

ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL

Facultad de Ingeniería en Ciencias Naturales y Matemáticas

“Propuesta de un medio filtrante de zeolitas y carbón activado para la remoción de fosfatos en aguas residuales acuícolas”

PROYECTO INTEGRADOR

Previo a la obtención del Título de:
Ingeniero Químico

Presentado por:

Catherine Melanie Medina Ochoa

Marcos Xavier Morales Amaya

Tutor(a):

Fernando Morante Carballo, PhD.

GUAYAQUIL – ECUADOR

Año: 2022

DEDICATORIA

El presente proyecto lo dedicamos al sector acuícola, sin el esfuerzo de cada trabajador en camaronera, Ecuador no estaría como uno de los países con mayor exportación del camarón.

También le dedicamos el presente proyecto al Ing Paul Carrión, Director del CIPAT, por los talleres referentes a realizar artículos científicos, de los cuales nos ha ayudado en el ámbito laboral y académico.

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, agradecemos a Dios por acompañarnos en nuestra etapa universitaria, brindándonos paciencia y fortaleza en aquellos momentos de dificultad y de debilidad.

A nuestros padres, por ser nuestros promotores de nuestros sueños y expectativas, por los valores y principios que nos han inculcado.

A nuestros amigos de carrera Francisco Valencia, Julisa Fajardo, Verónica Illescas, Leonardo Serrano, Julio Minchala, Jean Carlos Acosta y Marcela Muzzio por el apoyo incondicional en momentos de crisis, sin ellos nada de esto sería posible.

Al Ing. Fernando Morante, por el material y sus enseñanzas con respecto a las zeolitas.


A la Ing. Myriam Santos, Ing. Luis Vaca y PhD(c) Suanny Mosquera por su gran apoyo y enseñanzas, sin ellos no podríamos haber culminado la experimentación de la tesis.

DECLARACIÓN EXPRESA

“Los derechos de titularidad y explotación, nos corresponde conforme al reglamento de propiedad intelectual de la institución; *Catherine Medina* y *Marco Morales* damos nuestro consentimiento para que la ESPOL realice la comunicación pública de la obra por cualquier medio con el fin de promover la consulta, difusión y uso público de la producción intelectual”



Catherine Medina



Marcos Morales

EVALUADORES

Suanny Mosquera

PROFESOR DE LA MATERIA



Firmado electrónicamente por:
**FERNANDO ENRIQUE
MORANTE CARBALLO**

Fernando Morante

PROFESOR TUTOR

RESUMEN

La presencia de una elevada concentración de iones fosfatos en reservorios de camaroneras provoca problemas ambientales como la eutrofización. La finalidad de este estudio es diseñar un sistema de filtración mediante el estudio comparativo de la zeolita y carbón activado para la disminución de fosfatos en aguas residuales acuícolas. La metodología del proyecto consistió en realizar una revisión bibliográfica de las características y comportamientos de la zeolita y el carbón activado, se trituró el carbón activado comercial, posteriormente se realizó un pretratamiento térmico a los medios filtrantes, se eligió la zona de muestreo, se caracterizó el agua, se evaluó el equilibrio y la cinética de adsorción en un sistema batch o a lotes, mientras que el sistema dinámico se evaluó en un sistema continuo de columna de lecho fijo y se planteó el diseño conceptual de una columna piloto de adsorción. La concentración inicial del fosfato durante todo el estudio estuvo entre 3.5 y 3.7 mg/L. Efectos de los tiempos de contacto, dosis de adsorbente, pH, isotermas y cinética de adsorción se estudiaron en la experimentación a escala por lotes, mientras que en el estudio continuo se estudió el efecto del pH. Se demostró que la zeolita modificada estudiada con iones de metales de transición como el hierro y magnesio en su superficie tiene potencial de ser un adsorbente eficaz de aniones y que en medio ácido tiene la capacidad de remover más de 50% fosfatos. La isoterma de Freundlich proporcionó un buen coeficiente de correlación para fosfatos y los datos coincidieron con el modelo cinético de pseudo-segundo orden. En el estudio de la columna de flujo descendente, a menor pH se obtuvo un tiempo de ruptura más corto. En el modelo de Freundlich se aplicó el caudal del agua de ingreso, la velocidad de filtración y la longitud del medio filtrante, los cuales fueron los parámetros claves para obtener el diseño del sistema piloto de filtración propuesto.

Palabras Clave: Zeolita modificada, Carbón activado, Fosfatos, Isotermas de Freundlich, Sistema de Filtración

ABSTRACT

The presence of a high concentration of phosphate ions in shrimp farm reservoirs causes environmental problems such as eutrophication. The purpose of this study is to design a filtration system through the comparative study of zeolite and activated carbon for the reduction of phosphates in aquaculture wastewater. The methodology of the project consisted of a bibliographic review of the characteristics and behavior of zeolite and activated carbon, commercial activated carbon was crushed, then a thermal pretreatment of the filter media was performed, the sampling area was chosen, the water was characterized, the equilibrium and kinetics of adsorption were evaluated in a batch system, while the dynamic system was evaluated in a continuous fixed-bed column system and the conceptual design of a pilot adsorption column was proposed. The initial phosphate concentration throughout the study was 3.5 and 3.7 mg/L. Effects of contact times, adsorbent dosage, pH, isotherms and adsorption kinetics were studied in the batch scale experimentation, while the effect of pH was studied in the continuous study. It was demonstrated that the modified zeolite studied with transition metal ions such as iron and magnesium on its surface has the potential to be an effective anion adsorbent and that in acidic media it has the capacity to remove more than 50% phosphates. The Freundlich isotherm provided a good correlation coefficient for phosphates and the data agreed with the pseudo-second order kinetic model. In the downflow column study, a shorter breakup time was obtained at lower pH. In the Freundlich model, the inlet water flow rate, filtration velocity and filter media length were applied, which were the key parameters to obtain the design of the proposed pilot filtration system.

Key words: *Modified Zeolite, Activated Carbon, Phosphates, Freundlich Isotherms, Filtration System.*

ÍNDICE GENERAL

EVALUADORES.....	V
RESUMEN.....	I
ABSTRACT	II
ABREVIATURAS.....	V
SIMBOLOGÍA.....	VI
ÍNDICE DE FIGURAS.....	VII
ÍNDICE DE TABLAS.....	IX
ÍNDICE DE GRÁFICOS.....	X
CAPÍTULO 1.....	1
1. Introducción.....	1
1.1. Descripción del problema.....	1
1.2. Justificación del problema	2
1.3. Objetivos	4
1.3.1. Objetivo General.....	4
1.3.2. Objetivos Específicos	4
1.4. Marco teórico.....	5
1.4.1. Generalidades de la industria agrícola y camaronera.....	5
1.4.3. Tratamientos en piscinas de camarónicas.....	10
1.4.4. Métodos para eliminar fósforo en aguas residuales.....	11
1.4.5. Fundamentos de la adsorción.....	13
1.4.6. Materiales adsorbentes para tratamiento de aguas residuales.....	16
2. Metodología.....	21
2.1. Diseño experimental.....	21

2.2.	Revisión bibliográfica.	22
2.3.	Elección de la zona de muestreo.	22
2.4.	Medición de parámetros químicos y fisicoquímicos del agua.....	23
2.4.1.	Caracterización del agua.	23
2.5.	Análisis cuantitativo y cualitativo de fitoplancton.....	25
2.6.	Estudio batch.....	25
2.6.1.	Diseño del medio filtrante	25
2.6.2.	Equilibrio de adsorción e isothermas.....	28
2.6.3.	Cinética de la adsorción.....	29
2.6.4.	Estudio continuo	30
3.	RESULTADOS	34
3.1.	Caracterización del agua.....	34
3.2.	Resultados de procedimiento Batch.....	35
3.2.1.	Estudios de adsorción.....	35
3.2.2.	Isothermas de Langmuir y Freundlich.	37
3.2.3.	Cinética.....	40
3.2.4.	Resultados de procedimiento continuo.	41
3.2.4.1.	Resultados análisis cuantitativo y cualitativo de fitoplancton.	43
	CAPÍTULO 4.....	47
4.	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	47
4.1.	Conclusiones.....	47
4.2.	Recomendaciones.....	48
	BIBLIOGRAFÍA.....	51
	ANEXOS.....	54

