



ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL
FACULTAD DE INGENIERÍA EN CIENCIAS DE LA TIERRA

“Caracterización mineralógica del depósito de zeolitas naturales en el río
Guaraguau (Isidro Ayora, provincia del Guayas) y su aplicación en la
remoción de amonio en aguas residuales.”

TESIS DE GRADO

Previo a la obtención del Título de:

INGENIERO EN GEOLOGÍA

Presentada Por:

Daniel Omar Garcés León

GUAYAQUIL- ECUADOR

2013

AGRADECIMIENTOS

A Dios por guiarme y darme fortaleza para culminar esta etapa de mi vida.

A mi madre Inés, mi padre Antonio, mi hermana Heliza, mi sobrina Kamila, por su amor y apoyo en todo momento, por sus consejos, por la motivación del día a día, y porque en gran parte gracias a ustedes, hoy puedo ver alcanzada esta meta, ya que siempre estuvieron impulsándome en los momentos más difíciles.

A Emilia, por todo el amor y cariño que me brinda, por haberme ayudado a alcanzar la meta que hoy logro, porque ha estado junto a mí y ha sido mi soporte para no darme por vencido, y sobre todo porque ha sido incondicional.

Al Dr. Fernando Morante, por brindarme la oportunidad de ingresar al mundo de la investigación, y guiarme en las distintas etapas que he vivido, como alumno, como investigador y como docente.

Al Dr. Paúl Carrión y la Dra. Paola Romero, por su respaldo y guía en mi continua preparación, por haber confiado en que puedo lograr mayores metas y permitirme colaborar con ustedes.

Al CIPAT-ESPOL y sus miembros, Sonia, Samantha, Javier, Washington, Priscila, Joseph, Don Carlos, por permitirme formar parte del grupo de investigadores.

Al Dr. Lieven Machiels y el Dr. Jan Elsen, investigadores de la Universidad Católica de Leuven (Bélgica) por colaborar con nosotros en las investigaciones en zeolitas. Dank je mijn lieve vriend Lieven voor al uw hulp en vriendschap voor al dit jaar. Zonder jou dit proefschrift zou niet mogelijk zijn om gedaan. Mijn beste wensen voor jou, Valeria en Maria.

A Verónica Ramos y su esposo Jorge Vizuela por su amistad y ayuda en la elaboración de esta tesis.

Al Dr. David Matamoros, por su apoyo en el uso de los laboratorios de medio ambiente.

Daniel Omar Garcés León

DEDICATORIA

A todos mis seres queridos.

Daniel Omar Garcés León

TRIBUNAL DE GRADUACIÓN

Ing. Heinz Terán M.

Decano de la FICT

Dr. Fernando Morante C.

Director de Tesis

Ing. Edison Navarrete C.

Vocal

DECLARACIÓN EXPRESA

“La responsabilidad del contenido de esta Tesis de Grado, me corresponde exclusivamente; y el patrimonio intelectual de la misma a la Escuela Superior Politécnica del Litoral”

(Reglamento de Graduación de la ESPOL).

Daniel Omar Garcés León

RESUMEN

Las zeolitas son minerales que viene siendo estudiados desde hace más de 250 años, en el Ecuador se descubrieron zeolitas hace más de 20 años y desde entonces se las ha venido investigando. El presente trabajo pretende representar la caracterización mineralógica de las zeolitas presentes en la zona de Isidro Ayora, en el río Guaraguau (35 km al noroeste de Guayaquil) y de evaluar una aplicación para remoción del ión amonio en aguas de un efluente de la zona industrial de Guayaquil.

En esta zona de estudio se realizaron campañas de muestro en el río Guaraguau, el mismo que permite evidenciar las Formaciones Piñón, Calentura, Cayo y Guayaquil. La Formación Cayo ha presentado un gran interés geológico debido a la gran variedad y cantidad de minerales zeolíticos que se formaron, minerales tales como: mordenita, laumontita, heulandita, clinoptilolita. Estos minerales aparecieron debido a depositaciones de materiales piroclástico de erupciones volcánicas submarinas, las mismas que, mediante la influencia de presiones, temperaturas y soluciones marinas, permitieron cristalizaciones y alteraciones que dieron origen a las zeolitas.

Para poder caracterizar a las zeolitas se realizaron perfiles estratigráficos, muestreos, y análisis de cuantificaciones por Difractometría de Rayos X, los mismos que nos permitieron clasificar la Formación Cayo en 2 miembros: la Formación Cayo Superior y la Formación Cayo Inferior. La Formación Cayo

inferior presentó una mineralogía más sódica y silíceo, mientras que la formación Cayo Superior es más cálcica y poco silíceo.

Las zeolitas poseen múltiples aplicaciones, entre las cuales están la agricultura, la industria del cemento, y la filtración de agua. En este trabajo se ensayó la capacidad de filtración de las zeolitas para remover amonio, comparando la Formación Cayo Superior con la Formación Cayo Inferior.

Los resultados mostraron la correlación de la capacidad de remoción del ion amonio con la mineralogía de la Formación Cayo, donde la formación Cayo Inferior presentó mejor remoción del amonio que la Cayo Superior; esto se debe a la composición química y mineralógica que poseen las zeolitas. La Formación Cayo Inferior, al poseer minerales como Mordenita y Laumontita (todos con relación $Na > Ca$), tiende a intercambiarse selectivamente con el ion amonio, removiendo así este contaminante a concentraciones más reducidas durante un tiempo más prolongado que la Formación Cayo Superior. La Formación Cayo Superior, al poseer como minerales predominantemente a las zeolitas tipo Heu (Clinoptilolita – Heulandita), no retiene con facilidad el ion amonio lo que conlleva a una rápida saturación.

ÍNDICE GENERAL

AGRADECIMIENTOS	I
DEDICATORIA	III
TRIBUNAL DE GRADUACIÓN	IV
DECLARACIÓN EXPRESA	V
RESUMEN	VI
ÍNDICE GENERAL	VIII
INDICE DE FIGURAS.....	X
INDICE DE TABLAS	XIII
ABREVIATURAS	XV
CAPÍTULO 1 Generalidades	1
1.1 Introducción.....	2
1.2. Ubicación y descripción de la zona de estudio.....	9
1.3. Planteamiento del problema.....	9
1.4. Objetivos	12
1.5. Hipótesis.....	13
1.6. Metodología de investigación	13
CAPÍTULO 2 Muestreo.....	16
2.1 Muestro de Zeolitas	17
2.1.1 Ubicación de puntos de muestro geológico	18
2.2 Muestreo del efluente	32
2.2.1 Manejo y conservación de las muestras:.....	33
2.2.2 Ubicación del punto de muestreo del efluente	37
CAPÍTULO 3 Marco geológico y mineralógico	39
3.1 Geología general del Ecuador	40
3.2 Marco geológico local	46
3.2.1 Sección de río Guaraguau	46
3.2.2 Descripción de la columna Litológica.....	49
3.2.2.1 Formación Piñón y Formación Calentura	50
3.2.2.2 Formación Cayo	51
CAPÍTULO 4 Caracterización de muestras	57
4.1 Caracterización de muestras de zeolitas	58
4.1.1 Análisis mineralógico	58
4.1.1.3 Mediciones de DRX	62

4.1.2 Resultados del análisis mineralógico de las muestras de zeolitas	63
4.2 Caracterización de muestras de agua	79
4.2.1 Análisis Físicos del agua	79
4.2.2 Análisis Químicos del Agua	83
4.2.3 Resultados de análisis	85
CAPÍTULO 5 Teoría y conocimiento de los medios filtrantes.....	88
5.1 Teoría de la filtración del agua	90
5.2 Teoría de la adsorción.....	95
5.3 Modelos de concentración en lecho fijo.....	97
5.4 Curvas de ruptura.....	98
5.5 Longitud de lecho no utilizado	102
5.6 Capacidad de intercambio catiónico (CIC)	103
5.7 Espectrofotometría de absorción.....	105
5.8 Adsorción y concentración	107
CAPÍTULO 6 Experimentación con los medios filtrantes.....	110
6.1 La zeolita como filtro.....	111
6.2 Curvas de ruptura del catión amonio.....	113
CAPÍTULO 7 Resultados de experimentos	119
7.1 Descripción de los resultados de geología y mineralología.....	120
7.2 Descripción de los resultados de la filtración.....	122
7.3 Descripción de relación entre mineralogía y capacidad de adsorción	129
CAPÍTULO 8 Conclusiones y recomendaciones.....	132
8.1 Conclusiones.....	133
8.2 Recomendaciones.....	137
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	138
ANEXOS.....	145
ANEXO 1: Tabla de presencia de mineralogía de zeolitas	146
ANEXO 2: Participación del tesista en proyectos relacionados al tema de zeolitas.	159
ANEXO 3: Resúmenes de publicaciones realizadas en temas relacionados a zeolitas	164

INDICE DE FIGURAS

Figura 1.1: Historia de la producción de zeolitas naturales en el Ecuador. (Agencia de Regulación y Control Minero, 2012).....	8
Figura 1.2: Zona de estudio geológico en el río Guaraguau.....	11
Figura 2.1: Corte y muestreo en el río Guaraguau.....	19
Figura 2.2: Zonas de muestreo norte (base de la Formación Cayo). A la izquierda se presentan las 2 primeras zonas de muestro por separado; a la derecha una vista genera de toda las zonas de muestreo en el río Guaraguau.....	20
Figura 2.3: Zona de muestreo sur (techo de la Formación Cayo). A la izquierda se encuentra la tercera zona de muestro; a la derecha una vista general de todas las zonas de muestro en el río Guaraguau.....	21
Figura 2.4: Mapa de ubicación de muestra de agua de efluente en la zona industrial de Guayaquil.	38
Figura: 3.1: Marco Geomorfológico del Ecuador con sus cinco regiones: La Planicie Costera o Costa, la Sierra con sus dos cordilleras: Occidental y Real, el Valle Interandino, la Zona Sub Andina y la Cuenca Amazónica	41
Figura 3.2: Diferenciación entre terrenos de afinidad oceánica y continental. Origen oceánico del basamento de la costa ecuatoriana	42
Figura 3.3: Ubicación de la Cordillera Chongón Colonche y del área de la Formación Cayo..	45
Figura 3.4: Mapa litológico - estratigráfico del río Guaraguau.....	48
Figura 3.5: Clasificación litológica de las rocas compuestas por fragmentos piroclásticos.....	49
Figura 3.6: División de la formación Cayo. (Machiels et al., por publicar).....	52
Figura 4.1: Mapas de cuantificación de zeolita tipo Heu en la sección del río Guaraguau.	75

Figura 4.2: Mapas de cuantificación de estilbita en la sección del río Guaraguau.....	75
Figura 4.3: Mapas de cuantificación de laumontita en la sección del río Guaraguau.....	76
Figura 4.4: Mapas de cuantificación de cuarzo en la sección del río Guaraguau.....	76
Figura 4.5: Mapas de cuantificación de mordenita en la sección del río Guaraguau.....	77
Figura 4.6: Mapas de cuantificación de albita en la sección del río Guaraguau.....	77
Figura 4.7: Mapas de cuantificación de arcilla en la sección del río Guaraguau.....	78
Figura 4.8: Fotografía del espectrofotómetro Spectroquant Nova 60 con los tubos de ensayo durante un ensayo de lectura.	87
Figura 5.1: Esquema de velocidad de filtración.	94
Figura 5.2: Perfiles de concentración en lecho fijo.	98
Figura 5.3: Curva de ruptura para adsorción en lecho fijo.	100
Figura 5.4: Curva de ruptura con amplia zona de transferencia	101
Figura 5.5: Diseño de un equipo experimental para medir absorción o transmitancia a una única longitud de onda.....	105
Figura 5.6: Ilustración de la intensidad de la luz atravesando un medio.....	109
Figura 6.1: Adsorción de cationes en columnas y curva de ruptura de un adsorbente.....	112
Figura 6.2: Adsorción de cationes en columnas y curva de ruptura de un adsorbente.....	115
Figura 7.1: Representación porcentual de presencia del minerales en la Formación Cayo.....	121
Figura 7.2: Relación entre la columna geológica y la mineralización presente en el río Guaraguau.....	121

Figura 7.3: Curvas de concentraciones de amonio C_n/C_o Vs. Volumen filtrado del compuesto de la zona sur (Formación Cayo Superior). 127

Figura 7.4: Curvas de concentraciones de amonio C_n/C_o Vs. Tiempo filtrado del compuesto de la zona sur (Formación Cayo Superior)..... 128

Figura 7.5: Curvas de concentraciones de amonio C_n/C_o Vs. Volumen filtrado del compuesto de la zona norte (Formación Cayo Inferior)..... 128

Figura 7.6: Curvas de concentraciones de amonio C_n/C_o Vs. Tiempo filtrado del compuesto de la zona norte (Formación Cayo Inferior)..... 129

Figura 7.6: Relación entre la columna geológica presente en el río Guaraguau y la capacidad de adsorción en los compósitos norte y sur. 131

INDICE DE TABLAS

Tabla 1.1: Producción de rocas y minerales industriales del Ecuador.....	7
(Agencia de Regulación y Control Minero, 2012)	7
Tabla 2.1: Tabla de muestras de zeolitas en el río Guaraguau.....	22
Tabla 2.2: Conjunto de muestras que conforman el compósito norte del río Guaraguau (Formación Cayo Inferior).	30
Tabla 2.3: Conjunto de muestras que conforman el compósito Sur del río Guaraguau (Formación Cayo Superior).....	31
Tabla 2.4: Técnicas generales para la conservación de muestras – análisis físico – químico. (NTE INEN 2169).	37
Tabla 2.5: Coordenadas de la muestra de agua	38
Tabla 4.1: Cuantificación de Muestras de zeolitas del río Guaraguau.	66
Tabla 4.2: Cuantificación de los compósitos de la zona norte (Formación Cayo Inferior) y sur (Formación Cayo Superior) del río Guaraguau.	74
Tabla 4.3: Características iniciales de la muestra de agua del efluente	86
Tabla 5.1: Clasificación de los filtros (Zurita, 2008).....	93
Tabla 5.2: Términos usados en espectrometría de absorción. (Rubinson, 2001).....	107
Tabla 6.1: Características iniciales de los compósitos en río Guaraguau. ..	113
Tabla 6.2: velocidades de filtración y goteo	114
Tabla 6.3: Datos de concentración por fracción de volumen filtrado del compósito de la zona norte del río Guaraguau (base de la Formación Cayo).	116
Tabla 6.4: Datos de concentración por fracción de volumen filtrado del compósito de la zona sur del río Guaraguau (techo de la Formación Cayo).	118
Tabla 7.1: Porcentajes de presencia del minerales en la Formación Cayo (Anexo 1).....	121

Tabla 7.2: Datos de concentración relativa C/C_0 por fracción de volumen filtrado del compósito de la zona Norte del río Guaraguau (techo de la Formación Cayo).	124
Tabla 7.3: Datos de concentración relativa C/C_0 por fracción de volumen filtrado del compósito de la zona sur del río Guaraguau (techo de la Formación Cayo).	126

ABREVIATURAS

WGS84:	World Geodetic System 84
CCC	Cordillera Chongón-Colonche
CCO	Cordillera Costera
PSE	Península de Santa Elena
CP	Cuenca Progreso
CM	Cuenca Manabí

SIMBOLOGÍA

Km:	Kilómetros
m:	Metro
cm:	Centímetros
cm ³ :	Centímetros cúbicos
ml:	Mililitro
mg/L:	Miligramos sobre litro
Kg:	Kilogramo
g:	Gramo
°C	Grados Centígrados
μS	Micro Siemens
ppt	Partes por trillón
%	Porcentaje

CAPÍTULO 1

Generalidades

1.1 INTRODUCCIÓN

Los estudios de los materiales es una ciencia que abarca gran cantidad de rocas y minerales debido a sus aplicaciones en las distintas áreas, siendo así dentro del grupo de los minerales naturales tenemos el estudio de las zeolitas naturales. Este mineral no metálico presenta dentro de la comunidad científica un interés muy particular por sus resultados en las áreas de agricultura, en la industria de los catalizadores, en la industria del cemento, en el área pecuaria, en la remediación ambiental, en el área avícola, en la industria de las rocas ornamentales y decorativas, en la medicina y en el desarrollo de nuevas tecnologías.

En la historia, las zeolitas fueron descubiertas hace aproximadamente 250 años durante investigaciones de los cristales presentes en rocas basálticas.

Las zeolitas son una familia de minerales. Su estructura básica pertenece al grupo de los tectosilicatos y químicamente son aluminosilicatos hidratados. Este mineral no metálico ha sido estudiado por los mineralogistas durante más de 200 años. La historia de las zeolitas comenzó con el descubrimiento de la estilbita por el mineralogista Cronstedt. (Carr and Herz, 1989).

La definición de zeolitas fue dada por el mineralogista sueco Frederik Cronstedt en 1756 al observar que cuando se calentaba el mineral Estilbita expulsaba agua debido a que estas contienen moléculas de agua en su

estructura. Con esas cualidades Cronstedt la llamó zeolita, que proviene de las palabras griegas ζέω (zéo) que significa "hervir", y λίθος (líthos) que significa piedra, formando en conjunto el significado de "piedra irviente" (Coombs et al, 1997).

En la actualidad, se han reconocido alrededor de 60 especies naturales y poseen características de adsorción selectiva, por lo que fueron denominados "tamices moleculares".

A finales de 1950 se conocieron depósitos potentes de zeolitas en rocas sedimentarias, y se las han investigado debido a sus propiedades físicas y químicas. Desde entonces, se han citado más de 2000 descubrimientos de estos materiales en más de 40 países y se explotan zeolitas en más de una docena de ellos con propósitos comerciales.

Las zeolitas deben ser, y son de hecho, abundantes en zonas de la Tierra donde la actividad volcánica ha sido predominante en el pasado geológico reciente. (Sheppard, 1984).

A pesar de su variedad, sólo ocho zeolitas naturales son suficientemente abundantes en yacimientos sedimentarios para ser de interés como materia prima industrial; éstas son: analcima, chabazita, clinoptilolita, erionita, heulandita, laumontita, mordenita y phillipsita. (Hawkins, 1969).

Las conclusiones expresadas en el presente trabajo corresponden a los resultados de esta tesis, más algunos resultados de investigaciones y publicaciones anteriores en las que he participado, respaldando así la veracidad de lo expuesto. Ver Anexo 1 y Anexo 2.

Antecedentes del desarrollo histórico de las zeolitas en el mundo y el Ecuador

Históricamente ya ha existido un mercado de zeolitas a nivel mundial, las áreas de este mercado de zeolitas naturales existían en Europa, Asia y Norte América; los principales suministradores de ese mercado eran Japón, Hungría, Bulgaria, Cuba, Italia, Sudáfrica y Estados Unidos, y para la fecha se conocía la existencia de producciones reducidas en Australia, Checoslovaquia, Grecia y Turquía. Un dato adicional es la cifra récord de producción que se alcanzó en la antigua Unión Soviética durante el desastre nuclear de Chernobyl, cuando una planta de cerca de un millón de toneladas/año se puso en funcionamiento para la trituración de roca zeolítica, destinada a la eliminación de los radionúclidos contaminantes de suelos y aguas. (Vinagre, 2004)

En nuestro país las investigaciones sobre este mineral se efectuaron a mediados de los noventa por investigadores cubanos que visitaban el país quienes se percataron de la presencia de rocas zeolitizadas en la zona de

Pascuales-Guayaquil, posteriormente estas investigaciones fueron retomadas en el año 2000 por investigadores de la ESPOL quienes realizaron estudios minuciosos y comprobaron indicios de rocas zeolitizadas en el Parque Tecnológico Gustavo Galindo.

Estas primeras investigaciones sirvieron como base para futuras investigaciones en proyectos y temas de graduaciones, incluso hasta se creó un convenio de investigaciones con universidades de Bélgica dando oportunidad a formar una sub-componente de investigación en zeolitas. Fue tanto el Impacto de la subcomponente que estudiantes de maestrías y doctorados de la universidad de Lovaina (Bélgica) han estudiado las zeolitas en el Ecuador para entender la génesis y sus características. También es importante resaltar que han existido proyectos financiados por la entidad estatal anteriormente conocida como Consejo Nacional de Educación Superior (CONESUP) que y ahora es llamada Secretaria Nacional de Ciencia y Tecnología (SENECYT), para prospectar las zeolitas a lo largo de la cordillera Chongón Colonche. Ver Anexo 2 y 3.

Según Morante (2011), en el Ecuador existen actualmente varias empresas privadas dedicadas a la explotación y comercialización de zeolitas naturales. Se aplican principalmente en las áreas agrícolas: banano, arroz, caña de azúcar y flores; en el área acuícola: camarones; y agropecuaria: cama y nutrición de pollos. A continuación se muestra la Tabla 1.1 indicando la

producción de rocas y minerales industriales, así como la figura 1.1 mostrando la producción de zeolitas en el Ecuador desde el año 2000 hasta el 2011.

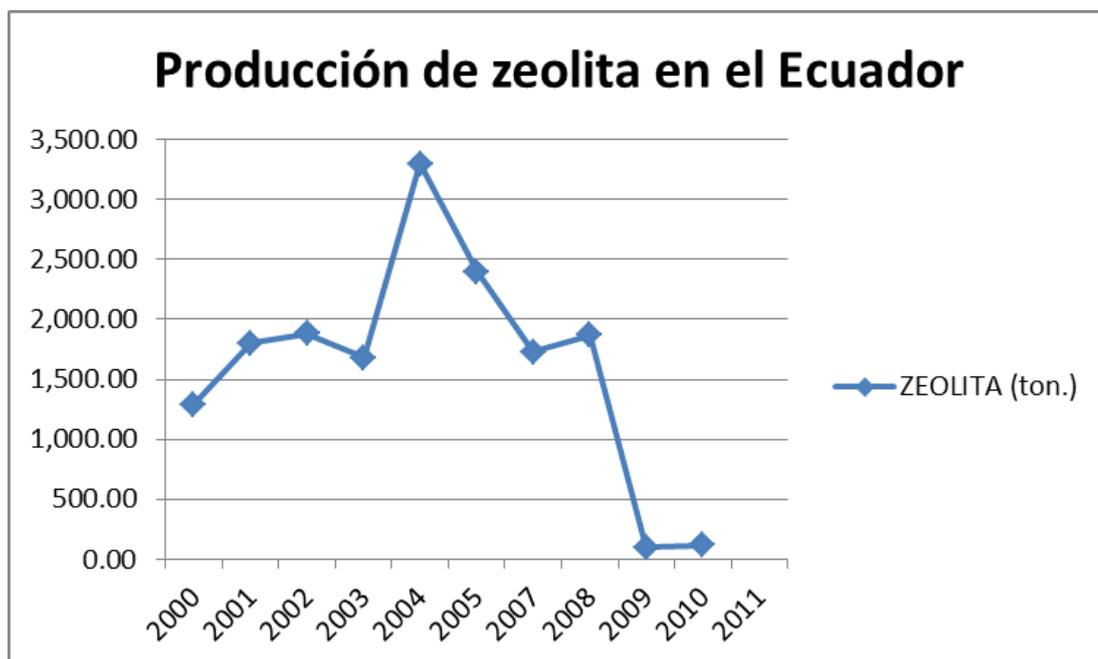


Figura 1.1: Historia de la producción de zeolitas naturales en el Ecuador. (Agencia de Regulación y Control Minero, 2012)

Según Morante (2011), a pesar de tener el recurso zeolita en grandes yacimientos encontrados sobre todo en la cordillera Chongón – Colonche, no se ha dado un verdadero desarrollo en cuanto a las aplicaciones (estas sólo se dan en la agricultura y en menor proporción en la industria camaronera y cama de animales), menos aún se comercializa como producto de exportación, y esto se debe a varios factores, entre los que se mencionan son los altos costos de investigación, altos costos de control de calidad, la falta de información técnica a los compradores del producto, influyendo así en la poca credibilidad del producto comercial.

1.2. UBICACIÓN Y DESCRIPCIÓN DE LA ZONA DE ESTUDIO

La zona de estudio se encuentra en la provincia del Guayas, a 35 km al noroeste de Guayaquil, se encuentra en la parte sur oeste de la cordillera Chongón Colonche, tal como se muestra en la figura 1.2.

El río Guaraguau se encuentra en la provincia del Guayas, a aproximadamente 35 km al noroeste de Guayaquil, este río posee un cauce que va en dirección sur a norte cruzando las Formaciones Guayaquil, Cayo, Calentura y Piñón en el respectivo orden.

La zona es accesible desde el norte por la Población de Isidro Ayora (Provincia del Guayas), y por el sur desde el Caserío de Casas Viejas (entrada en el Km 22 de la vía a la costa). El rumbo promedio de las capas volcanosedimentarias es NO-SE, y el buzamiento está dirigido ligeramente hacia el sur. La zona está estructuralmente poco afectada. De septiembre a noviembre esta zona es de fácil acceso debido a que hay escasez de lluvia y poca vegetación.

1.3. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

En la ciudad de Guayaquil la generación de aguas residuales es un producto inevitable de la actividad humana. El Amonio, es uno de los principales contaminantes orgánicos en las aguas residuales. Como consecuencia se

han implementado regulaciones en todo el mundo para limitar sus concentraciones en los efluentes.

Según Zurita (2008) y basándose en la alta selectividad de la zeolita, se ha considerado el intercambio catiónico como una alternativa tecnológica para su considerable disminución en las aguas residuales.

Desde épocas anteriores se viene utilizando los tradicionales medios filtrantes como son: el carbón activado, las arenas sílice, la antracita, las diatomeas, las resinas sintéticas, etc., dando resultados óptimos, pero con la desventaja de sus costos elevados, así como su presencia en la naturaleza limitada y no renovable.

Con la presente investigación, se pretende aplicar la filtración con zeolitas naturales como una alternativa para reducir los niveles de uno de los contaminantes más abundantes en los efluentes como lo es el amonio. Por medio de esta filtración, se probará la capacidad de reducir las concentraciones de amonio a valores menos ofensivos para el medio ambiente, ayudando a la conservación del mismo beneficiando así a la comunidad y a la naturaleza.

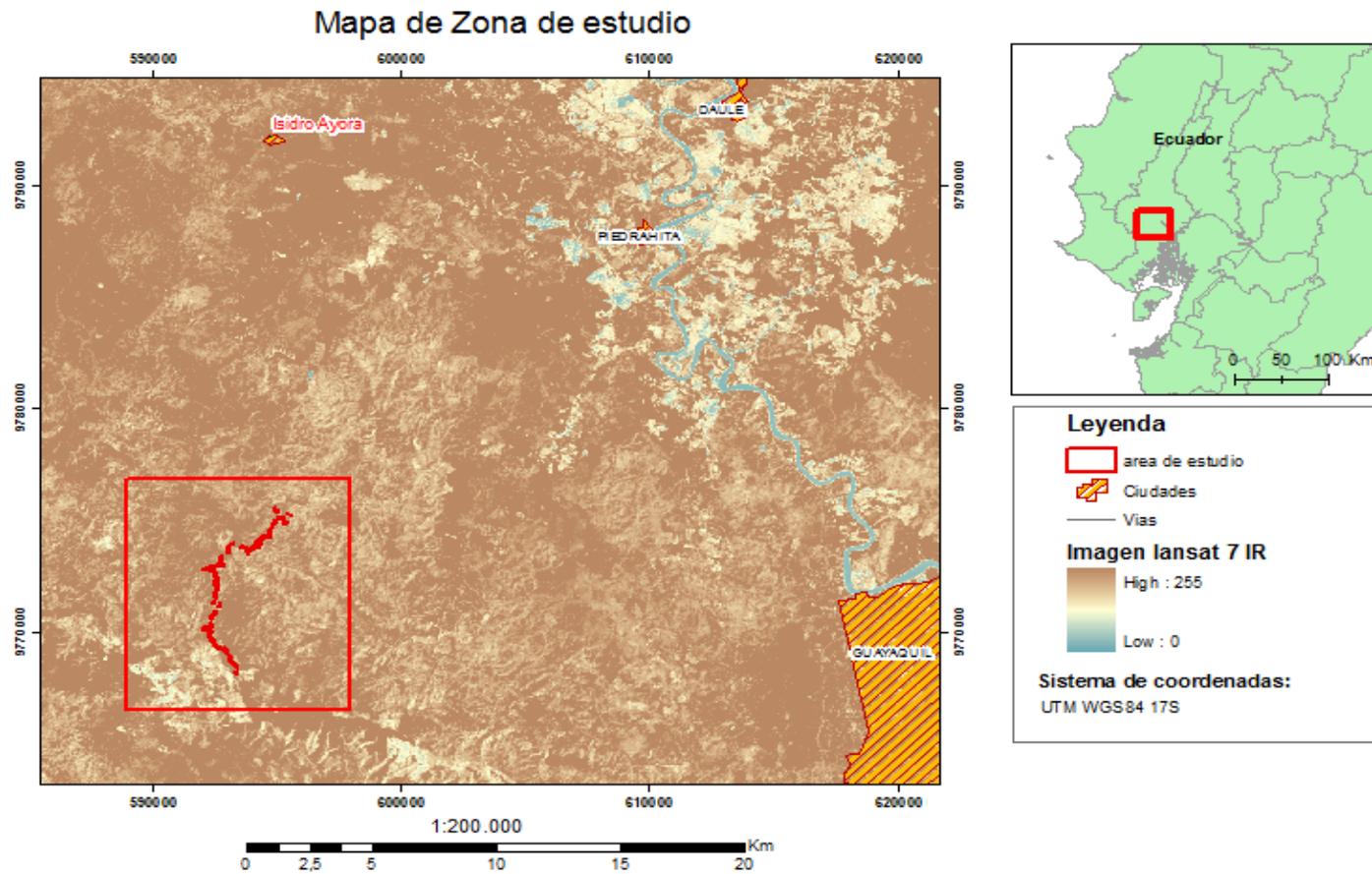


Figura 1.2: Zona de estudio geológico en el río Guaraguau.

1.4. OBJETIVOS

Objetivo General

Realizar un muestreo y caracterización mineralógica del depósito de zeolitas naturales en el río Guaraguau (Isidro Ayora, provincia del Guayas), con su posterior aplicación en la remoción del ión amonio en un efluente en la ciudad de Guayaquil.

Objetivos Específicos

- Realizar una prospección geológica y muestreo de campo en el río Guaraguau para determinar litología, y datos de interés geológico.
- Caracterización mineralógica de las muestras de campo.
- Elaborar mapas de concentraciones de minerales de zeolitas utilizando métodos geoestadísticos.
- Realizar muestreos del efluente en la ciudad de Guayaquil, y su posterior análisis previo a la filtración.
- Evaluar un filtro de lecho fijo a base zeolitas para la remoción de amonio de las muestras de agua.

