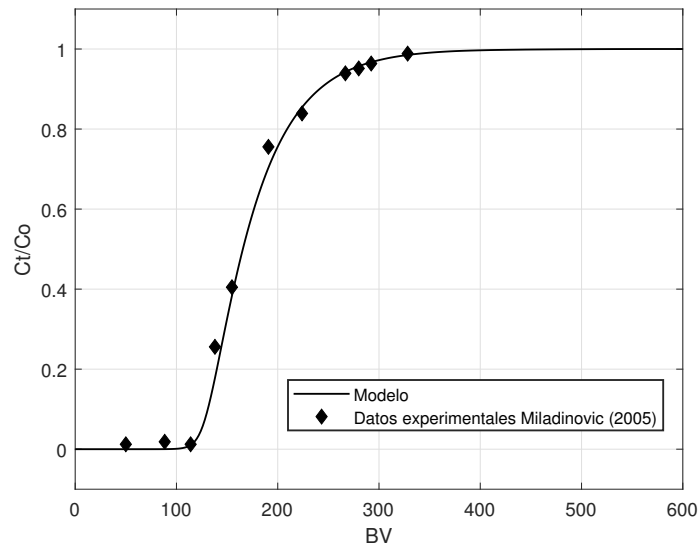


Figura 6.7: Adsorción de amonio en la columna de lecho empacado obtenido experimentalmente por Miladinovic (2005) y aproximación mediante el modelo desarrollado en este estudio.

La figura 6.7 muestra la concentración de amonio en el efluente de la columna empacada (C_t) dividida entre la concentración de amonio en la alimentación (C_o) reportados por el autor y el comportamiento del modelo que se ha desarrollado en el presente trabajo. Como se observa el modelo es capaz de describir adecuadamente los resultados reportados, por lo que el modelo responde apropiadamente al proceso de adsorción de amonio en el material adsorbente dentro de un sistema de lecho empacado. Miladinovic (2005) además presenta el comportamiento de la columna empacada con clinoptilolita cuando se encuentra activa biológicamente con microorganismos nitrificantes utilizando una configuración mejorada de

oxigenación dentro del lecho, sin embargo, dado a que los parámetros reportados en el estudio no son suficientes para poder realizar una simulación confiable, no se realizó su aproximación matemática.

6.9. Parámetros utilizados en la simulación de la regeneración biológica de un filtro empacado con zeolita

Para poder realizar las simulaciones y estudio del modelo matemático desarrollado es necesario contar con parámetros experimentales, obtenidos de la literatura o teóricos, los cuales son determinados a través de correlaciones matemáticas que relacionan las condiciones hidrodinámicas, características físicas del adsorbente (clinoptilolita) y propiedades fisicoquímicas del adsorbato. Este tipo de correlaciones han sido ampliamente fundamentadas en la literatura y empleadas en diversos estudios de adsorción en reactores de lecho fijo (Castillo-Araiza *et al.*, 2015; Helminen y Paatero, 2006; Markovska *et al.*, 2001; Ostroski *et al.*, 2011; Rivero *et al.*, 2004; Górká *et al.*, 2008). Otros de los parámetros que son necesarios conocer para realizar la simulación son los que describen el comportamiento de los microorganismos nitrificantes, es decir las bacterias oxidantes de amonio (AOB) y las bacterias oxidantes de nitrito (NOB). Para ello se realizó una revisión bibliográfica de trabajos reportados que tengan como objetivo la remoción de amonio en sistemas de lecho empacado y biopelícula fija utilizando AOB y NOB para una nitrificación completa y que además utilizan soluciones sintéticas con concentraciones de amonio en un rango de $50-200 \text{ mgN} - \text{NH}_4^+ / \text{L}$, temperatura ambiental de $20-22 \text{ }^\circ\text{C}$ y pH de $7-7.5$. El intervalo de valores reportados en la literatura y el valor seleccionado para realizar las simulaciones se reportan en la tabla 6.4. La concentración de la biomasa activa en los reactores de biopelícula es mayor en comparación con los sistemas de lodos activados (Morgenroth, 2017). Por lo tanto, la concentración de AOB y NOB se determinó partiendo del valor reportado por Lahav y Green (2000b) para una columna empacada con zeolita y con biopelícula fija nitrificante, operado como un sistema semilote (intercambio iónico y biorregeneración en modo secuencial), logrando una concentración de 8.5 gSSV/L

reactor. Además, se ha reportado que en sistemas con biopelícula fija de bacterias nitrificantes entre el 20 – 33 % de la concentración de microorganismos corresponde a una población de NOB y entre el 67 – 80 % corresponde al grupo de AOB (Cruvellier *et al.*, 2017; Montràs *et al.*, 2008; Picioreanu *et al.*, 1997; Hunik *et al.*, 1994).

Por lo tanto, tomando como base la suposición de que la biomasa inicial contiene 67 % de AOB y 33 % de NOB reportado por Montràs *et al.* (2008), se obtuvo una concentración de biomasa para ambos grupos de bacterias de 5.7 $gSSV/L$ y 2.8 $gSSV/L$ para el grupo de AOB y NOB respectivamente. Por otra parte, los coeficientes de transferencia de masa intrapartícula (k_S^*), de película externa (k_F) y dispersión axial (D_{ax}), se determinaron con la metodología desarrollada en la sección 5.2 y los resultados se reportan en la tabla 6.5. El coeficiente de difusión de amonio en agua ($D_{NH_4^+}$) se determinó con la ecuación Ec. 52, donde el volumen molar del amonio al punto de ebullición es de 30.4 cm^3/mol reportado por Lee *et al.* (2014). Las dimensiones del filtro, el caudal y velocidad de operación del filtro, las características de la zeolita (clinoptilolita) y los coeficientes de difusión en agua de las diferentes especies estudiadas utilizados en los cálculos realizados en la sección 5.2, se reportan en la tabla 6.5. El coeficiente de difusión superficial para amonio en clinoptilolita (D_S) fue obtenido de Neveu *et al.* (1985) quienes determinaron gráficamente diferentes coeficientes dependiendo el tamaño de partícula de la clinoptilolita.

Tabla 6.4: Parámetros cinéticos de las AOB y NOB utilizados en el modelo

| Símbolo | Definición | Unidades | Intervalo | Valor | Referencia |
|-------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|----------------------|--------------|--------|-------------------------------------|
| Bacterias oxidantes de amonio: X_{AOB} | | | | | |
| μ_{maxAOB} | Tasa de crecimiento específica máxima | 1/día | 1.36 – 2.05 | 2.02 | Su <i>et al.</i> (2019) |
| $K_{NH_4^+AOB}$ | Coefficiente de saturación media de NH_4^+ | mgN – NH_4^+ /L | 0.75 – 17.5 | 5 | Aponte-Morales <i>et al.</i> (2018) |
| K_{O_2AOB} | Coefficiente de saturación media de OD | mgO ₂ /L | 0.16 – 0.74 | 0.16 | Montràs <i>et al.</i> (2008) |
| Y_{AOB} | Coefficiente de rendimiento de crecimiento | mgSSV/mgN – NH_4^+ | 0.15 – 0.33 | 0.21 | Cervantes (2009) |
| X_{AOB} | Concentración de bacterias AOB en la biopelícula | mgSSV/L | – | 5695 | – |
| Bacterias oxidantes de nitrito: X_{NOB} | | | | | |
| μ_{maxNOB} | Tasa de crecimiento máxima específica | 1/día | 0.864 – 1.45 | 1.36 | Su <i>et al.</i> (2019) |
| K_{NO_2NOB} | Coefficiente de saturación media de NO_2^- | mgN – NO_2^- /L | 0.7 – 5.5 | 0.9 | Aponte-Morales <i>et al.</i> (2018) |
| K_{O_2NOB} | Coefficiente de saturación media de OD | mgO ₂ /L | 0.2 – 1.5 | 0.544 | Montràs <i>et al.</i> (2008) |
| Y_{NOB} | Coefficiente de rendimiento de crecimiento | mgSSV/mgN – NO_2^- | 0.03 – 0.083 | 0.0414 | Montràs <i>et al.</i> (2008) |
| X_{NOB} | Concentración de bacterias NOB en la biopelícula | mgSSV/L | – | 2805 | – |

Referencias del intervalo reportado: Aponte-Morales *et al.* (2018); Montràs *et al.* (2008); Su *et al.* (2019); Cervantes (2009); Brockmann *et al.* (2008); Guisasola *et al.* (2005); Rittmann y McCarty (2001); Picioreanu *et al.* (1997).

Tabla 6.5: Parámetros y datos de operación del filtro utilizados en el modelo

| Símbolo | Definición | Valor | Unidades | Referencias |
|---------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|------------------------|-------------|--------------------------------|
| Geometría del filtro | | | | |
| $D.I.$ | Diámetro interno del reactor | 9.3 | cm | Este estudio |
| r | Radio del reactor | 4.65 | cm | Este estudio |
| A_S | Área de la sección transversal del filtro | 67.93 | cm^2 | Este estudio |
| h | Altura del lecho | 20 | cm | Este estudio |
| ρ_L | Densidad del lecho | 732.9 | g_{zeo}/L | Este estudio |
| ε | Porosidad | 0.594 | — | Este estudio |
| Datos de operación del filtro | | | | |
| Q_{FOTO} | Caudal del efluente del fotobiorreactor | 248.27 | cm^3/h | Este estudio |
| Q_{UASB} | Caudal del tanque séptico UASB | 124.13 | cm^3/h | Este estudio |
| Q_T | Suma Q_{UASB} y Q_{FOTO} | 372.4 | cm^3/h | Este estudio |
| BV | Volumen del lecho empacado | 1358.58 | cm^3 | Este estudio |
| v_f | Velocidad superficial | 5.48 | cm/h | Este estudio |
| u_o | Velocidad intersticial | 9.23 | cm/h | Este estudio |
| Características de la Clinoptilolita | | | | |
| d_p | Diámetro de la partícula promedio | 2 | mm | Este estudio |
| r_p | Radio de la partícula | 1 | mm | Este estudio |
| a_{VR} | Área superficial externa relacionada con el volumen del reactor | 12.18 | $1/cm$ | Este estudio |
| Parámetros de isoterma de Langmuir | | | | |
| q_{max} | Capacidad máxima de adsorción | 6.97 | mg/g | Este estudio |
| K_L | Constante de Langmuir | 0.221 | L/mg | Este estudio |
| Transferencia de masa | | | | |
| $D_{SNH_4^+}$ | Coefficiente de difusión superficial de NH_4^+ en clinoptilolita | 6.80×10^{-8} | cm^2/s | Neveu <i>et al.</i> (1985) |
| $D_{NH_4^+}$ | Coefficiente de difusión de NH_4^+ en agua | 1.908×10^{-9} | m^2/s | Calculado |
| $D_{NO_2^-}$ | Coefficiente de difusión de NO_2^- en agua | 1.7×10^{-9} | m^2/s | Brockmann <i>et al.</i> (2008) |
| $D_{NO_3^-}$ | Coefficiente de difusión de NO_3^- en agua | 1.7×10^{-9} | m^2/s | Brockmann <i>et al.</i> (2008) |
| D_{O_2} | Coefficiente de difusión de O_2 en agua | 2.55×10^{-9} | m^2/s | Hao <i>et al.</i> (2002) |
| k_S^* | Coefficiente de transferencia de masa intrapartícula de NH_4^+ | 1.02×10^{-4} | $1/s$ | Calculado |
| k_F | Coefficiente de transferencia de masa en la película líquida externa de NH_4^+ | 5.24×10^{-6} | m/s | Calculado |
| K_F | Coefficiente de transferencia de masa volumétrico de NH_4^+ | 6.38×10^{-3} | $1/s$ | Calculado |
| $D_{axNH_4^+}$ | Coefficiente de transferencia de masa de dispersión axial para NH_4^+ | 8.98×10^{-8} | m^2/s | Calculado |
| $D_{axNO_2^-}$ | Coefficiente de transferencia de masa de dispersión axial para NO_2^- | 8.28×10^{-8} | m^2/s | Calculado |
| $D_{axNO_3^-}$ | Coefficiente de transferencia de masa de dispersión axial para NO_3^- | 8.28×10^{-8} | m^2/s | Calculado |
| D_{axO_2} | Coefficiente de transferencia de masa de dispersión axial para O_2 | 1.11×10^{-7} | m^2/s | Calculado |