ABREVIATURAS

ESPOL	Escuela Superior Politécnica del Litoral
CA	Carbón activado
MP-00	Muestra problema
MF-01	Primeros 100ml de muestra filtrada en el estudio continuo
MF-11	Onceava alícuota de 100ml de muestra filtrada en el estudio continuo
MF-22	Veintidosava alícuota de 100ml de muestra filtrada en el estudio continuo
MF-33	Treinta y treceava alícuota de 100ml de muestra filtrada en el estudio continuo
ZM	Zeolita modificada

SIMBOLOGÍA

mil	Milésima de pulgada
mg	Miligramo
pH	Potencial de Hidrógeno
m	Metro
g	Gramo
rpm	Revoluciones por minuto
l	Litro
ml	Mililitro
C	Carbono
Mg	Magnesio
P	Fósforo
$(\text{PO}_4)^{-3}$	Ión fosfato

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Cianofitas: A. <i>Anabaena spp.</i> , B. <i>Spirulina spp.</i> , C. <i>Oscillatoria spp.</i> Clorofitas: D. <i>Scenedesmus spp.</i> , E. <i>Oocystis spp.</i> , F. <i>Chlamydomona spp.</i> Diatomeas: G. <i>Coscinodiscus spp.</i> , H. <i>Chaetoceros spp.</i> , I. <i>Thalassiosira spp.</i>	9
Figura 1.2. Álvarez, C., Murría, J. (2020).....	10
Figura 1.3. Tratamientos utilizados en la industria acuícola	11
Figura 1.4 Principales Isotermas de adsorción en sistema sólido-líquido.....	14
Figura 1.5. Curva de ruptura en proceso de adsorción.....	16
Figura 1.6. Filtro de arena.	17
Figura 1.7. Material adsorbente Antracita.....	18
Figura 1.8. Estructura básica de una zeolita.....	20
Figura 2.1 Metodología del proyecto	21
Figura 2.2 Técnicas para caracterizar muestras de aguas (Espectrofotometría)	24
Figura 2.3. Mesa de trabajo para la caracterización del agua en Laboratorio de Analítica, FCNM.	25
Figura 2.4 Sistema de agitación para el estudio batch en el Laboratorio de Analítica, FCNM.	27
Figura 2.5 Sistema de variación de pH en Laboratorio de Analítica, FCNM.	27
Figura 2.6 Sistema de filtración de estudio continuo en Laboratorio de Analítica, FCNM.	32
Figura 3.1. Muestra problema sin filtrar, presencia alta de <i>Oscillatoria spp.</i> y <i>Spirulina spp.</i> (A). Treinta y treceava alícuota de 100 ml de muestra filtrada en el estudio continuo presencia baja de <i>Oscillatoria spp.</i> y <i>Spirulina spp.</i> (B).....	45
Figura 3.2. Diagrama de procesos del sistema piloto de filtración.....	46
Figura 4.1. Trituración y tamizado del carbón activado en el laboratorio de mineralogía, FICT.....	54
Figura 4.2. Pre-tratamiento a la zeolita y carbón activado en el Laboratorio de Analítica, FCNM.	54
Figura 4.3. Toma de muestra de agua para posteriores análisis en el Sector Seis de Julio.	54
Figura 4.4. Problemas de eutrofización en varias camaroneras del Sector Seis de Julio.	55

Figura 4.5. Compuerta de salida de piscinas camaroneras en el Sector Seis de Julio.	55
Figura 4.6. Plantaciones de arroz y cacao (A), entrada de agua al reservorio (B) y reservorio (c) en el sector Seis de Julio.....	55
Figura 4.7. Experimentación en el estudio Batch (A) y estudio continuo (B) en Laboratorio de Analítica, FCNM.....	56

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1. Parámetros fisicoquímicos y microbiológicos usados en acuicultura.....	5
Tabla 1.2 Nivel de fósforo en alimento balanceado para camarón.	7
Tabla 1.3. Concentraciones de materias primas fosfatadas presente en fertilizantes.	8
Tabla 1.4. Tratamientos de aguas residuales para la remoción de fósforo.	12
Tabla 1.5. Asunciones establecidas de los modelos de Langmuir y Freundlich	14
Tabla 1.6. Distribución molecular porcentual de una Zeolita Clinptiolita comercial.	20
Tabla 2.1. Características físicas de los adsorbentes.....	28
Tabla 2.2. Ecuación general y lineal del modelo de Langmuir.....	28
Tabla 2.3. Ecuación general y lineal logarítmica del modelo de Freundlich.	29
Tabla 2.4. Ecuaciones generales y lineales de los modelos cinéticos.....	30
Tabla 2.5 Características de la columna de adsorción	31
Tabla 2.6 Ecuaciones utilizadas para la identificación y construcción de perfiles de concentración.	31
Tabla 2.7. Tabla de ecuaciones utilizadas para el diseño del sistema piloto de la columna de adsorción	33
Tabla 3.1. Resultados de la caracterización del agua	34
Tabla 3.2 Parámetros obtenidos de los modelos de Freundlich y Langmuir.	38
Tabla 3.3. Parámetros cinéticos de los modelos de pseudo primer orden y pseudo segundo orden.....	40
Tabla 3.4. Parámetros obtenidos de la curva de ruptura.....	43
Tabla 3.5. Resultados de Análisis cuantitativo de fitoplancton	44
Tabla 3.6. Parámetros de diseño de la columna de filtración piloto.....	45
Tabla 3.7 Abreviaturas de equipos en el sistema de filtración.....	46
Tabla 4.1. Tabla de datos para la curva de ruptura a pH 7.4.....	56
Tabla 4.2. Tabla de datos para la curva de ruptura a pH 5.....	57

ÍNDICE DE GRÁFICOS

Gráfica 3.1. Efecto de la remoción de fosfatos a) Proporción de ZM:CA, b) Tiempo de contacto y c) Variación de pH.....	36
Gráfica 3.2 Linealización e Isotherma del modelo Freundlich (condiciones: ZM:CA, 81:19; velocidad de agitación, 250 rpm; tiempo de contacto, 60 minutos; Tiempo de sedimentación, 30 minutos; pH, 7.4)	38
Gráfica 3.3 Linealización e Isotherma del modelo Langmuir a) y b) y Freundlich c) y d) (condiciones: ZM:CA, 81:19; velocidad de agitación, 250 rpm; tiempo de contacto, 60 minutos; Tiempo de sedimentación, 30 minutos; pH, 5).....	39
Gráfica 3.4 Linealización y modelo de la cinética de pseudo segundo orden para pH 7.4 a),b) y pH 5 c), d) (condiciones: ZM:CA, 81:19; velocidad de agitación, 250 rpm; tiempo de contacto, 60 minutos; Tiempo de sedimentación, 30 minutos)	41
Gráfica 3.5 Curva de ruptura del sistema continuo para a) pH=7.4 y b) pH=5	42
Gráfica 3.6 Gráfica de resultados del análisis cuantitativo de plancton.....	44
Gráfica 4.1. Linealización e Isotherma del modelo Freundlich (condiciones: ZM:CA, 81:19; velocidad de agitación, 250 rpm; tiempo de contacto, 120 minutos; Tiempo de sedimentación, 30 minutos; pH, 7.4)	58

CAPÍTULO 1

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Descripción del problema

Ecuador es un país biodiverso, cuya principal fuente económica corresponde a la actividad agropecuaria, involucrando tanto el consumo local como exportaciones. El 30.4% de la población labora en este sector, mientras que para el 69.8% de la población rural representa la totalidad de sus ingresos (INEC, 2021). Gracias a los altos estándares de calidad que posee, el camarón es uno de los principales productos de exportación, siendo su tasa de producción anual promedio del 16% en los últimos 7 años (PUCE y Oikonomics, 2022). El cultivo de camarón requiere minuciosos controles y cuidados, por lo que el agua juega un papel fundamental en la crianza de este animal, donde factores como temperatura, pH, salinidad y la presencia de otros componentes inciden en su desarrollo (Chilán, 2019).