1.5. HIPÓTESIS

Utilizando las zeolitas caracterizadas de los depósitos presentes en la zona de estudio, el filtro experimental será capaz de disminuir en al menos un 50% las concentraciones de amonio presentes en el efluente.

1.6. METODOLOGÍA DE INVESTIGACIÓN

Fase 1: Recopilación Bibliográfica

Esta fase comprende la búsqueda de información de estudios e informes anteriores tales como: Geología regional, topografía, artículos internacionales, informaciones técnicas de apoyo; y la delimitación de zona de estudio.

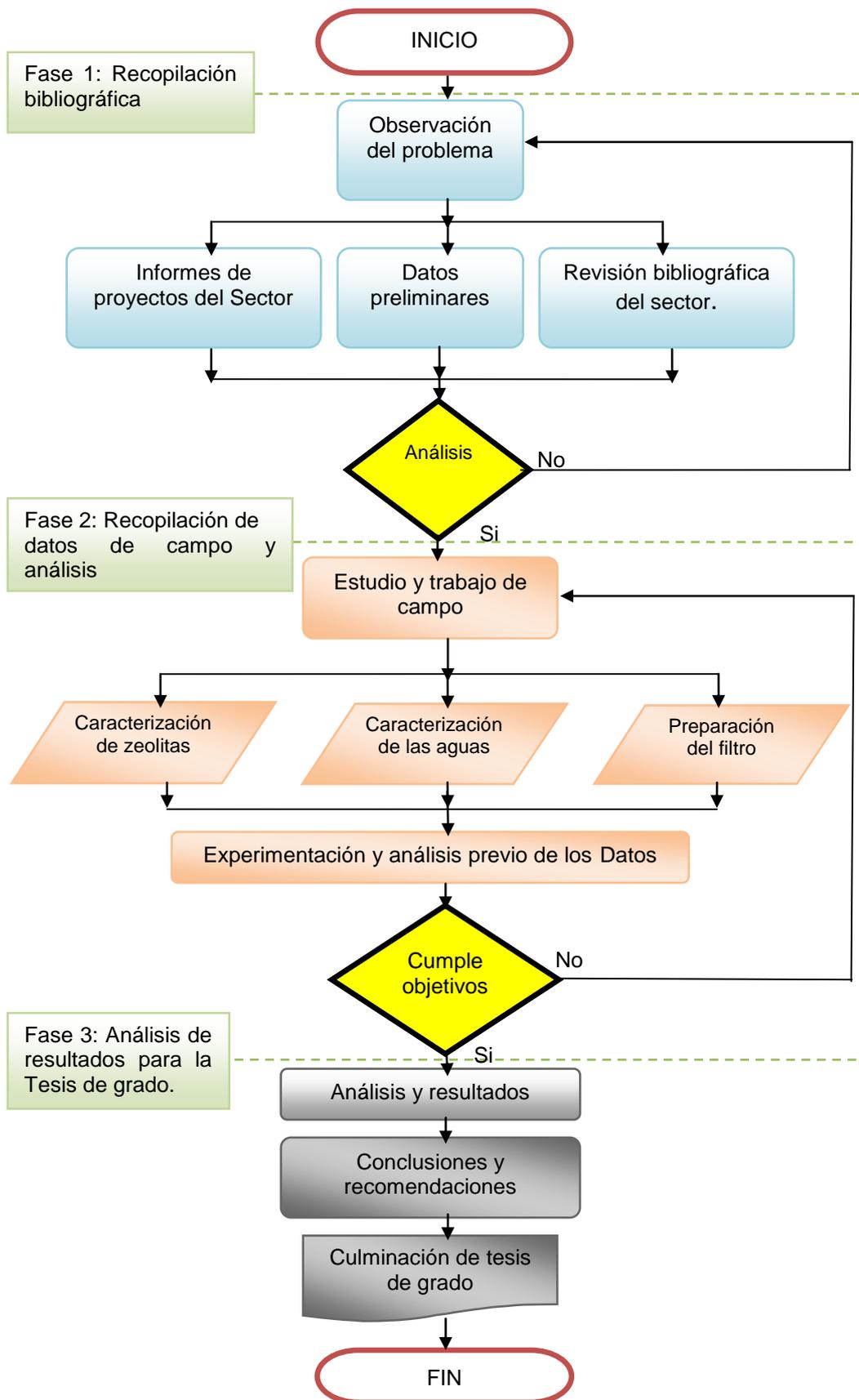
Fase 2: Recopilación y análisis de datos de campo

Esta fase comprende el trabajo de campo donde se realizaron reconocimientos geológicos y muestreos de zeolitas de las distintas canteras; luego se muestreó el efluente en las zonas de descarga. Después se realizaron análisis de Difracción de Rayos X para determinar la mineralogía de las muestras de rocas. Posteriormente se analizaron las muestras de agua, las mismas que fueron filtradas y

re-analizadas paulatinamente para determinar el nivel de remoción del contaminante presente.

Fase 3: Resultados y conclusiones para la tesis de grado

Presentación de resultados y formulación de conclusiones obtenidos por las filtraciones experimentales de los filtros con aguas contaminadas y la capacidad de remover al amonio como contaminante.



CAPÍTULO 2

Muestreo

Este capítulo estará dividido en 2 partes fundamentales: el muestro de zeolitas en la formación Cayo, y el muestro de las aguas residuales en un efluente en la zona industrial de la ciudad de Guayaquil.

2.1 MUESTRO DE ZEOLITAS

El muestreo es la fase de vital importancia para la evaluación del depósito mineral, pues de ahí el interés de que las muestras se tomen en las debidas condiciones. Para ello se toma del material del depósito mineralizado para llevar a cabo sobre él la investigación posterior correspondiente.

El método de muestreo usado fue de calicatas, este método consiste en la excavación de una canaleta que queda expuesta con un cierto volumen. Las dimensiones aproximadas de cada calicata fueron de 2m de largo, 15 cm de ancho, y 10 cm de profundidad. El modo de extracción fue utilizando un martillo y cincel, removiendo previamente 3 o 4 cm de la superficie meteorizada antes de tomar la muestra.

Desde el punto de vista teórico, existen diversos autores que han estudiado la problemática del tamaño óptimo de la muestra, pero para este caso de estudio se tomaron muestras de un peso aproximado de 2 Kg.

En la tabla 2.1 y la figura 2.1 se ilustran los puntos donde se realizó el muestreo de rocas en el río Guaraguau para analizar posteriormente el contenido de zeolitas presentes por medio de Difracción de Rayos X.

2.1.1 Ubicación de puntos de muestro geológico

En la tabla 2.2 y las figuras 2.2 y 2.3 se ilustran las 3 zonas de muestreo con rocas zeolitizadas que corresponden a la parte norte (base de la Formación Cayo) y sur (techo de la Formación Cayo) del río Guaraguau, las mismas que fueron seleccionadas para conformar los compósitos que se utilizaron en la filtración de amonio. Ver tablas 2.2 y 2.3.

Para mayor facilidad, se realizó el muestreo en zonas de canteras de explotación de zeolitas que están correlacionadas con los horizontes de interés geológico.

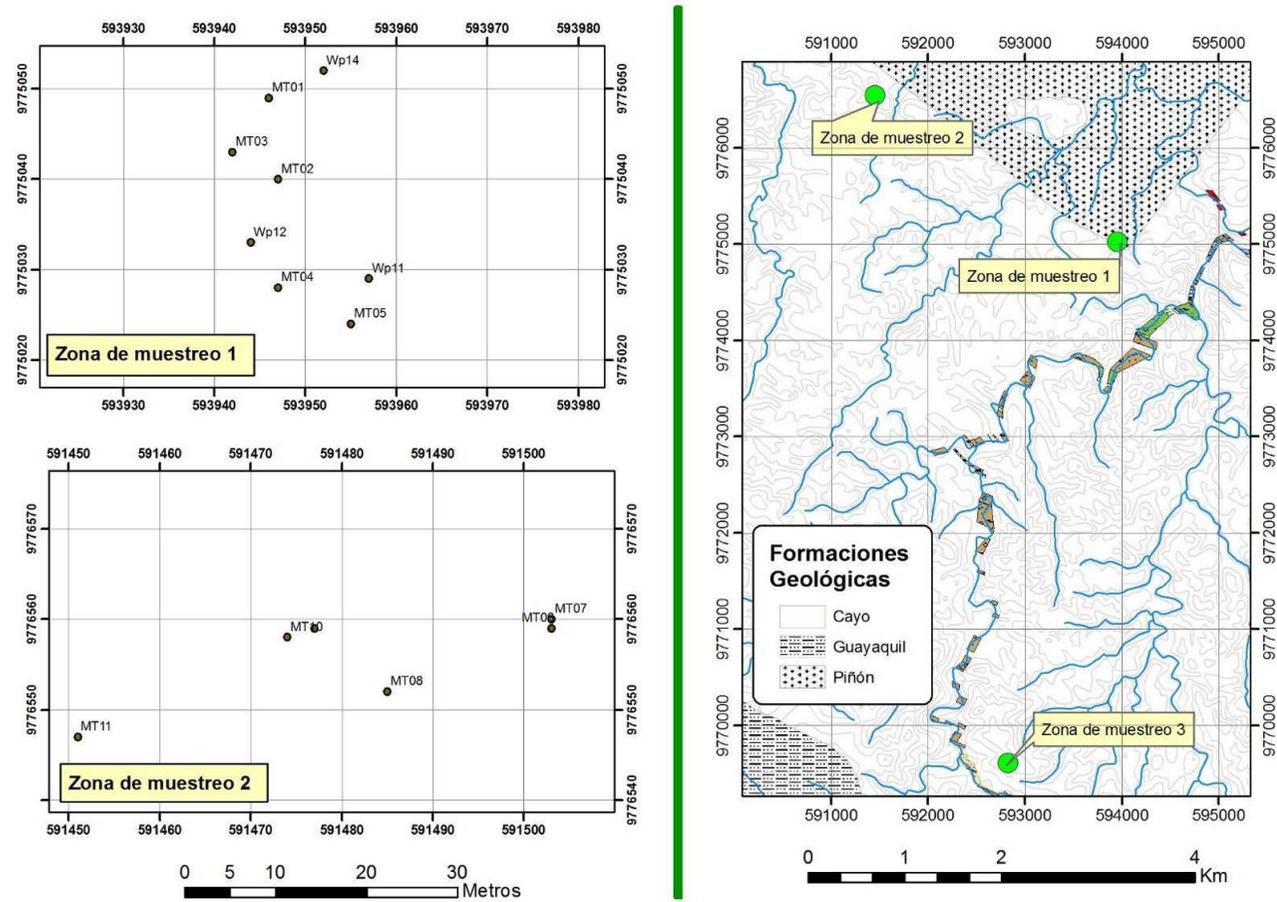


Figura 2.2: Zonas de muestreo norte (base de la Formación Cayo). A la izquierda se presentan las 2 primeras zonas de muestreo por separado; a la derecha una vista general de todas las zonas de muestreo en el río Guaraguau.

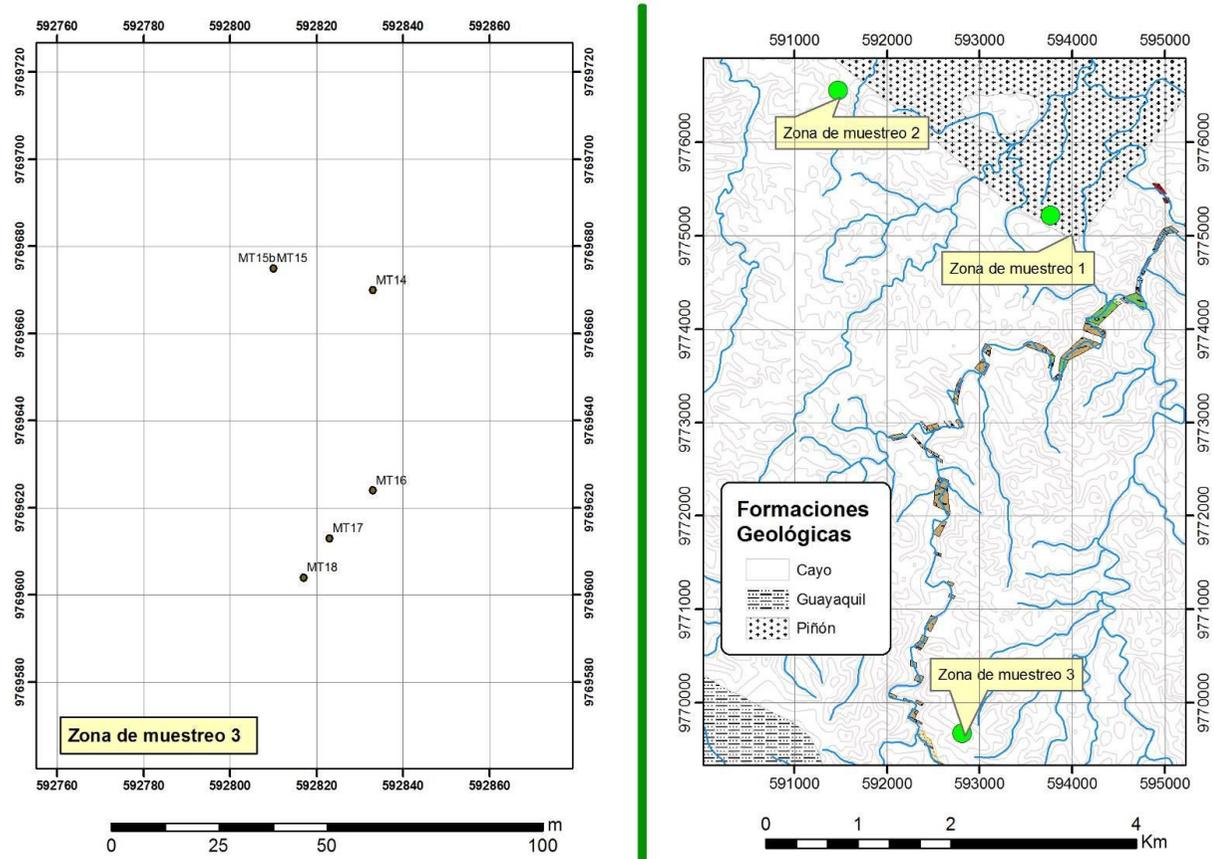


Figura 2.3: Zona de muestreo sur (techo de la Formación Cayo). A la izquierda se encuentra la tercera zona de muestreo; a la derecha una vista general de todas las zonas de muestreo en el río Guaraguau.

Tabla 2.1: Tabla de muestras de zeolitas en el río Guaraguau.

Muestra	Coord_X	Coord_Y	Altura (m)	Rumbo y buzamiento
LM001	595877	9775746	65	N68W/10S
LM003	595148	9775894	75	
LM004	595214	9775846	67	
LM005	595446	9775490	65	
LM006	595446	9775490	65	
LM007	595446	9775490	65	
LM008	595446	9775490	65	
LM009	595446	9775490	65	
LM011	595639	9775618	62	
LM012	595661	9775652	68	
LM013	595661	9775652	68	
Lm014	595661	9775652	68	
Lm015	595808	9775606	55	
Lm016	595678	9775322	72	
LM020	593632	9768558	0	
LM021	593632	9768558	0	

LM022	593632	9768558	0	
LM024	593620	9768750	262	
LM025	593620	9768750	262	
LM026	593616	9768792	260	N46W/18SW
LM031	593630	9768804	259	
LM033	593635	9768816	260	N58W/24SW
LM034	593635	9768816	260	N58W/24SW
LM035	593635	9768816	260	N58W/24SW
LM036	593635	9768816	260	N58W/24SW
LM040	593611	9768844	260	
LM043	593487	9768988	249	
LM047	593487	9768988	249	
LM051	593487	9768988	249	
LM054	593487	9768988	249	
LM057	593487	9768988	249	
LM058	593487	9768988	249	
LM060	593402	9769096	239	
LM061	593386	9769122	241	

LM063	593380	9769222	240	
LM064	593380	9769222	240	
LM065	593325	9769336	238	
LM066	593278	9769414	226	N64W-16SW
LM067	593278	9769414	226	N64W-16SW
LM068	593278	9769414	226	N64W-16SW
LM069	593278	9769414	226	N64W-16SW
LM070	593263	9769390	233	
LM071	593263	9769390	233	
LM072	593260	9769450	227	
LM073	593235	9773908	111	
LM074	593214	9773918	115	
LM075	593214	9773918	115	
LM077	593214	9773918	115	
Lm078	593170	9773940	115	N65W/18SW
LM079	593054	9773834	114	
Lm080	593054	9773834	114	
LM081	592998	9773660	112	vein:N40E

Lm082	592998	9773660	112	vein:N40E
LM085	592986	9773630	120	N20E + perpendicular
Lm086	592973	9773588	127	
LM087	592976	9773572	126	
LM088	593058	9773388	131	N45W/10SW
LM089	593050	9773332	0	
Lm090	593003	9773336	126	
LM091	593003	9773336	126	
LM093	592887	9773342	129	
LM096	595502	9775294	65	
Lm097	595502	9775294	65	
LM098G	595459	9775318	80	
LM098R	595396	9775410	74	
LM099	595245	9775434	72	
LM100	595212	9775394	70	
LM101	595212	9775394	70	
LM102	595173	9775240	65	
LM103	595035	9775012	69	

LM104	594975	9774776	54
LM105	595024	9774654	78
LM106-2	595024	9774654	78
LM108	594410	9774458	85
LM109	594456	9774410	80
LM110	594552	9774356	91
Lm112	594360	9774240	91
LM113	594305	9774162	93
LM114	594213	9774130	82
LM115	594151	9773992	94
LM116	594142	9773936	106
LM118b	594130	9773896	94
Lm118t	594130	9773896	94
LM119	594113	9773880	105
LM120	594068	9773838	106
LM121	594068	9773838	106
LM122	594050	9773840	113
LM123	594002	9773952	112

LM124	593293	9773896	120	
LM125	592805	9773334	128	
LM126	592805	9773334	128	
LM127FIJN	592805	9773334	128	
LM127GROF	592805	9773334	128	
LM128	592805	9773334	128	
LM129	592786	9773316	132	
LM131	592786	9773316	132	
LM132	592786	9773316	132	
LM133	592786	9773316	132	
LM135	592786	9773316	132	
LM136	592739	9773318	126	
LM138B	592715	9773274	129	N35W/18SW
Lm138	592715	9773274	129	N35W/18SW
LM145	592461	9773240		
Lm146	592461	9773240		
LM148	592454	9773228	133	
LM149	592286	9773214	135	

LM150	592867	9772664	140
LM151	592840	9772628	140
LM153	592849	9772512	133
LM154	592849	9772512	133
LM155	592904	9772418	140
LM157	592904	9772418	140
LM158	592904	9772408	142
LM159	592904	9772408	142
LM160	592751	9772344	147
LM161	592786	9771950	149
LM162	592786	9771936	157
LM163	592683	9771702	157
LM164	592701	9771648	159
LM165	592943	9771608	166
LM166	592789	9771276	163
LM167	592652	9771044	172
LM168	592634	9771012	175
LM168Rood	592598	9770960	172

LM169	592551	9770984	171	
LM170	592551	9770984	171	
LM171	592597	9770574	179	
LM172	592597	9770574	179	
LM175	592364	9770554	207	
LM176	592301	9770578	205	
LM177	592301	9770578	205	
LM177	592301	9770578	205	
LM178	592301	9770578	205	
LM179	592301	9770578	205	
LM180T2	592268	9770472	174	N65W/15SW
LM180	592268	9770472	174	N65W/15SW
LM181	592268	9770472	174	N65W/15SW
LM182	592268	9770472	174	N65W/15SW
LM184	592567	9770342	188	
LM186	592558	9770336	181	
LM187	592545	9770300	187	
LM188	592545	9770300	187	

LM190b	592598	9770084	197	
LM192	592617	9769996	189	
LM193bl	592684	9769950	197	
LM193Bruin	592708	9769906	196	
LM194	592708	9769906	196	
LM196	592700	9769874	224	
LM198	592878	9769686	224	N75W/16SW
LM199	592964	9769642	214	
LM201	593185	9769564	223	
LM202	593185	9769564	223	

Tabla 2.2: Conjunto de muestras que conforman el compósito norte del río Guaraguau (Formación Cayo Inferior).

Compósito Norte	Coord_X	Coord_Y	Altura
MT01	593946	9775049	148 m
MT02	593947	9775040	154 m
MT03	593942	9775043	152 m
MT04	593947	9775028	150 m
MT05	593955	9775024	149 m

MT06	591503	9776559	125 m
------	--------	---------	-------

MT07	591503	9776560	129 m
------	--------	---------	-------

MT08	591485	9776552	126 m
------	--------	---------	-------

MT09	591477	9776559	126 m
------	--------	---------	-------

MT10	591474	9776558	126 m
------	--------	---------	-------

MT11	591451	9776547	134 m
------	--------	---------	-------

Tabla 2.3: Conjunto de muestras que conforman el compósito Sur del río Guaraguau (Formación Cayo Superior).

Compósito Sur	Coord_X	Coord_Y	Altura
MT12	592542	9768941	263 m
MT14	592833	9769670	293 m
MT15	592810	9769675	294 m
MT15b	592810	9769675	294 m
MT16	592833	9769624	285 m
MT17	592823	9769613	283 m
MT18	592817	9769604	282 m

2.2 MUESTREO DEL EFLUENTE

Una caracterización acertada del agua requiere una técnica apropiada de muestreo que asegure resultados representativos; sin embargo el sitio de muestreo debe seleccionarse con el problema individual de estudio. Para evaluar las diferentes características del agua se deben seguir los métodos normales o estándar. Las normas a seguir son las incluidas en la Norma Técnica Ecuatoriana NTE INEN 2 169:98 primera edición.

Según las normas INEN las aguas superficiales, y sobre todo las residuales son susceptibles a cambios en diferentes grados como resultado de las reacciones físicas, químicas o biológicas, las cuales tienen lugar desde el momento de muestreo y durante el análisis. La naturaleza y el rango de estas reacciones son tales que si no se toman precauciones antes y durante el transporte, así como durante el tiempo en el cual las muestras son conservadas en el laboratorio serán diferentes a las existentes en el momento del muestreo.

Según la guía puede decirse que los métodos de conservación son menos efectivos en las aguas residuales crudas que en las aguas residuales purificadas (efluentes de las plantas de tratamiento biológico). También se ha observado que el comportamiento de varias muestras de aguas

residuales durante el almacenamiento es diferente, dependiendo de si las muestras han sido tomadas de plantas de tratamiento de aguas residuales municipales o industriales. Dependiendo de estas variaciones que afectan las muestras de agua, puede ser necesario para ciertas determinaciones, tomar muestras individuales en vez de colectivas a analizarlas inmediatamente en el lugar de muestreo. Zurita (2008).

Debe recordarse que el almacenamiento de las muestras por períodos largos sólo es posible para la determinación de un número limitado de parámetros. En todos los casos el método de almacenamiento debe ser compatible con las técnicas analíticas que serán usadas. No debe existir una diferencia significativa entre los resultados de una determinación realizada inmediatamente y los resultados obtenidos luego de la conservación; cada analista debe por lo tanto verificar el método particular de análisis que intenta usar, y si las sugerencias de las tablas son adecuadas para la muestra que él está procesando.

2.2.1 Manejo y conservación de las muestras:

Estos procedimientos se realizaron siguiendo la Norma Técnica Ecuatoriana NTE INEN 2 169:98 primera edición.

1. El uso de Recipientes apropiados para el manejo y conservación de las muestras no deben:

- Ser causa de contaminación (por ejemplo: recipientes de vidrio borosilicatado o los de sodio-cal, pueden incrementar el contenido de silicio y sodio).
- Absorber o adsorber los constituyentes a ser determinados (por ejemplo: los hidrocarburos pueden ser absorbidos en un recipiente de polietileno, trazas de los metales pueden ser absorbidos sobre la superficie de los recipiente de vidrio; lo cual se previene acidificando las muestras).
- Reaccionar con ciertos constituyentes de la muestra (por ejemplo: los fluoruros reaccionan con el vidrio).

2. Preparación de recipientes:

Para el análisis de trazas de constituyentes químicos es necesario lavar bien los recipientes con el fin de minimizar la contaminación de las muestras, el tipo de limpiador varía de acuerdo a los constituyentes a ser analizados.

El recipiente de vidrio se debe lavar con agua y detergente para retirar el polvo y los residuos del material de empaque, seguido de un enjuague con agua destilada.

3. Llenado del recipiente:

En muestras que se van a utilizar para la determinación de parámetros físicos y químicos, llenar los frascos completamente y taparlos de tal forma que no exista aire sobre la muestra. Esto limita la interacción de la fase gaseosa y la agitación durante el transporte (así se evita la modificación del contenido de dióxido de carbono y la variación en el valor de pH, los bicarbonatos no se convierten a la forma de carbonatos precipitables; el hierro tiende a oxidarse menos, limitando las variaciones de color, etc.).

Los recipientes cuyas muestras se van a congelar como método de conservación, no se deben llenar completamente.

4. Refrigeración y congelación de las muestras:

Las muestras se deben guardar a temperaturas más bajas que la temperatura a la cual se recolectó.

El simple enfriamiento (en baño de hielo o en refrigerador a temperaturas entre 2°C y 5°C) y el almacenamiento en un lugar obscuro, en muchos casos, es suficiente para conservar la muestra durante su traslado al laboratorio y por corto período de tiempo antes del análisis. El enfriamiento no se debe considerar como un método de almacenamiento a largo tiempo, especialmente en el caso de

aguas residuales domésticas y de aguas residuales industriales. Ver tabla 2.4.

5. Adición de preservantes:

Ciertos constituyentes físicos o químicos se estabilizan por adición de compuestos químicos, ya sean directamente a la muestra luego de recolectada, o adición al recipiente cuando está vacío. Ver tabla 2.4.

6. Transporte de las muestras

Los recipientes que contienen la muestra deben ser protegidos y sellados de manera que no se deterioren o se pierda cualquier parte de ellos durante el transporte.

El empaque debe proteger los recipientes de la posible contaminación externa y de la rotura, especialmente de la cercanía al cuello y no deben ser causa de contaminación.

Durante la transportación, las muestras deben guardarse en ambiente fresco y protegidas de la luz; de ser posible cada muestra debe colocarse en un recipiente individual impermeable.

Si el tiempo de viaje excede al tiempo máximo de preservación recomendado antes del análisis, su resultado debe ser interpretado de manera diferente por un especialista.

Tabla 2.4: Técnicas generales para la conservación de muestras – análisis físico – químico. (NTE INEN 2169).

Parámetros	Tipo de recipiente	Técnicas de conservación	Lugar de análisis	Tiempo máximo de conservación recomendado
Amonio	Plástico o vidrio	Acidificar a pH<2 con H ₂ SO ₄ y refrigerar entre 2 y 5°C.	Laboratorio	24 horas
		Refrigerar entre 2 y 5°C.	Laboratorio	6 horas

Para asegurar un resultado más satisfactorio, es importante que transcurra el tiempo menos posible para el análisis luego de haber realizado la toma de la muestra.

2.2.2 Ubicación del punto de muestreo del efluente

La ubicación donde se encuentra ubicado el efluente es la zona industrial de la ciudad de Guayaquil, tal como se muestra en la tabla 2.5 y figura 2.4. Los

análisis de amonio se realizaron inmediatamente después de recogida la muestra, por tal motivo no hubo necesidad de adicionar preservantes.

Tabla 2.5: Coordenadas de la muestra de agua

Muestra	LUGAR	Coord_X	Coord_Y
1	Zona Industrial de Guayaquil	616764	9771896

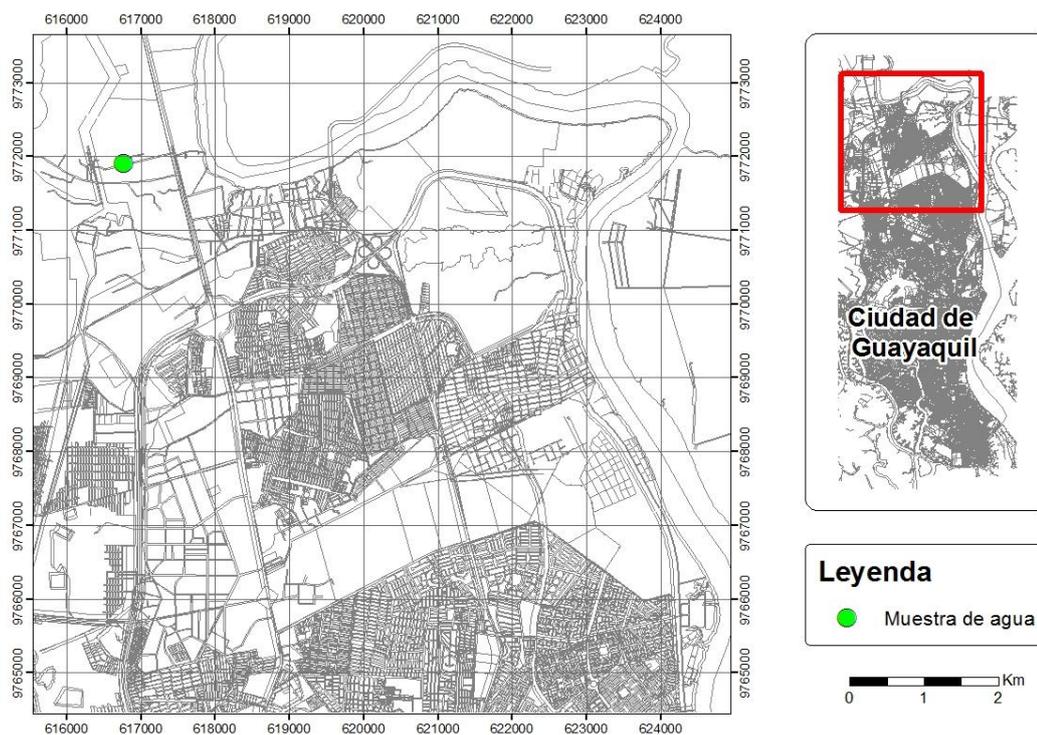


Figura 2.4: Mapa de ubicación de muestra de agua de efluente en la zona industrial de Guayaquil.