6.10. Resultados de la simulación del modelo propuesto

6.10.1. Simulación del filtro empacado de zeolita con biopelícula de microorganismos nitrificantes: impacto del carbono orgánico sobre la nitrificación

Como se mencionó en la sección 6.4, el carbono orgánico es un compuesto que es importante de analizar en los sistemas donde se lleva a cabo la nitrificación, ya que de acuerdo con la literatura, su presencia en una relación DQO/N es un factor que afecta principalmente en la competición del crecimiento de microorganismos de diferentes poblaciones y por lo tanto define la composición de la biopelícula (Carrera *et al.*, 2004). Es por ello que se analizó el comportamiento del filtro en un escenario donde se tiene la presencia de carbono orgánico medido como concentración de DQO (mg/L), en el influente del filtro. La concentración de DQO en la entrada al sistema fue de $175 mg/L$ y de amonio de $50 mgN-NH_4^+/L$ de acuerdo las concentraciones típicas de un efluente de un tanque séptico UASB reportado por Santiago-Díaz (2018), lo cual da lugar a una relación DQO/N de 3.5. Por lo anterior, para conocer el comportamiento del filtro empacado de zeolita con biopelícula de microorganismos nitrificantes operando bajo estas condiciones, se realizaron las simulaciones del modelo planteado con una relación DQO/N de 3.5. En este sentido, el primer experimento simulado consistió la operación del filtro en un sistema tipo continuo, con un caudal de alimentación total de $0.37 L/h$, del cual el 67% corresponde a un efluente sintético con características de una descarga de un tanque séptico UASB, es decir una concentración de amonio de $50 mgN-NH_4^+/L$ y de DQO de $175 mg/L$; el 33% restante corresponde a un efluente sintético con características de un fotobiorreactor microalgal. Por lo anterior, surge un efecto de dilución por la mezcla de ambos caudales, por tanto la concentración en la entrada del sistema (C_0) en relación con el amonio, DQO y oxígeno disuelto es de $16.5 mgN-NH_4^+/L$, $58.3 mgDQO/L$ y $7.2 mgO_2/L$ respectivamente. Para describir la remoción de amonio bajo estas condiciones, se tomaron las cinéticas de remoción reportadas por (Su *et al.*, 2019), las cuales son ecuaciones de tipo Monod modificada, que expresan la inhibición debido a la relación DQO/N :

$$r_H = \frac{\mu_H X_H}{Y_H} \cdot \frac{C_{O_2}}{K_{O_2H} + C_{O_2}} \cdot \frac{C_{NH_4}}{K_{NH_4H} + C_{NH_4}} \cdot \frac{C_S}{K_{SH} + C_S} \quad (\text{Ec. 118})$$

$$r_{NH_4^+} = \frac{\mu_{AOB} X_{AOB}}{Y_{AOB}} \cdot \frac{C_{O_2}}{K_{O_2AOB} + C_{O_2}} \cdot \frac{C_{NH_4}}{K_{NH_4AOB} + C_{NH_4}} \cdot \frac{K_{COD/NAOB}}{\frac{C_s}{C_{NH_4}} + K_{COD/NAOB}} \quad (\text{Ec. 119})$$

$$r_{NO_2^+} = \frac{\mu_{NOB} X_{NOB}}{Y_{NOB}} \cdot \frac{C_{O_2}}{K_{O_2NOB} + C_{O_2}} \cdot \frac{K_{NH_4NOB}}{K_{NH_4NOB} + C_{NH_4}} \cdot \frac{C_{NO_2}}{K_{NO_2NOB} + C_{NO_2}} \cdot \frac{K_{COD/NNOB}}{\frac{C_s}{S_{NO_2} + C_{NH_4}} + K_{COD/NNOB}} \quad (\text{Ec. 120})$$

$$r_{O_2} = -\frac{3.43 - Y_{AOB}}{Y_{AOB}} \cdot \mu_{AOB} X_{AOB} \cdot \frac{C_{O_2}}{K_{O_2AOB} + C_{O_2}} \cdot \frac{C_{NH_4}}{K_{NH_4AOB} + C_{NH_4}} \cdot \frac{K_{COD/NAOB}}{\frac{C_s}{C_{NH_4}} + K_{COD/NAOB}} - \frac{1.14 - Y_{NOB}}{Y_{NOB}} \cdot \mu_{NOB} X_{NOB} \cdot \frac{S_{NO_2}}{K_{NO_2NOB} + S_{NO_2}} \cdot \frac{S_{O_2}}{K_{O_2NOB} + S_{O_2}} \cdot \frac{C_{NO_2}}{K_{NO_2NOB} + C_{NO_2}} \cdot \frac{K_{COD/NNOB}}{\frac{C_s}{S_{NO_2} + C_{NH_4}} + K_{COD/NNOB}} \quad (\text{Ec. 121})$$

La Ec. 118 describe la remoción de DQO realizado por los microorganismos heterótrofos, la Ec. 119 y Ec. 120 expresan el consumo de amonio y nitrito por parte de las AOB y NOB respectivamente, y la Ec. 121 describe el consumo de oxígeno de todos los grupos de bacterias. Por otra parte, la concentración inicial de cada grupo de microorganismos se determinó bajo ciertas suposiciones fundamentadas en el estudio realizado por [Lahav y Green \(2000b\)](#), quienes reportaron una concentración de biopelícula de 8.5 mgSSV/L en columnas empacadas con zeolita y con biopelícula fija nitrificante, operado como un sistema semilote (intercambio iónico y biorregeneración en modo secuencial), para la remoción de amonio de una solución sintética de 40 mg/L de concentración. Además, se toma como referencia que en filtros o columnas empacadas con zeolita y biopelícula fija se tiene menos del 15 % de microorganismo heterótrofos, de acuerdo con lo reportado por [Lahav y Green \(2000a\)](#), quienes estudiaron el mismo sistema antes descrito, para el tratamiento de efluentes primarios y secundarios reales con una concentración de DQO que no excedió los 40 mg/L ,

es decir con una relación $N - NH_4^+ / DQO$ de 10:1. Por último, se realiza la suposición de que la biomasa inicial contiene 67% de bacterias AOB y 33% de bacterias NOB, de acuerdo a los hallazgos encontrados en sistemas con biopelícula fija de bacterias nitrificantes (Montràs *et al.*, 2008; Cruvellier *et al.*, 2017; Montràs *et al.*, 2008; Piciooreanu *et al.*, 1997; Hunik *et al.*, 1994). El valor de las concentraciones iniciales de biomasa determinados y los parámetros de las cinéticas de remoción que se utilizaron para hacer la simulación se presentan en la tabla 6.6. Los valores de los parámetros cinéticos de la tabla 6.6 fueron tomados de Su *et al.* (2019), quienes realizaron un estudio del impacto de la relación de C/N en el influente de un reactor de biopelícula empacado, cuyas concentraciones de operación de DQO se encontraron en un intervalo de $106 - 316 \text{ mg/L}$ y una concentración de amonio de $50 - 70 \text{ mgN} - NH_4^+ / L$. Los valores de los parámetros cinéticos de las bacterias AOB y NOB que se usaron en el modelo son los reportados en la tabla 6.4. Los resultados obtenidos de la simulación del modelo bajo estas condiciones se presentan en la figura 6.8.

Tabla 6.6: Valores de los parámetros cinéticos de bacterias heterótrofas, NOB y AOB utilizados en el modelo

| Símbolo | Parámetro | Valor | Unidades |
|-------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|-------|--------------------------|
| Bacterias Heterótrofas: X_H | | | |
| μ_H | Tasa de crecimiento máxima específica | 4.8 | 1/d |
| K_{NH_4H} | Coefficiente de saturación de amonio de X_H | 0.05 | mgN/L |
| K_{SH} | Coefficiente de saturación media de sustrato de X_H | 5 | mgDQO/L |
| K_{O_2H} | Coefficiente de saturación media de OD de X_H | 0.1 | mgO ₂ /L |
| Y_H | Coefficiente de rendimiento de crecimiento de X_H | 0.42 | mgSSV/mgDQO _s |
| $K_{DQO/N,AOB}$ | Coefficiente de inhibición de DQO/N de X_{AOB} | 0.3 | — |
| $K_{DQO/N,NOB}$ | Coefficiente de inhibición de DQO/N de X_{NOB} | 0.6 | — |
| K_{NH_4NOB} | Coefficiente de saturación de amonio de X_{NOB} | 0.01 | mgN/L |
| X_H | Concentración de heterótrofas en la biopelícula | 1275 | mgSSV/L |
| X_{AOB} | Concentración de bacterias AOB en la biopelícula | 4841 | mgSSV/L |
| X_{NOB} | Concentración de bacterias NOB en la biopelícula | 2384 | mgSSV/L |

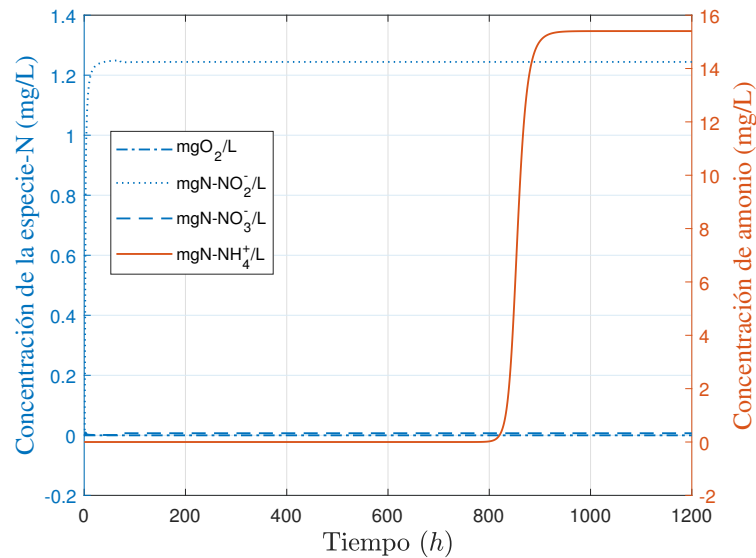


Figura 6.8: Consumo de oxígeno disuelto, amonio y generación de nitritos y nitratos en el filtro de zeolita en presencia de carbono orgánico (DQO, no mostrado en el gráfico)

Como se observa en la figura 6.8 durante un tiempo de 830 horas de servicio la remoción de amonio fue del 100 %, posterior a ese tiempo comenzó la saturación del filtro hasta obtener una concentración en el efluente del filtro de $15.4 \text{ mgN} - \text{NH}_4^+ / \text{L}$ en el estado estacionario, el cual se alcanzó aproximadamente a las 1000 horas de servicio. En cuanto a la generación de nitritos y nitratos, se observa que hay una acumulación de $\text{N} - \text{NO}_2^-$ sin la generación de $\text{N} - \text{NO}_3^-$, lo cual puede deberse a que el filtro se alimentó con una relación DQO/N de 3.5, un valor que se asocia con una respuesta negativa en la nitrificación, ya que de acuerdo con el reporte realizado por *Carrera et al. (2004)* la tasa de nitrificación se ve afectada negativamente cuando hay un incremento en la relación DQO/N de 0.71 a $3.4 \text{ gDQO}/\text{N}$, reduciendo la tasa de nitrificación de 0.14 a $0.029 \text{ gN} - \text{NH}_4^+ / \text{gSSV dia}$. Por otro lado, *López (2002)* reporta que existe una correlación entre la capacidad nitrificadora de los procesos de lodos activados y el cociente DBO_5/NKT ya que a medida que aumenta esta relación disminuye la fracción de bacterias nitrificantes del medio y el proceso de nitrificación va perdiendo eficacia, por lo que cuando el cociente de dicha relación es inferior de 0.5, el proceso puede considerarse como dedicado exclusivamente a la eliminación de nitrógeno. En seguimiento a lo anterior,