Se conoce que los ríos son las fuentes directas para los reservorios de las camaroneras, sin embargo, en ocasiones, las aguas residuales provenientes del sector agrícola son descargadas directamente a los ríos sin previo tratamiento, implicando, que el agua de ingreso a las camaroneras se encuentre contaminada con químicos nocivos como pesticidas y urea que terminan afectando la salud del camarón y por ende al consumidor. Tal es el caso del recinto Seis de Julio en el cantón Naranjal donde se evidencian plantaciones de cacao, banano, palma africana, maracuyá y sandía como actividades agrícolas vecinas a las camaroneras de 3500 hectáreas de espejo de agua, las cuales poseen sistemas cerrado para ciclos de producción entre 60 y 90 días. Entre los efectos negativos de la presencia de contaminantes se tiene la alteración de las características organolépticas de los cultivos, ya que el exceso de nitrógeno, amonio, fosfatos, coliformes, entre otros, provocan que microorganismos no deseados proliferen e interfieran con el ciclo de vida del animal. Actualmente, la implementación de un sistema de tratamiento de aguas que comprenda tratamientos terciarios para la remoción de fosfatos en el reservorio representaría una solución para la problemática, no obstante, para camaroneras situadas en zonas de recursos limitados, esta implica altos costos de implementación (Kathyayani et al., 2019).

1.2. Justificación del problema

Ecuador es considerado como uno de los principales productores y exportadores de camarón en el mundo, su producción local ha alcanzado el millón de toneladas en el año 2021, sumando USD 5.323 millones y representando un incremento de 39% en comparación al año anterior (Coba, 2022).

Las fuentes de agua para los cultivos camarón dependen del tipo de sistema de crianza. Por ejemplo, en el caso de cultivos semi-intensivos, los recambios de agua son realizados empleando piscinas hidráulicas, mientras que, para los sistemas intensivos, los flujos de agua provienen de ríos, acuíferos e inclusive océanos. Por lo general la cantidad bombeada y requerida oscila entre 50 y 60 millones de litro por tonelada métrica de camarón (Niola, 2017).

En el país, la mayoría de los sistemas de crianza son intensivos, implicando que agua de ingreso para los reservorios provenga de ríos que previamente han tenido descargas, por esta razón, es posible encontrar heces de otros camarones, microorganismos, algas, amonio, nitratos y fosfatos. Por lo tanto, existe la necesidad de realizar tratamientos adecuados para disminuir los niveles de estos parámetros y así evitar pérdidas en la producción. Sin embargo, el 90% de aguas residuales no son tratadas en Ecuador, con el paso del tiempo, la contaminación en mares y ríos crece debido a los desechos orgánicos e inorgánicos generados por la actividad humana, provocando alteraciones en el ciclo natural de vida de los organismos presentes (Diario El Universo, 2020).

Por otra parte, se conoce que los fosfatos y nitratos son los principales nutrientes para el fitoplancton, en especial para las algas verdes, las cianofitas. Niveles excesivos de estos contaminantes favorecen al crecimiento y desarrollo de estas microalgas, consumiendo oxígeno disuelto del agua y permitiendo el crecimiento de bacterias que resultan perjudiciales tanto para los cultivos como para el consumidor. Sin embargo, existen medidas de control de estas microalgas como lo es el carbón activado, en polvo o granulado, que se ha comprobado que controla y regula el crecimiento de cianobacterias. Así mismo, se ha comprobado que con la zeolita modificada es posible

la adsorción de aniones, en este caso regulando la relación nitrógeno: fósforo del medio, y por su contenido de silicio, favorece al crecimiento y desarrollo de la diatomeas debido a que su pared celular está formada de sílice. (Alava, 2021).

En la actualidad, los filtros son muy utilizados para disminuir o eliminar las impurezas del agua. En el ámbito acuícola, el uso de filtros es escaso debido a los altos costos de los materiales filtrantes usados comúnmente. Además, representa una alternativa que reemplaza a los químicos usados generalmente, mediante mecanismos de precipitación. Por lo general, la mayoría de los filtros emplean carbón activado debido a su propiedad adsorbente causada por su porosidad y alta superficie interna. Sin embargo, existe otro material con gran capacidad adsorbente, que es la zeolita, mineral poroso de origen volcánico con gran presencia natural en diferentes locaciones del país, con presencia de iones intercambiables de cationes, la propuesta de una zeolita con la capacidad de remover aniones representa a ser un material económico y eficiente en producción a gran escala en la región Costa (Guayaquil y zonas aledañas). En combinación, la construcción de un medio filtrante a base de estos materiales representa una gran propuesta para la remoción de contaminantes representando una alternativa amigable para la problemática a tratar (Chiclote, 2018).

1.3. Objetivos

1.3.1. Objetivo General

Diseñar un sistema de filtración mediante el estudio comparativo de la zeolita y carbón activado para la disminución de fosfatos en aguas residuales acuícolas.

1.3.2. Objetivos Específicos

- Caracterizar el agua residual acuícola proveniente de una camaronera del recinto Seis de Julio en Naranjal mediante análisis químico de laboratorio para la identificación de los contaminantes presentes en la muestra.
- Analizar el equilibrio de adsorción mediante el uso de isothermas de Langmuir y Freundlich para la obtención de la intensidad de adsorción del medio filtrante.
- Obtener la curva de ruptura de una columna de adsorción para la obtención de la longitud de lecho no utilizado del medio filtrante.
- Analizar la cinética de adsorción mediante el uso de los modelos cinéticos de pseudo primer y segundo orden para la identificación del tipo de adsorción que predomina en el sistema.

1.4. Marco teórico

1.4.1. Generalidades de la industria agrícola y camaronera.

El suministro del recurso hídrico seguro corresponde una gran importancia para el mejoramiento de la calidad de vida en ciudadanía en muchas localidades del país. El agua no solo se contamina por microorganismos, sino también por otras acciones que involucran actividades humanas, tales como la agrícola, acuícola e industrial. En el caso de la industria acuícola el agua de las camaroneras es contaminada debido a diversos factores naturales o artificiales, entre los factores artificiales tenemos el uso excesivo de balanceados, aditivos y fertilizantes cuya contaminación es causada por el mal manejo de estos recursos. Por otro lado, el agua de camaronera se contamina naturalmente debido a la presencia de agentes o elementos libres tales como calcio, hierro, sulfuros, fósforo, nitrógeno, sodio, potasio y selenio, entre otros. En acuicultura, el medio de cultivo va de la mano con la salud del animal, el suelo y en especial, la columna de agua. En la Tabla 1, se encuentran rangos óptimos para producción de camarón en sectores con agua dulce, considerando salinidades menores a 5 ppm, y agua salada, con salinidades mayor a 5 ppm (Abarca y Mora, 2007).

Tabla 1.1. Parámetros fisicoquímicos usados en acuicultura.