CAPÍTULO 3

Marco geológico y mineralógico

3.1 GEOLOGÍA GENERAL DEL ECUADOR

El Ecuador se encuentra situado en el noroeste de Sudamérica, en el sector geográficamente más sobresaliente de la costa pacífica. Limita al norte con Colombia, al sur y al este con Perú, y al oeste con el Océano Pacífico, que baña el perfil ecuatoriano. El país tiene una extensión aproximada a los 283.561 km². Según Núñez del Arco (2003), los Andes son una cadena orogénica dominante en el territorio ecuatoriano, se emplaza en sentido norte-sur, dividiendo la parte continental del país en tres regiones completamente diferentes: el Oriente o región selvática del este, que constituye parte de la cuenca amazónica superior, de alturas que van desde los 200 hasta los 800 metros sobre el nivel del mar, y la zona sub andina con más de 2,000 metros. La Sierra, dividida en cordillera Occidental y Real, con alturas que van de los 2.500 a 2.800 metros, en el denominado callejón interandino, hasta regiones de altas montañas con picos entre los 5.500 a 6.310 metros (volcán Chimborazo). La Planicie Costera o Costa, al oeste del territorio, constituye una amplia región baja, limitada por el océano Pacífico, en donde se encuentran las cuencas del Guayas, Progreso, Manabí, Borbón y la Península de Santa Elena. Varias cordilleras de baja altura, se hacen presentes en esta planicie, tal como se muestra en la figura 3.1.

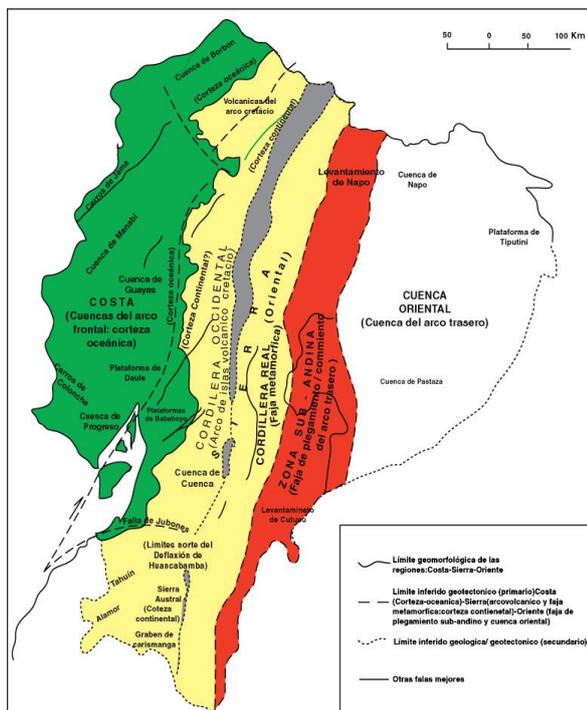


Figura: 3.1: Marco Geomorfológico del Ecuador con sus cinco regiones: La Planicie Costera o Costa, la Sierra con sus dos cordilleras: Occidental y Real, el Valle Interandino, la Zona Sub Andina y la Cuenca Amazónica. (según Nuñez del Arco, 2003; y W. Baldoch, 1982).

Bajo el punto de vista geomorfológico, las tres regiones distintas en las que se divide el territorio ecuatoriano, obedecen a las siguientes condiciones geológicas: Costa, Sierra y Oriente.

Desde el punto de vista geológico, estudios previos, tanto geofísicos como geoquímicos y paleomagnéticos de la placa caribeña, han revelado que es una gigantesca provincia ígnea, caracterizada por cristales máficos de afinidad a la placa oceánica (Luzieux et al., 2006). El antearco ecuatoriano está compuesto por unidades tectonoestratigráficas de origen volcánico, las

cuales están separadas por una falla SSO-NNE, tal como se muestra en la figura 3.2.

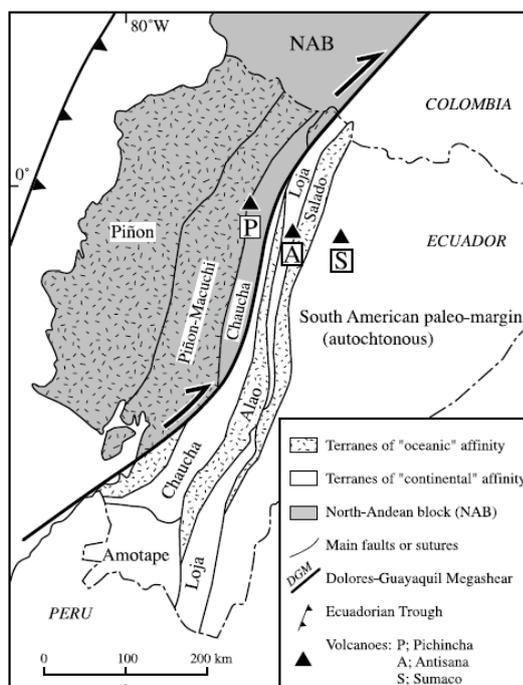


Figura 3.2: Diferenciación entre terrenos de afinidad oceánica y continental. Origen oceánico del basamento de la costa ecuatoriana. (Modificado de Bourdon et al., 2003).

Como parte de la morfología de la costa ecuatoriana, tenemos el antearco que se encuentra sub-dividido en pequeñas cuencas separadas por accidentes tectónicos, generalmente fallas oblicuas a la fosa. Estas cuencas presentan rellenos sedimentarios diferentes, al menos en el detalle. Los dominios morfo-tectónicos existentes en la costa ecuatoriana son:

- Cordillera Chongón-Colonche (CCC);

- Cordillera Costera (CCO);
- Península de Santa Elena (PSE);
- Cuenca Progreso (CP);
- Cuenca Manabí (CM).

La Costa, o llanura costera, presenta una cordillera de poca altitud: la Cordillera Costanera (CCO) que bordea aproximadamente la línea de costa entre los 2° LS y 1° LN, y que presenta altitudes máximas de 800 m (Benítez et al 1995).

Hacia el sur de los 2° LS, la CCO cambia de dirección hacia N110°, en una posición casi ortogonal a la línea de costa, y toma el nombre de Cordillera de Chongón-Colonche (CCC), llegando hasta los alrededores de Guayaquil donde desaparece (ver figura 3.3). Hacia el suroeste en la Península de Santa Elena, la pequeña y aislada Cordillera de La Estancia constituye una continuación del arco montañoso costanero; pero, al igual que la CCC, se ubica en una posición oblicua a la línea de costa. En Buenaventura, al Sur de Colombia, la CCO desaparece, y a partir de allí reaparece y continúa sin interrupción hasta Panamá (Benítez 1995).

La CCC está compuesta por rocas cretácicas de piso oceánico y arco insular (Lebrat, 1985), cubiertas por una delgada capa de sedimentos oceánicos; este rasgo orográfico es muy evidente en el sector indicado y delimita hacia el este a las cuencas de antearco internas. Esta disposición continúa hacia el norte, a lo largo de toda la costa pacífica colombiana (Pérez, 1981).

Las zeolitas son una familia de más de 60 especies naturales de minerales, cuya estructura básica pertenece al grupo de los tectosilicatos y químicamente son aluminosilicatos hidratados con cationes de intercambio, principalmente Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^{+} y K^{+} . Según Machiels et al, (por publicar), las rocas con zeolita en la CCC se originan por la alteración de los minerales presentes en secuencias piroclásticas de sedimentación marina, y por metamorfismo de enterramiento marino. El enterramiento de los sedimentos provoca un metamorfismo que es originado por la presión y el incremento del gradiente geotermal.

La Formación Cayo Inferior se formó en zonas de fondo marino por depositación de flujos piroclásticos dacíticos, los mismos que debido a su porosidad, presión, alta temperatura y contacto con el agua, dieron paso a la formación principalmente de pumita y clastos de vidrio de menor tamaño. El vidrio fue alterado por un proceso típico llamado palagonitización, el mismo que los transformó en esmectita y zeolita del tipo Heulandita. La mineralogía de zeolitas es más variada, teniendo a la laumontita como minerales predominantes, esta variedad es debido a que hay mayor contacto con el agua y mayor presión hidrostática.

La Formación Cayo Superior está compuesta por depósitos de flujo volcánico y tobas de origen marino provenientes de erupciones volcánicas andesíticas más someras. Las rocas están compuestas por vidrio, pumita y fragmentos de cristales, los mismos que han sido alterados por

palagonitización en esmectita y zeolita tipo heu cálcica, siendo esta última, la zeolita predominante en la formación. La razón de la poca variabilidad de minerales zeolíticos es la compactación de las tobas y la poca presión hidrostática (más someras) existente en la depositación.

Según Morante (2011), la mayor parte de los estudios sobre zeolitas naturales se han desarrollado en la Cordillera de Chongón-Colonche (Formaciones Cayo y Calentura), que es el área que presenta mayor potencial de ocurrencia de este recurso. Ver figura 3.3.

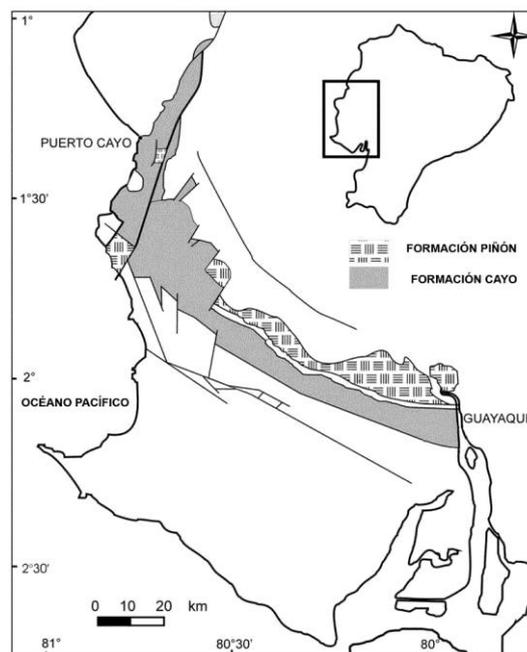


Figura 3.3: Ubicación de la Cordillera Chongón Colonche y del área de la Formación Cayo. (Modificado de Machiels, L., 2008).

3.2 MARCO GEOLÓGICO LOCAL

Se conoce como Cordillera Chongón-Colonche (CCC) al desarrollo orográfico de dirección NNO-SSE, desde Guayaquil hasta el sector de Olón - Pedro Pablo Gómez, y Cordillera Costera (CCO) al sector que sigue a continuación, pero con dirección aproximada N-S. (Benítez et al, 1995).

Ambas cordilleras se caracterizan por presentar un basamento de rocas ígneas básicas denominado Formación Piñón, y una evolución estratigráfica estructural cretácea-eocena comparable, aunque en el detalle presentan diferencias importantes.

El grupo Chongón fue propuesto para agrupar a las Formaciones Calentura, Cayo y Guayaquil; las mismas que yacen sobre un basamento magmático basáltico denominado Formación Piñón (Benítez, 1995).

3.2.1 Sección de río Guaraguau

Este río es un excelente lugar para poder estudiar la Formación Cayo debido a que, la corta casi de manera perpendicular al rumbo de las capas (que tienen un rumbo promedio de 120 grados) y afloran las 4 formaciones anteriormente mencionadas.

En el río Guaraguau existen áreas con distribución zeolítica variada, para entender dicha distribución es importante entender la parte estratigráfica y las relaciones litológicas en la sección. Ver figura 3.4.

Para poder investigar la sección, se tomó en consideración el rumbo y buzamiento de las capas resultando la parte basal que es el contacto con la Formación Piñón al norte del río, y el techo de la sección que es el contacto con la Formación Guayaquil al sur del río.

Al nombrar litológicamente las muestras piroclásticas, se usará la clasificación piroclástica de Fisher (1961, 1966), donde se clasifican las rocas acorde con la cantidad de sus componentes. Ver figura 3.5.

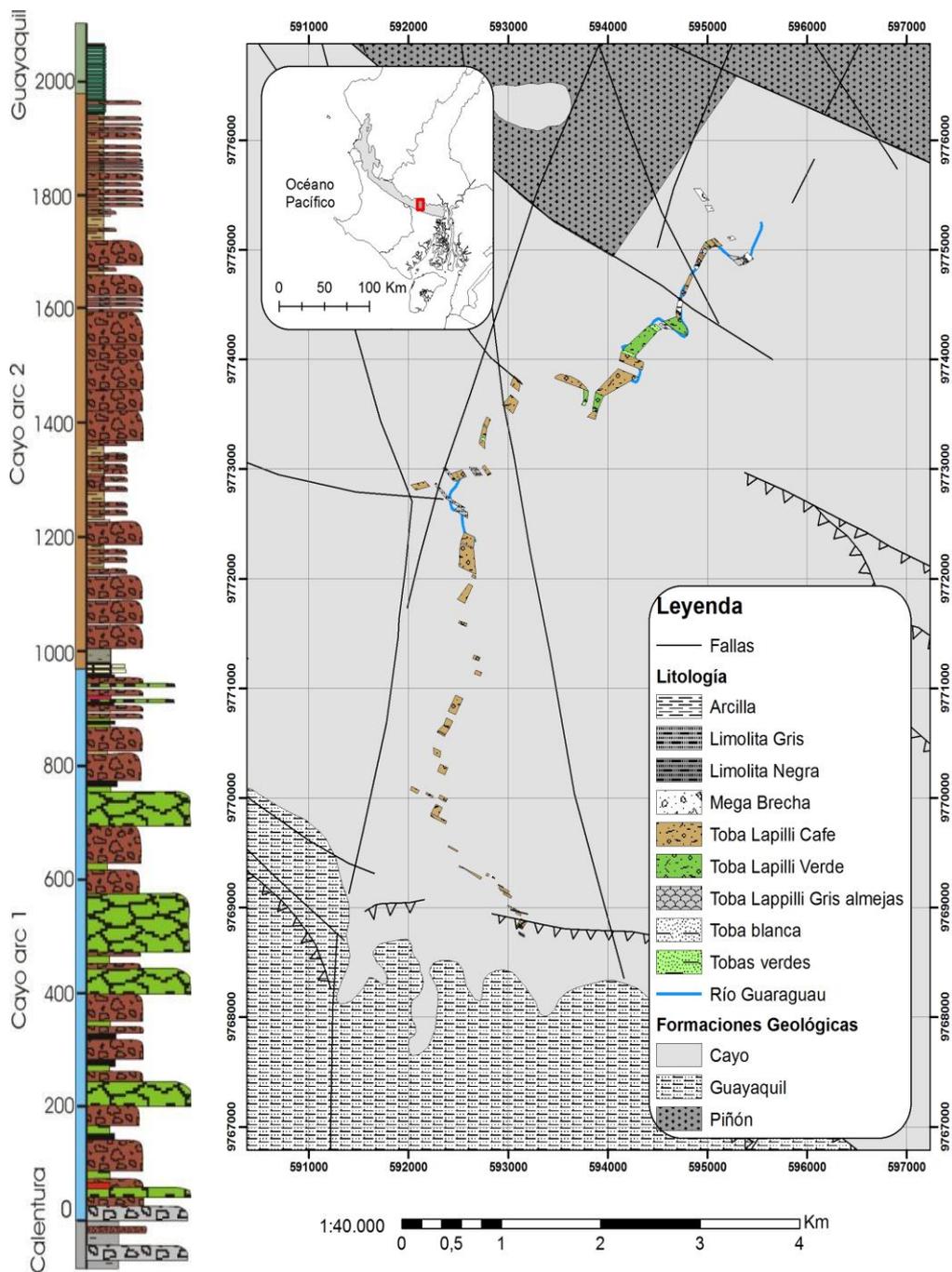


Figura 3.4: Mapa litológico - estratigráfico del río Guaraguau.

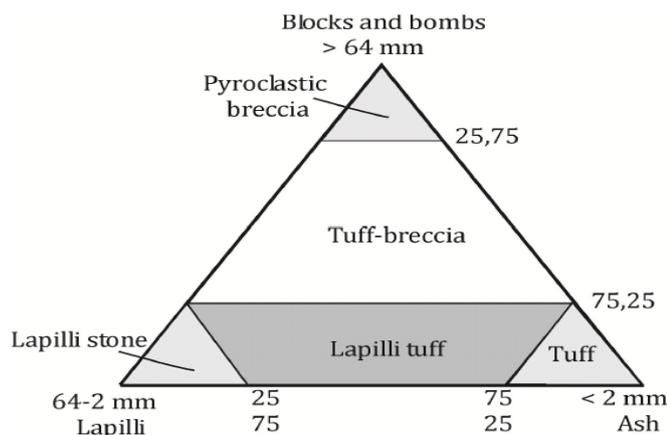


Figura 3.5: Clasificación litológica de las rocas compuestas por fragmentos piroclásticos (Modificado de Machiels, 2010; y Fisher, 1966).

3.2.2 Descripción de la columna Litológica.

La litología esquemática de la sección, se basa tanto en el trabajo de campo como en el trabajo petrográfico descrito por Machiels (2010). La descripción se realiza en orden cronológico por formación geológica. La columna geológica está ilustrada en la figura 3.4, donde se observa las potencias aproximadas y su litología. Sin embargo es importante recalcar que geográficamente en el río Guaraguau el basamento se encuentra ubicado al noreste el río, mientras que el tope de la formación Cayo se encuentra ubicado al suroeste del mismo.

3.2.2.1 Formación Piñón y Formación Calentura

La Formación Piñón se encuentra en la base estratigráfica de la zona de estudio, geográficamente se encuentra al norte de la zona del río Guaraguau y geológicamente está compuesto por basaltos. Los basaltos son verdosos pero meteorizados se vuelven cafés debido a las alteraciones a minerales de arcilla. El espesor es desconocido pero según Luzieux et al. (2006) su edad es del Turoniano tardío al Coniaciano temprano.

La Formación Calentura posee un espesor variado. En la zona del corte del río Guaraguau presenta una potencia aproximada de menor a 50 metros (Machiels, 2010) con una litología característica de limolitas grises a negras de grano fino, con cierta coloración superficial gris clara a blanca debido a la meteorización, provocando a simple vista una confusión con calizas. Esta formación contiene concentraciones altas de sílice y un cierto contenido de materia orgánica, tales como conchas de *Inoceramus*. También se evidencian pequeñas capas de espesores menores a los 20 cm de tobas lapilli y minerales arcillosos color café. La edad aproximada de esta formación según Ordoñez et al. (2006) es del Coniaciano Medio.

El límite entre la Formación Piñón y la Formación Calentura no está exactamente definido; por lo que esto podría ser objetivo de futuras investigaciones.

3.2.2.2 Formación Cayo

La Formación Cayo ha sido objeto de varios estudios, y varios intentos por clasificarse debido a sus diferencias litológicas, como los de Benites (1988, 1988b, 1990), Morante (2009) y Machiels (2010).

A través de un proyecto ESPOL-CONESUP, Morante, et al. (2009) presentó los espesores de la siguiente manera: F. Cayo Inferior con 890m, F. Cayo Medio de 250m, y la F. Cayo Superior con 785m. Ver Anexo 1.

Sin embargo Machiels et al. (por publicar) actualmente redefine la clasificación en 2 partes, y sus espesores aproximados de la siguiente forma: la F. Cayo Inferior posee 700 metros y la F. Cayo Superior de casi 1000 metros, tal como se muestra en la figuras 3.4 y 3.6.

Las trocas volcano sedimentarias de la Formación Cayo tiene un rumbo preferencial promedio de aproximadamente 120 grados con un buzamiento hacia el suaves hacia el sur. Las estructuras presentes son generalmente fallas en la dirección del rumbo de la formación, también se evidenciaron pocas fallas casi perpendiculares al rumbo.

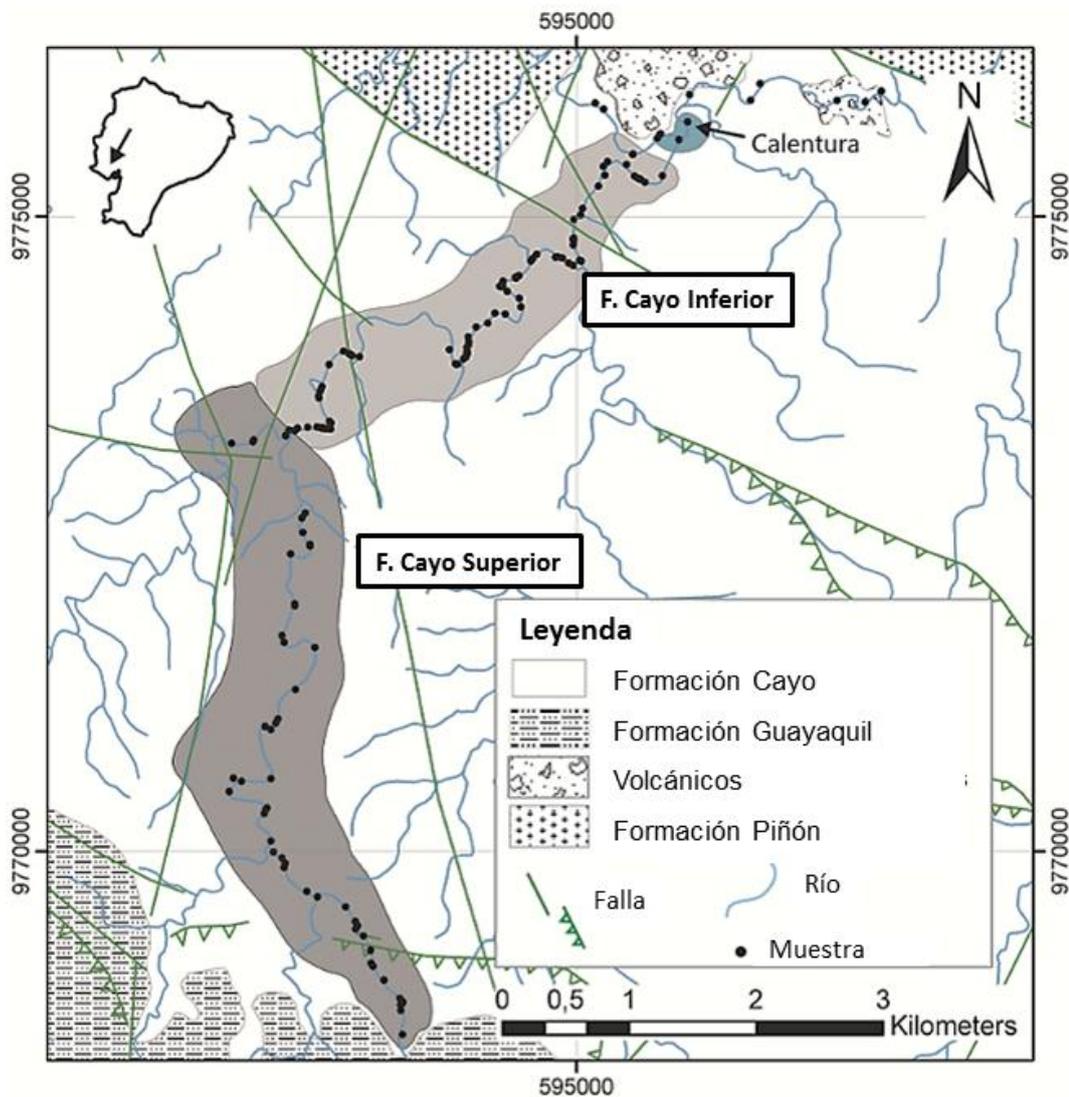


Figura 3.6: División de la formación Cayo. (Machiels et al., por publicar)

La Formación Cayo Inferior (C1)

La Formación Cayo Inferior puede ser subdividida en 3 grupos, la parte basal de Cayo Inferior (C1a), la parte media de Cayo Inferior (C1b), y el tope de Cayo Inferior (C1c).

La parte basal de la Formación Cayo Inferior está descrita como tobas lapilli grises moteadas con una típica meteorización esferoidal. Posee clastos de cristales y fragmentos volcánicos que sugieren un origen epiclástico. Posee una secuencia dominante de pumita, asociada con flujos y cenizas depositadas que nos indican que son de origen deposicional de erupciones piroclásticas. Ciertas tobas son silicatadas y densas mientras otras son livianas, también tiene fractura concoidal.

La parte media de la Formación Cayo Inferior está descrita generalmente por secuencias andesíticas a dacíticas de tobas lapilli verdes y tobas de grano fino, las mismas que se encuentran en casi toda la CCC, y en menor proporción en la cordillera costera. También se encuentran secuencias gruesas de tobas lapilli verdosas. Posee alternancias con tobas café, producto de la meteorización. La secuencia es generalmente con base plana, masiva, compacta y de grano grueso hasta llegar a grano fino en la parte superior, donde el tope es laminado, denso, bien cementado y menos poroso que la base. También se describen en las estructuras de los clastos “almejas” (bivalvos de conchas); estas secuencias de almejas son muy características de la Formación Cayo Inferior y pueden ser encontradas a lo largo de la Cordillera Chongón Colonche (Machiels, 2010).

La parte superior de la Formación Cayo Inferior está laminada y conformada principalmente por tobas cafés de grano fino. Posee también capas de tobas lapilli de coloración café por la meteorización.

Según Machiels et al. (por publicar) y Ordoñez (2006), debido a los radiolarios presentes (*Amphiphyndax pseudocnolus*), se estima que la edad aproximada de la Formación Cayo Inferior es entre Campaniano medio a Campaniano tardío.

La Formación Cayo Superior (C2)

La Formación Cayo Superior puede ser subdividida en 3 grupos, la parte basal de Cayo Superior (C2a), la parte media de Cayo Superior (C1b), y el tope de Cayo Superior.

La parte basal de la Formación Cayo superior está compuesta principalmente por tobas lapilli más gruesas y de clastos grandes. Las tobas lapilli alternan con la secuencia en pequeñas capas de tobas densas grises o negras.

Las tobas lapilli están compuestas principalmente de pumita y rocas clásticas efusivas. También se observan delgadas capas de tobas y tobas lapilli de grano fino. Estas rocas poseen una litología característica lo que permite su diferenciación con las tobas homogéneas de la Formación Cayo inferior, debido a que son laminadas, más pesadas y menos porosas. Posee tobas que son bien clasificadas, pueden contener superficies erosionadas con fragmentos de vidrio volcánico. Información paleontológica sobre la presencia de foraminíferos bentónicos y abundantes radiolarios demuestran que es una depositación de origen batial. (Ordoñez et al, 2006).

La parte media de la Formación Cayo Superior posee tobas lapilli más gruesas y bien cementadas con clastos que van de angulosos y muy redondeados en una matriz verdosa azulada, lo cual es característico de la Formación Cayo Superior. Otras poseen una matriz café clara y contienen una gran variedad de clastos. La base de la secuencia es erosiva con clastos gruesos angulosos y redondeados de tamaño homogéneo.

El tope de la Formación Cayo Superior presenta laminaciones gruesas con secuencias homogéneas de tobas lapilli más finas. Se evidencian múltiples intercalaciones de tobas lapilli, las mismas que son laminadas y bien ordenadas. También se evidencian clastos de pumita y clastos de rocas efusivas con clastos gruesos en la base y clastos finos en el tope. Las tobas lapilli están compuestas por clastos de pumita y clastos volcánicos efusivos. Los clastos efusivos volcánicos son porfiríticos y negros. Fragmentos orgánicos tabulares y pelágicos están también presentes.

Según Machiels et al. (por publicar) y Ordoñez (2006), debido a los radiolarios presentes (*Amphiphyndax tylotus*) en la Formación Cayo Superior, se estima su edad entre el Campaniano tardío al Maastrichtiano.

En general la Formación Cayo está conformada por rocas tobáceas de grano grueso y grano fino, tobas lapilli e igninbritas, que se presentan alternadamente en secuencias de depositación. La génesis de las zeolitas se debe a la sedimentación de flujos piroclásticos y alteración por

palagonitización de vidrio volcánico producidos por erupciones volcánicas de origen submarino. La Formación Cayo Se clasifica según su mineralogía, en 2 partes: Cayo Inferior (de edad de Campaniano medio) con zeolitas y minerales más sódicos que cálcicos y, Cayo Superior (de edad del Mascristiano) que se presenta más cálcica que sódica, todo esto debido a que la Cayo Inferior se depositó en zonas marinas profundas por flujos piroclásticodacíticos de origen dacítico, mientras que la Cayo Superior se depositó como tobas marinas someras de origen andesítico.

CAPÍTULO 4

Caracterización de muestras

4.1 CARACTERIZACIÓN DE MUESTRAS DE ZEOLITAS

4.1.1 Análisis mineralógico

4.1.1.1 Difractometría de Rayos X (DRX)

Para conocer de la mineralogía de las muestras de zeolita, se realizó la Difracción de Rayos-X con la colaboración de investigadores del Departamento Ciencias de la Tierra y Medio Ambientales de la Universidad Católica de Lovaina en Bélgica (KULEUVEN).

El análisis por difracción de rayos X permite identificar y diferenciar las zeolitas mediante su patrón de difracción característico. Además permite cuantificar la muestra dando porcentajes de presencia del mineral presente en la muestra.

4.1.1.2 Preparación de la muestra para la DRX

Antes de preparar la muestra para el análisis, se realizó un pre tratamiento de las muestras de campo, el mismo que consistió en los siguientes pasos:

- Pasar la muestra por una trituradora de mandíbulas, y luego por un molino de discos; este proceso de

trituration reduce el tamaño de las muestras a milímetros. Este proceso se lo realizó en el Laboratorio de Mineralurgia en la Facultad de Ingeniería en Ciencias de la Tierra (FICT – ESPOL).

- Cuartear la muestra 4 veces, y de la última fracción de cuarteo obtener una muestra representativa de aproximadamente 100g. Este proceso se lo realizó en el Laboratorio de Suelos en la Facultad de Ingeniería en Ciencias de la Tierra (FICT – ESPOL).
- Pulverizar la muestra representativa con un mortero de porcelana, y tamizarla hasta que toda la muestra tenga un tamaño de grano menor a $500\ \mu\text{m}$ (tamiz # 35). Para este proceso se utilizó la pulverización por impacto, este proceso ayuda a evitar la deformación del mineral por deslizamientos durante la pulverización. Este proceso se lo realizó en el laboratorio del Centro de Investigación y Desarrollo de Nanotecnología (CIDNA-ESPOL).
- Finalmente micronizar la muestra, es decir, reducir el tamaño de grano de la muestras a un tamaño menor a $10\ \mu\text{m}$. Para evitar la alteración y deformación del cristal del mineral durante la molienda, se microniza utilizando

un micronizador McCrone. Este proceso se lo realizó en el laboratorio del Centro de Investigación y Desarrollo de Nanotecnología (CIDNA-ESPOL).

Micronización de la muestra

Según Machiels (2010), para poder micronizar la muestra con el micronizador McCrone, se realizaron los siguientes pasos.