Ling y Chen (2005) investigaron el impacto que tiene el carbono orgánico en el desempeño de un biofiltro que utiliza como medio filtrante perlas de plástico comerciales, mediante tres relaciones de $DQO/N = 0, 1.4$ y 5.4 . Los resultados que obtuvieron demostraron que la mejor tasa de nitrificación se alcanzó cuando el carbono orgánico se encontraba ausente en la alimentación, ya que cuando existía un incremento de la relación DQO/N de 0 a 1.5 la tasa de nitrificación disminuyó rápidamente. Sin embargo, los autores también reportan que el grado de inhibición que representa el carbono orgánico en la tasa de nitrificación comienza a disminuir cuando la relación DQO/N es mayor a 3, ya que en valores posteriores la tasa de nitrificación tendió a permanecer sin cambios con un valor mínimo de variación. Además, también debe de considerarse que el oxígeno disuelto es un factor principal que limita el proceso de nitrificación, y éste se vuelve más significativo a medida que aumenta la concentración de la materia orgánica en el filtro, lo cual propicia que exista una competencia entre las bacterias heterótrofas y nitrificantes por el oxígeno limitado. En este estudio, el oxígeno disuelto se agotó desde las primeras horas de operación del filtro, y por tanto no se contó con la cantidad suficiente para realizar una nitrificación completa hasta la obtención de $N - NO_3^-$, limitándose únicamente a la obtención de nitritos, lo cual refleja que el oxígeno fue consumido mayormente por los grupos de AOB y heterótrofas. Además, las bacterias heterótrofas tienen una tasa de crecimiento máxima mayor que las bacterias nitrificantes, por lo que también pueden competir por el espacio en los biorreactores de película fija, conduciendo a una disminución en la eficiencia de la nitrificación o en el peor de los casos una falla en el sistema (Ling y Shulin, 2005). Debido a los efectos que produce utilizar una relación DQO/N elevada, es necesario que exista una eliminación previa de carbono orgánico o este componente deberá encontrarse en mínimas concentraciones y por tanto relaciones de DQO/N mínimas (inferiores a 0.5), para obtener una nitrificación adecuada en un biofiltro, de acuerdo a las recomendaciones dadas por Chen *et al.* (2006). Por todo lo antes discutido, en este trabajo se optó por simular un influente libre de carbono orgánico con la finalidad de evitar interferencias en el desarrollo de la nitrificación completa para la obtención de $N - NO_3^-$, uno de los objetivos de estudio en el filtro de zeolita.

6.10.2. Simulación del filtro empacado de zeolita con y sin biopelícula de microorganismos nitrificantes (Control y Nitrificante)

El segundo experimento simulado consistió en un filtro empacado con clinoptilolita en un sistema tipo continuo, con un caudal de alimentación total de 0.37 L/h , del cual el 67% corresponde a un efluente sintético con características de una descarga de un tanque séptico UASB, es decir una concentración de $50 \text{ mgN-NH}_4^+/\text{L}$ (en este caso sin la presencia de DQO), y el 33% restante corresponde a un efluente sintético con características de un fotobiorreactor microalgal. Por lo anterior, surge un efecto de dilución por la mezcla de ambos caudales, y la concentración en la entrada del sistema en relación con el amonio y oxígeno disuelto es de $16.5 \text{ mgN-NH}_4^+/\text{L}$ ($C_{o_{N-NH_4^+}}$) y de $7.2 \text{ mgO}_2/\text{L}$, respectivamente. Los resultados de la simulación de la adsorción de amonio del filtro de zeolita con y sin biopelícula se evaluaron en términos de curvas de ruptura. La curva de ruptura (breakthrough curve en inglés) representa la concentración de amonio en la salida del filtro como se muestra en la figura 6.9 o en su forma normalizada efluente/entrada ($C_{N-NH_4^+}/C_{o_{N-NH_4^+}}$) a diferentes tiempos (fig. 6.10) o a diferentes número de volúmenes del lecho (6.11a y 6.11b) de la solución de alimentación que se pasó a través del filtro. El volumen del lecho (BV), representa el volumen del efluente igual al volumen del lecho empacado, en este estudio $1 \text{ BV} = 1.35 \text{ L}$. En la literatura el punto de ruptura en la curva en forma de “S” en el que la concentración de amonio alcanza su valor máximo permitido, varía entre 0.01 y 0.60 con respecto a la relación $C_{N-NH_4^+}/C_{o_{N-NH_4^+}}$ (Boyer, 2014), pero en general es aceptado que el punto de ruptura sea el 5% del valor de la concentración inicial (Medvidović *et al.*, 2006). Es por ello que este estudio adopta un valor de $C_{N-NH_4^+}/C_{o_{N-NH_4^+}} = 0.05$ como punto de ruptura.

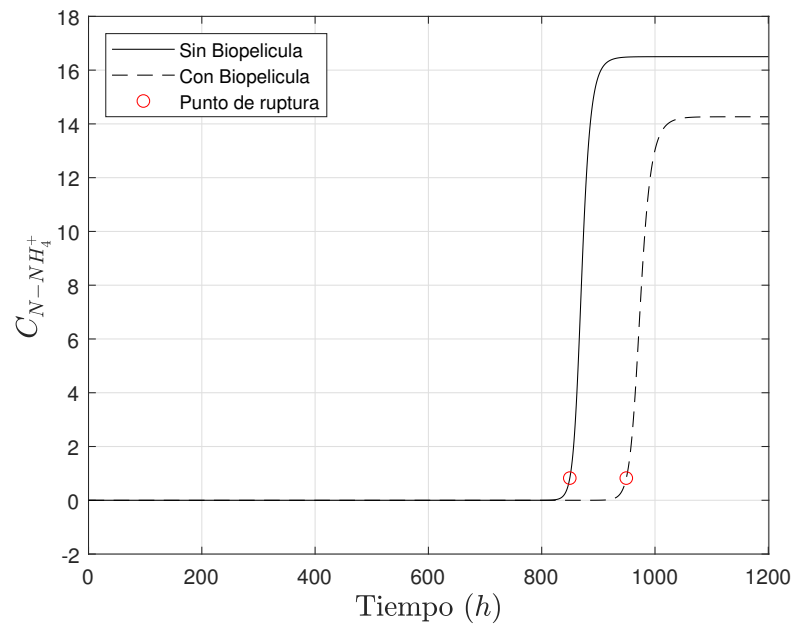


Figura 6.9: Concentración de amonio en el efluente del filtro activo y no activo biológicamente.

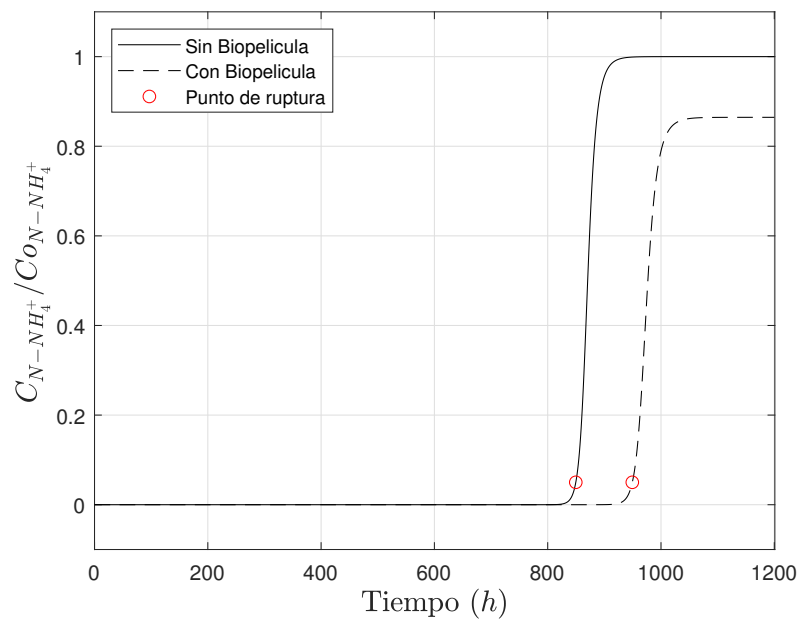


Figura 6.10: Curvas de ruptura de la adsorción de amonio en un filtro empacado con zeolita, activo y no activo biológicamente.

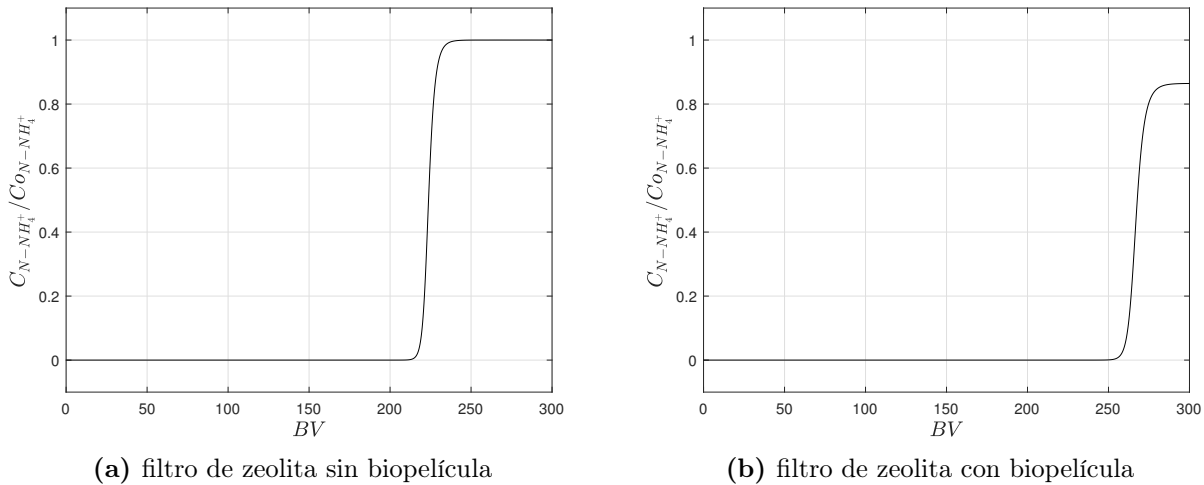


Figura 6.11: Curvas de ruptura de la adsorción de amonio en un filtro empacado con zeolita, activo y no activo biológicamente con respecto a los BV tratados.