Variables químicas	Agua dulce	Agua salada
	MIN-MAX	MIN-MAX
Alcalinidad, mg/L de CaCO ₃	10 – 60	50 – 150
Dióxido de carbono, mg/L de CO ₂	0.0 – 5.00	0.0 – 10.0
Calcio, mg/L de Ca ⁺²	10 – 40	350 – 450
Cloro, mg/L de Cl ⁻	40 – 225	19000 – 19500
Cobre, mg/L de Cu ⁺²	0.00 – 0.02	0.00 – 0.600
Cromo, mg/L de Cr ⁺²	0.00 – 0.01	0.001 – 0.005
Dureza iónica, mg/L	35 – 160	1550 – 1800
Dureza total, mg/L de CaCO ₃	125 – 590	5700 – 6600
Hierro, mg/L de Fe ⁺²	0.00 – 0.20	0.05 – 0.40
Fosfatos, mg/L de PO ⁴⁻	0.10 – 0.30	0.01 – 0.20
Óxido fosfórico, mg/L de P ₂ O ₅	0.037 – 0.112	0.004 – 0.040
Fósforo iónico, mg/L de P ⁻⁵	0.033 – 0.100	0.003 – 0.066
Gas sulfhídrico, mg/L de H ₂ S	0.0 – 0.30	0.0 – 0.30
Magnesio, mg/L de Mg ⁺²	25 – 120	12000 – 13500

Manganeso, mg/L de Mn⁺²	0.00 – 0.02	0.00 – 0.04
Nitrógeno de nitratos, mg/L de N - NO₃	0.50 – 1.00	0.40 – 0.70
Nitratos, mg/L de NO₃	2.20 – 4.40	1.70 – 3.10
Nitrógeno de nitritos, mg/L de N – NO₂	0.001 – 0.100	0.001 – 0.200
Nitritos, mg/L de NO₂⁻	0.003 – 0.330	0.003 – 0.660
Total de nitrógeno amoniacal, mg/L de TAN	0.0 – 0.80	0.003 – 0.20
Amonio, mg/L de NH₄⁺	0.00 – 1.04	0.00 – 0,26
Amoníaco, mg/L de NH₃⁻	0.00 – 0.96	0.00 – 0.24
Oxígeno disuelto, mg/L	3.0 – 10.0	2.5 – 10.0
pH	7.0 – 9.0	7.0 – 10.0
Plomo, mg/L de Pb⁺⁴	0.00 – 0.02	0.00 – 0.03
Potasio, mg/L de K⁺	10 – 35	375 – 400
Óxido de silicio, mg/L de SiO₂	40 – 50	5 – 20
Sodio, mg/L de Na⁺	20 – 100	6000 – 10500
Sulfatos, mg/L de SO₄⁻²	3 – 8	100 – 2700
Temperatura, °C	18 – 30	18 – 33
Total de sólidos disueltos, mg/L de TDS	10 – 100	10 – 50
Total de sólidos en suspensión, mg/L de TSS	10 – 50	10 – 50
Zinc, mg/L de Zn⁺²	0.2 – 4.00	0.03 – 4.60

Nota: Adaptado de (Chávez, 2009)

Con respecto a la crianza del camarón, en su alimentación se utilizan aproximadamente más de 20 minerales y nutrientes esenciales que son importantes para la vida del animal, estos elementos se clasifican respecto a su concentración en el cuerpo de este, denominados macroelementos y los microelementos. Entre los macroelementos tenemos a los principales cationes como el calcio, magnesio, sodio, potasio y a los principales aniones como el fósforo, cloro y azufre. El fósforo constituye un elemento importante en los huesos y cartílagos, así mismo es un componente esencial de los fosfolípidos, ácidos nucleicos, fosfoproteínas, ATP, fosfato de creatina y otras enzimas importantes. Por lo que el fósforo actúa como un componente central en el metabolismo celular y energético. Así mismo la presencia de fosfatos inorgánicos actúan como buffers importantes en la regulación del pH de los fluidos corporales (Puente, 2020).

En la Tabla 1.2 se describe los niveles de nutrientes utilizados en los balanceados para camarón, respecto al tamaño del animal. El camarón toma el balanceado y se

transporta por el sistema digestivo, una parte es aprovechada por acción enzimática y otra en los intestinos en acción con la flora microbiana, por lo que una gran parte de nutrientes como el fosfato no se aprovecha y se pierde con las heces del animal. La excesiva presencia de fósforo en las piscinas desequilibra la relación carbono-nitrógeno de las piscinas, los sistemas naturales acuáticos tienden a poseer un equilibrio de carbono: nitrógeno: fósforo de 106:16:1 a mayor fósforo, los requerimientos de carbono suben y por lo tanto el organismo del animal pide más nitrógeno (Ladino, 2011).

Tabla 1.2 Nivel de fósforo en alimento balanceado para camarón.

	Nivel de nutrientes	Larva	Post-larva	Post-larva	Juvenil	Engorde	Reproductor
Camarones carnívoros	Fósforo disponible	1.80	1.60	1.40	1.20	1.20	1.40
Camarones onnívoros	%						

Nota: (Kanazawa et al., 1984)

Por otro lado, en el caso de las actividades agrícolas, la contaminación al recurso hídrico ocurre principalmente a la presencia de fertilizantes y plaguicidas aplicados semestral o anualmente a las plantaciones de cacao y banano de la zona con el fin de eliminar la presencia de plagas, enfermedades y malezas dañinas en el cultivo y mejorar el rendimiento. El uso de los fertilizantes genera gran volumen de nitrógeno residual y fósforo no asimilado por los cultivos de banano, cacao y arroz de la zona, por lo que el agua se satura por proceso de lixiviación el cual corresponde a una operación unitaria que conlleva a la extracción sólido-líquido de un sólido en contacto con un fluido líquido, dicha extracción ocurre porque el ingrediente activo se degrada por efecto de condiciones ambientales, tales como la humedad, temperatura y la radiación solar; así como por acción de los microorganismos y reacciones químicas que inactivan el compuesto y degradan el suelo. En la Tabla 1.3 se describe el porcentaje en masa de materias primas fosfatadas presentes en los fertilizantes (Arteaga et al., 2019).

Tabla 1.3. Concentraciones de materias primas fosfatadas presente en fertilizantes.

Materias primas fosfatadas	Concentración mínima de P₂O₅ en % (m/m)
Ácido fosfórico	48
Ácido ortofosfórico	72.4
Fosfato monoamónico	48
Fosfato diamónico	46
Monofosfato de potasio	50
Polifosfato de amonio	34
Roca fosfórica	30
Superfosfato normal	16
Superfosfato triple	44

Nota: Tomado (Hidalgo y Pérez, 2022)

En la acuicultura, el fitoplancton es un alimento nutritivo e importante en la salud del camarón, sin embargo, si existe un desequilibrio en la cantidad de nutrientes presentes en el agua por la adición de fertilizantes y otros aditivos, el fitoplancton proliferará en abundancia consumiendo los recursos destinados para el camarón, lo que ocasiona que el animal pierda características organolépticas como el color y sabor (Suthers et al., 2019).

El fitoplancton se subdivide en tres tipos de algas: cianofitas, clorofitas y diatomeas. Las cianofitas o cianobacterias son microorganismos verdes-azulados que usualmente crecen en colonias y la presencia de estos es un indicador de que el sistema no está siendo administrado adecuadamente. Se ha reportado que el exceso de estas algas hace que el agua tenga una coloración verdeazulada y que el camarón tenga un sabor a “choclo” o a “tierra”. Entre las cianofitas que afectan a la salud animal tenemos la *Anabaena spp.*, *Oscillatoria spp.* y *Spirulina spp.* Las clorofitas son microorganismos verdes que convierten la luz solar en almidón que es almacenado como alimento, entre las más comunes que se tienen son las *Chlamydomona spp.*, *Scenedesmus spp.* Y *Oocystis spp.* Las diatomeas son microorganismos compuestos de una pared celular que contiene silice, la frústula, que aportan con el mayor valor nutricional en el animal, la estructura de estos microorganismos provoca que el agua se torne color café o pardo, por lo que se requiere tener un porcentaje de diatomeas del 40% y de cianofitas 60%.

Algunas diatomeas que son asimilables para el camarón son: *Coscinodiscus spp*, *Chaetoceros spp* y *Thalassiosira spp* (Suthers et al., 2019).