- a) Pesar 2.7 gramos de muestra y 0.3 g de Óxido de Zinc (ZnO). De debe apuntar las pesos exactos en una tabla para usarlos posteriormente en los cálculos.
- b) Agregar 5ml de etanol como un agente lubricante de molienda. Debido a que el Metanol es tóxico y reacciona con ciertos minerales, se recomienda usar etanol por mayor seguridad.
- c) El tiempo de molienda en el Micronizador McCrone debe ser en un rango entre 5 y 10 minutos dependiendo del material a moler, como recomendación para tobas zeolitizadas el tiempo debe ser 7,5 minutos.
- d) Posterior al proceso de micronización viene la recuperación de la muestra, para ello se debe proceder

en un área con una campana extractora de gases. Dentro de la campana se debe vaciar la muestra en un recipiente cubierto con un plástico y recuperar tanto como sea posible usando etanol o metanol para sacar y lavar los envases. La función del plástico es poder recuperar las muestras sin pérdidas debido a las posibles dificultades para remover la muestra completamente del fondo del envase.

- e) Después de haber removido toda la muestra usando etanol, se debe dejarla dentro de la campana por uno o dos días hasta que esté totalmente seca.

Preparación para difracción

Con las muestras secas se recomienda mezclar bien en un mortero de ágata o porcelana para garantizar la mezcla con el ZnO y luego tamizar con un tamaño de 250 μm .

Una cantidad aproximada de 0.5 gramos de muestra son necesarias para llenar el porta objeto. Se recomienda que se lo llene por un costado con un vidrio rugoso mientras se llena el

porta objeto para prevenir orientación preferencial de las muestras, y golpear cuidadosamente el porta objeto mientras se coloca para asegurar un buen empaquetamiento de los granos.

4.1.1.3 Mediciones de DRX

Para los datos de las muestras recogidas a lo largo del río Guaraguau, se realizaron los análisis de difracción de rayos X que se muestran en la tabla 4.1 utilizando los siguientes parámetros:

Un difractómetro PW1830 con configuración de Bragg/Brentano $\theta - 2\theta$, radiación de CuK, voltaje y amperaje de 45kV y 30 mA, monocromador de grafito, el ancho de ranura recibidora es 1mm., el ancho de ranura de divergencia es 1mm., ancho de ranura antidifusora es 0.1mm.

El escaneo fue de paso pausado:

Rango de escaneo: 3 – 70

Tamaño de paso pausado: 0.02

Tiempo de paso: al menos 2 segundos

El software utilizado fue TOPAS-Academic V4.1.

4.1.2 Resultados del análisis mineralógico de las muestras de zeolitas

La mineralogía de la formación en la sección del río Guaraguau es variable, pero para tener una mejor visión de la misma, con los datos de la cuantificación se elaboraron varios mapas de interpolación donde se muestra la abundancia de cada tipo de mineral zeolítico existente.

Para la interpolación de los datos se utilizó el software ArcGIS, versión 9.3. Los datos fueron georeferenciados y procesados utilizando un análisis geoestadístico con el método de mapas predictivos Kriging ordinario; el modelo utilizado de semivariograma fue el esférico, con covarianza; se tomó en consideración el efecto pepita y la anisotropía del terreno; se utilizó un elipse de correlación con un eje mayor de 2000 y un eje menor de 200 con una inclinación de 120 grados (debido a que esta es la dirección del rumbo de las capas). Finalmente con estos parámetros el promedio de la raíz cuadrada del método de los valores predictivos fue de alrededor de 1.

Los valores de la mineralogía cuantitativa (%) de las muestras seleccionadas se muestran en la tabla 4.1.

La zeolita tipo heu (es decir clinoptilolita y/o heulandita), aparece con mayores concentraciones en la zona central - sur del río Guaraguau (Formación Cayo Superior) con valores entre 40% y 50%. En el resto de las

zonas existen valores medios y bajos. En la zona norte es poco evidente la presencia del mineral. Ver Figura 4.1.

El contenido de estilbita es muy pobre, solo se encontró un rango pequeño que no sobrepasa el 20 % en 2 franjas intermedias en el río. Ver figura 4.2.

La laumontita presenta 2 franjas de fuerte concentración entre 40% y 50% ubicadas al norte de la sección de río Guaraguau (Formación Cayo Inferior), al centro y sur (Formación Cayo Superior) son bajas o insignificantes sus concentraciones. Ver Figura 4.3.

Las muestras presentan un alto contenido de cuarzo (>20%) y está presente en la mayoría de las muestras, pero existe una especial concentración mayor al 60% en la región noreste del río (Formación cayo Inferior) donde se inicia el muestreo y al sur oeste del río (Formación Cayo Superior). Ver Figura 4.4.

La mordenita no es abundante pero se encontraron concentraciones importantes en la zona central (20 a 35%) (techo de la Formación Cayo Inferior), al sur del río (Formación Cayo Superior) casi no existe o es muy pobre su concentración. Ver Figura 4.5.

El feldespato albita se encuentra en concentraciones inferiores al 20%, sin embargo se observa una clara sectorización hacia el norte del río Guaraguau (Formación Cayo Inferior). Ver figura 4.6.

La arcilla está presente en casi todas las muestras en concentraciones que varían entre 5 y 40 %. Ver figura 4.7.

En la tabla 4.2 se muestran los resultados cuantitativos (%) de los compósitos de la zona norte y sur del río Guaraguau:

El compósito norte del río Guaraguau (Formación Cayo Inferior) presenta poco contenido de cuarzo, entre el 10 y 20 %; poca zeolita tipo heu (Heulandita o Clinoptilotita) con un rango de 4 a 10 %, un alto porcentaje de Mordenita, entre 37 y 39%; es notable la presencia del feldespato albita con un rango entre 15 y 50 %, y finalmente la arcilla con un rango entre 10 y 34%. Esto se resume en que la muestra se puede considerar como rica en la zeolita tipo mordenita y laumontita, con leves concentraciones de tipo heu.

El compósito sur del río Guaraguau (Formación Cayo Superior) presenta una cunatificación con una concentración alta de zeolita tipo heu (Heulandita o Clinoptilotita) entre 20 y 40 %; luego está presente el cuarzo con un rango entre 10 y 50 %; y finalmente la arcilla con concentraciones entre 10 y 37%. Esto se resume en que a muestra se puede considerar como rica en la zeolita tipo heu.

Tabla 4.1: Cuantificación de Muestras de zeolitas del río Guaraguau.

Muestra	Cuarzo	Zeo tipo Heu	Morde- nita	Laumon- tita	Estilbita	Albita	Arcilla
06LM001	96,08	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,83
06LM003	37,33	0,00	0,00	4,29	0,00	36,17	0,44
06LM004	28,03	0,00	0,00	6,76	0,00	31,19	17,64
06LM005	76,96	0,00	0,00	0,00	0,00	12,95	8,70
06LM006	14,23	0,00	0,00	57,07	0,00	4,75	9,92
06LM007	14,95	0,00	0,00	59,04	0,00	4,55	8,24
06LM008	65,71	0,00	0,00	3,24	0,00	1,86	11,31
06LM009	2,28	0,00	0,00	52,83	0,00	0,27	35,09
06LM011	49,85	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	3,86
06LM012	37,89	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	44,37
06LM013	9,60	0,00	0,00	33,72	0,00	0,00	26,80
06LM014	57,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	16,79
06LM015	51,45	0,00	0,00	0,00	0,00	2,01	7,71
06LM016	36,70	0,00	0,00	7,51	0,00	0,00	9,68
06LM020	23,94	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	16,58
06LM021	4,07	1,56	0,00	0,00	0,00	0,00	61,02

06LM022	17,77	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	13,80
06LM024	65,16	9,77	0,00	0,00	0,00	0,00	19,25
06LM025	57,74	0,00	0,00	13,51	0,00	3,98	12,18
06LM026	65,24	15,05	0,00	0,00	0,00	0,00	13,48
06LM031	5,43	37,93	0,00	0,00	0,00	0,00	39,76
06LM033	67,33	10,44	0,00	0,00	0,00	0,00	21,47
06LM034	6,24	48,37	0,00	0,00	0,00	0,00	25,86
06LM035	11,10	31,06	0,00	0,00	0,00	0,00	38,66
06LM036	53,43	42,03	0,00	0,00	0,00	0,00	1,45
06LM040	61,80	28,91	0,00	0,00	0,00	0,00	5,28
06LM043	4,21	51,12	0,00	0,00	0,00	0,00	23,64
06LM047	45,66	16,21	0,00	0,00	0,00	0,00	13,21
06LM051	74,21	9,19	0,00	0,00	0,00	0,00	14,91
06LM054	1,99	47,78	0,00	0,00	0,00	0,00	31,00
06LM057	3,68	49,83	0,00	0,00	0,00	0,00	27,39
06LM058	46,38	30,39	0,00	0,00	0,00	0,00	17,95
06LM060	3,69	34,39	0,00	0,00	0,00	0,00	38,49
06LM061	9,41	42,25	0,00	0,00	0,00	0,00	28,62

06LM063	28,93	46,05	0,00	0,00	0,00	0,00	21,36
06LM064	31,32	54,27	0,00	0,00	0,00	0,00	14,41
06LM065	1,66	28,88	0,00	0,00	0,00	0,00	51,18
06LM066	44,30	29,91	0,00	0,00	0,00	0,00	16,63
06LM067	7,37	37,77	0,00	0,00	0,00	0,00	37,90
06LM068	13,59	24,02	0,00	0,00	0,00	0,00	32,74
06LM069	50,12	30,88	0,00	0,00	0,00	0,00	9,86
06LM070	1,11	38,35	0,00	0,00	0,00	0,00	18,37
06LM071	1,55	27,56	0,00	0,00	0,00	0,00	53,16
06LM072	9,85	25,46	0,00	0,00	0,00	0,00	32,32
06LM073	37,49	6,14	42,67	0,00	0,00	0,00	5,89
06LM074	2,45	55,03	3,12	0,00	0,00	0,00	22,99
06LM075	50,19	17,92	9,53	0,00	0,00	0,00	20,81
06LM077	19,78	11,67	47,26	0,00	0,00	0,00	16,68
06LM078	40,38	5,42	46,07	0,00	0,00	0,00	8,14
06LM079	8,48	9,29	0,00	0,00	0,00	0,00	43,84
06LM080	25,65	12,55	0,00	0,00	0,00	0,00	12,27
06LM081	29,46	0,00	57,77	0,00	0,00	0,00	15,82

06LM082	35,88	0,00	0,00	0,00	54,91	0,00	5,00
06LM085	8,98	43,75	0,00	0,00	6,85	0,00	4,53
06LM086	12,01	14,61	35,54	0,00	0,00	0,00	25,18
06LM087	32,26	0,00	0,00	41,88	0,00	4,80	7,93
06LM088	36,36	26,47	4,07	0,00	6,63	0,00	2,17
06LM089	17,00	16,11	27,91	0,00	2,85	0,00	16,78
06LM090	13,20	9,64	58,21	0,00	0,00	0,00	15,09
06LM091	33,00	3,45	51,34	0,00	0,00	0,00	12,21
06LM093	37,46	11,44	37,39	0,00	0,00	0,00	5,69
06LM096	0,79	0,00	0,00	0,00	0,00	35,84	1,76
06LM097	35,86	0,00	0,00	2,68	0,00	0,00	9,08
06LM098G	49,34	0,00	0,00	6,98	0,00	4,38	17,49
06LM098R	62,48	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	26,55
06LM099	60,85	0,00	2,36	0,00	0,00	0,00	28,45
06LM100	32,33	0,00	1,61	0,00	0,00	0,00	41,76
06LM101	13,70	7,41	59,06	0,00	0,00	0,00	14,92
06LM102	34,07	0,00	0,00	34,58	0,00	25,84	3,45
06LM103	49,62	6,30	3,48	0,00	0,00	0,00	34,05

06LM104	24,66	0,00	0,00	11,82	0,00	53,26	10,26
06LM105	46,08	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	34,67
06LM106-2	12,11	20,85	1,94	1,56	0,00	0,00	31,79
06LM108	20,67	12,39	24,83	1,24	0,00	0,00	12,34
06LM109	27,05	0,00	0,00	41,63	0,00	17,74	7,94
06LM110	32,52	0,00	0,00	45,20	0,00	18,21	4,07
06LM112	7,87	4,94	0,00	0,00	0,00	0,00	66,45
06LM113	13,98	0,00	0,00	13,18	8,61	24,79	31,97
06LM114	11,85	35,80	0,00	0,00	1,34	0,00	17,76
06LM115	18,99	16,87	19,84	0,00	0,00	0,00	18,36
06LM116	20,62	5,07	43,72	0,00	0,00	0,00	14,24
06LM118b	22,80	31,19	5,45	0,00	0,00	0,00	16,71
06LM118t	3,65	30,40	4,14	0,00	0,00	0,00	32,39
06LM119	11,78	36,63	14,57	0,00	0,00	0,00	30,67
06LM120	26,75	14,52	0,00	0,00	0,00	0,00	29,46
06LM121	4,09	45,87	0,00	0,00	0,00	0,00	39,74
06LM122	15,88	41,28	10,62	0,00	0,00	0,00	17,36
06LM123	37,29	28,28	14,69	0,00	0,00	0,00	14,92

06LM124	24,06	6,65	0,00	18,79	0,00	10,84	14,22
06LM125	36,68	7,73	5,20	0,00	0,00	0,00	19,82
06LM126	23,63	11,83	49,35	0,00	0,00	0,00	15,18
06LM127FIJN	32,31	43,62	0,00	0,00	0,00	0,00	15,72
06LM127GROF	18,67	13,81	24,91	0,00	0,00	0,00	17,68
06LM128	13,83	17,90	3,77	0,00	0,00	0,00	29,11
06LM129	9,42	13,41	0,00	10,70	0,00	12,44	20,31
06LM131	6,85	12,81	0,00	0,00	0,00	0,00	35,95
06LM132	10,33	24,78	14,00	0,00	0,00	0,00	18,51
06LM133	7,93	37,19	17,11	0,00	0,00	0,00	29,55
06LM135	35,35	19,27	0,00	0,00	0,00	4,78	19,20
06LM136	1,29	33,89	2,39	0,00	0,00	0,00	12,70
06LM138B	24,80	13,50	0,00	0,00	0,00	0,00	29,95
06LM138	27,91	17,05	0,00	0,00	0,00	0,00	22,92
06LM145	1,78	22,15	0,00	0,00	0,00	0,00	28,07
06LM146	11,57	9,09	0,00	3,57	0,00	0,00	19,05
06LM148	2,47	42,13	0,00	0,00	0,00	0,00	19,66
06LM149	13,81	0,00	0,00	20,63	0,00	11,84	19,36

06LM150	4,30	34,01	0,00	0,00	0,00	4,29	16,15
06LM151	0,68	22,92	0,00	0,00	0,00	0,00	42,54
06LM153	3,58	0,00	0,00	22,55	0,00	0,00	27,38
06LM154	1,29	20,48	0,00	5,45	0,00	0,00	29,62
06LM155	4,53	28,53	0,00	0,00	0,00	0,00	26,93
06LM157	0,00	33,51	0,00	0,00	0,00	0,00	16,55
06LM158	0,97	39,27	0,00	0,00	0,00	0,00	24,39
06LM159	10,06	28,89	0,00	0,00	0,00	0,00	22,49
06LM160	24,80	50,91	0,00	0,00	0,00	10,85	9,31
06LM161	16,84	64,32	0,00	0,00	0,00	0,00	7,65
06LM162	2,59	24,96	0,00	0,00	0,00	0,00	25,13
06LM163	8,14	47,11	0,00	0,00	0,00	0,00	19,87
06LM164	11,49	40,43	0,00	0,00	0,00	0,00	30,91
06LM165	1,90	33,29	0,00	0,00	0,00	0,00	26,61
06LM166	0,00	3,60	0,00	0,00	0,00	0,00	38,42
06LM167	0,00	34,29	0,00	0,00	0,00	0,00	32,92
06LM168	0,00	25,85	0,00	0,00	0,00	0,00	27,39
06LM168Rood	0,00	58,51	0,00	0,00	0,00	0,00	19,36

06LM169	6,31	66,69	0,00	0,00	0,00	2,21	15,15
06LM170	13,54	54,96	0,00	0,00	0,00	0,00	12,36
06LM171	0,00	29,36	0,00	0,00	0,00	0,00	32,87
06LM172	1,56	63,65	0,00	0,00	0,00	0,00	21,38
06LM175	48,31	35,73	0,00	0,00	0,00	0,00	6,38
06LM176	2,57	51,01	0,00	0,00	0,00	0,00	24,58
06LM177Geel	49,00	0,00	0,00	5,85	0,00	22,05	22,08
06LM177Groen	57,13	0,00	0,00	14,19	0,00	17,69	10,66
06LM178	5,41	44,49	0,00	0,00	0,00	0,00	37,03
06LM179	44,56	13,86	30,64	0,00	0,00	0,00	4,69
06LM180T2	0,00	25,21	0,00	0,00	0,00	0,00	10,03
06LM180Top	0,00	25,38	0,00	0,00	0,00	0,00	21,21
06LM181	29,80	32,71	0,00	0,00	0,00	0,00	13,65
06LM182	5,01	18,89	0,00	0,00	0,00	0,00	34,29
06LM184	44,37	30,30	0,00	0,00	0,00	0,00	21,51
06LM186	57,07	17,48	0,00	0,00	0,00	0,00	12,38
06LM187	6,12	11,18	0,00	0,00	0,00	0,00	29,63
06LM188	4,59	11,97	0,00	0,00	0,00	0,00	30,06

06LM190b	28,04	33,77	0,00	0,00	0,00	0,00	19,22
06LM192	41,18	15,54	0,00	0,00	0,00	0,00	13,71
06LM193bl	27,45	45,13	0,00	0,00	0,00	0,00	16,37
06LM193Bruin	5,81	40,88	0,00	0,00	0,00	0,00	26,80
06LM194	5,38	21,40	0,00	0,00	0,00	0,00	24,11
06LM196	51,56	38,84	0,00	0,00	0,00	0,00	4,17
06LM198	1,28	24,17	0,00	0,00	0,00	0,00	46,09
06LM199	60,15	14,37	0,00	0,00	0,00	0,00	14,41
06LM201	2,60	20,78	0,00	0,00	0,00	0,00	39,71
06LM202	44,27	35,60	0,00	0,00	0,00	0,00	18,44

Tabla 4.2: Cuantificación de los compósitos de la zona norte (Formación Cayo Inferior) y sur (Formación Cayo Superior) del río Guaraguau.

Compósito	cuarzo	zeo tipo Heu	Mordenita	Laumontita	albita	arcilla
Norte	12 - 20	4 - 10	37 - 39	5 - 30	15 - 50	10 - 34
Sur	10 - 50	20 - 40	0	0	0	10 - 37

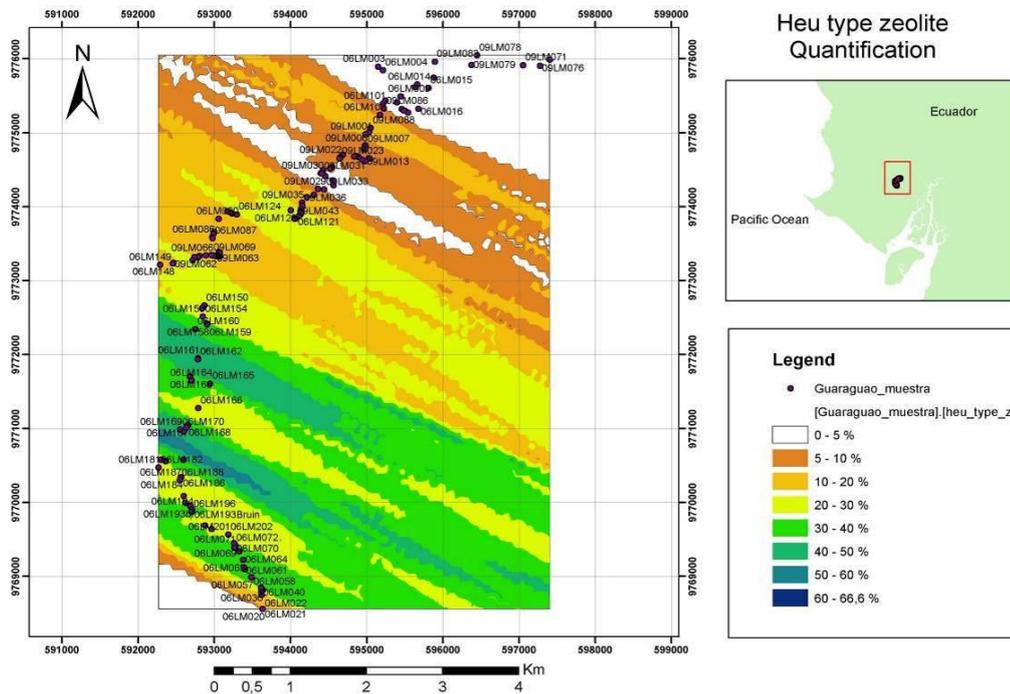


Figura 4.1: Mapas de cuantificación de zeolita tipo Heu en la sección del río Guaragua.

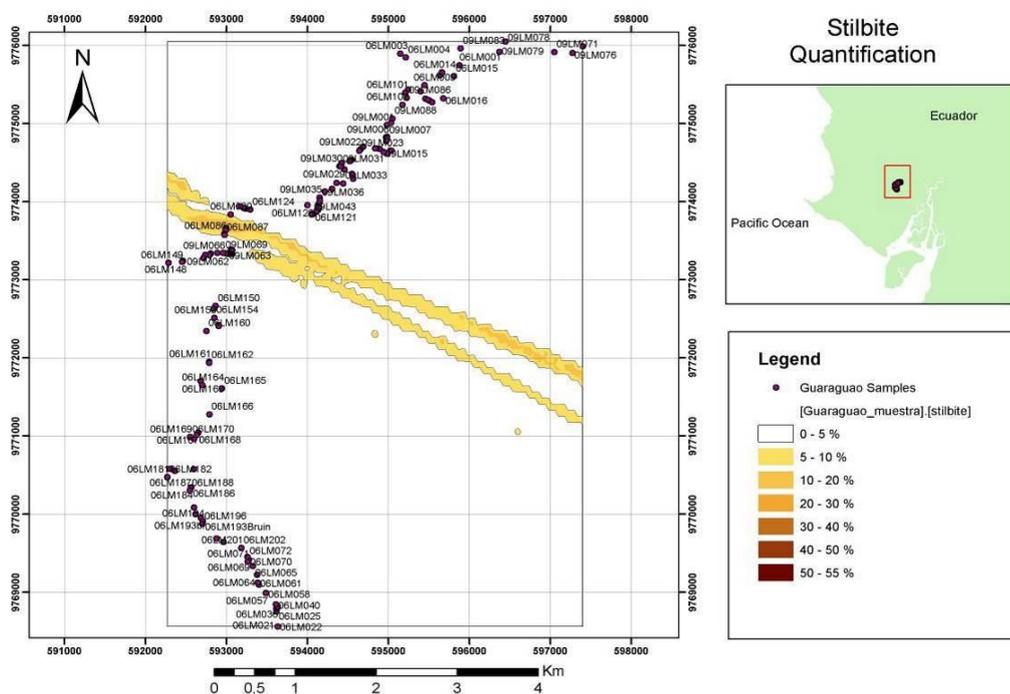


Figura 4.2: Mapas de cuantificación de estilbita en la sección del río Guaragua.

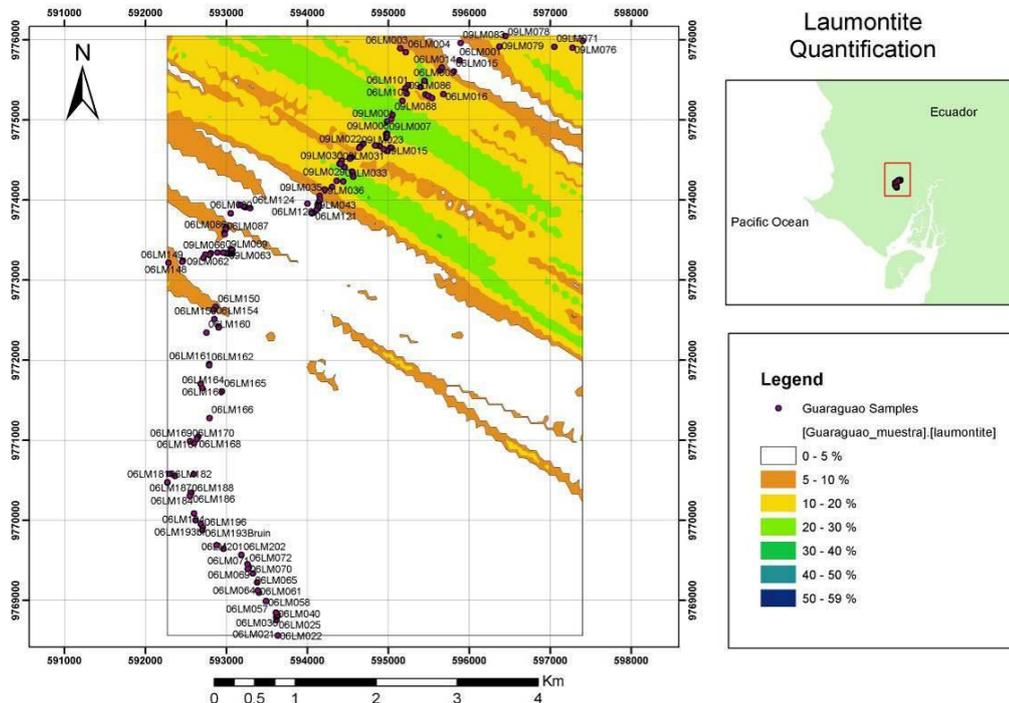


Figura 4.3: Mapas de cuantificación de laumontita en la sección del río Guaraguau.

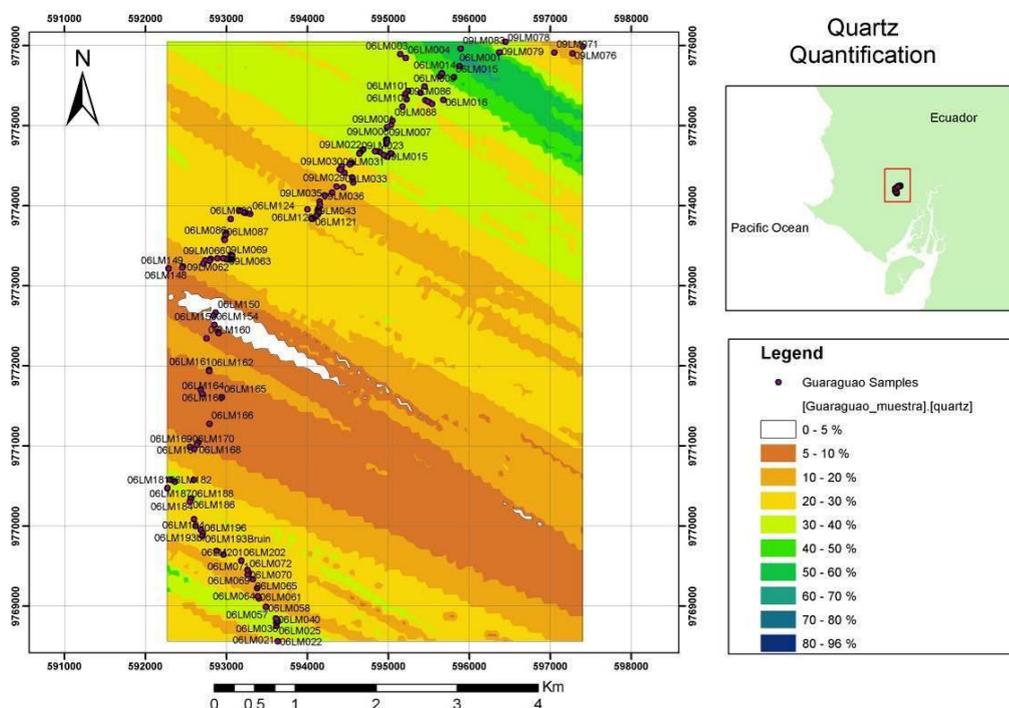


Figura 4.4: Mapas de cuantificación de cuarzo en la sección del río Guaraguau.

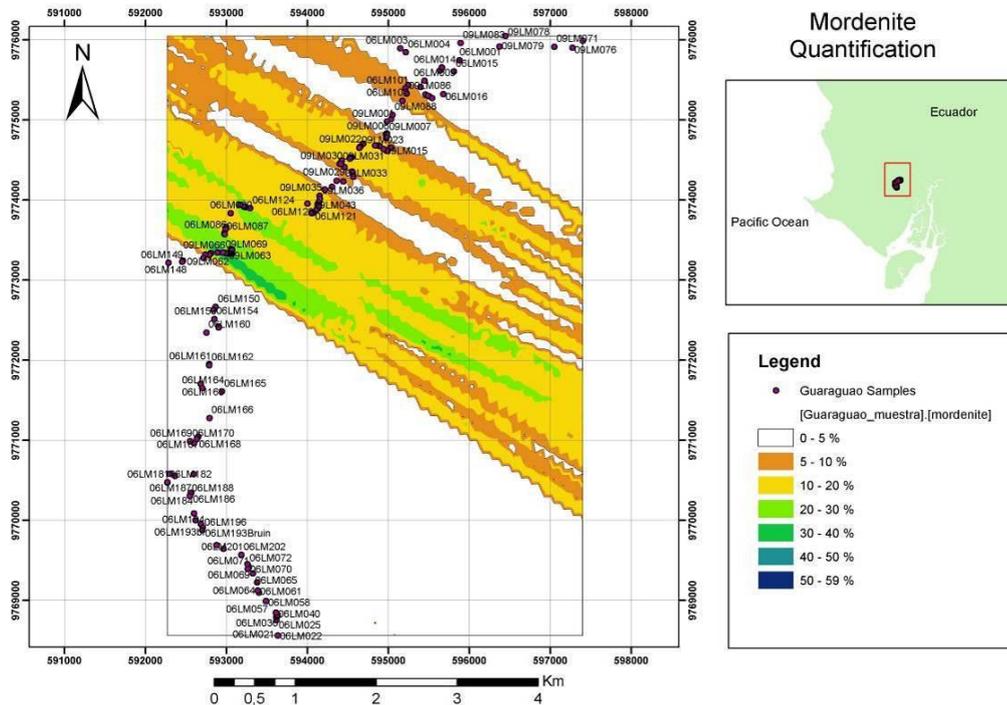


Figura 4.5: Mapas de cuantificación de mordenita en la sección del río Guaraguau.