Como se observa en la figura 6.9 el estado estacionario se alcanzó a las 1044 horas y 1196 horas de servicio en el filtro activo y no activo biológicamente respectivamente. Cuando se alcanza el estado estacionario en el efluente del filtro con biopelícula se obtiene una concentración de amonio inferior a la concentración de alimentación, es decir con un valor de $14.26 \text{ mgN-NH}_4^+ / L$. En contraste a lo anterior, en el estado estacionario el filtro sin biopelícula de microorganismos alcanza el estado de saturación, es decir la concentración de alimentación y la del efluente son iguales ($16.5 \text{ mgN-NH}_4^+ / L$). Por lo anterior, la eficiencia de remoción de amonio fue del 100 % hasta las 830 horas en el filtro sin microorganismos y de 930 horas de servicio para el filtro activo biológicamente. No obstante, una vez alcanzado el estado estacionario la eficiencia de remoción en el filtro con biopelícula de microorganismos fue de 13.5 %, por lo que la activación biológica del filtro resulta favorable en el incremento de la adsorción de amonio con respecto a un filtro utilizado de manera convencional, el cual alcanzó la condición de saturación. Con respecto a las curvas de ruptura se puede notar que el filtro que no tiene biopelícula de microorganismos llegó al punto de ruptura a las 850 horas de servicio (figura 6.10) o 233 BV de la solución tratada que pasó a través del lecho (figura 6.11a). En tanto que el filtro con bacterias nitrificantes tuvo un incremento en el tiempo de servicio de 100 horas (figura 6.10) o 260 BV (figura 6.11b) adicional al tiempo o BV de

servicio brindado en el filtro sin bacterias. Por lo anterior, se pone en evidencia el aporte que realizan las bacterias nitrificantes en la remoción de amonio mediante rutas biológicas. Este comportamiento fue discutido por Miladinovic (2005), quien obtuvo curvas de ruptura casi con las mismas pendientes cuando se compararon columnas empacadas con zeolita activas y no activas biológicamente para la remoción de amonio. El autor reporta que las bacterias solo pospusieron el tiempo del punto de ruptura, pero una vez que éste comenzó, los procesos fisicoquímicos fueron más rápidos que los biológicos, por lo que éste último proceso no contribuyó significativamente. Además justifica ese hecho a un periodo corto de crecimiento de las bacterias nitrificantes dentro del lecho, ya que esto puede mejorar cuando se hace uso de columnas con actividad bacteriana nitrificante ya establecida. La experiencia antes mencionada por el autor, coincide con los resultados obtenidos en el presente estudio, ya que los parámetros biológicos utilizados en la simulación se obtuvieron de sistemas de biopelícula fija con actividad nitrificante establecida. Esto es un punto importante a considerar en el siguiente paso, que es la validación del modelo desarrollado.

En general, las curvas de ruptura de los dos tipos de filtro tienen pendientes pronunciadas, lo que indica que se tiene una zona de transferencia de masa compacta con respecto a la longitud total del lecho. La prolongación de la zona de transferencia de masa está determinado principalmente por las resistencias de transferencia de masa y en cuanto más lentos son estos procesos, más larga es la zona de transferencia de masa y la curva se vuelve elongada (Worch, 2012; Cervantes, 2009). Por lo anterior se puede observar que el sistema opera con coeficientes de transferencia de masa favorables, es decir no existe una resistencia a la transferencia de masa importante que ralentice el proceso de adsorción de amonio en el filtro.

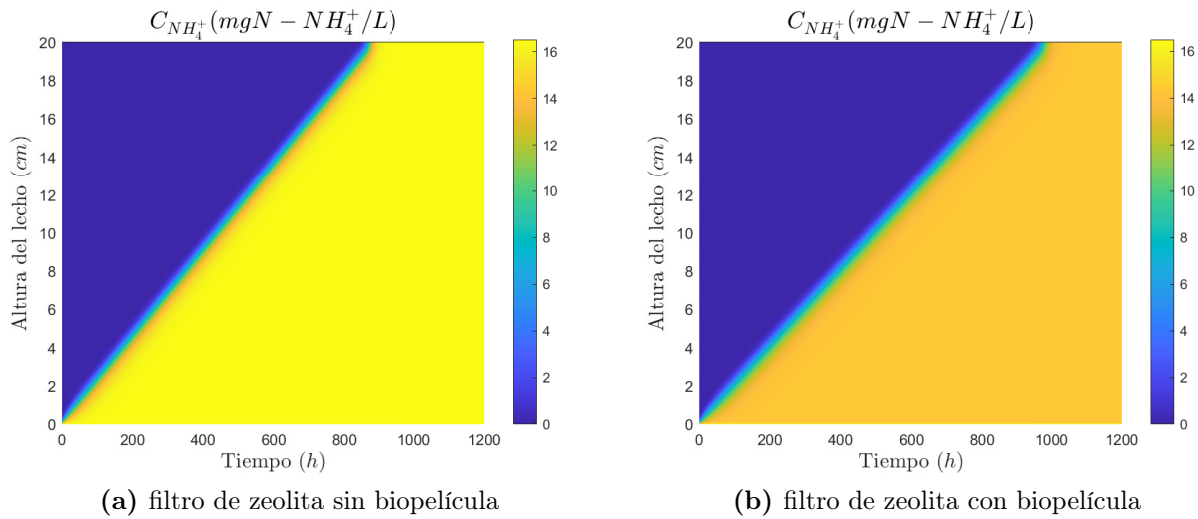


Figura 6.12: Perfil de concentración de amonio en la fase líquida a lo largo del filtro empacado con zeolita (a) sin biopelícula y (b) con biopelícula de microorganismos nitrificantes a diferentes tiempos.

Además la figura 6.12 muestra mediante el cambio de color, el comportamiento de la concentración de amonio en la fase líquida a diferentes alturas de lecho del filtro y el punto de ruptura del sistema. Como se indica, para ambos tipos de filtro, dado que el sistema es de flujo ascendente, los primeros centímetros del lecho y a diferentes tiempos son los primeros en alcanzar la saturación, posteriormente cuando incrementa el tiempo, la zona de saturación avanza a longitudes posteriores hasta llegar a la altura total del lecho y por tanto la saturación del sistema.

Simultáneamente al proceso de eliminación del amonio de la fase líquida sucede la adsorción de amonio dentro de la zeolita. La adsorción de amonio en la zeolita se muestra en la figura 6.13, donde para ambos casos, en las primeras 24 horas y en la entrada del lecho, son saturados con amonio hasta llegar un valor de $5.47 \text{ mgN} - \text{NH}_4^+/\text{g}$, el cual es un valor relativamente menor a la capacidad máxima de adsorción de la clinoptilolita. Después la concentración va disminuyendo gradualmente a valores indetectables en los últimos centímetros del lecho. Por otra parte, después de 1120 horas y hasta el tiempo total de experimentación, la concentración de amonio en el lecho alcanza el estado estacionario con un valor de $5.29 \text{ mgN} - \text{NH}_4^+/\text{g}$ en el filtro con biopelícula y un valor de $5.47 \text{ mgN} - \text{NH}_4^+/\text{g}$ en el filtro sin bacterias.

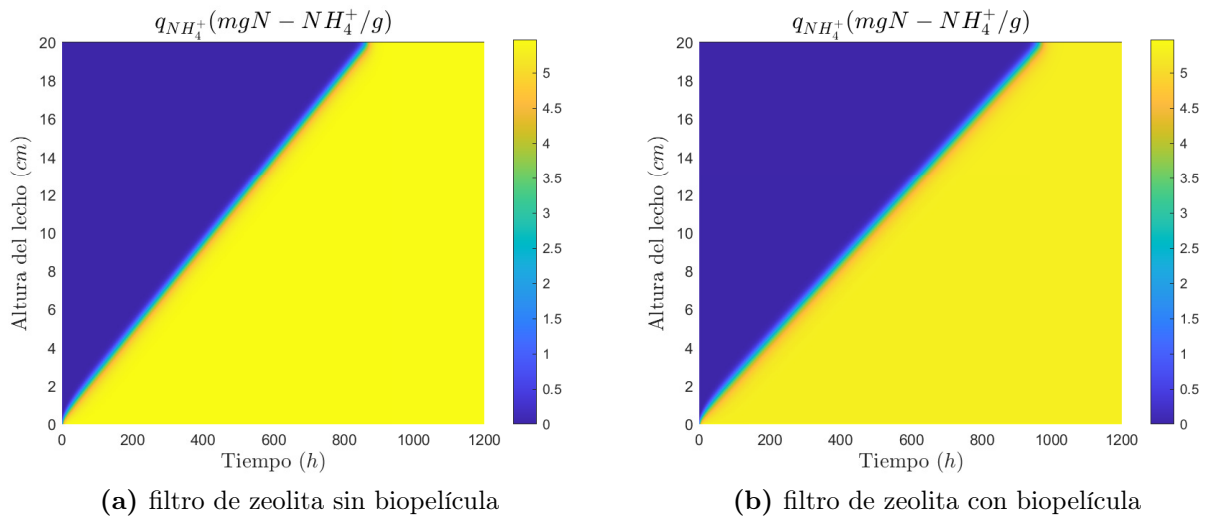


Figura 6.13: Perfil de concentración de amonio en la fase sólida (zeolita) a diferentes alturas del filtro empacado (a) sin biopelícula (b) con biopelícula de microorganismos nitrificantes a diferentes tiempos.

El comportamiento anterior puede deberse a que en la entrada del filtro existe un mayor gradiente de concentración y por lo tanto la zeolita fue capaz de adsorber una cantidad relativamente mayor, no obstante conforme incrementó el tiempo de experimentación y la posición en la longitud del lecho, la cantidad adsorbida en el filtro con biopelícula disminuyó un $0.18 \text{ mgN} - \text{NH}_4^+/g$ con respecto a la cantidad adsorbida en el filtro sin bacterias, lo cual se asocia con una disminución de la concentración de amonio en el medio debido a la remoción de la actividad biológica, reduciendo de este modo el gradiente de concentración y por tanto la fuerza impulsora de adsorción.

6.10.3. Nitrificación en el filtro empacado con zeolita con biopelícula

Uno de los principales objetivos de la implementación del filtro empacado con zeolita con biopelícula de microorganismos nitrificantes, es lograr que se lleve a cabo una nitrificación completa, convirtiendo el amonio en nitratos y no solo obtener una remoción y captura de amonio dentro del filtro. Es por ello que se analiza el comportamiento de la nitrificación dentro del filtro. La generación de nitritos y nitratos se muestran en la figura 6.14a y 6.14b respectivamente.

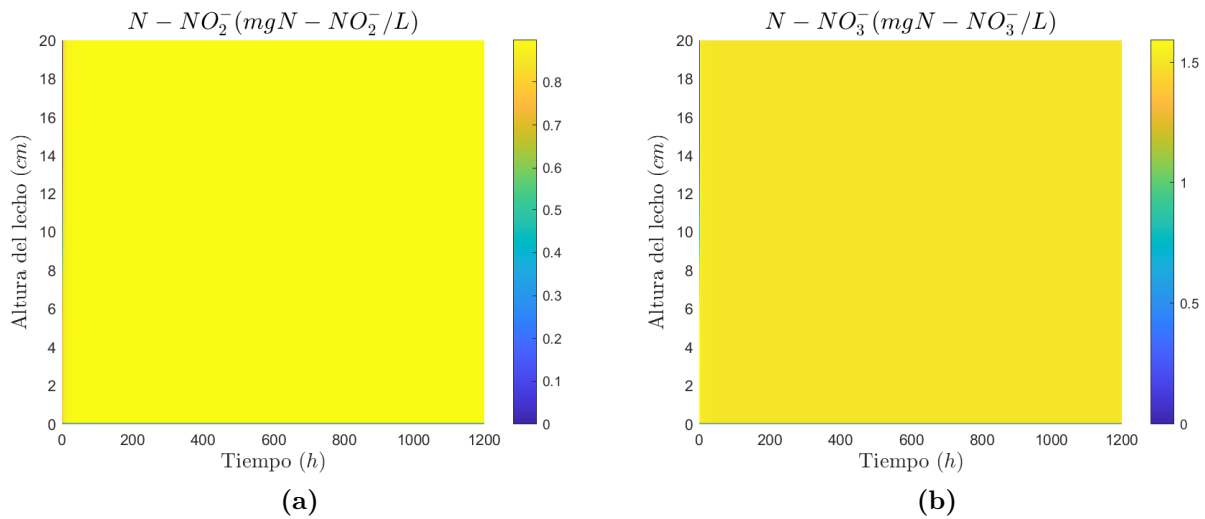


Figura 6.14: Concentración de nitritos (a) y nitratos (b) en la fase líquida a lo largo del filtro empacado con zeolita con biopelícula a diferentes tiempos.