**Figura 1.1 Cianofitas: A. *Anabaena spp.*, B. *Spirulina spp.*, C. *Oscillatoria spp.*
Clorofitas: D. *Scenedesmus spp.*, E. *Oocystis spp.*, F. *Chlamydomona spp.* Diatomeas: G. *Coscinodiscus spp.*, H. *Chaetoceros spp.*, I. *Thalassiosira spp.***

Nota: Adaptado de (Suthers et al., 2019)

1.4.2. Tratamiento para aguas residuales

En el tratamiento de aguas a nivel general, existen los tratamientos primarios, secundarios y terciarios. El tratamiento primario suele utilizarse para la reducción de exceso de sólidos, en el tratamiento secundario generalmente constituye una serie de procesos de naturaleza biológica para remover contaminantes provenientes de residuos orgánicos. En el caso del tratamiento terciario o avanzado tiene el fin de utilizar combinaciones de procesos y operaciones unitarias químicas y biológicas para eliminar nutrientes que no son tratados en los otros tipos de tratamientos, tales como el nitrógeno y fósforo. A menudo suelen utilizarse métodos del tratamiento secundario para tratar estos componentes tales como sales metálicas para provocar precipitación y decantación para la obtención de fósforo o la desnitrificación biológica como proceso adicional para el tratamiento de fangos activados con efluentes de concentración alta de nitrógeno (Muñoz, 2008).



Figura 1.2. Álvarez, C., Murría, J. (2020).

Nota: Tomada de (Álvarez y Murría , 2020)

1.4.3. Tratamientos en piscinas de camarónicas.

El tipo de pretratamiento de las aguas de las piscinas de las camarónicas dependen del uso que se le quiera a dar a dicho recurso, el cual radica en su reutilización o descarga directa al ambiente; así como también las normativas vigentes. Por lo que se suele utilizar tratamientos primarios, secundarios, terciarios o una combinación de los tres procesos. En el caso de su reutilización suelen utilizarse tratamientos con microorganismos, macroorganismos, tratamientos químicos, uso de estanques de sedimentación y recirculación (Alvaro, 2017).

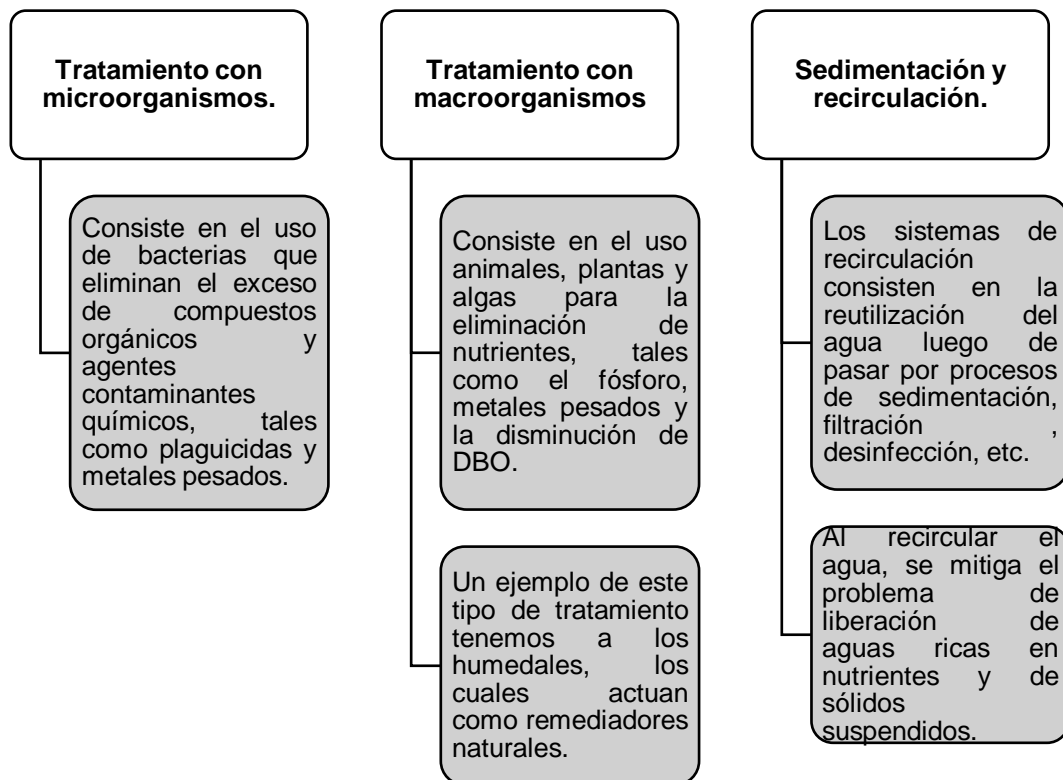


Figura 1.3. Tratamientos utilizados en la industria acuícola

Nota: Tomada de (Salazar, 2000)

De la misma manera, el uso de químicos tales como hidróxido de calcio y urea son utilizados como tratamiento para la descomposición de la materia orgánica de las piscinas, evidenciadas por el mal olor, las cuales son aplicadas en el suelo seco de las mismas en cantidades de 200 a 250 kg/ha de hidróxido de calcio y 50 kg/ha para la urea. Provocando así una precipitación química de fosfato de calcio $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (Skretting, 2018).

1.4.4. Métodos para eliminar fósforo en aguas residuales.

Gran parte de la eliminación de nutrientes como el fósforo es eliminado en el tratamiento terciario, el tratamiento secundario solo elimina entre el 10% y el 30% de fósforo presente en aguas residuales. Entre los métodos más comunes de remover el fosfato en aguas, tenemos a la eliminación biológica de fósforo o a la precipitación química de fosfato, en la Tabla 2.1 se presenta con más detalle estos métodos.

Tabla 1.4. Tratamientos de aguas residuales para la remoción de fósforo.

Tratamiento	Descripción	Ventajas	Desventajas
Precipitación química	Consiste en la adición de productos químicos tales como sales metálicas o carbonatos para la formación de precipitados mixtos de hidróxidos y fosfatos.	Fácil eliminación de fosfatos debido a la decantación física.	Gran producción de fangos no ocurre degradación biológica y evita aprovechamiento del efluente para su uso agrícola.
Eliminación biológica	Consiste en utilizar bacterias acumuladoras de polifosfatos (PAOs), almacenan fósforo en formas de polifosfatos a través del uso de fangos en condiciones aerobias y anaerobias.	No hay gastos en uso de reactivos. La producción de fangos es menor. No hay altas concentraciones de metales en el efluente. Fango presenta alto contenido de fósforo.	Alta probabilidad de muerte de bacterias y liberación de fósforo debido al tiempo de retención elevado. Liberación de fósforo debido a la presencia de nitritos y nitratos que son consumidos por las bacterias.
Adsorción	Consiste en la utilización de materiales adsorbentes que retengan de manera selectiva los contaminantes a través de su pared superficial	Es una de las técnicas más eficientes y económicas. Hay poca producción de lodos. Fosfato adsorbido se recupera mediante de desorción.	Hay que realizar un tratamiento de lavado para la eliminación de la carga de contaminantes en el adsorbente.

Nota: Tomada de (Acevedo, 2016)

La adsorción al ser el método más económico y eficiente respecto a la retención de iones es la operación unitaria elegida en este proyecto, mediante la utilización de una zeolita comercial modificada para la adsorción de aniones y el carbón activado, se analiza la capacidad de los adsorbentes en sistemas discontinuos y continuos para su respectiva aplicación en la industria acuícola.

1.4.5. Fundamentos de la adsorción.

La adsorción es una operación unitaria que consiste en la separación de un componente de un fluido gaseoso o líquido o también llamado adsorbato a través del contacto físico con un sólido poroso hacia la superficie de este conocido como adsorbente, el cual retiene selectivamente ciertos componentes del fluido de alimentación. Este tipo de técnica es utilizada ampliamente en la industria para la purificación de procesos, siendo de especial interés para el área de tratamiento de aguas como método de tratamiento terciario (McCabe et al., 2007).