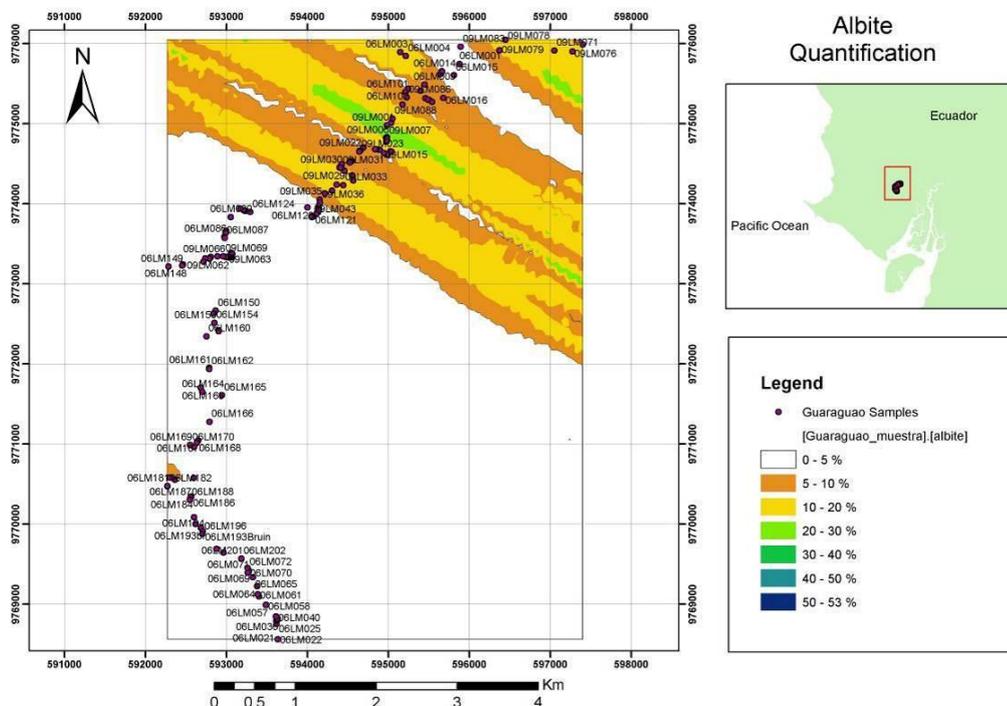


Figura 4.6: Mapas de cuantificación de albita en la sección del río Guaraguau.

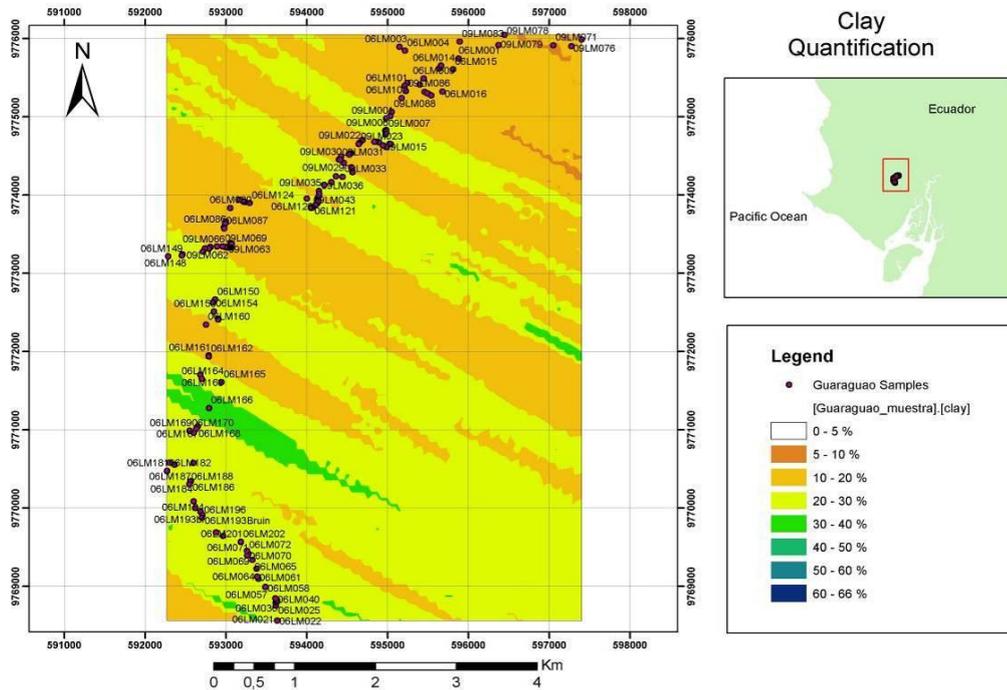


Figura 4.7: Mapas de cuantificación de arcilla en la sección del río Guaraguau.

4.2 CARACTERIZACIÓN DE MUESTRAS DE AGUA

4.2.1 Análisis Físicos del agua

Determinación de pH

Método:

Según Zurita (2008), para determinar el pH se utilizó el método electrométrico. La determinación del pH en el agua es una medida de la tendencia de su acidez o de su alcalinidad. Un pH menor de 7.0 indica una tendencia hacia la acidez, mientras que un valor mayor de 7.0 muestra una tendencia hacia lo alcalino.

La mayoría de las aguas naturales tienen un pH entre 4 y 9, aunque muchas de ellas tienen un pH ligeramente básico debido a la presencia de carbonatos y bicarbonatos. Un pH muy ácido o muy alcalino, puede ser indicio de una contaminación industrial.

El valor del pH en el agua, es utilizado también cuando nos interesa conocer su tendencia corrosiva o incrustante, y en las

Aparatos o equipos:

- Medidor de pH. Marca YSI, modelo EcoSence pH 10.

Procedimiento:

- b) Se Inserta los electrodos en la muestra y lea el pH correspondiente.
- c) Se elevó y enjuagó los electrodos con agua destilada
- d) Almacenar los electrodos en solución amortiguadora de pH 7 o menor.
- e) Anotar el valor del pH y también la temperatura de la muestra al determinarle el pH.

Determinación de Oxígeno disuelto, Conductividad, temperatura y salinidad**Método:**

Para estos análisis se utilizó un equipo multiparamétrico diseñado para proveer seis mediciones distintas según el manual de uso YSI (1999):

- Oxígeno Disuelto % -- Medición de oxígeno en por ciento de saturación.
- Oxígeno Disuelto mg/L – Medición de oxígeno en mg/L.

- Conductividad – Medición de la conductividad en la muestra líquida sin importar la temperatura.
- Conductancia Específica – Conocida también como conductividad compensada en temperatura la cual ajusta automáticamente la lectura a un valor calculado, la cual se habría leído si la muestra hubiera estado a 25°C (o alguna otra temperatura de referencia).
- Temperatura – Siempre se despliega.
- Salinidad – Es un cálculo realizado por la electrónica del instrumento, basado en las lecturas de conductividad y temperatura.

Aparatos o equipos:

- Sistema Portable para la medición de Oxígeno, Conductividad, Salinidad, y Temperatura. Marca YSI, modelo 85.

Procedimiento:

El procedimiento fue sencillo, y consiste en introducir el electrodo en la solución que queremos determinar alguno de los parámetros; pero no sin antes seguir estas recomendaciones:

- a) La celda deberá estar limpia antes de hacer cualquier medición.
- b) La celda debe de estar suspendida en la solución de tal manera, que los orificios de venteo estén sumergidos. La cámara del electrodo no debe tener aire entrampado (esto se logra inclinando ligeramente la celda y golpeando suavemente los lados).
- c) La celda deberá estar separada de las paredes y el fondo del recipiente, por lo menos 0,5 cm.
- d) Si es posible, el recipiente o el sistema en donde se va a hacer la medición deberá estar aislado del potencial de la tierra.
- e) Manejar la celda con cuidado, para evitar que se rompa o que pierda su calibración.
- f) La celda no se deberá transferir de una solución a otra, no sin antes lavarla cuidadosamente.
- g) No guarde la celda sucia o contaminada.

4.2.2 Análisis Químicos del Agua

Determinación de Amonio

Método:

Según Romero (2004), se considera nitrógeno amoniacal a todo el nitrógeno existente en soluciones como amoníaco o como ión amonio, todo depende del pH de la solución. En soluciones con un pH menor que 9 predomina en ión amonio. La forma tóxica del nitrógeno amoniacal es la no ionizada (NH_3), y la forma iónica (NH_4^+) no es tóxica.

Según el manual de Spectroquant (2011), el Nitrógeno amoniacal se presenta en la parte de iones amonio y en parte en forma de amoníaco. Entre ambas formas existe un equilibrio dependiente del pH.

En solución fuertemente alcalina, en la que prácticamente sólo existe amoníaco, tiene lugar con un agente clorante una transformación en monocloramina. Ésta forma con timol un derivado azul de indofenol que se determina fotométricamente.

El procedimiento es análogo a EPA 350.1, APHA 4500-NH3 D e ISO 7150/1.

Aparato o equipo:

- Espectrofotómetro Spectroquant Nova 60, Merck. Ver figura 4.8.

Materiales y reactivos:

a) Materiales:

- Cubetas rectangulares de 10 y 50 mm
- Pipetas volumétricas de 1 y 10 ml
- Vasos de precipitación de 25 ml
- Tubo de ensayo de 25 ml

b) Reactivos:

- 1 frasco de reactivo NH_4 -1
- 1 frasco de reactivo NH_4 -2
- 1 frasco de reactivo NH_4 -3

Procedimiento:

- a) Analizar las muestras inmediatamente después de la toma de muestras.

- b) El valor de pH debe encontrarse en el intervalo 4 – 13 (Si es necesario ajustar con solución de hidróxido sódico o con ácido sulfúrico.
- c) Filtrar las muestras turbias.
- d) Pipetear 8 ml de muestra preparada en un tubo de ensayo.
- e) Pipetear 0,6 ml de reactivo NH₄-1, añadir y mezclar.
- f) Añadir 1 micro cucharada de reactivo NH₄-2, mezclar vigorosamente y dejar en reposo por 5 minutos.
- g) Añadir 4 gotas del reactivo NH₄-3, mezclar y dejar en reposo por otros 5 minutos.
- h) Introducir la muestra de medición en la cubeta y medir en el fotómetro utilizando el auto selector.

Cubeta de 10 mm: 0,01 – 1,00 mg/L de Pb

Cubeta de 50 mm: 0,10 – 5,00 mg/L de Pb

4.2.3 Resultados de análisis

La recolección de la muestra de agua proveniente del efluente y su preservación es indispensable (ver tabla 2.3), la muestra fue recogida el

mismo día que se realizó de la filtración y los análisis iniciales se muestran en la tabla 4.3.

Tabla 4.3: Características iniciales de la muestra de agua del efluente

Parámetro	Unidades	Valores
Amonio	mg/L	3.06
Saturación de Oxígeno	%	15.7
Oxígeno disuelto	mg/L	1.04
Conductividad	μS	2317
Conductividad específica	μS	1880
Salinidad	ppt	0.9
Temperatura	°C	37.2

Según el Texto Unificado de Legislación Secundaria Medio Ambiental (TULSMA) y, en los parámetros del límite máximo permisible para aguas de consumo humano y uso doméstico que únicamente requieren tratamiento convencional, este límite es de 0,05 mg/L y, según Romero (2004), en aguas residuales domésticas la concentración de nitrógeno total puede ser de 30 a 100 mg/L.

Los resultados del análisis químico fueron realizados en el Laboratorio de Medio Ambiente 2 del Instituto de Ciencias Químicas y Ambientales (ICQA – ESPOL). Ver Figura 4.8.



Figura 4.8: Fotografía del espectrofotómetro Spectroquant Nova 60 con los tubos de ensayo durante un ensayo de lectura.

Los resultados experimentales de las concentraciones de Amonio posteriores a la filtración experimental se encuentran en el capítulo 6. Ver tablas 6.5 y 6.6.

CAPÍTULO 5

Teoría y conocimiento de los medios filtrantes

Según Zurita (2008), los primeros filtros tuvieron carácter doméstico. Entre nosotros se usaron por mucho tiempo los filtros de piedras porosas colocadas en tinajeros. En Francia, se difundieron, mucho en los siglos XVIII y XIX los filtros de esponja, paño, lana y otros materiales. Cuando se hicieron los primeros filtros no domésticos el agua filtrada no se distribuía por tuberías, sino que se vendía por galones al consumidor. Así surgieron las primeras compañías de agua que fueron de carácter privado. A partir de 1856, en Francia, aparecieron los filtros a presión: “Fonvielle” y “Souchon”. Los primeros estaban constituidos por un cono truncado de hierro fundido con tapa semiesférica, en el cual había 0.70m de lecho filtrante compuesto de 0.25m de esponjas marinas, 0.25m de piedra caliza, se lavan extrayendo el material filtrante. Los segundos estaban constituidos por tres lechos de paño de 0.20m de espesor. El objeto de estos filtros era colocar los sedimentos del agua.

Fue en Inglaterra (Paisley, Escocia) en 1804, donde por primera vez se pensó en hacer una instalación de filtros para toda una población. Más tarde en 1829, en Londres (Chelsea) se construyó la primera planta de filtros lentos de arena hecha por “The Chelsea Water Work Co”. A medida que la demanda de agua filtrada aumentaba, se fue estudiando más a fondo el trabajo de los filtros y se halló que ellos no solo hacían un proceso de cribado sino que también transformaban la materia orgánica. Con el advenimiento de la microbiología, nacida a mediados del siglo XIX (L.

Pasteur, 1822-1895), se le fue dando cada vez mayor importancia al aspecto bacteriológico de la filtración y a fines del siglo muchas ciudades tanto del viejo como del nuevo mundo habían construido plantas de filtración. Fue así como, a partir de los filtros como proceso único de tratamiento, se fueron creando las plantas de potabilización modernas en las que todos los tratamientos son preparatorios o complementarios de la filtración.

En los últimos sesenta años, tanto la teoría como la práctica de la filtración se han venido desarrollando notablemente y siguen desarrollándose y lográndose mayores eficiencias con base en un mejoramiento de los mantos y una optimización de los procesos de operación, pero sin que se le hayan hecho modificaciones sustanciales al proceso inicial.

5.1 TEORÍA DE LA FILTRACIÓN DEL AGUA

Según Romero (2006) los mecanismos de remoción de partículas (filtración) depende de una combinación compleja de mecanismos físicos y químicos; en aguas de consumo la adsorción cumple el papel más importante, ya que a medida que el agua pasa a través del lecho del filtro las partículas suspendidas hacen contacto y son adsorbidas sobre la superficie de los granos del medio o sobre material previamente depositado.

Según McCabe (2002), los filtros también se dividen en tres grandes grupos: filtros clarificadores, filtros de torta y filtros de flujo transversal. Para esta tesis se utilizó el filtro de torta.

Filtros de Torta

Según Díaz (2004) los filtros de torta separan grandes cantidades de sólidos en forma de una torta de cristales o un lodo. Con frecuencia los filtros de torta incluyen dispositivos para el lavado de los sólidos y para eliminar la mayor parte posible del líquido residual antes de su descarga.

Al comienzo de la filtración algunas partículas sólidas entran en los poros del medio filtrante y quedan inmovilizadas, pero rápidamente empiezan a ser recogidas sobre la superficie del medio filtrante. Después de este breve período inicial la torta de sólidos es la que realiza la filtración y no el medio filtrante. Sobre la superficie se forma una visible torta de espesor apreciable que es preciso retirar periódicamente.

Los filtros de torta se utilizan casi siempre para separaciones sólido-líquido. Como en el caso de otros filtros, pueden operar con presión superior a la atmósfera aguas arriba del medio filtrante o con vacío aplicado aguas abajo.

Entre los sistemas de filtración existen muchas variedades propuestas y construidas, de ellas se puede hacer una clasificación de acuerdo con la dirección de flujo, el tipo de lecho filtrante, la fuerza impulsora, la tasa de filtración y el método de control de la tasa de filtración.

Según Díaz (2004), la especificación de un medio de filtración se basa en la retención de un tamaño mínimo de partículas y eficiencia de separación, así como en un tiempo aceptable de vida. La elección del medio de filtración es la consideración más importante para asegurar el funcionamiento satisfactorio de un filtro. En la filtración de la torta, la selección del medio filtrante incluye la optimización de los siguientes factores:

- Capacidad de retener los sólidos sobre sus poros con rapidez.
- Velocidad baja de arrastre de sólidos dentro de sus intersticios.
- Resistencia mínima al flujo de filtrado.
- Resistencia a los ataques químicos
- Suficiente resistencia para sostener la presión de filtración.
- Resistencia aceptable al desgaste mecánico.
- Capacidad para descargar la torta con facilidad y limpieza.
- Capacidad para conformarse mecánicamente al tipo de filtro con el cual se utilizará.
- Costo mínimo.

Según Zurita (2008), en consecuencia el trabajo que los filtros desempeñan, depende directamente de la mayor o menor eficiencia de los procesos preparatorios. La filtración puede efectuarse en muchas formas: Con baja carga superficial (filtros lentos) o con alta carga superficial (filtros rápidos), en medios porosos (pastas arcillosas, papel filtro) o en medios granulares (arena, antracita, granate o combinados), con flujo ascendente o descendente. Por último el filtro puede trabajar a presión o por gravedad, según sea la magnitud de la carga hidráulica que exista sobre el lecho filtrante. La tabla siguiente presenta una clasificación de los filtros basada en estas ideas.

Tabla 5.1: Clasificación de los filtros (Zurita, 2008)

Según velocidad de filtración	Según el medio filtrante usado	Según el sentido del flujo	Según la carga sobre el lecho
Rápidos 120-360m ³ /m ² /día	1. Arena (h=60-75 cm) 2. Antracita (h= 60-75 cm) 3. Mixtos Antracita (35-50 cm) Arena (20-35 cm) 4. Mixtos: Arena, Antracita, Granate	Ascendentes Descendentes Flujo mixto	Por gravedad Por presión
Lentos 7-14m ³ /m ² /día	Arena (h= 60-100 cm)	Descendente Ascendente Horizontal	Por gravedad

Según Zurita (2008), la filtración se identifica por la velocidad de pasaje del agua a través del manto filtrante o del manto poroso (ver figura 5.1), medida como variación o carga superficial q_F , o sea el cociente entre el caudal, Q , y el área filtrante A_F :

$$q_F = \frac{Q}{A_F}$$

En donde:

A_F = Área superficial

Q = caudal que entra al filtro

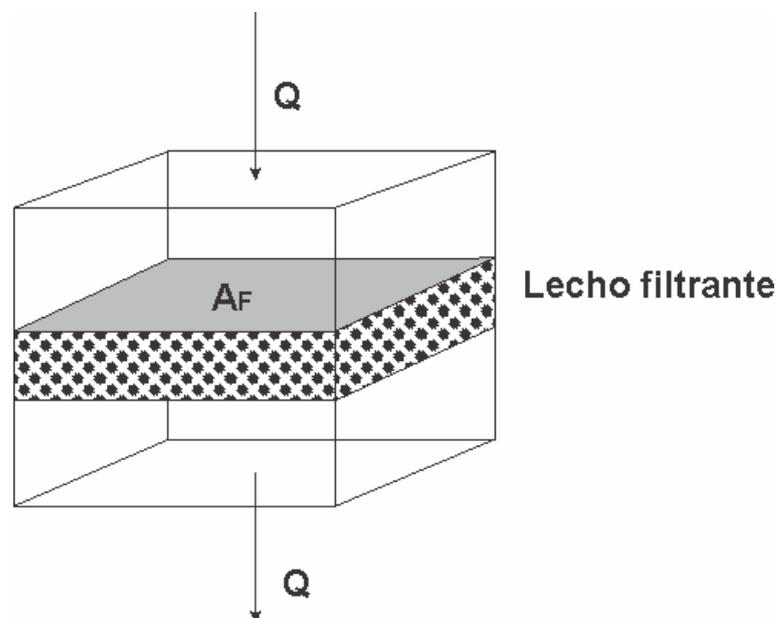


Figura 5.1: Esquema de velocidad de filtración.

Mediante esta ecuación se obtiene que q_F es justamente la velocidad de filtración v_F , para cualquier sistema coherente de unidades.

La velocidad de filtración, q_F , se mide normalmente en m^3/m^2d , por su similitud con tasa o rata de sedimentación; y la velocidad de filtración suele indicarse normalmente en m/h o cm/s.

Tradicionalmente en plantas de tratamiento municipales se han utilizado filtros de arena con flujo descendente por gravedad.

5.2 TEORÍA DE LA ADSORCIÓN

Según Vinagre (2004), la adsorción es el fenómeno por el cual las moléculas de un fluido son retenidas por un sólido. Existen dos tipos de adsorción, la física y la química; ambos fenómenos pueden ocurrir simultáneamente pero con distintas intensidades, así a ciertas presiones y temperaturas un fenómeno u otro puede resultar tan pequeño que prácticamente sea nulo.

La adsorción física difiere de la química en:

- El calor de la adsorción física es del mismo orden de magnitud que el calor de licuefacción, mientras el calor de quimisorción es del mismo orden que el correspondiente a las reacciones químicas.

- La adsorción física ocurre bajo condiciones convenientes de temperatura y presión en cualquier sistema gas-sólido, mientras la quimisorción tiene lugar solamente si el gas es capaz de formar un enlace químico con la superficie.
- Una molécula físicamente adsorbida puede ser removida sin cambio al disminuir la presión, a la misma temperatura a la que ocurrió la adsorción. La remoción de una capa quimisorbida es más difícil.
- La adsorción física puede involucrar la formación de capas multimoleculares, mientras la quimisorción es siempre completada por la formación de una monocapa (En algunos casos la adsorción física puede ocurrir encima de una monocapa quimisorbida).
- La adsorción física es instantánea (la difusión en los poros del adsorbente es la que consume tiempo), mientras la quimisorción puede ser instantánea, pero generalmente requiere energía de activación.

Cuando un gas o un vapor entran en contacto con un sólido, las moléculas adsorbidas se distribuyen entre la fase gaseosa y la de adsorción, hasta que se establece el equilibrio.

5.3 MODELOS DE CONCENTRACIÓN EN LECHO FIJO

Según McCabe (2002), en la adsorción en lecho fijo las concentraciones en la fase fluida y en la fase sólida varían con el tiempo y la posición del lecho. Al principio, la mayor parte de la transferencia de masa tiene lugar cerca de la entrada del lecho, donde el fluido se pone en contacto con el adsorbente. Si al comienzo el sólido no contiene adsorbato, la concentración en el fluido disminuye en forma exponencial con la distancia hasta casi cero antes de alcanzar el extremo final del lecho (curva t_1).

Después de pocos minutos, el sólido próximo a la entrada se encuentra prácticamente saturado, y la mayor parte de la transferencia de materia tiene lugar lejos de la entrada. El gradiente de concentración adquiere la forma de S (curva t_2). La región donde ocurre la mayor parte del cambio de concentración es la llamada zona de transferencia de masa, y sus límites se toman con frecuencia con valores de c/c_0 de 0,95 a 0,05.

Con el tiempo, la zona de transferencia de masa se mueve hacia la parte inferior del lecho, tal como muestran los perfiles t_3 y t_4 . Perfiles similares podrían trazarse para la concentración media de adsorbato sobre el sólido, encontrándose el sólido casi saturado a la entrada, con una gran variación en la región de transferencia de materia, y concentración cero al final del lecho. En lugar de representar gráficamente la concentración real sobre el sólido, la línea de trazo discontinuo para el tiempo t_2 representa la

concentración en la fase fluida en equilibrio con el sólido. Esta concentración debe ser siempre menor que la concentración real en el fluido, y la diferencia de concentraciones, o fuerza impulsora, es considerable cuando el perfil de concentración es brusco y la transferencia de materia es rápida.

Estos perfiles de concentración se representan en la figura 5.2, donde c/c_0 es la relación de concentraciones correspondiente al fluido y a la alimentación.

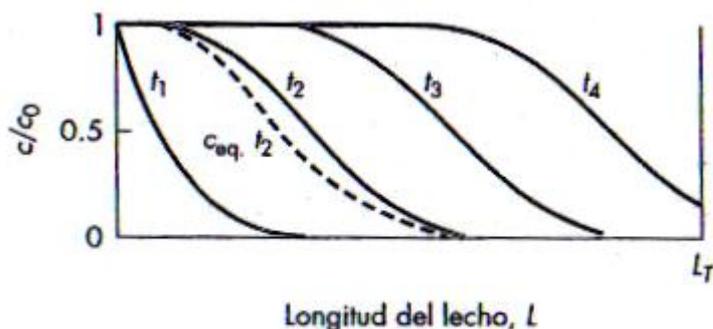


Figura 5.2: Perfiles de concentración en lecho fijo. (McCabe, et al, 2002)

5.4 CURVAS DE RUPTURA

Según McCabe (2002), pocos lechos fijos tienen sensores internos que permiten la determinación de perfiles como los representados en la figura 5.2. Sin embargo, estos perfiles se pueden predecir y utilizar para calcular la curva de concentración frente al tiempo para el fluido que sale del lecho.

La curva que se muestra en la figura 5.3 recibe el nombre de curva de ruptura. Para los tiempos t_1 y t_2 la concentración a la salida es prácticamente cero. Cuando la concentración alcanza el valor límite permisible, o punto de ruptura, se interrumpe el flujo o bien se conduce a otro lecho de adsorbente fresco. Con frecuencia el punto de ruptura se toma con una concentración relativa de 0,05 o 0,10 y puesto que sólo la última porción de fluido posee la concentración más elevada, la fracción media de soluto separado desde el comienzo hasta el punto de ruptura es con frecuencia 0,99 o superior.

Si la adsorción continuara más allá del punto de ruptura, la concentración aumentaría muy rápido hasta que aproximadamente 0,5 y después se acercará más lento hasta 1,0, tal como se observa en la figura 5.3. Esta curva en forma de S es similar a la de los perfiles de concentración interna y es con frecuencia casi simétrica. Mediante un balance de materia es posible demostrar que el área limitada por la curva y la ordenada para $c/c_0=1$ es proporcional a la cantidad total de soluto adsorbido si todo el lecho alcanza el equilibrio con la alimentación. La cantidad adsorbida es también proporcional al área rectangular a la izquierda de la línea punteada a t^* , el tiempo de la adsorción ideal para una curva de ruptura vertical. Para una curva simétrica, t^* es también el tiempo cuando c/c_0 alcanza 0,5. El movimiento de la adsorción frontal a través del lecho y el efecto de las variables del proceso sobre t^* se obtienen por un simple balance de materia.

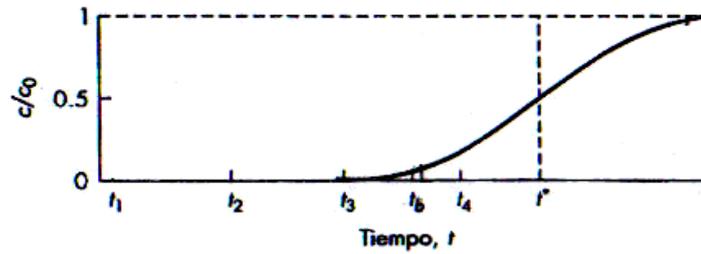


Figura 5.3: Curva de ruptura para adsorción en lecho fijo. (Mc Cabe, et al, 2002)

La velocidad de alimentación del soluto por unidad de área de la sección transversal del lecho, FA , es:

$$FA = u_0 \cdot c_0$$

Donde:

u_0 : la velocidad superficial del fluido

c_0 : concentración en la alimentación

Para una curva de ruptura ideal, todo el soluto alimentado en tiempo t^* es absorbido, y la concentración sobre el sólido ha aumentado a partir del valor inicial W_0 en el equilibrio hasta el valor de saturación W_{sat} . Por tanto:

$$u_0 \cdot c_0 \cdot t^* = L \cdot \rho_b \cdot (W_{sat} - W_0)$$

$$t^* = \frac{L \cdot \rho_b \cdot (W_{sat} - W_0)}{u_0 \cdot c_0}$$

Donde:

L : longitud de lecho

ρ_b : densidad de lecho

El tiempo de ruptura t_b es siempre menor que t^* , y la cantidad real de soluto adsorbido en el punto de ruptura se determina integrando la curva de ruptura al tiempo t_b , tal como se muestra en la figura 5.4.

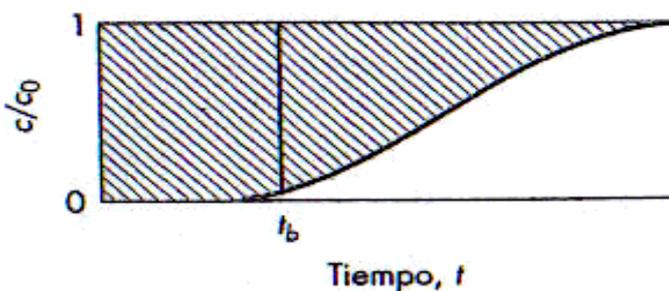


Figura 5.4: Curva de ruptura con amplia zona de transferencia (Mc Cabe, et al, 2002).

Si la zona de transferencia de masa es relativamente estrecha la mayoría de la capacidad del sólido será utilizada en el punto de ruptura. Cuando la zona de transferencia de masa es casi tan larga como el lecho, la curva de ruptura está más extendida, como en la figura 5.4, y se utiliza menos de la mitad de la capacidad de lecho. Una zona de transferencia de masa estrecha es deseable para hacer uso eficiente del adsorbente y para reducir los costos de energía en la regeneración. En el caso ideal de que no exista resistencia de transferencia de materia ni dispersión axial, la zona de transferencia de masa sería de ancho infinitesimal, y la curva de ruptura sería una línea vertical de 0 a 1 cuando todo el sólido estuviera saturado.

5.5 LONGITUD DE LECHO NO UTILIZADO

Según McCabe (2002), para sistemas con una isoterma favorable, el perfil de concentración en la zona de transferencia de masa adquiere pronto una forma característica y una anchura que no varía al desplazarse a través del lecho. Los ensayos con diferentes longitudes de lecho dan curvas de ruptura de la misma forma, pero en lechos de gran longitud, la zona de transferencia de masa representa una fracción menor de forma que se utiliza una mayor fracción del lecho. En el punto de ruptura, el sólido comprendido entre la entrada del lecho y el comienzo de la zona de transferencia de masa está completamente saturado (en equilibrio con la alimentación). En la zona de transferencia de masa, el sólido pasa de estar prácticamente saturado a casi no contener adsorbato, y de una forma aproximada puede suponerse que está a media saturación. Esto es equivalente a tener la mitad del sólido en la zona de transferencia de masa totalmente saturado y la otra mitad sin utilizar.

“El fundamento del escalamiento reside en que la cantidad de sólido no utilizado, o longitud de lecho sin utilizar, no varía con la longitud total de lecho”.