Como se observa, la generación de nitratos fue mayor con respecto a la generación de nitritos, alcanzando en el estado estacionario una concentración de $0.89 \text{ mgN} - \text{NO}_2^- / \text{L}$ y $1.49 \text{ mgN} - \text{NO}_3^-$ respectivamente. Estos resultados indican que fue posible establecer una nitrificación completa, no obstante este proceso biológico no fue suficiente para oxidar todo el amonio presente en la fase líquida, ya que una vez que el filtro llegó a su estado de saturación, el filtro solo disminuyó en $2.24 \text{ mgN} - \text{NH}_4 / \text{L}$ la concentración que se obtiene en el efluente cuando el filtro se encuentra sin bacterias. Este déficit de oxidación de amonio puede asociarse al agotamiento del oxígeno disuelto suministrado en el influente del sistema. Como señala la figura 6.15 el oxígeno disuelto se agota desde los primeros centímetros del filtro y en las primeras horas de operación. La presencia de nitritos puede deberse a que las NOB tienen un coeficiente de saturación media del oxígeno disuelto (K_{O_2}) mayor en comparación de las AOB (Ekama, 2011), y por tanto las bacterias pudieron llevar cabo la oxidación de amonio a nitritos, pero no hasta una oxidación total hacia nitratos en condiciones de baja concentración de oxígeno. Una acumulación de nitritos fue reportado por Lahav y Green (1998) quienes a pesar de haber suministrado oxígeno puro presurizado con una concentración de OD de aproximadamente 20 mg/L en una columna empacada de zeolita después de haberla sometido a 3 horas de adsorción, la concentración de OD disminuyó hasta valores de 1.5 a 2 mg/L ,

después 15 a 20 *min* de operación, consiguiendo una concentración de hasta 30 – 35 *mg/L* de nitrito, pero posteriormente la concentración de oxígeno vuelve a incrementar cuando el amonio en la solución disminuye hasta aproximadamente 5 *mg/L* y en consecuencia la concentración de nitritos cae rápidamente a un valor de cero. En contraste a lo anterior, en el presente estudio a pesar del agotamiento de *OD*, el sistema se estabiliza en una concentración de nitratos y nitritos constante en el efluente del filtro.

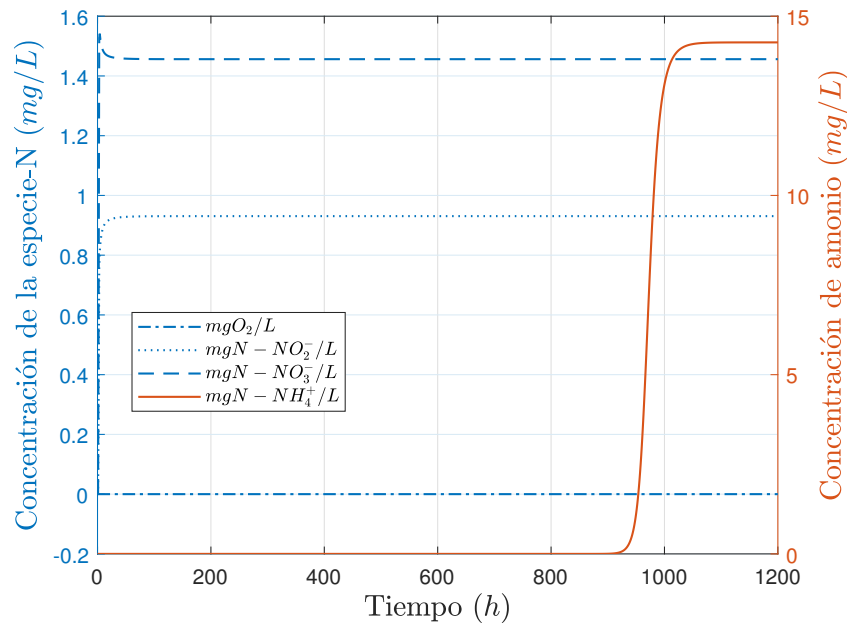


Figura 6.15: Concentración de oxígeno disuelto, nitritos, nitratos y amonio en la fase líquida del filtro empacado de zeolita con biopelícula a diferentes tiempos de operación.

En principio, el sistema se creó para remover el amonio remanente en un efluente de un tratamiento anaerobio, mediante un filtro que pudiera regenerarse mediante la transformación del amonio removido en compuestos oxidados principalmente nitrato, ya que de esta manera el sistema podría funcionar continuamente sin la necesidad de procesos fisicoquímicos. El efluente del filtro rico en nitratos idealmente sería un influente para un fotobiorreactor microalgal, ya que una de las desventajas del fotobiorreactor es que debido a que el medio de crecimiento de las microalgas se desarrolla en ambientes con *pH* de 10 – 11 (alcalinos), el amonio presente como medio nutritivo es eliminado debido al equilibrio amonio/amoniaco, en el que a un *pH* alcalino se ve favorecida la forma desionizada y por tanto se presentan pérdidas en

corrientes gaseosas. Además, la presencia de amoníaco sobre la actividad fotosintética de las microalgas podrían experimentar efectos inhibitorios (Franco-Morgado, 2018). Sin embargo los resultados obtenidos señalan que si el filtro se utiliza de una forma continua, el efluente contendrá amonio, nitritos y nitratos en concentraciones que pueden ser beneficioso para un fotobiorreactor microalgal, ya que se sabe que las microalgas son capaces de asimilar una variedad de fuentes de nitrógeno, como nitrato (NO_3^-), nitrito (NO_2^-), óxido nítrico (NO), amonio (NH_4^+), y en algunos casos nitrógeno molecular (N_2) (Perez-García *et al.*, 2011).

Por otra parte, la concentración de amonio obtenida en el efluente del filtro biológico en el punto de ruptura seleccionado, es de $0.825 \text{ mgN} - NH_4^+/L$ y en el estado estacionario es de $14.26 \text{ mgN} - NH_4^+/L$, lo cual en ambos casos no representa un valor que tenga efectos ambientales adversos, ya que aunque la NOM-001-SEMARNAT-2021 no regula esta forma de nitrógeno de manera separada, si reporta el límite máximo permisible de nitrógeno total (NT), el cual es la suma de los valores de nitratos, nitritos, nitrógeno orgánico y nitrógeno amoniacal presentes en el agua. Por lo tanto, las concentraciones en el efluente del filtro se encuentran por debajo del límite máximo permitido en las descargas de agua en cuerpos receptores como ríos, arroyos, canales o drenes con un valor promedio diario de 30 mg/L medido como NT, de acuerdo con el valor establecido en la norma oficial mexicana antes mencionada.

6.10.4. Simulación del filtro empacado con zeolita y con biopelícula bajo concentraciones elevadas de oxígeno disuelto

Con la finalidad de conocer el comportamiento del filtro empacado con zeolita y biopelícula de microorganismos, bajo condiciones donde el oxígeno disuelto no representa un parámetro limitante de la nitrificación (condiciones ideales), se realizó una simulación tomando como punto de partida una concentración de OD de $20 \text{ mgO}_2/L$, el cual se reporta obtener en fotobiorreactores tipo laguna algal de alta tasa (*HRAP*) utilizando consorcios de microalgas con bacterias (Franco-Morgado, 2018). El valor de los parámetros utilizados en la simulación fueron los mismos que se reportan en la tabla 6.4 y en la tabla 6.5, con excepción de la

concentración de OD en el caudal de alimentación. Los resultados obtenidos en la simulación se muestran en la figura 6.16.

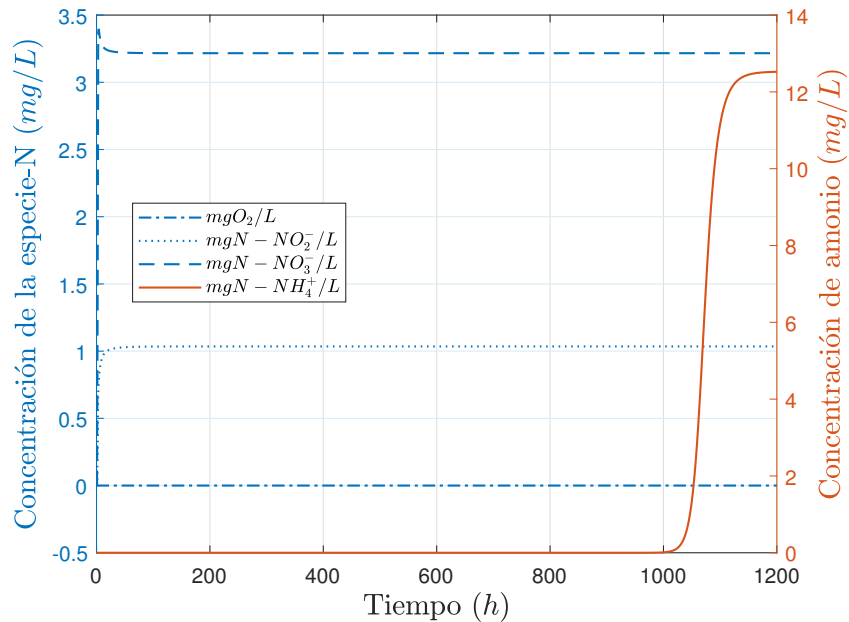


Figura 6.16: Concentración de oxígeno disuelto, nitritos, nitratos y amonio en la fase líquida del filtro empacado de zeolita con biopelícula a diferentes tiempos de operación y con una concentración inicial de OD de 20 mg/L.

Como se observa de la figura anterior, el aumento de la concentración de OD en el fluido mejoró la nitrificación con respecto a los resultados obtenidos cuando se utilizó una concentración inicial de 10.8 mgO_2/L , representado con un incremento en la concentración de nitratos con a un valor de 3.2 $mgNO_3/L$, sin embargo la presencia de nitritos aun es notoria con un valor de 1.03 $mgNO_2/L$. Lo anterior puede deberse a que el oxígeno disuelto fue consumido rápidamente hasta valores indetectables, condiciones en las cuales las bacterias del genero *Nitrosmonas* y *Nitrobacter* son afectadas mostrando una tasa de crecimiento reducida cuando se encuentra en concentraciones de OD inferiores a 2 mg/L y 4 mg/L respectivamente. Lo anterior trajo como consecuencia que aún en concentraciones altas de OD no se produzca una buena nitrificación.

Capítulo 7

Conclusiones

- ☐ La hipótesis de investigación se cumplió toda vez que el modelo matemático que se desarrolló en el presente trabajo permitió predecir el comportamiento del filtro bajo diferentes condiciones establecidas en el diseño experimental, describiendo la variación de la concentración de $N - NH_4^+$, $N - NO_3^-$, $N - NO_2^-$, DQO y OD a diferentes alturas de lecho y en la salida del sistema. Además, mediante la simulación del filtro de zeolita activo biológicamente, se demostró que la concentración de oxígeno disuelto presente en el efluente de un fotobiorreactor microalgal puede ser aprovechado como solución regenerante y prolongar el tiempo de servicio del filtro.
- ☐ Es posible realizar la regeneración biológica de un filtro empacado con zeolita colonizado con bacterias nitrificantes utilizado en el postratamiento de agua residual domestica tratada en un proceso anaerobio, mediante el uso de una solución enriquecida de oxígeno que simula el efluente de un fotobiorreactor microalgal.
- ☐ El uso de la comunidad bacteriana nitrificante adherido a la zeolita permitió incrementar el tiempo de servicio del filtro en 100 horas al punto de ruptura, y se obtuvo una remoción de amonio en el estado estacionario de 13.5% en contraste con el filtro sin microorganismos, el cual alcanzó la condición de saturación.
- ☐ A pesar de que el sistema contó con la ventaja de contener el oxígeno disuelto en el

caudal de alimentación, no fue posible mantener una concentración en un intervalo de operación óptimo de las NOB, razón por la cual en el efluente del sistema se tuvieron concentraciones bajas de nitrato y se detectara la presencia de nitritos.