Para la determinación de la eficacia de la adsorción en la eliminación de sustancias específicas, así como la capacidad máxima de adsorción se emplean experimentos por lotes o discontinuos a través de la colocación del adsorbato y adsorbente en contacto con la disolución que contiene el contaminante de interés, manteniéndola en suspensión con agitación constante hasta alcanzar el equilibrio. En el caso de un sistema de adsorción sólido-líquido, Giles et al. (1974) propusieron un modelo gráfico general de isotermas de adsorción están presentes estos medios, en el Gráfico 5, la isoterma tipo C indica que la relación entre la capacidad adsorción "Q" y la concentración del adsorbato que queda en la solución permanece constante a través del tiempo. La isoterma L se asemeja a la propuesta por Langmuir, la cual indica que la cantidad adsorbida por el adsorbente disminuye al aumentar la concentración en el equilibrio. La isoterma tipo H es un subtipo de la isoterma tipo L con pendiente inicial muy alta, finalmente la isoterma tipo "S" representa una curva sigmoidea y un punto de inflexión, la cual generalmente se forma cuando interactúan dos mecanismos opuestos, tal es el caso como moléculas orgánica no polares (Giles et al., 1974).

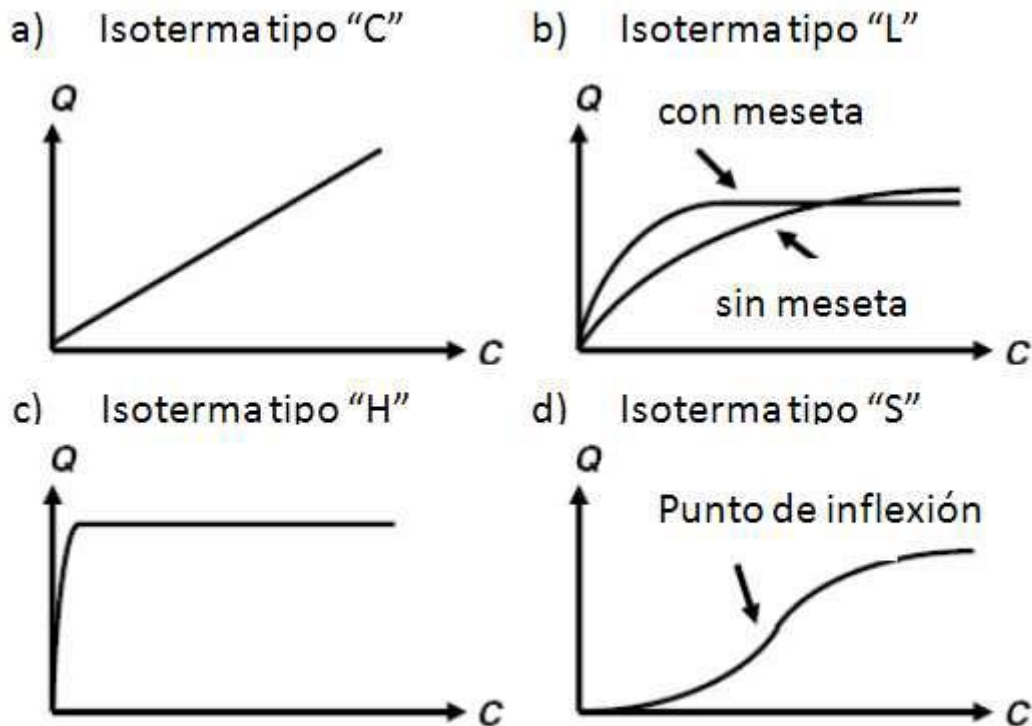


Figura 1.4 Principales Isothermas de adsorción en sistema sólido-líquido

Nota: Tomado de (Giles et al., 1974)

Los estudios de equilibrio de adsorción nos permiten determinar la distribución de la transferencia de masa del adsorbato entre el fluido y el adsorbente utilizado. Se han propuesto gran cantidad de modelos matemáticos para describir este fenómeno, las más comunes son las isothermas de Langmuir y Freundlich, las cuales describen una adsorción favorable debido a que presentan un comportamiento convexo hacia arriba ya que pueden obtener una carga relativamente elevada del sólido o adsorbato para una baja concentración en el fluido. Su uso está sujeto a ciertas asunciones los cuales fueron establecidos por sus creadores, las cuales se detallan a continuación.

Tabla 1.5. Asunciones establecidas de los modelos de Langmuir y Freundlich

Langmuir	Freundlich
<ul style="list-style-type: none"> • Todos los sitios en el sólido tienen la misma actividad de adsorción. • No existe interacción entre las moléculas adsorbidas (adsorbatos) 	<ul style="list-style-type: none"> • Los sitios que posean una energía de enlace o actividad de adsorción más grandes son ocupados en primer lugar

-
- Toda la adsorción posee el mismo mecanismo de transferencia y cada molécula de adsorbente posee la misma estructura.
 - La adsorción ocurre en toda la superficie del adsorbente, descrita en una sola capa
 - La distribución de calor de adsorción y afinidad por el adsorbato no es uniforme.
 - La adsorción es reversible, no ideal y no restringida a la formación de una sola capa.
-

Nota: Tomada de (Boada, 2015)

En el caso del estudio de adsorción en sistemas continuos, se emplean una columna de lecho fijo, las cuales no funcionan en condiciones de equilibrio ya que de manera continua se alimenta el fluido en donde ocurre una transferencia de masa entre el adsorbente y adsorbato. Para modelar el sistema continuo se utilizan modelos de concentración, en la figura se observa una curva de ruptura, la cual describe una columna empacada con un material adsorbente con contacto con un fluido con un adsorbato como contaminante, al inicio la columna remueve de manera completa todo el contaminante, por lo que el fluido que sale está prácticamente libre del soluto, a medida que la cantidad de volumen del fluido aumenta, la zona clara de saturación aumenta y la zona de transferencia disminuye hasta desaparecer. El punto de ruptura se alcanza cuando se obtiene el valor máximo de concentración de adsorbato en el efluente C , el cual suele ser el 5 % de la concentración inicial que ingresa en la columna C_0 , el tiempo al cual se alcanza este punto es denominado tiempo de ruptura t_b . Los datos experimentales obtenidos en este análisis se aplican a diferentes modelos de concentración, los cuales permiten predecir el tiempo de servicio de la columna. Uno de ellos es el LUB (Length of unused bed) o longitud de lecho no utilizado el cual se fundamenta en el concepto de que la cantidad de sólido no utilizado o longitud de lecho sin utilizar no varía con la longitud total del lecho (Castellar et al. 2013).

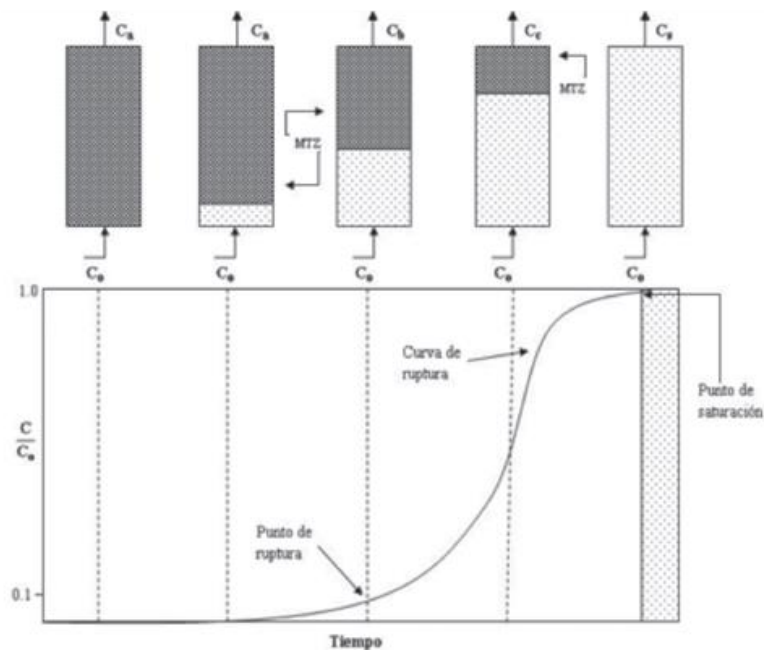


Figura 1.5. Curva de ruptura en proceso de adsorción.