Para calcular la longitud de lecho no utilizado a partir de la curva de ruptura, el soluto total absorbido en el punto de ruptura se determina por integración. La capacidad del sólido se obtiene por integración de una curva de ruptura

completa o bien a partir de ensayos de equilibrio separados. La relación entre estas dos cantidades representa la fracción de la capacidad de lecho no utilizada. Dicha fracción se convierte en una longitud equivalente de lecho no utilizado (LUB), que se supone constante.

El tiempo del punto de ruptura se calcula a partir del tiempo ideal y de la fracción de lecho no utilizado.

$$t_b = t^* \cdot \left(1 - \frac{LUB}{L}\right)$$

5.6 CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIONICO (CIC)

Según Zurita (2008), la capacidad de intercambio parcial o total, de sus cationes por otros, es una de las más importantes propiedades de las zeolitas. Debido a su rígida estructura tridimensional, las zeolitas no sufren ningún cambio dimensional apreciable durante el intercambio iónico. Esta propiedad permite que las zeolitas sean empleadas como ablandadoras de agua (solas o como componentes de los detergentes, en sustitución de los polifosfatos). (Llenado, 1983; Rees, 1986), en el tratamiento de desechos radioactivos (Bray, 1971), para remover amoníaco de aguas de desecho (Mercer, 1968; Breck, 1973; Olah et al., 1986) y en catálisis.

El comportamiento que presentan las zeolitas, frente al intercambio catiónico depende en particular de (Giannetto et al., 2000):

- La naturaleza de las especies catiónicas, la carga y el tamaño del catión (anhidro e hidratado)
- La temperatura
- La concentración de las especies catiónicas en solución
- La especie aniónica asociada al catión en solución
- El solvente (la mayoría de los intercambios se realizan en medio acuoso; sin embargo; algunos trabajos reportan solventes orgánicos)
- Las características estructurales de las zeolitas

La selectividad que presentan las zeolitas a diferentes cationes no sigue las reglas típicas evidenciadas por otros intercambiadores orgánicos e inorgánicos. Las estructuras zeolíticas acorde con Breck (1974) conducen a inusuales tipos de tamizado y de selectividad a diferentes cationes. El intercambio catiónico, en algunos casos, está acompañado de importantes modificaciones en estabilidad, capacidad de adsorción, selectividad y propiedades catalíticas.

Por otra parte según Breck (1974) la capacidad de intercambio iónico de una zeolita depende fuertemente de su composición. Los valores más elevados de capacidad de intercambio que se observan son zeolitas de baja relación Si/Al.

5.7 ESPECTROFOTOMETRÍA DE ABSORCIÓN

Según Rubinson (2001) la espectrofotometría de absorción implica la medida de la fracción de luz de una longitud de onda dada que pasa a través de una muestra. La geometría del equipo se representa en la figura 5.5. La muestra (como solución coloreada) no emite luz por sí misma, por lo que se debe incluir una fuente de radiación.

La mayoría de las fuentes producen luz con longitudes de onda no deseadas además de la deseada (la excepción de esta característica general en las fuentes de radio-frecuencia y los láseres). El paso de la luz a través de un monocromador o un filtro selecciona la longitud de onda para el análisis. La figura muestra el monocromador entre la fuente y la muestra.

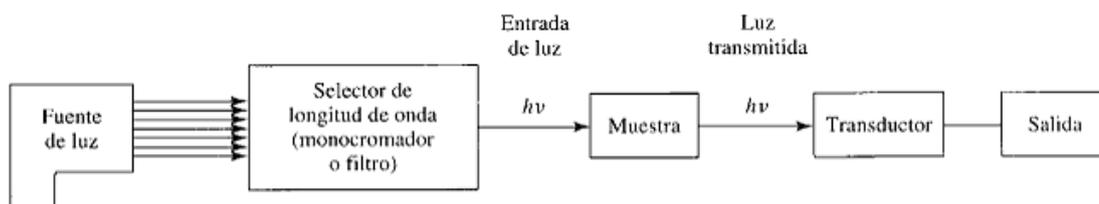


Figura 5.5: Diseño de un equipo experimental para medir absorción o transmitancia a una única longitud de onda.

Para los análisis, se hacen dos medidas de la cantidad de luz absorbida. En la primera se mide la cantidad de luz (a la longitud elegida) que llega al transductor, cuando se coloca un blanco. Se denomina P_0 del blanco, es cuando la concentración del material analizado es cero.

La medida final se obtiene comparando la medida de las muestras o los patrones de calibración con la medida del blanco. Llamamos P a la intensidad que se mide con las muestras o con el estándar. La comparación que siempre se hace implica la relación P/P_0 con ambas intensidades medidas en las mismas condiciones del instrumento – longitud de onda, geometría, etc.

Se Utilizan tres términos diferentes para expresar esta relación. El primero es simplemente la relación P/P_0 y se denomina Transmitancia. El símbolo habitual es T .

$$T = P/P_0$$

El segundo es el porcentaje de transmitancia:

$$\% T = T \times 100$$

El tercero es el logaritmo negativo de T , que se denomina Absorbancia y se abrevia como A . La expresión algebraica para la absorbancia es:

$$A = -\log (P/P_0) = -\log T$$

Los términos utilizados en la espectrometría de absorción se resumen en la tabla 5.2.

Tabla 5.2: Términos usados en espectrometría de absorción. (Rubinson, 2001)

Nombre de unidad	Símbolo	Definición
Energía de Fotón	E	$E = hv$
Potencial radiante	P	Cantidad de flujo de energía radiante por segundo (en vatios)
Irradiancia	I	Flujo de energía por unidad de área por unidad de tiempo
Transmitancia	T	P/P_0 ; relación de la potencia radiante que pasa a través de una muestra P, con la potencia incidente en ella, P_0
% de transmitancia	%T	$100 \times T$
Absorbancia	A	$-\log T = -\log (P/P_0) = \log (P_0/P) = \log (I_0/I)$

5.8 ABSORCIÓN Y CONCENTRACIÓN

Según Rubinson (2001) la absorbancia de una muestra es proporcional a la concentración de la sustancia que absorbe la luz incidente.

Experimentalmente, se muestra que:

$$A = a b c$$

En otras palabras la absorbancia es directamente proporcional a:

- a) una constante que es una propiedad de la sustancia por sí misma así como de la longitud de onda de media;
- b) la longitud de paso óptico a través del cual viaja hacia la muestra;
- c) la concentración de la sustancia que absorbe la luz. La diferencia entre “ c ” utilizada como velocidad e la luz y “ c ” como concentración será obvia según en contexto.

Cuando la concentración C se expresa en (moles L^{-1}) y la longitud de paso óptico en cm, entonces la constante a tendrá las unidades ($L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), en cuyo caso se le da el símbolo E . E se denomina “coeficiente de extinción molar” o “absortividad molar” (término corrientemente preferido).

Con las unidades incluidas, vemos:

$$A \text{ (adimensional)} = E(L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}) d(\text{cm}) c(\text{mol L}^{-1})$$

O simplemente:

$$A = E d C$$

Es importante señalar que E depende de la medida de longitud de onda. Así, a menudo se escribe el valor de E como:

$$E_n, \text{ tal como } E_{530}$$

para indicar que E se mide a $\lambda=530\text{nm}$.

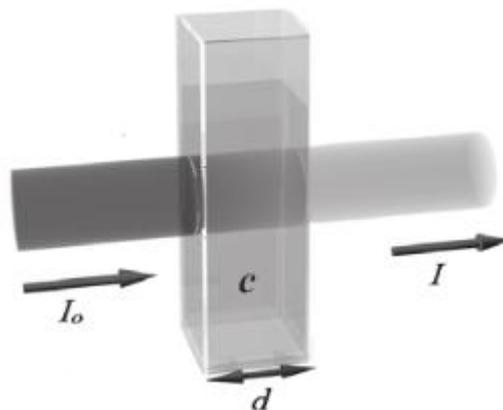


Figura5.6: Ilustración de la intensidad de la luz atravesando un medio.

CAPÍTULO 6

Experimentación con los medios filtrantes

6.1 LA ZEOLITA COMO FILTRO

Según Romero (2006), las zeolitas son materiales granulares capaces de intercambiar iones monovalentes de sodio por iones multivalentes del grupo alcalino térreo, o por ion amonio, o por iones divalentes de algunos de los metales contenidos en el agua. Generalmente se utilizan tanto zeolitas naturales como las sintéticas para estos tratamientos. Las naturales se obtiene por diversos procesos geológicos (entre ellos el volcano sedimentario que es la génesis de las zeolitas en la Formación Cayo), y la sintética que es de origen artificial por preparación de mezclas de soluciones de silicato de sodio y sulfato de aluminio o aluminato de sodio.

ADSORCIÓN DE CATIONES EN COLUMNAS DE ZEOLITAS

Según Morante (2004), la adsorción de cationes por parte de las zeolitas es posible gracias al intercambio con los cationes propios (bases intercambiables) de la misma. Los ensayos se realizaron mediante lechos fijos de zeolita por los que circula la disolución del catión a adsorber a un determinado caudal. El efluente se recoge en fracciones de 100 ml. El funcionamiento de un lecho fijo se describe en la figura 6.1 donde se representa una curva de ruptura. El catión que se adsorbe se separa continuamente de la disolución y queda retenido en la zeolita, pasando los cationes intercambiables a la disolución. Durante la fase inicial, el catión se

adsorbe sobre las capas superiores de la zeolita, situadas en las proximidades de la entrada de la columna. A medida que la disolución atraviesa el lecho y las primeras capas se saturan con el catión, la zona de adsorción (en oscuro en la figura) se desplaza en sentido descendente. Inicialmente, la concentración del catión en el efluente es igual o cercana a cero (C_1), hasta que la zona de adsorción llega a la base del lecho, momento en que empieza a detectarse al catión en el efluente y que se denomina punto de ruptura (C_2). El tiempo de ruptura se define como aquel en que la concentración del catión en el efluente alcanza el 5 % de la concentración inicial (C_0). A partir del tiempo de ruptura, la concentración del catión crece rápidamente (C_3), hasta alcanzar la concentración inicial (C_0), momento en el cual el lecho de zeolita está completamente saturado (C_4).

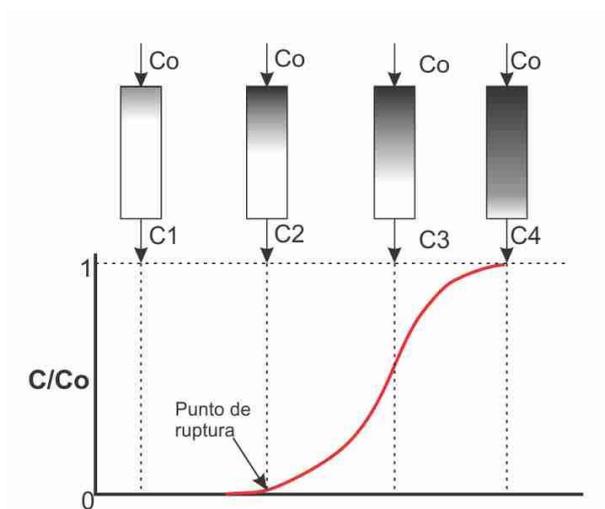


Figura 6.1: Adsorción de cationes en columnas y curva de ruptura de un adsorbente (modificado de Morante F., 2004).

6.2 CURVAS DE RUPTURA DEL CATION AMONIO

Para la experimentación con el filtro se pusieron a prueba 2 compósitos de muestras de zeolitas, un compósito de las muestras de la zona norte (Formación Cayo) y un compósito de la zona sur (piso de la Formación Cayo) del río Guaraguau. Ver tablas 2.2 y 2.3.

Para la realización del ensayo se preparó una columna con 35 g de zeolita tamizada entre 0,25 mm y 1 mm en una bureta. Luego se midió la altura y el diámetro interno, datos con los que se calcula el volumen en cm^3 así como la densidad aparente de la zeolita en g/cm^3 . Ver tabla 6.1.

Tabla 6.1: Características iniciales de los compósitos en río Guaraguau.

Compósito	Masa (g)	Diámetro (cm)	Altura (cm)	Volumen (cm^3)	Densidad (gr/cm^3)
Norte	35	3	9,5	33.575	1.042
Sur	35	2,8	11	33.866	1.033

El procedimiento de filtración que se realizó fue basado en la metodología de Morante (2004):

- Se armó la estructura de columna utilizando una bureta de 250ml y una pera de decantación, ambas sostenidas con un soporte universal, tal como se muestra en la figura 6.2.

- Se compactó una pequeña columna de lana de fibra vidrio en la parte interna inferior de la bureta, esta sirvió de soporte de sedimentos finos evitando que se tape la bureta.
- Se introdujo la muestra de zeolita en la bureta utilizando un embudo y verificando que quede bien compactada dentro de la bureta.
- Una vez armada y lista la estructura y la muestra de zeolita, se procedió a ingresar la muestra de agua a filtrar en la pera de decantación.
- Después de abrir la llave de la pera de decantación, se procedió al calibrado del goteo regulando la llave hasta obtener un caudal de 10 volúmenes de lecho por hora (10 x Volumen / hora). Para poder calcular la velocidad de goteo se realizó el cálculo que se presenta a continuación, resultando lo mostrado en la tabla 6.2:

$$\text{Velocidad de goteo} = (\text{velocidad de filtración})/60\text{seg} \text{ [gotas/seg]}$$

$$\text{Velocidad de filtración} = 10 * (\text{Volumen})/60\text{min} \text{ [cm}^3\text{/min]}$$

Tabla 6.2: velocidades de filtración y goteo

Compósito	Velocidad de filtración (cm³/min)	Velocidad de goteo (gotas/ seg)
Norte	5,595	1,025
Sur	5,644	1,034

- A medida que se filtraba el agua, se recogieron las muestras filtradas en matraces de 100 ml cada uno.
- Cada muestra fue analizada inmediatamente por el método de espectrofotometría visible para determinar la concentración del catión amonio.



Figura 6.2: Adsorción de cationes en columnas y curva de ruptura de un adsorbente

Para los compósitos de la zona norte y sur se realizaron 2 repeticiones de lecturas de concentraciones C_1 y C_2 para comprobar la consistencia de los datos, dando como valor promedio a C_n , tal como se muestran en la tabla 6.3 y 6.4.

Tabla 6.3: Datos de concentración por fracción de volumen filtrado del compósito de la zona norte del río Guaraguau (base de la Formación Cayo).

Muestra NORTE	t(h-min-seg)	C1(mg/L/l)	C2(mg/L)	Cn(mg/L)
100	20 min	0,34	0,34	0,34
200	46 min	0,29	0,3	0,295
300	1 h 11 min	0,27	0,3	0,285
400	1h 43 min	0,24	0,25	0,245
500	2h 12 min	0,25	0,26	0,255
600	2h 33 min	0,24	0,25	0,245
700	3 h 3 min	0,26	0,27	0,265
800	3h 30 min	0,27	0,28	0,275
900	4h 01 min	0,25	0,26	0,255
1000	4h 30 min	0,27	0,28	0,275
1100	5h 00 min	0,27	0,28	0,275
1200	5h 29 min	0,26	0,27	0,265
1300	6h 03 min	0,3	0,31	0,305
1400	6h 31 min	0,29	0,3	0,295
1500	7h 16 min	0,3	0,35	0,325
1600	7h 55 min	0,36	0,36	0,36

1700	8h 24 min	0,47	0,5	0,485
1800	8h 49 min	0,49	0,52	0,505
1900	9h 14 min	0,79	0,82	0,805
2000	9h 32 min	0,81	0,84	0,825
2100	9h 49 min	0,79	0,86	0,825
2200	10h 7 min	0,85	0,92	0,885
2300	10 h 30 min	0,92	0,99	0,955
2400	10h 51 min	1,1	1,17	1,135
2500	11h 08 min	1,11	1,18	1,145
2600	11h 25 min	1,12	1,19	1,155
2700	11h 50 min	1,13	1,2	1,165
2800	12h 4 min	1,29	1,36	1,325
3100	12h 55min	1,45	1,52	1,485
3200	13h 20 min	1,61	1,53	1,57

Tabla 6.4: Datos de concentración por fracción de volumen filtrado del compuesto de la zona sur del río Guaraguau (techo de la Formación Cayo).

Muestra SUR	t(h-min-seg)	C1(mg/L)	C2(mg/L)	Cn(mg/L)
100	18 min	0,36	0,4	0,38
200	43 min	0,37	0,38	0,375
300	1 h 10 min	0,55	0,54	0,545
400	1h 39 min	0,63	0,65	0,64
500	1h 59 mi	0,82	0,84	0,83
600	2h 32 min	1,1	1,08	1,09
700	3 h 00 min	1,25	1,25	1,25
800	3h 28 min	1,38	1,39	1,385
900	3h 55 min	1,51	1,55	1,53
1000	4h 20 min	1,6	1,62	1,61
1100	4h 50min	1,73	1,73	1,73
1200	5h 18 min	1,77	1,75	1,76
1300	5h 46 min	1,8	1,83	1,815
1400	6h 22 min	1,84	1,84	1,84
1500	6h 58 min	1,99	1,94	1,965
1600	7h 40 min	1,95	1,95	1,95
1700	8h 21 min	2,1	2,12	2,11
1800	8h 33 min	2,155	2,175	2,165
1900	8h 50 min	2,24	2,26	2,25
2000	9h 15 min	2,325	2,345	2,335

CAPÍTULO 7

Resultados de experimentos

7.1 DESCRIPCIÓN DE LOS RESULTADOS DE GEOLOGÍA Y MINERALOGÍA.

Se muestrearon un total de 152 muestras del río Guaraguau, las mismas que sirvieron de base para la descripción geológica y mineralógica. Los análisis de cuantificación mineralógica fueron realizados en la zona del río Guaraguau. Sin embargo, cabe mencionar que, acorde con las diferentes investigaciones realizadas anteriormente, se ha demostrado que las zeolitas están presentes en casi toda la Formación Cayo.

Se observó una clara relación entre la mineralogía de las muestras zeolitizadas y la columna geológica, esto nos ayuda a comprender la geología de la Formación Cayo. La Formación Cayo Inferior se caracteriza por poseer una mineralogía más sódica y silíceas, lo que es evidente en las figuras 4.4 a 4.6, donde aparecen la Mordenita (que es de composición $\text{Na} > \text{Ca}$) aparece en el 46% de las muestras recolectadas, la Albita (que es de composición sódica) en el 44%, y el cuarzo en el 98%; mientras que la Formación Cayo Superior se caracteriza por poseer una mineralogía más cálcica y poco silíceas (existen cuarzo en el 90% de las muestras pero con concentraciones muy bajas), lo que es evidente en las figuras 4.1 y 4.4 donde existe la zeolita tipo Heu (que es de composición $\text{Ca} > \text{Na}$) en el 91% de las muestras. Tal como se muestra en la figura 7.1 y 7.2, y tabla 7.1, basados en los resultados del anexo 1.

Tabla 7.1: Porcentajes de presencia del minerales en la Formación Cayo (Anexo 1)

	Cuarzo	Zeo tipo Heu	Morde-nita	Laumon-tita	Estilbita	Albita	Arcilla
Cayo Inferior	98%	56%	46%	33%	9%	44%	98%
Cayo Superior	90%	91%	1%	9%	0%	9%	100%

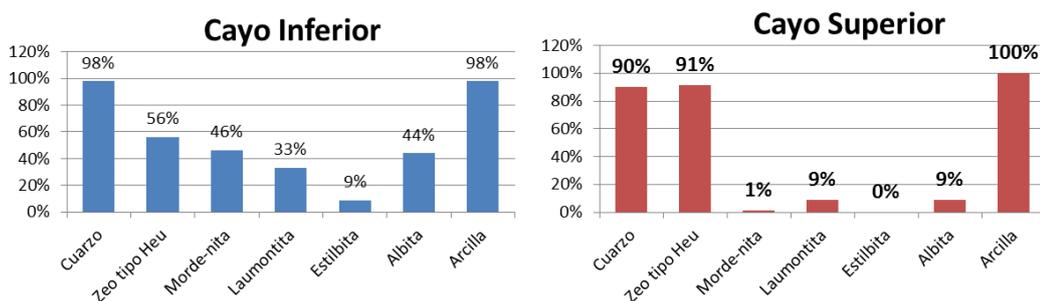


Figura 7.1: Representación porcentual de presencia del minerales en la Formación Cayo

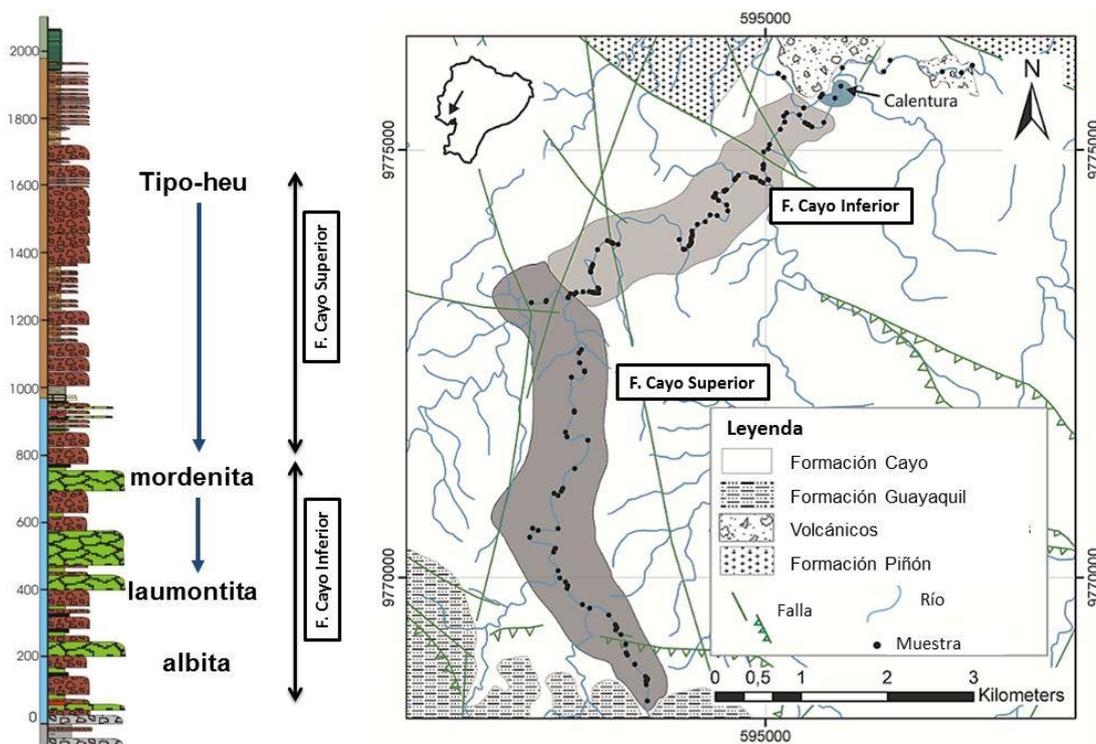


Figura 7.2: Relación entre la columna geológica y la mineralización presente en el río Guaraguau (Modificado de Machiels et al., por publicar).

Los contenidos de zeolitas son muy variables, entre el 20% y el 54%. Sin embargo, aproximadamente la octava parte de las muestras analizadas tienen concentraciones que superan el 50%, convirtiéndolas en minerales atractivos para la agricultura, tratamiento de aguas y complemento para cemento. La alta variación en tipo de mineral y contenido, incluso a escala de capas simples, está relacionada con la alta variabilidad de composición de material volcánico y una alta variabilidad en condiciones de alteración, lo cual es típico de depósitos de material piroclástico marino de alguna erupción volcánica.

7.2 DESCRIPCIÓN DE LOS RESULTADOS DE LA FILTRACIÓN

Es importante recalcar que las concentraciones de nitrógeno total pueden presentarse como amoníaco o como ión amonio y, para diferenciarlos basta con medir el pH de la solución debido a que, a un pH menor de 9 predomina el ión amonio, el mismo que no es tóxico, a diferencia del Amoniaco que es tóxico y está presente en soluciones muy básicas.

Para obtener la variable C_n/C_o que es la concentración relativa, se divide la concentración de cada muestra filtrada para la concentración inicial de la muestra. El valor de la concentración inicial se muestra en la tabla 4.3 y las tablas con las concentraciones relativas se muestran en las tablas 7.2 y 7.3.

Con los resultados de las tablas 7.2 y 7.3, se generaron las gráficas de la relación entre el volumen filtrado y las concentraciones relativas C_n/C_o de los compósitos de las zonas norte y sur. Ver figuras 7.3 a la 7.6.

En la gráfica de las concentraciones de la zona sur, se observa un alto índice de adsorción inicial de 88% durante la primera hora de filtración, sin embargo inmediatamente la adsorción se reduce provocando un rápido crecimiento de la curva llegando a retener solo 50% de amonio a un volumen de 900 ml con un tiempo de filtración de 3 horas con 55 minutos.

A diferencia de la zona sur, en la gráfica de las concentraciones relativas de la zona norte, se observa un alto porcentaje de adsorción de aproximadamente 90% de amonio removido, hasta llegar a un volumen filtrado de aproximadamente 1500 ml, con un tiempo aproximado de 7 horas con 16 minutos. Pasado los 1500ml el nivel de amonio absorbido se reduce provocando un incremento en la gráfica hasta alcanzar el 50% de adsorción a un volumen de aproximadamente 3200 ml con un tiempo aproximado de 13 horas con 20 minutos.

Con los datos obtenidos en las tablas 6.4 y 6.5, en las filtraciones se obtuvieron las ecuaciones de aproximación, según Lagrange, para poder crear una función de las concentraciones en base a los volúmenes filtrados.

$$F_{norte}(x) = -2E-06x^4 + 8E-05x^3 - 0,0004x^2 - 0,0062x + 0,1148$$

$$F_{sur}(x) = -3E-06x^5 + 0,0002x^4 - 0,0041x^3 + 0,037x^2 - 0,0831x + 0,1746$$

Tabla 7.2: Datos de concentración relativa C/Co por fracción de volumen filtrado del compósito de la zona Norte del río Guaraguau (techo de la Formación Cayo).

Compósito Norte	Tiempo (horas)	C/Co
100	0,33	0,111
200	0,77	0,096
300	1,18	0,093
400	1,72	0,080
500	2,20	0,083
600	2,55	0,080
700	3,05	0,087
800	3,50	0,090
900	4,02	0,083
1000	4,50	0,090
1100	5,00	0,090
1200	5,48	0,087
1300	6,05	0,100
1400	6,52	0,096
1500	7,27	0,106
1600	7,92	0,118

1700	8,40	0,158
1800	8,82	0,165
1900	9,23	0,263
2000	9,53	0,270
2100	9,82	0,270
2200	10,12	0,289
2300	10,50	0,312
2400	10,85	0,371
2500	11,13	0,374
2600	11,42	0,377
2700	11,83	0,381
2800	12,07	0,433
3100	12,92	0,485
3200	13,33	0,513

Tabla 7.3: Datos de concentración relativa C/Co por fracción de volumen filtrado del compósito de la zona sur del río Guaraguau (techo de la Formación Cayo).

Compósito SUR	Tiempo (horas)	C/Co
100	0,30	0,124
200	0,72	0,123
300	1,17	0,178
400	1,50	0,209
500	1,98	0,271
600	2,53	0,356
700	3,00	0,408
800	3,47	0,453
900	3,92	0,500
1000	4,33	0,526
1100	4,83	0,565
1200	5,30	0,575
1300	5,77	0,593
1400	6,37	0,601
1500	6,97	0,642
1600	7,67	0,637

1700	8,35	0,690
1800	8,55	0,708
1900	8,83	0,735
2000	9,25	0,763

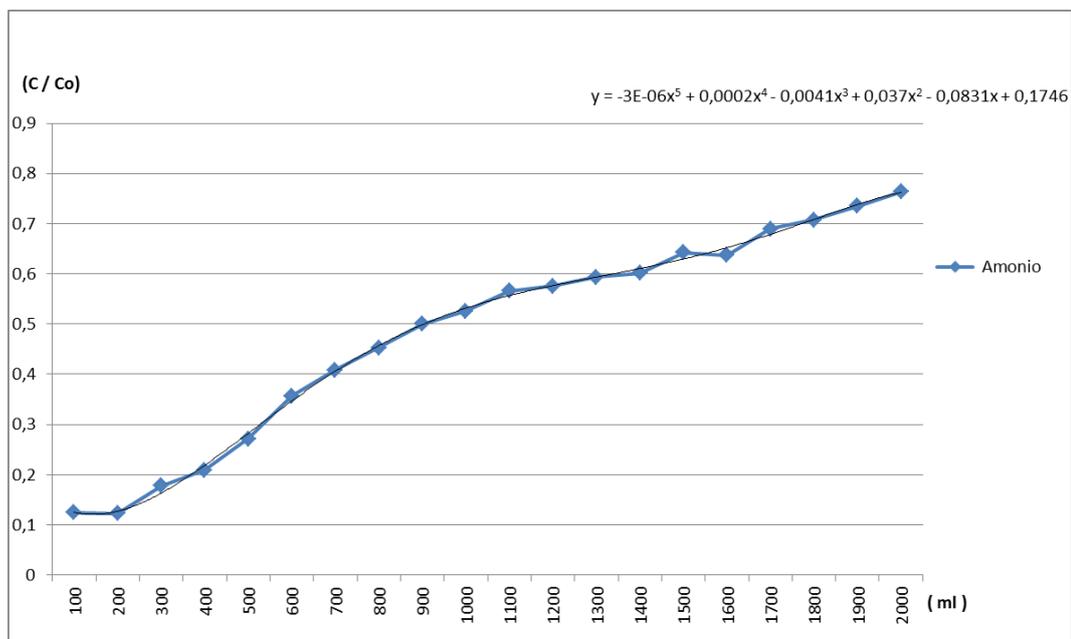


Figura 7.3: Curvas de concentraciones de amonio C_n/C_o Vs. Volumen filtrado del compuesto de la zona sur (Formación Cayo Superior).