- ☐ La simulación del escenario donde el filtro activo biológicamente es alimentado con una concentración de materia orgánica mayor con respecto a la concentración de amonio, indica un déficit en la nitrificación completa, obteniendo una acumulación de nitritos sin la presencia de nitratos. Se recomienda firmemente evitar alimentar el filtro con concentraciones de DQO mayores a la concentración de amonio (relación DQO/N inferior a 0.5).
- ☐ El efluente del filtro empacado con zeolita y con biopelícula de microorganismos puede ser una opción factible para la alimentación de un fotobiorreactor microalgal debido a su baja concentración de amonio y la presencia del nitrógeno en formas oxidadas como nitrito y nitrato, de este modo se evitarían pérdidas de amonio en forma de amoniaco gaseoso debido a un pH alcalino.

Capítulo 8

Recomendaciones y perspectivas

- ☒ Realizar la validación del modelo propuesto mediante pruebas experimentales para la obtención de parámetros biológicos y el desempeño de las dos condiciones del filtro: con y sin inoculación de microorganismos nitrificantes.
- ☒ Realizar la remoción de carbono orgánico y sólidos presentes en el efluente del tanque séptico UASB, ya que la presencia de estos compuestos puede dañar el desempeño del filtro de zeolita nitrificante, de acuerdo al resultado de las simulaciones realizadas en la sección 6.10.1.
- ☒ Realizar el estudio y simulación de un sistema semi-lote que trabaje en un modo secuencial, fase de adsorción seguida de una fase de regeneración biológica, con retrolavados intercalados, como una posible propuesta de eliminación de carbono orgánico y sólidos remanentes del influente del tanque séptico UASB, así como evitar el efecto de dilución de oxígeno disuelto ocasionado por la mezcla de los dos caudales de alimentación hacia el sistema, de acuerdo con los hallazgos reportados por [Lahav y Green \(2000b\)](#).
- ☒ Como mejora del sistema propuesto en la tesis, podría considerarse la posibilidad de utilizar las bacterias heterotróficas de nitrificación-desnitrificación aeróbica (HNAD por sus siglas en inglés), las cuales se caracterizan por tener la habilidad de transformar el NH_2OH , $N - NH_4^+$, $N - NO_3^-$ y $N - NO_2^-$ en N_2 o N_2O mediante nitrificación

y desnitrificación simultánea en presencia de suficiente materia orgánica y oxígeno, y lograr un buen rendimiento de eliminación de nitrógeno. La propuesta surge de los hallazgos encontrados por Liu *et al.* (2021) quienes reportaron que en relaciones de C/N de 2 o 4 (similares a la relación que se obtiene en el efluente del tanque séptico UASB), se presenta una acumulación de NO_3^- (concentración de aproximadamente 3-5 mg/L) lo cual se asocia a una posible desnitrificación incompleta como consecuencia de la falta de una fuente de carbono suficiente, ya que a diferencia del comportamiento de la relación de C/N de 8, se presentó una disminución de la concentración de NO_3^- estableciendo la posibilidad de que las bacterias NADH bajo esta relación, convirtieron el NH_4^+ directamente a N_2 en condiciones aerobias sin acumulación de NO_3^- y NO_2^- .

Capítulo 9

Anexos

Limitaciones debidas a la pandemia por el virus SARS-CoV-2 (COVID-19):

Como consecuencia de las medidas de sanidad que se tuvieron que tomar en el periodo de contingencia, la etapa experimental del proyecto se vio fuertemente afectada, modificando y ajustando los objetivos que se tenían en un comienzo del proyecto. De este modo, una de las acciones que se tenían previstas realizar, fue el diseño, construcción y operación de los filtros de zeolita, sin embargo solo se pudo conseguir realizar su diseño y construcción.

El filtro se realizó tomando como base el diseño del reactor reportado por (Lahav y Green, 1998), cuyos autores evaluaron la regeneración biológica en reactores empacados con chabasita. El diseño 3D del filtro se elaboró utilizando el software SOLIDWORKS y el plano generado se utilizó para realizar las perforaciones, cortes y piezas de acrílico. Las dimensiones de cada una de las partes del filtro se muestran en la figura 9.1. Las dimensiones de las tapas del reactor y las perforaciones de la placa de acrílico que sirve como base para soportar el lecho de zeolita se muestran en la figura 9.2 y 9.3 respectivamente.

El material que se utilizó para construir los filtros fue acrílico transparente de 4 pulgadas de diámetro y 3 mm de espesor. En la base del tubo se hicieron 2 perforaciones de 5 mm en lados opuesto del cilindro y una perforación de en la parte superior de 1/2 pulgada para el efluente.

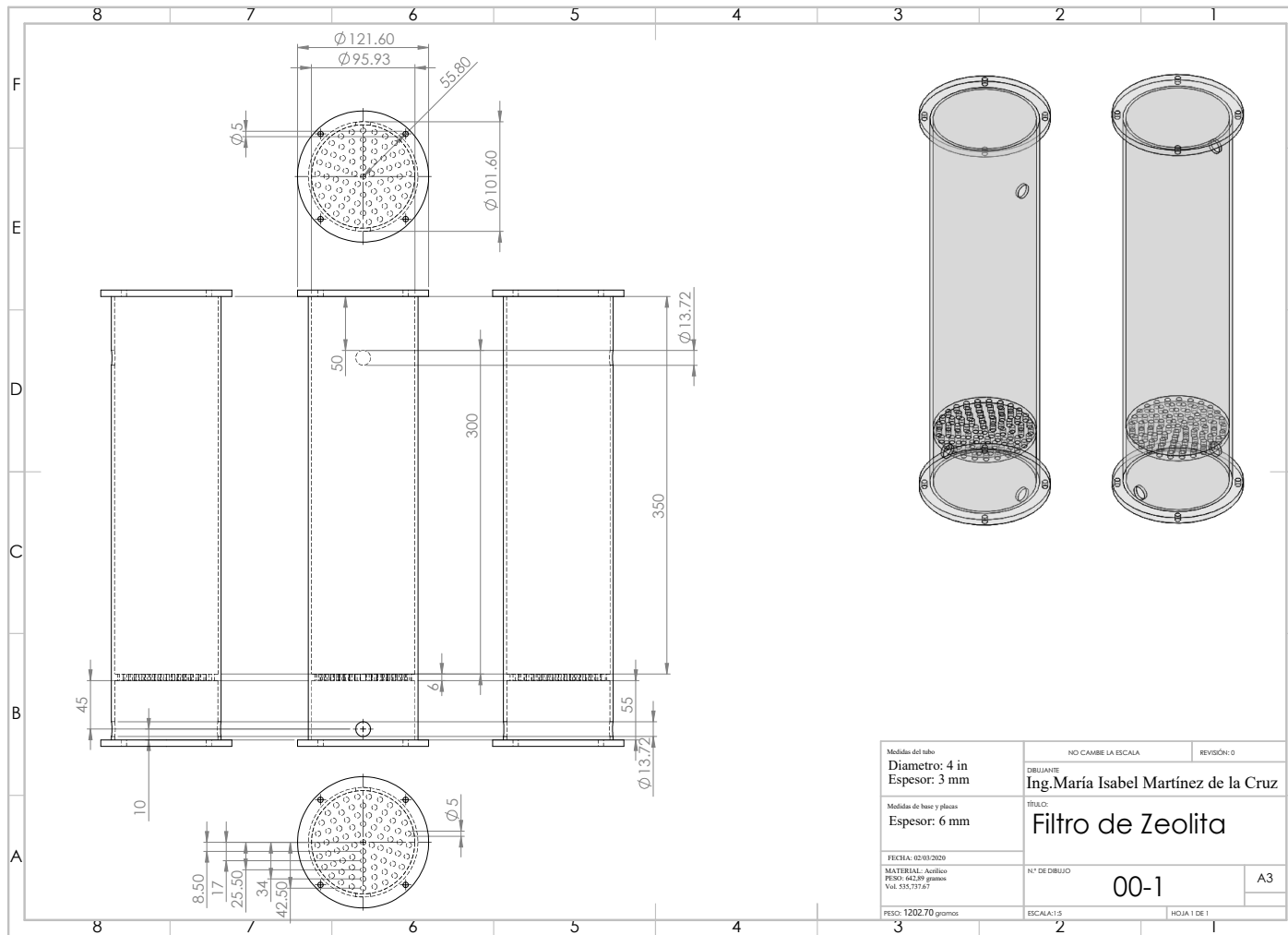


Figura 9.1: Plano con las dimensiones del filtro de zeolita

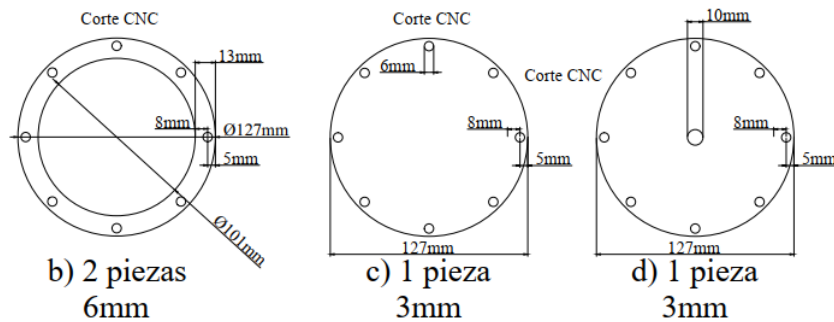


Figura 9.2: Tapas del filtro

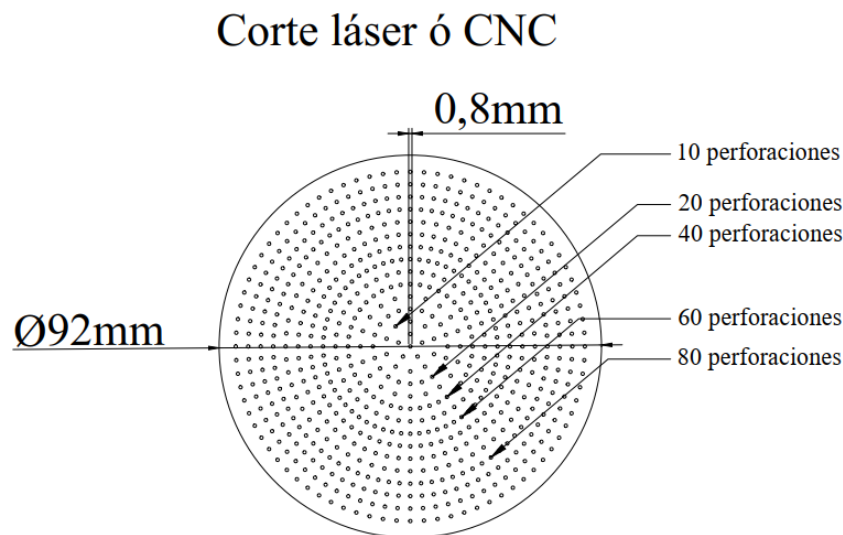


Figura 9.3: Base tipo coladera para sostener la zeolita dentro del filtro

Para los orificios del influente se pegó con pegamento epóxico y silicón, conectores de plástico transparente, los cuales tienen una superficie que facilita la conexión de mangueras. Para el orificio del efluente, se pegó con pegamento de cpvc una tuerca unión y un codo de 1/2" al cual se le ensambló un tubo de cpvc de 1/2". Para colocar las tapas del filtro y evitar fugas se elaboraron rondanas con material de neopreno y se ajustaron con tornillos de acero inoxidable, con sus respectivas tuercas inoxidables y rondanas galvanizadas con neopreno. Para que el filtro se mantuviera estable sobre una superficie plana se le colocaron 4 tornillos

con una base de goma, tal como se muestran en la siguiente figura 9.4. En total se diseñaron y construyeron 6 filtros, los cuales aunque no pudieron ponerse en operación en el presente proyecto, se espera que puedan ser utilizados para poder llevar a cabo la validación del modelo a nivel experimental en estudios posteriores.