Nota: (Castellar Ortega et al. 2013)

1.4.6. Materiales adsorbentes para tratamiento de aguas residuales.

En la industria la adsorción es utilizada en columnas o lechos empacados fijos mediante el uso de distintos adsorbentes tales como arena, carón activado, cenizas, zeolitas, quitosano, entre otros. A medida que el fluido pasa por la columna ya sea de forma ascendente o descendente, los contaminantes acuosos del agua se adhieren a los poros del adsorbente con áreas de superficie interna entre 500 a 1000 m²/g debido a la diferencia de peso molecular o a la polaridad debido a las fuerzas electroestáticas entre el contaminante y el adsorbente (Monroy, 2010).

1.4.6.1. Arenas.

La arena es uno de los medios filtrantes más utilizados debido a que es el más accesible económicamente, el cual es utilizado para eliminar sólidos suspendidos en aguas con cargas bajas de contaminantes, en el cual intervienen fuerzas de cohesión entre el medio filtrante y las partículas suspendidas y atracción electroestática debido a fuerzas de London y Van Der Waals. Según el tipo de filtro que se use el tamaño de la partícula va a variar, para filtros rápidos o de presión se usan entre 0.35 y 0.7 mm con valores de Q/A entre 80 y 120 LPM/m² con áreas de filtración más reducidas, en el caso

de filtros lentos o de gravedad su velocidad de filtración es más lenta por lo que su granulometría varía entre 0.7 y 1.2 mm requiriendo mayor área de filtración para un flujo determinado con una relación de Q/A entre 0.6 a 6 LPM/m². Además, este tipo de adsorbente debe poseer una solubilidad en ácido clorhídrico al 40 % y una densidad relativa mayor a 2.5 (Meléndez, 2020).

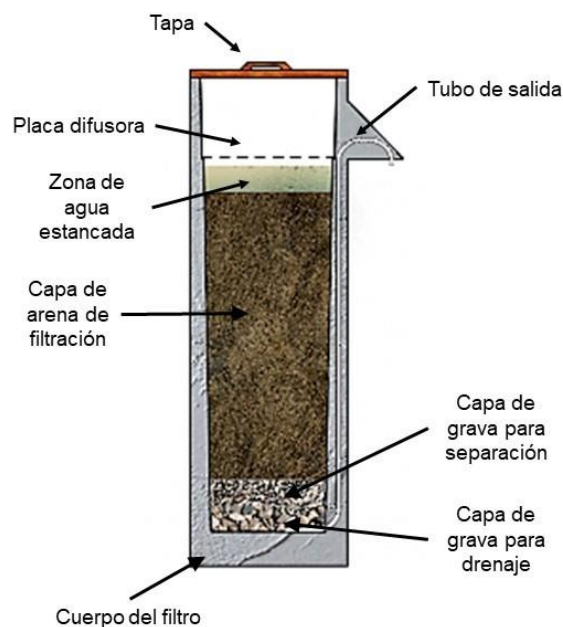


Figura 1.6. Filtro de arena.

Nota: Tomada de (Meléndez, 2020)

1.4.6.2. Antracita.

La antracita o hulla es un mineral que contiene alto porcentaje de carbono y bajo material volátil, cuyo porcentaje está entre 2 y 8% respectivamente, utilizado esencialmente para la filtración de sólidos suspendidos. En comparación a la arena, este adsorbente permite un mayor flujo, menos caída de presión y un rápido retrolavado debido a su dureza el cual es mayor a 2.7 en la escala de MOHS, además posee una densidad relativa mayor a 1.4, solubilidad en ácido menor al 1 % y con una granulometría de 0.7 mm o mayor (AWWA, 2016).



Figura 1.7. Material adsorbente Antracita.

Nota: Tomada de (AWWA, 2016)

1.4.6.3. Carbón activado.

El carbón activado es carbono mineral preparado artificialmente a través de tratamientos térmicos, atmosféricos y de inyección de vapor para poseer una alta porosidad y superficie interna, de modo que adsorba componentes iónicos, atómicos y moleculares en fase gaseosa o líquida. Este se caracteriza por poseer una superficie específica entre 500 a 1500 m²/g. De la misma manera al estar estructurado químicamente por cadenas de carbonos con valencia insaturada, grupos funcionales de oxígeno y compuestos inorgánicos, le brindan características reactivas y adhesivas con cualquier componente debido a las atracciones electroquímicas. Tales como compuestos orgánicos aromáticos que dan origen a los olores (Luna et al., 2007).

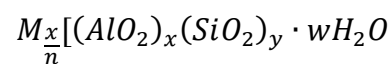
Por otro lado, existen diversos trabajos que mencionan que utilizan el carbón activado como medio de control de floración de cianobacterias. Los métodos convencionales de tratamiento de aguas como sedimentación, filtración, floculación y coagulación son ineficientes para remover las cianobacterias en el medio, sin embargo, existen alternativas como lo es añadir carbón activado, en polvo o granular, para remover las cianotoxinas presentes en el medio y/o tener un control del crecimiento de estas algas, debido a que debe cumplirse la relación 40:60 de diatomeas y cianofitas (Ho et al., 2011).

1.4.6.4. Zeolitas.

La zeolita es un mineral natural o sintético que posee una serie de materiales con poros en su superficie, las cuales generalmente contienen elementos de la primera y

segunda familia de la tabla periódica, con estructuras internas que se comportan como tamices moleculares reteniendo y liberando de manera selectiva átomos, iones y moléculas de manera selectiva por efecto de la adsorción según su tamaño y forma.

Tal como indica Morante (2004) el intercambio de cationes se realiza debido al débil enlace que poseen los iones hidratados en el interior de los poros, eliminando de esta manera los iones reactivos presentes en el agua. Así mismo promueven las reacciones catalíticas de moléculas orgánicas tales como las ácido-base y reacciones de metal inducido, la fórmula general cristalográfica de la celda unidad de la zeolita se desarrolla de la siguiente manera.



Donde M es un catión de valencia N, w es la cantidad de agua hidratada en el mineral y “x” y “y” son números enteros que representan la cantidad de moléculas en el compuesto (Morante, 2004).

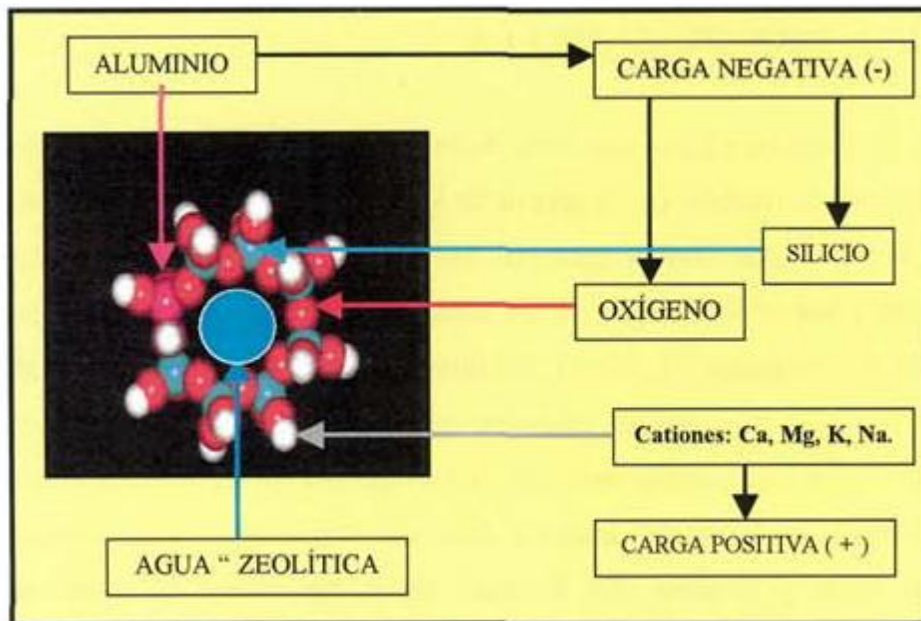


Figura 1.8. Estructura básica de una zeolita

Nota: Tomada de **(Morante, 2004)**

Sin embargo, para la remoción de aniones es común el uso de zeolitas modificadas con óxidos de metales de transición, tales como el hierro y el manganeso, que son de uso habitual en la industria acuícola, al poseer mayor eficiencia respecto a la variedad de agentes a adsorber, este es el caso de los aniones como fosfatos y sales de arsénico. Tal es el caso de la Zeolita Clinoptilolita, el cual en presentaciones comerciales para la industria acuícola es muy común que posea pequeñas proporciones de óxido de hierro Fe_2O_3 y óxido de magnesio MgO , en la Tabla 6 se detalla la composición del producto utilizado en esta investigación (Rodríguez, 2019).