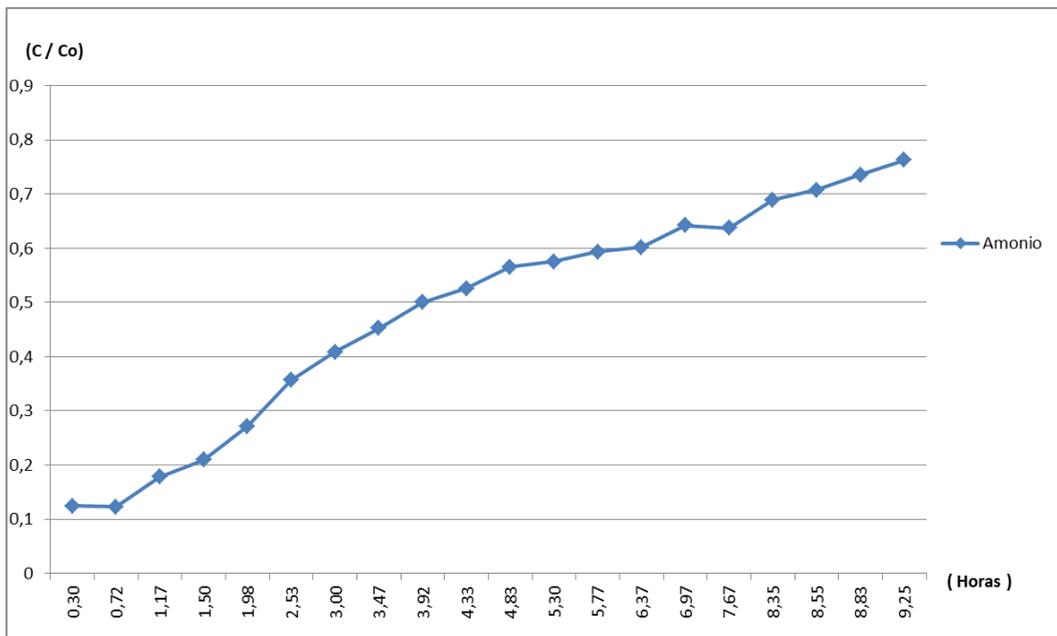


Figura 7.4: Curvas de concentraciones de amonio Cn/Co Vs. Tiempo filtrado del compuesto de la zona sur(Formación Cayo Superior).

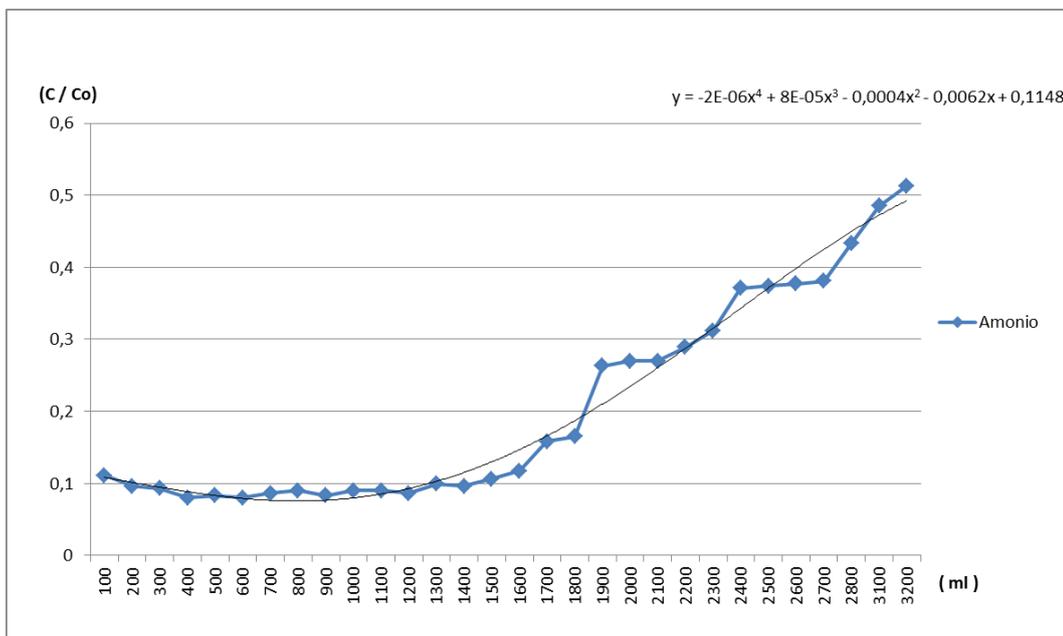


Figura 7.5: Curvas de concentraciones de amonio Cn/Co Vs. Volumen filtrado del compuesto de la zona norte (Formación Cayo Inferior).

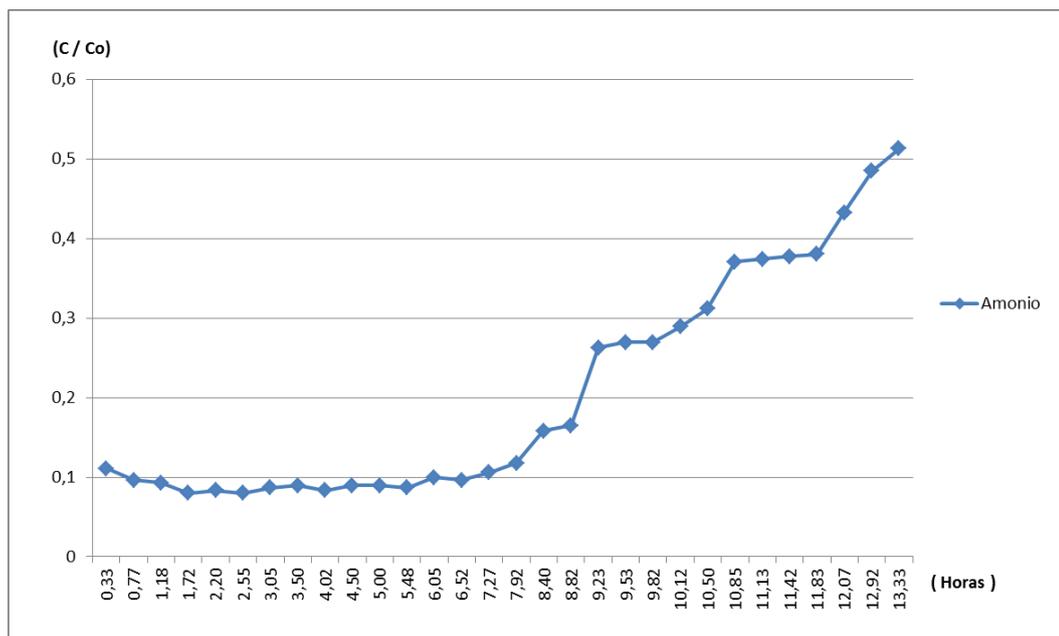


Figura 7.6: Curvas de concentraciones de amonio C_n/C_o Vs. Tiempo filtrado del compuesto de la zona norte (Formación Cayo Inferior).

7.3 DESCRIPCIÓN DE RELACIÓN ENTRE MINERALOGÍA Y CAPACIDAD DE ADSORCIÓN

Comparando la tabla 4.2 con los gráficos de las concentraciones relativas de las figuras 7.3 a 7.6 con las gráficas de la mineralogía de las muestras zeolitizadas en el río Guaraguau (4.1 a 4.7 y 7.6), se observó que la composición mineralógica de los compósitos de la zona norte del río (Formación Cayo Inferior) y del compósito sur del río Guaraguau (Formación Cayo Superior) están en capacidad de adsorber iones de amonio presentes en las aguas de efluentes industriales.

El sodio es un catión que tiene la particularidad de intercambiarse con mucha facilidad con el ión amonio, debido a que es un elemento monovalente y de radio iónico muy pequeño, resultando así que, las zeolitas que poseen mayor cantidad de iones de intercambio de Sodio (Na^+) tienen una alta selectividad con los iones amonio (NH_4^+). Esto se observa en el compósito de la zona norte del río Guaraguau (Formación Cayo Inferior), donde existe mayor abundancia en mordenita y albita donde se obtuvieron los mejores resultados de adsorción del ión amonio de las aguas filtradas que en la zona sur de río Guaraguau (Formación Cayo Superior), donde la composición de las zeolitas es más cálcica (Ca^{2+}).

Por tanto existe una mayor capacidad de adsorción de amonio en la formación Cayo Inferior, donde la capacidad de remoción del ion de amonio está sujeta a su intercambio con el sodio.

El calcio (Ca^{2+}) es un elemento con un mayor tamaño de radio que el sodio, sin embargo su capacidad de intercambiarse con el amonio es muy reducida, para lograr mejores resultados de adsorción debemos probarla con cationes que tenga la misma valencia como lo son los metales Pb^{2+} , Cu^{2+} o Zn^{2+} , pero esto ya quedará para futuras investigaciones.

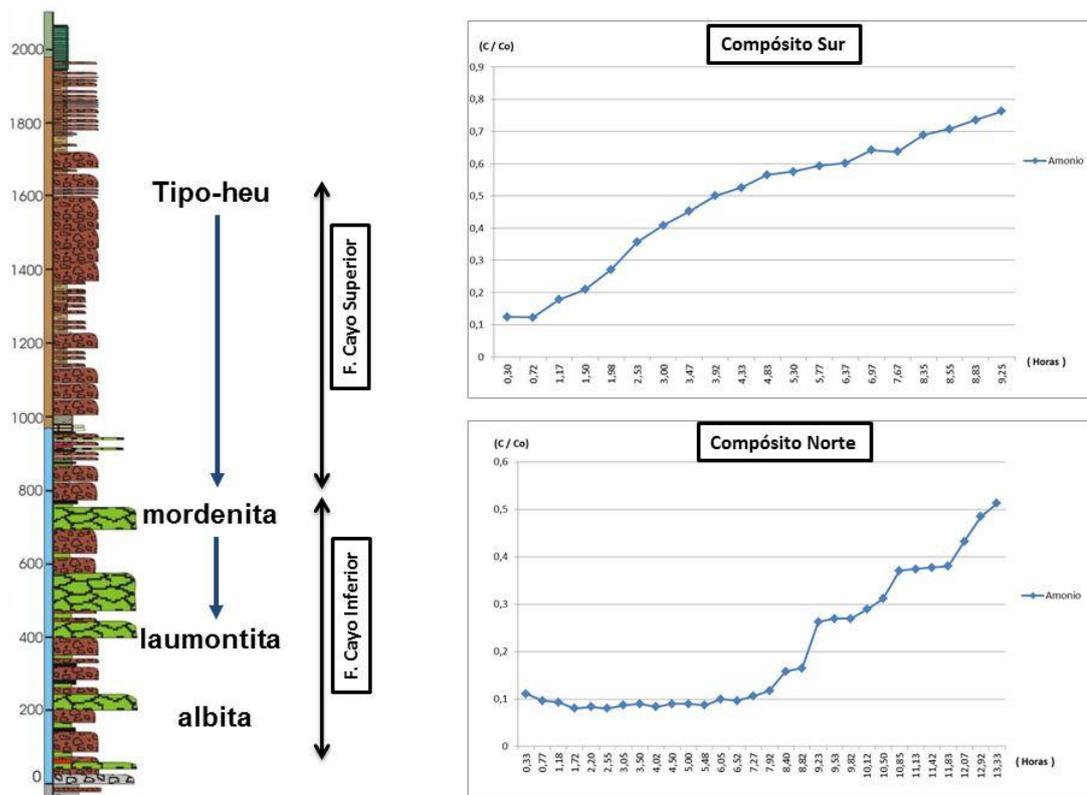


Figura 7.6: Relación entre la columna geológica presente en el río Guaraguau y la capacidad de adsorción en los compósitos norte y sur.

CAPÍTULO 8

Conclusiones y recomendaciones

8.1 CONCLUSIONES

La Formación Cayo está compuesta por toba lapilli y de tobas de grano grueso y grano fino. Se clasifica en 2, la Formación Cayo Superior y la Formación Cayo Inferior debido a su mineralogía.

En general, los minerales presentes en el corte a la Formación Cayo realizado en el río Guaraguau son principalmente: zeolita tipo-Heu (es decir clinoptilolita y/o heulandita), estilbita, laumontita, cuarzo, mordenita, albita y arcillas.

Los porcentajes de abundancia de las zeolitas con respecto al total de 152 muestras analizadas en el río Guaraguau, muestran lo siguiente: las zeolitas tipo-Heulandita son el grupo más abundante con una presencia de casi el 76%, la mordenita está presente con un valor de 22%, cercano está el porcentaje de laumontita con 18%; estilbita con 2%, albita con 17%, y las arcillas que está presente en todas las muestras. Se detectaron muy pocas muestras de los restantes tipos de zeolitas.

La mineralogía cuantitativa del río Guaraguau presenta una distribución zonal entre la parte superior y la inferior de la Formación Cayo. En la Formación Cayo Inferior la cuantificación de mordenita varía entre un 5% hasta un 59%, la de tipo Heu (5 – 50%), la de estilbita (1 - 50%), la laumontita (5 - 59%), también están el cuarzo (5 - 96%), y el feldespato albita

(5 - 53%). En la Formación Cayo Superior predominan los minerales de zeolita tipo Heulandita (5 - 66%), y bajas concentraciones de laumontita (5 - 22%), Cuarzo (90%) y el feldespató albita (2 - 22%). La arcilla está presente en todas las muestras al igual que el cuarzo.

Los contenidos de zeolitas son muy variables, la octava parte de las muestras analizadas tiene una concentración que no superan el 50%, convirtiéndolas en minerales atractivos para la agricultura, acuicultura, tratamiento de aguas servidas y complemento para cemento.

La relación sódica - cálcica de la Formación Cayo corresponde a 2 procesos de depositaciones diferentes: la Formación Cayo Inferior fue depositada en un medio marino profundo por erupciones volcánicas dacíticas (Silice y plagioclasas), sedimentando flujos piroclástico de grano grueso; mientras que la Formación Cayo Superior se depositó en un medio marino somero por erupciones volcánicas andesíticas (plagioclasas > sílice), produciendo sedimentación de tobas de grano fino y tobas lapilli. La porosidad de los flujos piroclástico, la elevada presión y temperatura en la Formación Cayo Inferior provocaron palagonitización y otras alteraciones asociadas creando variedades de zeolitas como heulandita, laumontita, y estilbita; mientras que, la alta compactación y poca presión en la Formación Cayo Superior, provocaron una limitada palagonitización y por tanto, solo se generó zeolita tipo heulandita como mineral principal de zeolita.

Los análisis de la filtración de las muestras de agua a través de lechos fijos de zeolitas de 2 zonas del río Guraguau (Formación Cayo Inferior, norte del río Guaraguau y la Formación Cayo Superior, al sur del río Guaraguau), han dado resultados relacionados con la mineralogía de la Formación Cayo. Esta relación se evidencia en la capacidad de adsorber el ion amonio y su velocidad de saturación.

La alta capacidad del filtro del compuesto norte del río Guaraguau de adsorber amonio, es debido a la selectividad que tiene el ión sodio presente en las zeolitas de la Formación Cayo Inferior (4-10% zeolita tipo heu, 37-39% de Mordenita, 5-30% de laumontita) para intercambiarse con el NH_4^+ , a diferencia de las zeolitas de la Formación Cayo Superior (20-40% tipo heu, 0% mordenita, 0% laumontita, 0% albita) que resultaron ser cálcicas, y por tanto, con menor capacidad de remoción de NH_4^+ .

La concentración inicial de amonio en la muestra de agua proveniente del efluente en la zona industrial de Guayaquil, fue de aproximadamente 3.06 mg/L.

El compuesto de zeolitas de la Formación Cayo Superior, llegó a retener el 50% de amonio a un volumen de 900 ml, con un tiempo de filtración de 3 horas y 55 minutos. El compuesto de zeolitas de la Formación Cayo Inferior, tuvo una mayor capacidad de adsorción al obtenerse un alto porcentaje de adsorción (aproximadamente un 90%) de amonio, hasta llegar a un volumen

filtrado de aproximadamente 1500 ml con un tiempo aproximado de 7 horas y 16 minutos. Pasado los 1500 ml, el nivel de amonio adsorbido se redujo provocando un incremento en la gráfica hasta alcanzar el 50% de adsorción a un volumen de aproximadamente 3200 ml, con un tiempo aproximado de 13 horas y 20 minutos. Por tanto, existe una mayor capacidad de adsorción de amonio en la formación Cayo Inferior, donde la capacidad de remoción del ion de amonio está sujeta a su intercambio con el sodio.

La hipótesis fue corroborada debido a que, se redujo el nivel de contaminación de amonio en un porcentaje menor al 50 %, logrando con esta aplicación reducirlo en un 90% durante los primeros 1500 ml de muestra filtrada en un tiempo de 7 horas y 16 minutos, al utilizar la zeolita más sódica de la formación Cayo Inferior.

8.2 RECOMENDACIONES

En futuras investigaciones, definir de manera más exacta el límite entre la Formación Piñón y la Formación Calentura, ya que este no está bien definido debido a que no aparece de manera constante en toda la cordillera Chongón Colonche.

Evaluar la capacidad de remoción de otros iones metálicos tales como plomo, cobre, cadmio utilizando las zeolitas de la sección del río Guaraguau, manteniendo la metodología de la Formación Cayo Superior e Inferior a efectos de comparación entre ambas por las diferencias en sus características mineralógicas.

Realizar los cálculos teóricos y el diseño de un filtro experimental utilizando las zeolitas de la Formación Cayo, evaluando su rendimiento con diferentes parámetros de filtración y diferentes caudales.

Comparar los filtros de zeolitas de la Formación Cayo Inferior con los filtros comerciales que existen en el mercado, evaluando su eficiencia tanto en remoción como depuración, comparando también el factor económico de los mismos.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Benítez, Stalin, (1988) Estratigrafía de las formaciones Cayo y Guayaquil en la cordillera Chongón-Colonche, hacia una redefinición. V Congreso Ecuatoriano de Ingenieros Geologos de Minas y Petróleos. Ecuador.

Benítez, Stalin, (1988b). Corte Geológico en el Río Bachillero de la Cordillera Chongón-Colonche. Unpublished report of Corporación Estatal Petrolera Ecuatoriana, Guayaquil, Ecuador. 60 p.

Benítez, Stalin, (1990). Mapa geológico de las formaciones Cayo y Guayaquil en Guayaquil, Memoria Técnica, I.I.E.A., Universidad de Guayaquil, Ecuador.

BENÍTEZ, S. (1995), Evolution Geodynamique de la Province Côtière Sud-Équatorienne au Créacé Supérieur-Tertiaire, Géologie Alpine, édité par le laboratoire de géologie de L'universite Joseph Fourier, 5-16.

Bourdon, E., Eissen, J., Gutscher, M., Monzier, M., Hall, M.L., Cotton, J., (2003). "Magmatic response to early aseismic ridge subduction: the Ecuadorian margin case (South America)". Earth and Planetary Science Letters, 205: 123–138.

CARR D.D.; HERZ N., (1989), Concise Encyclopedia of Mineral Resources, Pergamon Press, p. 121-125.

Coombs, D.S., Alberti, A., Armbruster, T., Artioli, G., Colella, C., Galli, E., Grice, J.D., Liebau, F., Mandarino, J.A., Minato, H., Nickel, E.H., Passaglia, E., Peacor, D.R., Quartieri, S., Rinaldi, R., Ross, M., Sheppard, R.A., Tillmanns, E. & Vezzalini, G. (1997). Recommended Nomenclature for Zeolite Minerals: Report of the Subcommittee on Zeolites of the International Mineralogical Association, Commission on New Minerals and Mineral Names. *The Canadian Mineralogist* 35: 1571-1606.

Díaz, María (2004). "Diseño de un medio filtrante utilizando zeolitas de Paltas-Loja". Tesis de grado. Facultad de Ciencias Químicas. Escuela Superior Politécnica de Chimborazo. Riobamba.

HAWKINS D. B., (1969), Occurrence and availability of natural zeolites. *Zeolites in Agriculture. Use of natural zeolites in Agriculture and aquaculture*, New York, p. 69-77.

INEN 2169 (2012); Norma Técnica Ecuatoriana NTE INEN 2 169:98 primera edición.

LEBRAT, M. (1985). - Caractérisation géochimique du volcanisme anté-orogénique de l'Occident Equatorien : implications géodynamiques. *Docum. et trav. du Centre Geol. et Géoph. De Montpellier*, N° 6, 118 p.

Luzieux, L.D.A., Séller, F., Spikings, R., Vallejo, A., Winkler, W., (2006). "Origin and Cretaceous tectonic history of the coastal Ecuadorian forearc

between 1°N and 3°S: Paleomagnetic, radiometric and fossil evidence".
Earth and Planetary Sciences Letters, 249: 400–414.

MC CABE, W., SMITH, J. Y HARRIOTT, P. (2002) Operaciones Unitarias en
Ingeniería Química, 7ma Edición, Mc Graw-Hill / Interamericana Editores,
Cap. 25, p.885-888.

Machiels, Lieven (2005). "Geologische en mineralogische studie van de
zeolietafzettingen van de Cayo formatie aan de kust van Ecuador". Tesis de
Licenciatura, Universidad Católica de Leuven (KULEUVEN), Bélgica. 98p.

Machiels, L., Snellings, R., Morante, F., Elsen, J., Paredes, C., (2006).
Quantitative mineralogy of the 507 zeolite deposits of Coastal Ecuador.
Revista Tecnológica. 19, 49–56

Machiels, L.; Morante, F.; Snellings, R.; Calvo, B.; Canoria, L.; Paredes, C.;
Elsen, J.(2008): "Zeolite mineralogy of Cayo formation in Guayaquil",
Ecuador; ELSEVIER, Applied Clay Science, doi:10.1016/j. clay.2008.01.012.

Machiels, Lieven (2010), "Zeolite occurrence and genesis in the Late
Cretaceous Cayo formation of Coastal Ecuador", Tesis Doctoral, Universidad
Católica de Leuven (KULEUVEN), Bélgica.

Machiels, L.; Garcés, D.; Snellings, R.; Villema, W.; Morante, F.; Calvo, B.;
Canoria, L.; Paredes, C.; Elsen, J.(por publicar). "Zeolite occurrence and
genesis in the Late-Cretaceous Cayo arc of Coastal Ecuador: Evidence for

zeolite formation in cooling marine pyroclastic flow deposits". Applied Clay Science.

Spectroquant (2011), "Test de Amonio 1.14752.0001", Merck, Berlin.

Morante, Fernando (2004). "Las zeolitas de la Costa de Ecuador (Guayaquil): geología, caracterización y aplicaciones". Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Madrid. Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas de Madrid, España. 108 p.

Morante, F., Ramos, V., Montalbán, F., Garcés, D., Machiels, L., Elsen, J., (2009). "Prospección Geominera de los Depósitos de Zeolitas Naturales de la Cordillera Chongón- Colonche (Formaciones Cayo y Calentura) y sus Aplicaciones para el Desarrollo Sustentable de las Comunas del Sector". Informe final proyecto CONESUP -ESPOL. Guayaquil, Ecuador.

Morante, F., Ramos, V., Zurita, J., Loaiza, G., Garcés, D., (2010). "Depuración de Aguas Residuales de descarga en el Estero Salado de Guayaquil Aplicando Zeolitas Naturales de la Formación Cayo (Parque Tecnológico-ESPOL)". Informe final proyecto CONESUP -ESPOL. Guayaquil, Ecuador.

Morante, F.; Carrión, P.; Romero, P.; Garcés, D.; Machiels, L., (2011). Desarrollo de las investigaciones en Zeolitas Naturales en el Ecuador, Rutas minerales y Sostenibilidad; P. Carrión Ed.; RUMIS y CYTED.

NUÑEZ DEL ARC, Eugenio (2003). "Geología del Ecuador", Escuela Superior Politécnica del Litoral, 254 p.

PÉREZ, T. G. (1981)., Evolución Geológica de la Cuenca Pacífica (geosinclinal Bolívar), sector Noroccidental de Suramérica. Bol. Geol. Bucaramanga (Colombia), 14, (28), 25-44.

SHEPPARD, R.A., (1984) Zeo-Agriculture: Use of Natural Zeolites in Agriculture and Aquaculture, New York, p. 31-32.

Ordóñez, M., Jiménez, N., Suárez, J. (2006). Micropaleontología Ecuatoriana. Petroproducción and Centro de Investigaciones Geológicas Guayaquil, Ecuador.

PÉREZ, T. G. (1981)., Evolución Geológica de la Cuenca Pacífica (geosinclinal Bolívar), sector Noroccidental de Suramerica. Bol. Geol. Bucaramanga (Colombia), 14, (28), 25-44.

ROMERO, JAIRO (2004)."Tratamiento de Aguas Residuales- Teoría y Principios de diseño" Ed: Editorial Escuela Colombiana de Ingeniería. Colombia. ISBN: 9588060133 v. 1000 pags. 1248

Romero, Jairo (2006) "Purificación del Agua" Ed: Editorial Escuela Colombiana de Ingeniería. Colombia. . ISBN: 9588060664. 2da edición. pags. 1248

Tchobanoglous (1979). Wastewater Engineering: Treatment, Disposal, Reuse. Editores Metcald & Eddy. Editorial MacGraw-Hill.

Vinagre, Carlos (2004), "Aplicación de las Zeolitas de Ecuador al tratamiento de aguas contaminadas", tesis de ingeniero en química, Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas (ETSIM), España.

TULAS, Texto Unificado de Legislación Ambiental Secundaria, Capítulo VI: DE LA CALIDAD AMBIENTAL.

Rubinson, K.; Rubinson, J.; (2001); Análisis instrumental; Pearson Education; Madrid; p.300-310.

SHEPPARD, R.A., (1984) Zeo-Agriculture: Use of Natural Zeolites in Agriculture and Aquaculture, New York, p. 31-32.

YSI (1999). Manual de uso Multiparamétrico YSI modelo 85, YSI, Yellow Springs – USA.

Zurita, Javier (2008). "Diseño de un Sistema de Filtración Mediante Zeolitas Naturales para Verificar la Depuración del Estero Salado de Guayaquil". Tesis de Grado. Facultad de Ciencias Químicas. Escuela Superior Politécnica de Chimborazo. Riobamba.

ANEXOS

**ANEXO 1: Tabla de presencia de
mineralogía de zeolitas**

Tabla a: Valores de presencia en la Formación Cayo Inferior (1 = presente, 0 = ausente)

Muestra	Cuarzo	Zeo tipo Heu	Morde-nita	Laumon-tita	Estilbita	Albita
06LM001	1	0	0	0	0	0
06LM003	1	0	0	1	0	1
06LM004	1	0	0	1	0	1
06LM005	1	0	0	0	0	1
06LM006	1	0	0	1	0	1
06LM007	1	0	0	1	0	1
06LM008	1	0	0	1	0	1
06LM009	1	0	0	1	0	1
06LM011	1	0	0	0	0	0
06LM012	1	0	0	0	0	0
06LM013	1	0	0	1	0	0
06LM014	1	0	0	0	0	0
06LM015	1	0	0	0	0	1
06LM016	1	0	0	1	0	0
06LM073	1	1	1	0	0	0
06LM074	1	1	1	0	0	0
06LM075	1	1	1	0	0	0
06LM077	1	1	1	0	0	0
06LM078	1	1	1	0	0	0
06LM079	1	1	0	0	0	0

06LM080	1	1	0	0	0	0
06LM081	1	0	1	0	0	0
06LM082	1	0	0	0	1	0
06LM085	1	1	0	0	1	0
06LM086	1	1	1	0	0	0
06LM087	1	0	0	1	0	1
06LM088	1	1	1	0	1	0
06LM089	1	1	1	0	1	0
06LM090	1	1	1	0	0	0
06LM091	1	1	1	0	0	0
06LM093	1	1	1	0	0	0
06LM096	1	0	0	0	0	1
06LM097	1	0	0	1	0	0
06LM098G	1	0	0	1	0	1
06LM098R	1	0	0	0	0	0
06LM099	1	0	1	0	0	0
06LM100	1	0	1	0	0	0
06LM101	1	1	1	0	0	0
06LM102	1	0	0	1	0	1
06LM103	1	1	1	0	0	0
06LM104	1	0	0	1	0	1
06LM105	1	0	0	0	0	0

06LM106-2	1	1	1	1	0	0
06LM108	1	1	1	1	0	0
06LM109	1	0	0	1	0	1
06LM110	1	0	0	1	0	1
06LM112	1	1	0	0	0	0
06LM113	1	0	0	1	1	1
06LM114	1	1	0	0	1	0
06LM115	1	1	1	0	0	0
06LM116	1	1	1	0	0	0
06LM118b	1	1	1	0	0	0
06LM118t	1	1	1	0	0	0
06LM119	1	1	1	0	0	0
06LM120	1	1	0	0	0	0
06LM121	1	1	0	0	0	0
06LM122	1	1	1	0	0	0
06LM123	1	1	1	0	0	0
06LM124	1	1	0	1	0	1
06LM125	1	1	1	0	0	0
06LM126	1	1	1	0	0	0
06LM127FIJN	1	1	0	0	0	0
06LM127GROF	1	1	1	0	0	0
06LM128	1	1	1	0	0	0

06LM129	1	1	0	1	0	1
06LM131	1	1	0	0	0	0
06LM132	1	1	1	0	0	0
06LM133	1	1	1	0	0	0
06LM135	1	1	0	0	0	1
06LM136	1	1	1	0	0	0
06LM138B	1	1	0	0	0	0
06LM138	1	1	0	0	0	0
09LM001	1	0	0	1	0	1
09LM002	1	0	0	0	0	1
09LM003	1	1	1	0	1	1
09LM005	1	0	0	1	1	1
09LM006	1	0	0	1	0	1
09LM007	1	0	0	1	0	1
09LM008	1	0	0	1	0	1
09LM009	1	0	0	1	0	1
09LM010	1	0	0	1	0	1
09LM011	1	0	0	1	0	1
09LM012	1	0	0	1	0	1
09LM013	1	1	1	0	0	1
09LM014	1	0	1	0	0	1
09LM015	1	1	0	0	1	0

09LM016	1	1	1	0	0	0
09LM017	1	0	0	1	0	1
09LM018	1	0	0	1	1	1
09LM019	1	1	1	0	0	1
09LM020	1	0	0	1	0	1
09LM021	1	1	1	0	0	1
09LM022	1	0	0	1	1	0
09LM023	1	1	1	0	0	1
09LM024	1	1	0	1	0	1
09LM025	1	1	1	0	0	1
09LM026	1	1	1	0	0	0
09LM027	1	0	0	1	0	1
09LM028	1	1	1	1	0	1
09LM029	1	0	0	1	0	1
09LM030	1	1	1	0	0	0
09LM031	1	0	0	0	0	0
09LM032	1	0	0	1	0	1
09LM033	1	0	0	1	0	1
09LM035	1	0	0	1	0	1
09LM036	1	1	1	1	0	0
09LM038	1	1	1	0	0	0
09LM039	1	1	0	0	1	0