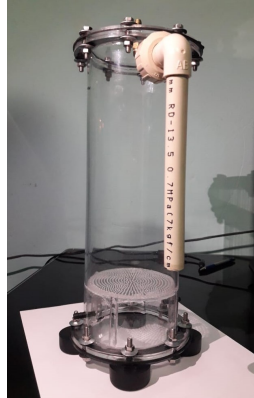


Figura 9.4: Filtro experimental construido de acrílico



Figura 9.5: 6 filtros experimentales

Bibliografía

- Aponte-Morales, V. E., Payne, K. A., Cunningham, J. A., y Ergas, S. J. (2018). Bioregeneration of chabazite during nitrification of centrate from anaerobically digested livestock waste: experimental and modeling studies. *Environmental science & technology*, 52(7):4090–4098.
- Asano, T., Metcalf & Eddy, I., Burton, F. L., Leverenz, H., Tsuchihashi, R., y Tchobanoglous, G. (2015). *Water reuse: Issues, technologies, and application*. McGraw-Hill Professional Publishing.
- Bahr, M., Díaz, I., Dominguez, A., González Sánchez, A., y Muñoz, R. (2014). Microalgal-biotechnology as a platform for an integral biogas upgrading and nutrient removal from anaerobic effluents. *Environmental Science & Technology*, 48(1):573–581. PMID: 24298934.
- Bernet, N. y Sperandio, M. (2009). Principles of nitrifying processes.
- Borba, C., Guirardello, R., Silva, E., Veit, M., y Tavares, C. (2006). Removal of nickel (ii) ions from aqueous solution by biosorption in a fixed bed column: experimental and theoretical breakthrough curves. *Biochemical Engineering Journal*, 30(2):184–191.
- Borba, C., Silva, E., Spohr, S., Santos, G., y Guirardello, R. (2011). Application of the mass action law to describe ion exchange equilibrium in a fixed-bed column. *Chemical engineering journal*, 172(1):312–320.
- Boyer, T. (2014). 3.10 - physical–chemical processes for nitrogen removal. En Ahuja, S., editor, *Comprehensive Water Quality and Purification*, pp. 163–195. Elsevier, Waltham.

- Brockmann, D., Rosenwinkel, K.-H., y Morgenroth, E. (2008). Practical identifiability of biokinetic parameters of a model describing two-step nitrification in biofilms. *Biotechnology and bioengineering*, 101:497–514.
- Carrera, J., Vicent, T., y Lafuente, J. (2004). Effect of influent *cod/n* ratio on biological nitrogen removal (*bnr*) from high-strength ammonium industrial wastewater. *Process Biochemistry*, 39(12):2035–2041.
- Carrera Muyo, J. (2004). *Eliminación biológica de nitrógeno en un efluente con alta carga. Estudio de los parámetros del proceso y diseño de una depuradora industrial*. Tesis doctoral, Universitat Autònoma de Barcelona. Departament d'Enginyeria Química.
- Castillo-Araiza, C. O., Che-Galicia, G., Dutta, A., Guzmán-González, G., Martínez-Vera, C., y Ruíz-Martínez, R. S. (2015). Effect of diffusion on the conceptual design of a fixed-bed adsorber. *Fuel*, 149:100–108.
- Cervantes, F. J. (2009). *Environmental Technologies to Treat Nitrogen Pollution*. IWA Publishing.
- Chapra, S. C. y Canale, R. P. (2015). *Métodos numéricos para ingenieros*, volumen 7. McGraw-Hill/Interamericana Editores, S.A. de C.V.
- Chen, J., Wang, X., Zhou, S., y Chen, Z. (2019). Effect of alkalinity on bio-zeolite regeneration in treating cold low-strength ammonium wastewater via adsorption and enhanced regeneration. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(27):28040–28051.
- Chen, S., Ling, J., y Blancheton, J.-P. (2006). Nitrification kinetics of biofilm as affected by water quality factors. *Aquacultural Engineering*, 34(3):179–197. Design and Selection of Biological Filters for Freshwater and Marine Applications.
- Chernicharo, C. A. d. L. (2006). Post-treatment options for the anaerobic treatment of domestic wastewater. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 5(1):73–92.
- Chernicharo, C. A. d. L. (2007). *Anaerobic reactors*. IWA publishing.

- Cintoli, R., Di Sabatino, B., Galeotti, L., y Bruno, G. (1995). Ammonium uptake by zeolite and treatment in uasb reactor of piggery wastewater. *Water Science and Technology*, 32(12):73–81.
- Cruvellier, N., Poughon, L., Creuly, C., Dussap, C.-G., y Lasseur, C. (2017). High ammonium loading and nitrification modelling in a fixed-bed bioreactor. *Journal of Water Process Engineering*, 20:90–96.
- Dao, N., Nguyen, T.-A., Nguyen, V.-A., Terashima, M., Goel, R., y Yasui, H. (2020). A mathematical model of a nitrifying expanded-bed reactor for the pretreatment of drinking water. *Biochemical Engineering Journal*, 158:107561.
- de los Cobos-Vasconcelos, D., García-Cruz, E. L., Franco-Morgado, M., y González-Sánchez, A. (2015). Short-term evaluation of the photosynthetic activity of an alkaliphilic microalgae consortium in a novel tubular closed photobioreactor. *Journal of applied phycology*, 28(2):795–802.
- Demir, A., Gunay, A., y Debik, E. (2002). Ammonium removal from aqueous solution by ion-exchange using packed bed natural zeolite. *Water Sa*, 28(3):329–336.
- Deng, Q., Dhar, B. R., Elbeshbishy, E., y Lee, H.-S. (2008). Ammonium nitrogen removal from the permeates of anaerobic membrane bioreactors: economic regeneration of exhausted zeolite. *Environmental Technology*, 29(12):1265–1273.
- Deng, Q., Dhar, B. R., Elbeshbishy, E., y Lee, H.-S. (2014). Ammonium nitrogen removal from the permeates of anaerobic membrane bioreactors: economic regeneration of exhausted zeolite. *Environmental technology*, 35(16):2008–2017.
- Downing, L. y Nerenberg, R. (2008). Effect of oxygen gradients on the activity and microbial community structure of a nitrifying, membrane-aerated biofilm. *Biotechnology and bioengineering*, 101:1193–204.

- Eddy, M. ., Abu-Orf, M., Bowden, G., Burton, F. L., Pfrang, W., Stensel, H. D., Tchobanoglous, G., Tsuchihashi, R., y (Firm), A. (2014). *Wastewater engineering: treatment and resource recovery*. McGraw Hill Education.
- Ekama, G. (2011). 4.14 - *Biological Nutrient Removal*, pp. 409–526. Elsevier, Oxford.
- Fernández Sevilla, J. M. (2014). Fotobiorreactores para el cultivo masivo de microalgas. *Microbiological Biotechnology Universidad de Almería*.
- Foo, K. Y. y Hameed, B. H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical engineering journal*, 156(1):2–10.
- Foresti, E., Zaiat, M., y Vallero, M. (2006). Anaerobic processes as the core technology for sustainable domestic wastewater treatment: Consolidated applications, new trends, perspectives, and challenges. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 5(1):3–19.
- Franco-Morgado, M. (2018). *Tratamiento integral de biogás y nutrientes residuales de la digestión anaerobia en un fotobiorreactor Alcalino*. Tesis doctoral, Universidad Nacional Autónoma de México.
- García, M. d. C. (2002). Regeneración de zeolita clinoptilolita empleada para la remoción de amonio.
- Gerardi, M. H. (2003). *Nitrification and denitrification in the activated sludge process*. John Wiley & Sons.
- Ghorbani, A., Karimzadeh, R., y Mofarahi, M. (2018). Mathematical modeling of fixed bed adsorption: Influence of main parameters on breakthrough curve. *Journal of Chemical and Petroleum Engineering*, 52(2):135–143.
- Grismer, M. E. y Collison, R. S. (2017). The zeolite-anammox treatment process for nitrogen removal from wastewater—a review. *Water*, 9(11):901.

- Guisasola, A., Jubany, I., Baeza, J. A., Carrera, J., y Lafuente, J. (2005). Respirometric estimation of the oxygen affinity constants for biological ammonium and nitrite oxidation. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 80(4):388–396.
- Guo, J., Peng, Y., Wang, S., Ma, B., Ge, S., Wang, Z., Huang, H., Zhang, J., y Zhang, L. (2013). Pathways and organisms involved in ammonia oxidation and nitrous oxide emission. *Critical reviews in environmental science and technology*, 43(21):2213–2296.
- Gupta, V., Sadegh, H., Yari, M., Shahryari, G. R., Maazinejad, B., y Chahardori, M. (2015). Removal of ammonium ions from wastewater a short review in development of efficient methods. *Global Journal of Environmental Science and Management*.
- Górka, A., Papciak, D., Zamorska, J., y Antos, D. (2008). The influence of biofilm on the effectiveness of ion exchange process. *Industrial & engineering chemistry research*.
- Hao, X., Heijnen, J. J., y van Loosdrecht, M. C. M. (2002). Sensitivity analysis of a biofilm model describing a one-stage completely autotrophic nitrogen removal (*canon*) process. *Biotechnology and bioengineering*, 77 3:266–77.
- Hedström, A. y Rastas Amofah, L. (2008). Adsorption and desorption of ammonium by clinoptilolite adsorbent in municipal wastewater treatment systems. *Journal of Environmental Engineering and Science*, 7(1):53–61.
- Helfferich, F. G. (1962). *Ion Exchange*. McGraw-Hil.
- Helminen, J. y Paatero, E. (2006). Ammonium removal from aqueous solutions using sulfonated polystyrene grafted silica gel sorbent. *Separation science and technology*, 41(06):1043–1059.
- Hernández-Pérez, A. y Labbé, J. I. (2014). Microalgas, cultivo y beneficios. *Revista de biología marina y oceanografía*, 49(2):157–173.
- Holmes, D. E., Dang, Y., y Smith, J. A. (2019). Nitrogen cycling during wastewater treatment. En *Advances in Applied Microbiology*, volumen 106, pp. 113–192. Elsevier.

- Hunik, J. H., Bos, C. G., van den Hoogen, M. P., De Gooijer, C. D., y Tramper, J. (1994). Co-immobilized nitrosomonas europaea and nitrobacter agilis cells: validation of a dynamic model for simultaneous substrate conversion and growth in κ -carrageenan gel beads. *Biotechnology and Bioengineering*, 43(11):1153–1163.
- Ji, Z.-Y., Yuan, J.-S., y Li, X.-G. (2007). Removal of ammonium from wastewater using calcium form clinoptilolite. *Journal of Hazardous Materials*, 141(3):483–488.
- John, M. y Kurtis, F. (2000). *Métodos numericos con MATLAB*. Prentice Hall.
- Karadag, D., Koc, Y., Turan, M., y Armagan, B. (2006). Removal of ammonium ion from aqueous solution using natural turkish clinoptilolite. *Journal of Hazardous Materials*, 136(3):604–609.
- Khan, A. A., Gaur, R. Z., Tyagi, V., Khursheed, A., Lew, B., Mehrotra, I., y Kazmi, A. (2011). Sustainable options of post treatment of *uasb* effluent treating sewage: a review. *Resources, Conservation and Recycling*, 55(12):1232–1251.
- Kowalchuk, G. A. y Stephen, J. R. (2001). Ammonia-oxidizing bacteria: a model for molecular microbial ecology. *Annual Reviews in Microbiology*, 55(1):485–529.
- Kujawa-Roeleveld, K. y Zeeman, G. (2006). Anaerobic treatment in decentralised and source-separation-based sanitation concepts. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 5(1):115–139.
- Kurniawan, T. (2019). Kinetic and isotherm study of ammonium sorption using natural zeolites from lampung. En *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, volumen 673. IOP Publishing.
- Lahav, O. y Green, M. (1998). Ammonium removal using ion exchange and biological regeneration. *Water Research*, 32(7):2019–2028.
- Lahav, O. y Green, M. (2000a). Ammonium removal from primary and secondary effluents

- using a bioregenerated ion-exchange process. *Water Science and Technology*, 42(1-2):179–185.
- Lahav, O. y Green, M. (2000b). Bioregenerated ion-exchange process: The effect of the biofilm on ion-exchange capacity and kinetics. *Water Sa*, 26(1):51–57.
- Lee, M.-C., Lin, Y.-H., y Yu, H.-W. (2014). Kinetics of nitrification in a fixed biofilm reactor using dewatered sludge-fly ash composite ceramic particle as a supporting medium. *Biodegradation*, 25:849–865.
- Lettinga, G., De Man, A., Van der Last, A., Wiegant, W., Van Knippenberg, K., Frijns, J., y Van Buuren, J. (1993). Anaerobic treatment of domestic sewage and wastewater. *Water Science and Technology*, 27(9):67–73.
- Ling, J. y Chen, S. (2005). Impact of organic carbon on nitrification performance of different biofilters. *Aquacultural engineering*, 33(2):150–162.
- Ling, J. y Shulin, C. (2005). Impact of organic carbon on nitrification performance of different biofilters. *Aquacultural Engineering*, 33:150–162.
- Lito, P. F., Cardoso, S. P., Loureiro, J. M., y Silva, C. M. (2012). Ion exchange equilibria and kinetics. En *Ion Exchange Technology I: Theory and Materials*, pp. 51–120. Springer.
- Liu, L., Li, N., Tao, C., Zhao, Y., Gao, J., Huang, Z., Zhang, J., Gao, J., Zhang, J., y Cai, M. (2021). Nitrogen removal performance and bacterial communities in zeolite trickling filter under different influent c/n ratios. *Environmental Science and Pollution Research*, 28(13):15909–15922.
- Liu, Y., Gu, J., y Zhang, M. (2019). *A-B Processes: Towards Energy Self-sufficient Municipal Wastewater Treatment*.
- Lohani, S. P., Bakke, R., y Khanal, S. N. (2015). A septic tank-uasb combined system for domestic wastewater treatment: a pilot test. *Water and Environment Journal*, 29(4):558–565.

- López, M. G. B. (2002). Eliminación biológica de nutrientes en un reactor biológico secuencial. *Universitat Politècnica de Catalunya*.
- López Vázquez, C. M., Buitrón Méndez, G., García, H. A., y Cervantes Carrillo, F. J. (2017). *Tratamiento biológico de aguas residuales: Principios, modelación y diseño*. IWA Publishing.
- Mai, D., Kunacheva, C., y Stuckey, D. (2018). A review of posttreatment technologies for anaerobic effluents for discharge and recycling of wastewater. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 48(2):167–209.
- Margeta, K., Logar, N. Z., Šiljeg, M., y Farkaš, A. (2013). Natural zeolites in water treatment—how effective is their use. *Water treatment*, 5:81–112.
- Markovska, L., Meshko, V., Noveski, V., y Marinkovski, M. (2001). Solid diffusion control of the adsorption of basic dyes onto granular activated carbon and natural zeolite in fixed bed columns. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 66(7):463–475.
- Martins, T. H., Souza, T. S., y Foresti, E. (2017). Ammonium removal from landfill leachate by clinoptilolite adsorption followed by bioregeneration. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(1):63–68.
- Mastinu, A., Kumar, A., Maccarinelli, G., Bonini, S. A., Premoli, M., Aria, F., Gianoncelli, A., y Memo, M. (2019). Zeolite clinoptilolite: Therapeutic virtues of an ancient mineral. *Molecules*, 24(8):1517.
- Medvidović, N. V., Perić, J., y Trgo, M. (2006). Column performance in lead removal from aqueous solutions by fixed bed of natural zeolite–clinoptilolite. *Separation and Purification Technology*, 49(3):237–244.
- Mérida, L. G. R., Lopes, E. J., y Zepka, L. Q. (2013). Fotobiorreactor: herramienta para cultivo de cianobacterias. *Revista Ciencia y Tecnología*, 6(2):9–19.

- Miladinovic, N. y Weatherley, L. (2008). Intensification of ammonia removal in a combined ion-exchange and nitrification column. *Chemical Engineering Journal*, 135(1-2):15–24.
- Miladinovic, N. D. (2005). *Biological interactions during ion exchange removal of ammonia from terrestrial and marine waste water*. Tesis doctoral, University of Canterbury. Chemical and Process Engineering.
- Montràs, A., Pycke, B., Boon, N., Gòdia, F., Mergeay, M., Hendrickx, L., y Perez, J. (2008). Distribution of nitrosomonas europaea and nitrobacter winogradskyi in an autotrophic nitrifying biofilm reactor as depicted by molecular analyses and mathematical modelling. *Water research*, 42:1700–14.
- Morgenroth, E. (2017). Modelación matemática de biopelículas. En López Vázquez, C. M., Buitrón Méndez, G., García, H. A., y Cervantes Carrillo, F. J., editores, *Tratamiento biológico de aguas residuales: Principios, modelación y diseño*, pp. 511–554. IWA Publishing, London, UK.
- Mullen, P., Venkiteshwaran, K., Zitomer, D. H., y Mayer, B. K. (2019). Ion exchange nutrient recovery from anaerobic membrane bioreactor permeate. *Water Environment Research*, 91(7):606–615.
- Nasr, M. (2018). Modeling applications in bioremediation of hydrocarbon pollutants. En *Microbial Action on Hydrocarbons*, pp. 181–197. Springer.
- Nesterenko, P. N. (2019). Ion exchange overview. En *Encyclopedia of Analytical Science*, pp. 204–210. Elsevier.
- Neveu, A., Gaspard, M., Blanchard, G., y Martin, G. (1985). La diffusion intraparticulaire dans la clinoptilolite application aux ions na^+ et nh_4^+ . *water research*, 19(5):611–618.
- Olguín, M. T. (2018). Zeolitas características y propiedades.
- Ostroski, I. C., Borba, C. E., Silva, E. A., Arroyo, P. A., Guirardello, R., y Barros, M. A.

- (2011). Mass transfer mechanism of ion exchange in fixed bed columns. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 56(3):375–382.
- Ostroski, I. C., Dantas, J. H., Silva, E. A., Arroyo, P. A., y Barros, M. A. (2012). Competing ion exchange of zn^{2+} and fe^{3+} in nay zeolite. *Adsorption Science & Technology*, 30(4):275–291.
- Perez-Garcia, O., Escalante, F. M., de Bashan, L. E., y Bashan, Y. (2011). Heterotrophic cultures of microalgae: Metabolism and potential products. *Water Research*, 45(1):11–36.
- Piciooreanu, C., van Loosdrecht, M. C. M., y Heijnen, J. J. (1997). Modelling the effect of oxygen concentration on nitrite accumulation in a biofilm airlift suspension reactor. *Water Science and Technology*, 36(1):147–156.
- Poulopoulos, S. G. e Inglezakis, V. J. (2006). *Adsorption, ion exchange and catalysis: design of operations and environmental applications*. Elsevier.
- Ramkumar, J. y Mukherjee, T. (2012). *Principles of ion exchange equilibria*, pp. 41–49. Ion Exchange Technology I: Theory and Materials. Cited By :1.
- Rittmann, B. E. y McCarty, P. L. (2001). *Environmental biotechnology: principles and applications*. McGraw-Hill Education.
- Rivero, M. J., Primo, O., y Ortiz, M. I. (2004). Modelling of cr (vi) removal from polluted groundwaters by ion exchange. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology*, 79(8):822–829.
- Sánchez, J. y Sanabria, J. (2009). Metabolismos microbianos involucrados en procesos avanzados para la remoción de nitrógeno, una revisión prospectiva. *Revista Colombiana de Biotecnología*, 11(1):114–124.
- Sandoval-Ibarra, F. D., López-Cervantes, J. L., y Gracia-Fadrique, J. (2015). Ecuación de langmuir en líquidos simples y tensoactivos. *Educación química*, 26(4):307–313.

- Sarioglu, M. (2005). Removal of ammonium from municipal wastewater using natural turkish (dogantepe) zeolite. *Separation and purification technology*, 41(1):1–11.
- Sarkar, S. K. (2018). *Marine Algal Bloom: Characteristics, Causes and Climate Change Impacts*. Springer.
- Schlegel, H. G. y Zaborosch, C. (1997). *Microbiología general*. Omega Barcelona.
- Su, P., He, J., Zuo, X., Chen, Z., y Li, Z. (2019). Modelling the simultaneous effects of organic carbon and ammonium on two-step nitrification within a downward flow biofilm reactor. *Process Safety and Environmental Protection*, 125:251–259.
- Suarez, J. y Jácome, A. (2007). Eliminación de nitrógeno de las aguas residuales. procesos de nitrificación y desnitrificación. *Master en Ingeniería del Agua, Universidad de Coruña*.
- Thi Mai, D., Kunacheva, C., y Stuckey, D. (2018). Post-treatment of anaerobic membrane bioreactor (anmbr) effluent using activated carbon. *Bioresource Technology*, 266.
- Toro-Huertas, E. I., Franco-Morgado, M., de los Cobos Vasconcelos, D., y González-Sánchez, A. (2019). Photorespiration in an outdoor alkaline open-photobioreactor used for biogas upgrading. *Science of The Total Environment*, 667:613–621.
- Von Sperling, M. (2007). *Activated sludge and aerobic biofilm reactors*. IWA publishing.
- Wasielowski, S., Rott, E., Minke, R., y Steinmetz, H. (2018). Evaluation of different clinoptilolite zeolites as adsorbent for ammonium removal from highly concentrated synthetic wastewater. *Water*, 10(5):584.
- Wiesmann, U. (1994). Biological nitrogen removal from wastewater. *Biotechnics/wastewater*, pp. 113–154.
- Wilke, C. R. y Chang, P. (1955). Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions. *AIChE Journal*, 1(2):264–270.

- Wilson, E. y Geankoplis, C. (1966). Liquid mass transfer at very low reynolds numbers in packed beds. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 5(1):9–14.
- Winkler, M. A. (1986). Tratamiento biológico de aguas de desecho. Technical report, Limusa,.
- Worch, E. (2012). *Adsorption Technology in Water Treatment: Fundamentals, Processes, and Modeling*. De Gruyter.
- Zagorodni, A. A. (2007a). Chapter 10 - kinetics of ion exchange. En Zagorodni, A. A., editor, *Ion Exchange Materials*, pp. 221–241. Elsevier, Oxford.
- Zagorodni, A. A. (2007b). Chapter 8 - physico-chemical description of ion exchange processes. En Zagorodni, A. A., editor, *Ion Exchange Materials*, pp. 169–198. Elsevier, Oxford.
- Zaidi, S. (2012). Zeolites as inorganic ion exchangers for environmental applications: an overview. *Ion Exchange Technology II*, pp. 183–215.
- Zhang, W., Zhou, Z., An, Y., Du, S., Ruan, D., Zhao, C., Ren, N., y Tian, X. (2017). Optimization for zeolite regeneration and nitrogen removal performance of a hypochlorite-chloride regenerant. *Chemosphere*, 178:565–572.
- Zhu, S. y Shulin, C. (2002). The impact of temperature on nitrification rate in fixed film biofilters. *Aquacultural Engineering*, 26:221–237.