09LM040	1	1	1	0	0	0
09LM041	1	1	1	0	0	0
09LM042	1	1	1	0	0	1
09LM043	1	1	1	0	0	0
09LM051	1	1	1	0	0	1
09LM052	1	1	1	0	0	1
09LM053	1	1	1	0	0	1
09LM054	1	1	1	0	0	1
09LM055	1	1	1	0	0	1
09LM056	1	1	1	0	0	1
09LM057	1	1	1	0	0	0
09LM058c	1	1	1	0	0	0
09LM058f	1	1	1	0	0	0
09LM059	1	1	1	0	0	0
09LM061	1	1	1	0	0	0
09LM062	1	1	1	0	0	0
09LM063	1	1	1	0	0	0
09LM066	1	1	1	0	0	0
09LM069	1	1	1	0	0	0
09LM072	1	0	0	0	0	1
09LM075	0	0	0	0	0	0
09LM076	0	0	0	0	0	0

09LM071	1	0	0	1	0	1
09LM078	1	0	0	1	0	1
09LM079	1	0	0	0	0	1
09LM083	1	0	0	0	0	1
09LM084	0	0	0	0	0	0
09LM085	1	0	0	1	0	0
09LM086	1	0	0	1	0	1
09LM088	1	0	0	1	0	1
09LM089coar	1	1	0	0	0	1
Porcentaje presencia	98%	56%	46%	33%	9%	44%

Tabla b: Valores de presencia en la Formación Cayo Superior (1 = presente, 0 = ausente)

Muestra	Cuarzo	Zeo tipo Heu	Mordenita	Laumontita	Estilbita	Albita	Arcilla
06LM020	1	0	0	0	0	0	1
06LM021	1	1	0	0	0	0	1
06LM022	1	0	0	0	0	0	1
06LM024	1	1	0	0	0	0	1
06LM025	1	0	0	1	0	1	1
06LM026	1	1	0	0	0	0	1
06LM031	1	1	0	0	0	0	1
06LM033	1	1	0	0	0	0	1
06LM034	1	1	0	0	0	0	1
06LM035	1	1	0	0	0	0	1
06LM036	1	1	0	0	0	0	1
06LM040	1	1	0	0	0	0	1
06LM043	1	1	0	0	0	0	1
06LM047	1	1	0	0	0	0	1
06LM051	1	1	0	0	0	0	1
06LM054	1	1	0	0	0	0	1

06LM057	1	1	0	0	0	0	1
06LM058	1	1	0	0	0	0	1
06LM060	1	1	0	0	0	0	1
06LM061	1	1	0	0	0	0	1
06LM063	1	1	0	0	0	0	1
06LM064	1	1	0	0	0	0	1
06LM065	1	1	0	0	0	0	1
06LM066	1	1	0	0	0	0	1
06LM067	1	1	0	0	0	0	1
06LM068	1	1	0	0	0	0	1
06LM069	1	1	0	0	0	0	1
06LM070	1	1	0	0	0	0	1
06LM071	1	1	0	0	0	0	1
06LM072	1	1	0	0	0	0	1
06LM145	1	1	0	0	0	0	1
06LM146	1	1	0	1	0	0	1
06LM148	1	1	0	0	0	0	1
06LM149	1	0	0	1	0	1	1

06LM150	1	1	0	0	0	1	1
06LM151	1	1	0	0	0	0	1
06LM153	1	0	0	1	0	0	1
06LM154	1	1	0	1	0	0	1
06LM155	1	1	0	0	0	0	1
06LM157	0	1	0	0	0	0	1
06LM158	1	1	0	0	0	0	1
06LM159	1	1	0	0	0	0	1
06LM160	1	1	0	0	0	1	1
06LM161	1	1	0	0	0	0	1
06LM162	1	1	0	0	0	0	1
06LM163	1	1	0	0	0	0	1
06LM164	1	1	0	0	0	0	1
06LM165	1	1	0	0	0	0	1
06LM166	0	1	0	0	0	0	1
06LM167	0	1	0	0	0	0	1
06LM168	0	1	0	0	0	0	1
06LM168Rood	0	1	0	0	0	0	1

06LM169	1	1	0	0	0	1	1
06LM170	1	1	0	0	0	0	1
06LM171	0	1	0	0	0	0	1
06LM172	1	1	0	0	0	0	1
06LM175	1	1	0	0	0	0	1
06LM176	1	1	0	0	0	0	1
06LM177Geel	1	0	0	1	0	1	1
06LM177Groen	1	0	0	1	0	1	1
06LM178	1	1	0	0	0	0	1
06LM179	1	1	1	0	0	0	1
06LM180T2	0	1	0	0	0	0	1
06LM180Top	0	1	0	0	0	0	1
06LM181	1	1	0	0	0	0	1
06LM182	1	1	0	0	0	0	1
06LM184	1	1	0	0	0	0	1
06LM186	1	1	0	0	0	0	1
06LM187	1	1	0	0	0	0	1
06LM188	1	1	0	0	0	0	1

06LM190b	1	1	0	0	0	0	1
06LM192	1	1	0	0	0	0	1
06LM193bl	1	1	0	0	0	0	1
06LM193Bruin	1	1	0	0	0	0	1
06LM194	1	1	0	0	0	0	1
06LM196	1	1	0	0	0	0	1
06LM198	1	1	0	0	0	0	1
06LM199	1	1	0	0	0	0	1
06LM201	1	1	0	0	0	0	1
06LM202	1	1	0	0	0	0	1
Porcentaje presencia	90%	91%	1%	9%	0%	9%	100%

**ANEXO 2: Participación del tesista en
proyectos relacionados al tema de
zeolitas.**



INFORME DEL PROYECTO:

Prospección Geominera de los Depósitos de Zeolitas Naturales de la Cordillera Chongón- Colonche (Formaciones Cayo y Calentura) y sus Aplicaciones para el Desarrollo Sustentable de las Comunas del Sector.

Director:

Dr. Fernando Morante Carballo
(fmorante@espol.edu.ec)
Profesor ICQA/FICT- ESPOL

2006 - 2009

Guayaquil-Ecuador

EQUIPO DE INVESTIGACIÓN

Director: Dr. Fernando Morante Carballo
fmorante@espol.edu.ec

Investigador Principal: Ing. Verónica Ramos Cobos
varamos@espol.edu.ec

Investigadores Asistentes: **Sr. Daniel Garcés León**
ogarcés@espol.edu.ec
Ing. Francisco Montalván
fmontalv@espol.edu.ec

Colaboradores: Ms.C. Kleber Morán
kmoran@espol.edu.ec
Ms.C.Lieven Machiels
lieven.machiels@ess.kuleuven.be
Dr. Jan Elsen
jan.elsen@ess.kuleuven.be
Ms.C. Ruben Snellings
ruben.snellings@ess.kuleuven.be
Dr. Benjamín Calvo Pérez
benjamin_calvo@yahoo.es
Dr. Laureano Canoira López
laureano.canoira.lopez@upm.es
MsC. Miguel Quilambaqui Jara
mquilamb@espol.edu.ec



**DEPURACION DE AGUAS RESIDUALES DE DESCARGA EN EL
ESTERO SALADO DE GUAYAQUIL APLICANDO ZEOLITAS
NATURALES DE LA FORMACIÓN CAYO (PARQUE TECNOLÓGICO-
ESPOL)**

Director: Fernando Morante, Ph.D

fmorante@espol.edu.ec

2006 – 2010

Guayaquil – Ecuador

EQUIPO DE INVESTIGACIÓN

Director: Dr. Fernando Morante Carballo
fmorante@espol.edu.ec

Investigador Principal: Ing. Verónica Ramos Cobos
varamos@espol.edu.ec

Investigadores Asistentes: Ing. Javier Zurita
jazunep@hotmail.com

Colaboradores: **Sr. Daniel Garcés León**
ogarc@espol.edu.ec
Dr. Benjamín Calvo Pérez
benjamin_calvo@yahoo.es
Dr. Laureano Canoira López
laureano.canoira.lopez@upm.es
Dr. Jorge Costafreda Mustelier
costafreda@yahoo.es
Dr. Lieven Machiels
lieven.machiels@ess.kuleuven.be
Dr. Jan Elsen
jan.elsen@ess.kuleuven.be
Ing. Jorge Vizueta
jvizueta@interagua.com.ec

**ANEXO 3: Resúmenes de publicaciones
realizadas en temas relacionados a
zeolitas**

2013 (por publicar). *Applied Clay Science*, Re manuscript: CLAY3940.

ZEOLITE OCCURRENCE AND GENESIS IN THE LATE-CRETACEOUS CAYO ARC OF COASTAL ECUADOR: EVIDENCE FOR ZEOLITE FORMATION IN COOLING MARINE PYROCLASTIC FLOW DEPOSITS

L. Machiels^{1,*}, D. Garcés², R. Snellings¹, W. Vilema³, F. Morante², C. Paredes⁴, J. Elsen¹

1 Applied Geology and Mineralogy

Department of Earth and Environmental Sciences

Katholieke Universiteit Leuven

Celestijnenlaan 200E

B-3001 Heverlee, Belgium

E-mail: lieven.machiels@gmail.com; ruben_snellings@yahoo.com;

jan.elsen@ees.kuleuven.be

2 CIPAT - Centro de Investigación y Proyectos Aplicados a las Ciencias de la Tierra

Escuela Superior Politécnica del Litoral

Campus Gustavo Galindo Km. 30,5 Vía Perimetral

P.O. Box 09-01-5863, Guayaquil, Ecuador

E-mail: ogarces@espol.edu.ec; fmorante@espol.edu.ec

3 Independent researcher & consultant

Guayaquil, Ecuador

wjvilema@hotmail.com

4 Facultad de Ingeniería en Mecánica y Ciencias de la Producción

Escuela Superior Politécnica del Litoral

Campus Gustavo Galindo Km. 30,5 Vía Perimetral

P.O. Box 09-01-5863, Guayaquil, Ecuador

E-mail: cparedes@espol.edu.ec

Abstract

This paper describes the quantitative mineralogy, the mineral chemistry and the distribution of natural zeolites over the outcrop area of the Late Cretaceous Cayo Formation of Coastal Ecuador (> 1000 km²) and develops a model for zeolite alteration in the Cayo volcanic arc. Different zeolite types were identified: Ca-heulandite-type zeolites (clinoptilolite and heulandite), mordenite, laumontite, analcime, stilbite, epistilbite, chabazite, thomsonite and erionite. Zeolites occur over nearly the entire outcrop area and the entire stratigraphical thickness of the Cayo Formation, in percentages varying between less than 20 to nearly 100 wt.%. A substantial amount of the analyzed samples (1/8) has zeolite contents higher than 50 wt.% and thus have a potential use in agriculture, aquaculture, for waste water treatment or as supplementary cementitious materials. A clear difference in zeolite type and content was observed between the lower and upper unit of the Cayo Formation, and the distribution of these units over the outcrop area thus also mainly determines the zeolite distribution. In the upper unit, Ca-HEU-type zeolites are the main zeolites and rarely laumontite and analcime occur. A smectite-rich smectite/chlorite (C/S) is the major associated alteration

mineral, while quartz contents are relatively low. In the lower unit, the zeolite mineralogy is more variable and mordenite, Ca-HEU-type zeolites and laumontite are common. Stilbite, epistilbite and analcime occur rarely. Further quartz, albite, C/S and celadonite occur as associated alteration minerals. Little burial metamorphism or volcanically induced hydrothermal alteration have affected the deposits of the Cayo formation. Mineral alteration occurred mainly by interaction of hot pyroclastic glass with marine water, present as pressurized steam in cooling pyroclastic flow deposits or by diagenesis of already cooled pyroclastic or epiclastic deposits. A model similar to the “geo-autoclave” model is proposed to explain the genesis of zeolites, in which an autoclave is formed by the marine water column overlying the pyroclastic deposits, preventing gas escape and making glass dissolution, zeolite formation and, if heat can be maintained for long enough, conversion to higher-grade phases possible.

Keywords: natural zeolite, heulandite-type zeolite, mordenite, laumontite, Ecuador, Guayaquil, Cayo Formation, zeolite genesis, geo-autoclave, hydrothermal alteration, pyroclastic flow deposit

2011. *Rutas minerales y Sostenibilidad*; P. Carrión Ed.; RUMIS y CYTED.

DESARROLLO DE LAS INVESTIGACIONES EN ZEOLITAS NATURALES EN EL ECUADOR

Morante, F.(1); Carrión, P. (1); **Garcés, D. (1)**; Machiels, L. (2)

(1) Centro de Investigaciones y Proyectos Aplicados a las Ciencias de la Tierra (CIPAT-ESPOL). Escuela Superior Politécnica del Litoral. (ESPOL). Campus Gustavo Galindo, Km 30.5 vía Perimetral. Apartado 09-01-5863. Guayaquil-Ecuador

(2) Katholieke Universiteit Leuven Department of Earth and Environmental Sciences. , Celestijnenlaan 200E, B-3001 Heverlee, Belgium

fmorante@espol.edu.ec,
lieven.machiels@gmail.com

pcarrion@espol.edu.ec,

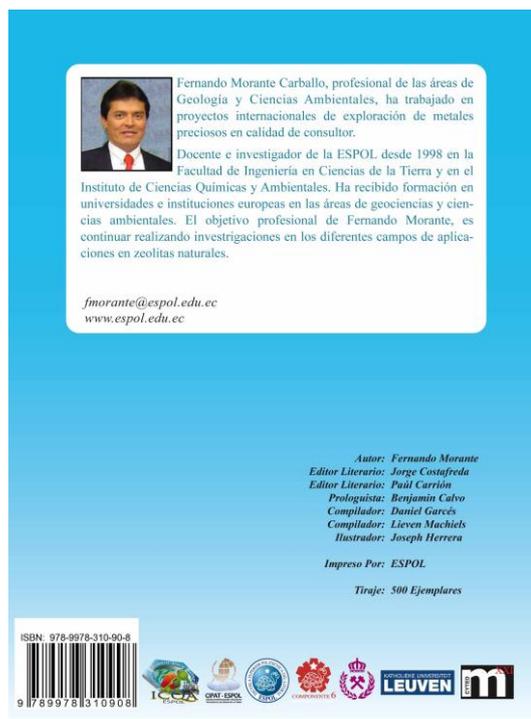
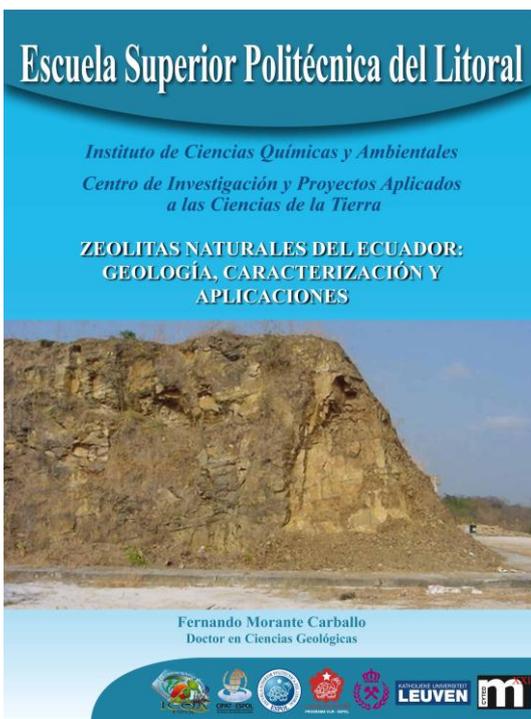
ogarcés@espol.edu.ec,

Resumen

Las zeolitas son minerales que vienen siendo estudiados en distintas partes del mundo desde hace más de 200 años. En el Ecuador estas Investigaciones se vienen realizando con mayor profundidad por la Escuela Superior Politécnica del Litoral (ESPOL) desde hace casi 10 años a través de proyectos de investigación geológica y de aplicaciones, convenios de investigación con otras universidades, tesis de grados y posteriores publicaciones para dar a conocer mejor tanto sus propiedades como sus aplicaciones. Mediante estas investigaciones se ha determinado que existe un gran potencial en la cordillera costera ecuatoriana llamada Cordillera Chongón-Colonche, específicamente en la Formación geológica Cayo. Su caracterización y distribución ha sido de gran interés para poder encontrar sus posibles aplicaciones en el país, por cuanto se han realizado mapas litológicos y mineralógicos para poder cuantificar la cantidad y calidad de material zeolítico presente. Asimismo, se han desarrollado investigaciones para las aplicaciones de zeolitas, principalmente en la agricultura, construcción y tratamientos de agua.

Palabras Claves: Zeolitas Naturales, ESPOL, Ecuador.

2011. *Compilador en la primera edición del libro técnico-científico “Zeolitas Naturales del Ecuador: geología, caracterización y aplicaciones”; autor principal F. Morante; Editorial ESPOL, ISBN: 978-9978-310-90-8; Guayaquil.*



2010. *Técnicas aplicadas a la caracterización y aprovechamiento de recursos geológico-mineros/ E. Berrezueta y M. Domínguez, eds.- Red Minera XXI, CYTED e Instituto Geológico y Minero de España,. ISBN: 978-84-96023-87-1.*

PROPUESTA PARA LA DESCONTAMINACIÓN DEL ESTERO SALADO DE GUAYAQUIL (ECUADOR) EN BASE A ESTUDIOS APLICADOS CON ZEOLITAS NATURALES

Fernando Morante ¹, Paúl Carrión ¹, Paola Romero, **Daniel Garcés**¹

¹ Centro de Investigaciones y Proyectos Aplicados a Ciencias de la Tierra, Escuela Superior Politécnica del Litoral, Campus Gustavo Galindo Km. 30,5 Vía Perimetral, P.O. Box 09-01-5863, Guayaquil, Ecuador.

fmorante@espol.edu.ec, pcarrion@espol.edu.ec, plromero@espol.edu.ec,
ogarcés@espol.edu.ec

Resumen

De acuerdo al Banco Mundial, más de 300 millones de habitantes de ciudades Latinoamericanas viven sin servicios básicos y menos del 5% de las aguas negras reciben tratamiento. Estas son por lo general vertidas en aguas superficiales, creando un riesgo para la salud humana y el ambiente. Este trabajo trata de presentar una propuesta barata y disponible para el tratamiento de las aguas residuales en Guayaquil (se arrojan alrededor de 70 mil m³/día de aguas negras al estero salado), generando un problema ecológico y ambiental. El estero salado es un sistema estuarino deltaico conformado por la desembocadura del río Guayas y la invasión hacia el continente de las aguas salinas del Océano Pacífico. Se propone el uso de las zeolitas naturales de la Cordillera Chongón – Colonche para este fin. Se caracterizaron las zeolitas utilizando técnicas modernas de análisis: DRX, FRX y CIC. Se midieron parámetros *insitu*: pH, Salinidad, Oxígeno Disuelto, Conductividad y Temperatura. En laboratorio se midieron Cloruros, Alcalinidad, Amonio, DQO, Nitritos, Nitratos, Plomo, Sólidos Suspendidos Totales y Coliformes Totales. Las muestras se pasaron por columnas con zeolitas, midiéndose algunos parámetros a la salida para determinar la remoción final de los componentes. Los resultados indicaron que la remoción de Amonio presentó una variación notoria (88% para granulometría entre 0,3 y 1,0 mm. y 68,54% entre 1,0 y 1,4 mm.). Asimismo, la eficiencia disminuyó conforme aumentó la Salinidad. La muestra de zeolita Policía con mayor Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC) presentó una capacidad de retención del 43% en Coliformes Totales y 13,18 % en Plomo.

Palabras Clave: Zeolita Natural, Aguas Residuales, Estuario Salino, Remoción de Contaminantes, Tecnologías limpias.

2010. 8th International Conference on the Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites - Zeolite 2010. Sofia (Bulgaria).

ZEOLITIZATION DURING COOLING OR HEATING? EVIDENCE FROM LATE-CRETACEOUS COASTAL ECUADOR

L. Machiels¹, W. Vilema, F. Morante², **D. Garces**², C. Paredes² and J. Elsen¹

¹ KUL – Katholieke Universiteit Leuven; Leuven, België; Email: lieven.machiels@gmail.com

² ESPOL – Escuela Superior Politécnica del Litoral; Guayaquil; Ecuador

Introduction

Traditionally zeolitisation of thick marine pyroclastic sequences has been attributed to low grade burial-metamorphism (e.g. Coombs et al. 1959). When glassy rocks are buried, they are exposed to higher temperatures with increasing burial depth which results in the formation of progressively higher grade and less hydrous minerals. However, in many areas mineralogical patterns can not be explained by burial depth only. This is the case when high grade alteration is found in unburied rocks, when high grade assemblages overly lower grade assemblages (metamorphic breaks) or when lateral instead of vertical zonations are observed (e.g. Levi, 1970). In some cases this could be explained by differences in composition of the rocks or the pore water or differences in permeability and fluid pressure in the rocks, with high grade assemblages forming in more permeable beds (Coombs et al., 1959). An alternative is that authigenic phases seal rocks and prevent further alteration (e.g. Levi, 1970). Another model states that alteration occurs early after deposition, because a high amount of hot fluids circulates through pyroclasts in active volcanic regions, which would result in the formation of different assemblages depending on rock permeability, composition and fluid chemistry (e.g. Hall, 2000). A last possibility is that the volcanic heat present in the pyroclasts at deposition causes alteration processes, or causes fluid circulation which leads to alteration. In welded pyroclasts this could lead to the formation of “geo autoclaves” where high vapour pressures contribute to the formation of authigenic phases (e.g. Aleksiev and Djourova, 1975).

Objective and methodology

In Coastal Ecuador zeolites were discovered in the Late Cretaceous Cayo formation (Machiels et al., 2009). The Cayo formation was deposited in a marine back-arc basin, relatively close to the active volcanic arc. In order to investigate which processes were responsible for the alteration in this basin, mineralogical variations were investigated through the 2800 meter thick unit at a cross-section in the Guaraguao River, located 30 kilometres northwest of the city of Guayaquil. 200 samples were analysed with quantitative X-ray

powder diffraction techniques and with optical, bulk chemical and micro analytical techniques.

Mineralogical changes through the section

An evolution was identified from the top towards the base of the section. The formation is overlain by the Guayaquil formation, which consists mainly of cherts which are altered to quartz with minor opal-CT. In the upper part of the Cayo formation Ca-rich HEU-type zeolites and minor laumontite and analcime occur. A trioctahedral smectite/chlorite (C/S) is the major associated alteration mineral. In the central part of the Cayo formation mordenite, Ca-Na-rich HEU-type zeolites, laumontite and minor stilbite and analcime occur. Further quartz, albite and dioctahedral C/S occur as associated alteration minerals. In the lower part laumontite and minor Ca-Na-rich HEU-type zeolites and mordenite occur. Albite and C/S are the associated alteration minerals. In the underlying Calentura formation similar assemblages are found, but quartz and calcite are more common and in some samples traces of pumpeleyite were found. Mineralogical changes through pyroclastic flow deposits

The middle part of the Cayo formation was investigated in detail because in this part low and high-grade assemblages seem to occur intercalated. This could be explained by differences in porosity – permeability. In fine-grained impermeable zones high fluid-pressures could have occurred resulting in the preservation of the low-grade mineral assemblages, while in coarse, highly permeable beds recrystallisation to a higher grade assemblage could have occurred. However, the occurrence (or absence) of high-grade thick pyroclastic flow deposits seems to influence the degree of alteration and some coarse, permeable epiclastic beds have only a low degree of alteration. The assemblage in and below pyroclastic flow deposits is dominated by mordenite, heulandite-type zeolites. Pyroclastic flow deposits in this part of the section are 2 to 40 meters thick. These flows were deposited under marine conditions, but moderate their welding, gas escape structures, the oxidation at their top and the absence of sedimentary material in the flow deposits shows that they were still hot when deposited. Skeletal quartz is the first mineral to be formed and Fe-oxides rim cracks and particle outlines. Albite is also formed early, as partial to complete replacement of pyrogenic plagioclase, as spherical aggregates or in mosaic structures together with quartz. Chlorite and titanite form in more permeable zones, such as vesicles or cracks.

Mordenite is a very common mineral in these sequences. In several pyroclastic flow deposits, a gradual increase in the mordenite content can be observed from the base towards near the top. The upper 50 centimeters of a sequences commonly contain no or only sparse zeolites and is composed of

quartz and calcite. Below this mordenite occurs as axiolitic replacement of glass shards, while quartz is the main mineral in the matrix. Mordenite nucleates on quartz rimming the shards or in the matrix. If HEU-type zeolites occur, they are always formed after mordenite, or they replace it. Lower in the sequence, mordenite replaces pumice and it occurs in vesicles and voids, where it could have been formed by vapour-phase crystallization. Mordenite nucleates on quartz and is generally formed after, but in some cases during albite and chlorite nucleation. Mordenite forms spherical aggregates similar in form and size as albite.

In the basal part of the pyroclastic flow sequences, remains of spherical mordenite aggregates are visible, but the minerals are mostly replaced by Ca-rich clinoptilolite, heulandite and/or stilbite. The spherical mordenite ghosts are preserved because of tiny iron oxide at the rims of the spheres. In thicker sequences laumontite is common in the basal part. It forms a micropoikilitic to poikilitic replacement of spherical structures but possibly also of clay minerals and it occurs together with stilbite and albite

Discussion - Conclusion

The mineralogical alteration through these pyroclastic flow deposits could be explained by two different models. Burial metamorphism could have been responsible for prograde reactions occurring in more permeable beds or, alternatively, zeolitic alteration could have been caused by hydrothermal fluid circulation in the cooling pyroclastic flow deposits. The marine water incorporated in the flows prior to deposition, the water present in underlying water-saturated beds and water infiltrating from the top of the sequences after deposition can play an important role in the cooling of the deposits but can also provide the hydrous conditions and high alkalinities required for zeolite formation. The deposition of younger pyroclastic sequences can also influence the underlying sequences. In some cases laumontite is observed below thick high-grade pyroclastic sequences where it is formed along permeable pathways such as fractures or in interstitial voids. After initial quartz, albite and clay formation mordenite crystallizes from Na-rich fluids derived from sea water. In the basal part of thick sequences, high temperatures and anhydrous conditions could have been preserved for longer periods and mordenite and smectite could have been recrystallized to heulandite or albite, laumontite, stilbite and chlorite. The main advantage of this hydrothermal model is that it is a cooling system which could explain early chlorite and albite formation and the formation of mordenite before heulandite-type zeolites. The model can also explain why permeable epiclastic beds are free of high grade alteration.

2010. 8th International Conference on the Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites - Zeolite 2010. Sofia (Bulgaria)

ZEOLITISATION IN THE WESTERN CORDILLERA OF SOUTHERN ECUADOR.

D. Le Lièvre¹, L. Machiels¹, F. Morante², D. Garces², J. C. Romero³, A. Suin⁴ and J. Elsen¹

¹ KUL – Katholieke Universiteit Leuven; Leuven, België; Email: didier@le-lievre.com

² ESPOL – Escuela Superior Politécnica del Litoral; Guayaquil; Ecuador

³ ZEOMAGIC – Ecuador

⁴ LA ROCA MÁGICA – Ecuador

Objective

Although zeolite occurrences have been investigated in the Coastal Region of Ecuador (Machiels et al., 2008), at present times no investigation has been performed on the zeolite occurrences in the Andes region of Ecuador. The results on the first investigation of the zeolitisation in the Southwestern Andes of Ecuador are presented.

Content

The Sierra Occidental of Ecuador is a complex tectonic mélange of continental terranes accreted through time and of post-accretion volcanic rocks. A field survey was performed in July 2009 in cooperation with the ESPOL University of Guayaquil and with local quarry holders. Two stratigraphic units were selected for investigation: the Azogues formation (10.2 – 13.0 Ma) and the Saraguro group (19.0 – 29.5 Ma). The field observations were combined with over sixty quantitative X-ray measurements, thin section observations using optical microscopy and cation exchange capacity measurements. Mineral quantities were calculated after refinement of the powder XRD pattern with the Rietveld refinement method. The objective was to have an idea of zeolite mineral occurrences in the area, both for future prospection and to have an idea of the genesis of the deposits.

The Azogues formation, found over a small area northeast of the city of Azogues, is a prominently sedimentary record with intercalated ash layers (Hungerbühler et al., 2002). A near shore volcanism with ash deposited as flow deposits and fall-out deposits into a marine/lake basin seems probably to be the origin of these tuff layers. In these water rich environments glass was altered to heulandite-type zeolites (± 40 wt%) and mordenite (± 20 wt%). Associated alteration minerals are Opal-CT, plagioclase and quartz. The layers are thin but distinct and can be traced over long distances.

The Saraguro formation, which is the volcanic formation with the greatest aerial extent in Southern Ecuador, was deposited as a sub aerial volcanic sequence up to 2000 meters thick. It consists of intermediate to acidic pyroclastic rocks and had aquatic reworking between eruptive stages, as is demonstrated by fluvial and lacustrine sediments (Hungerbühler et al., 2002). The main occurring zeolite type is a heulandite-type zeolite and traces of mordenite and stilbite (one sample) were found. Zeolite minerals (40-70 wt%) are associated with mainly opal-CT, plagioclase, orthoclase and 10Å-phyllsilicates. Zeolitisation occurs in pyroclastic flow deposits and ash fall deposits, probably in fluvial and lacustrine settings, because a large lateral variation in alteration mineralogy exists. In the eastern region, zeolitisation occurs in unwelded pyroclastic flow and ash fall deposits which can be deposited in gullies. The mineralogy of several sections was determined and zeolite percentages are rather homogeneous through these sections. In the western region, near the town of Oña, where zeolite minerals are exploited at present times, the alteration mineralogy is more variable. Zeolitised beds are present, but have highly variable zeolite percentages. In zeolite-free beds the alteration assemblage is composed of quartz and sanidine, pointing to a water free depositional environment. In this area rheomorphic ignimbrites of up to 50 meters in thickness occur, which contain no zeolites and which could have influenced the alteration of fine-grained unwelded beds in their vicinity. In the Southern area, near the town of Saraguro, no zeolite minerals occur in the Saraguro formation.

Zeolite minerals are used locally for the purification of city waste waters and in agriculture. For an optimal use of the zeolites for ammonia extraction of the city waste waters of the town of Oña, zeolites will be selected from the nearby deposits and NH₄⁺ break through curves will be determined to obtain the optimal parameters for the use of the zeolites.

Further work of the deposit will be concentrated on the promising eastern region, where no recent geological mapping has been performed and where a high amount of unwelded pyroclastic beds and air-fall tuffs are present.

References

- Hungerbühler, D., Steinmann, M., Winkler, W., Seward, D., Egüez, A., Peterson, D.E., Helg, U., Hammer, C. (2002). Neogene stratigraphy and Andean geodynamics of southern Ecuador. *Earth-Science Reviews*, 57, 75-124.
- Machiels, L., Morante, F., Snellings, R., Calvo, B., Canoira, L., Paredes, C., Elsen, J. (2009). Zeolite mineralogy of the Cayo formation in Guayaquil, Ecuador. *Applied Clay Science*, 42, 180-188.