Elemento	Resultado
Óxido de Silicio (%)	61.88
Óxido de Aluminio (%)	10.85
Óxido de Hierro (%)	3.53
Óxido de Magnesio (%)	0.77
Humedad (%)	5.33

Tabla 1.6. Distribución molecular porcentual de una Zeolita Clinptiolita comercial.

Nota: (Rodríguez, 2019)

CAPÍTULO 2

2. METODOLOGÍA.

2.1. Diseño experimental.

A partir de una revisión bibliográfica se procedió a trabajar con carbón activado comercial y zeolita natural como medios filtrantes. Posteriormente el carbón activado fue triturado y tamizado en el Laboratorio de Ciencias de la Tierra y junto con la zeolita se les realizó un pretratamiento antes de realizar la etapa experimental la cual consistió en cuatro partes: muestreo de agua residual acuícola, caracterización del agua recolectada, evaluación del medio filtrante en un sistema Batch y la evaluación del medio filtrante en un medio continuo. Los análisis químicos de laboratorio se realizaron en el Laboratorio de Química Analítica en la Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas (FCNM) en la Escuela Superior Politécnica del Litoral (ESPOL).

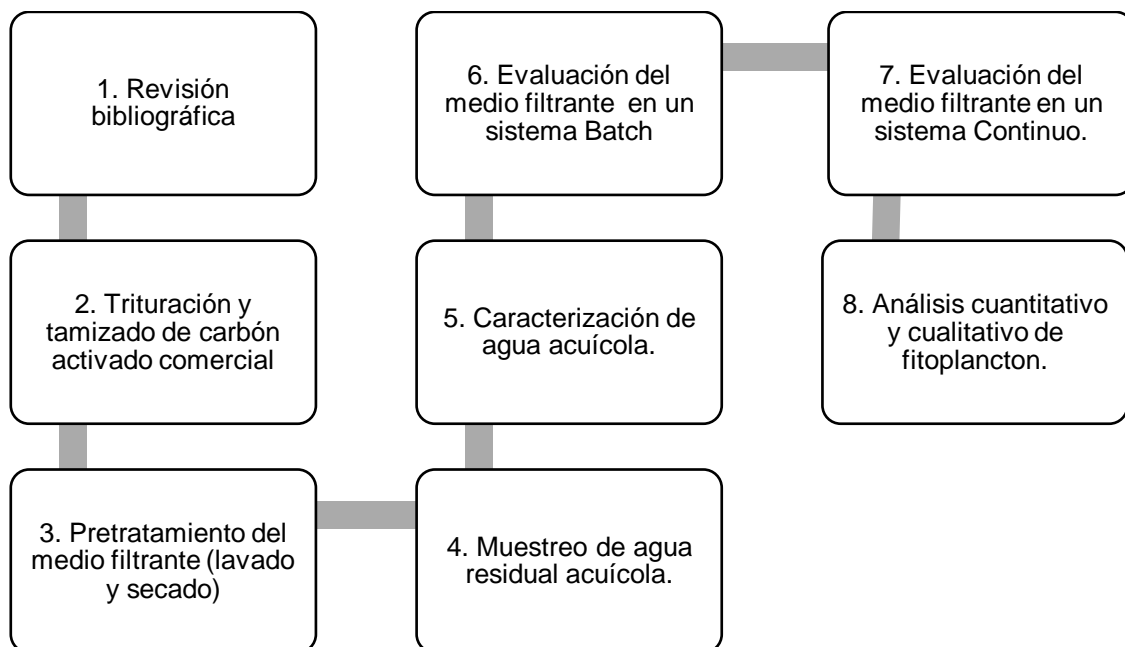


Figura 2.1 Metodología del proyecto

2.2. Revisión bibliográfica.

La revisión bibliográfica consistió en el análisis de aproximadamente 30 artículos científicos acerca de la adsorción como medio de tratamiento de aguas. La investigación inició con el estudio y el análisis de la tesis doctoral del Doctor Fernando Morante titulada “Las zeolitas de la costa de Ecuador (Guayaquil): Geología, caracterización y aplicaciones” en el cual realiza un estudio de las zeolitas situadas en el yacimiento ESPOL y yacimientos aledaños denominados P119 y Policía, en donde elabora un mapa geológico en un área de 256 hectáreas, caracteriza las muestras de zeolitas y describe las aplicaciones de las zeolitas encontradas, en el cual involucra un estudio sobre la determinación de la capacidad de adsorción de cationes de distintos metales y no metales mediante ensayos de columnas de lecho fijo y caudal constante.

Se tomó en consideración dicha aplicación y se buscó información acerca de otros medios de tratamiento que involucra la remoción de dichos cationes centrándonos en la eliminación de fósforo en forma de fosfatos. Se revisaron técnicas de análisis de laboratorio para la identificación de fosfatos en aguas, los reactivos, equipos y condiciones a utilizar, En el caso del estudio en un sistema Batch se identificó la cantidad de agua a analizar, y los parámetros de operación de los equipos involucrados. En el sistema continuo se determinó las proporciones de material filtrantes a utilizar y la cantidad de muestra recolectada para la evaluación del perfil de concentración en un tiempo dado.

2.3. Elección de la zona de muestreo.

El lugar de muestreo corresponde al sector ubicado en la Asociación de Cangrejeros 6 de Julio, localizado en el cantón Naranjal de la parroquia Santa Rosa de Flandes la cual está compuesta de 40 familias, los cuales poseen 3500 hectáreas de espejo de agua para el cultivo de camarón de las cuales están rodeadas por plantaciones agrícolas tales como cacao en rama, verde, banano, sandía, maracuyá y otras hortalizas. Dichas piscinas están conectadas entre ellas mediante un ciclo cerrado donde se reutilizada el agua de dichas camaroneras entre todas las piscinas de la zona.

El muestreo se lo realizó en la camaronera “Cuatro Hermanos” perteneciente al señor Mario Arias, cuya ubicación se encuentra en las coordenadas (-2.741390, -79.747744) de 35 Ha, en el lugar se realizaron 5 muestras en puntos estratégicos de la piscina, siendo el más significativo el del canal de salida de esta. Posteriormente se juntaron dichas muestras en un recipiente de plástico azul de 5 galones se lo llevó a refrigeración a una temperatura de 5°C para los futuros análisis.

2.4. Medición de parámetros químicos y fisicoquímicos del agua.

2.4.1. Caracterización del agua.

Para caracterizar las muestras de agua recolectadas, se utilizó un medidor de pH y temperatura marca YSI modelo PH10A EcoSense con 2 decimales en la lectura de pH y 1 decimal en la lectura de la temperatura. Se introdujo el equipo en la muestra de agua hasta que se estabilice para anotar los resultados. Para medir la salinidad de la muestra de agua, se utilizó un refractómetro marca ATC modelo 12C-3 RF006. Se añade 5 gotas en la parte inferior para cerrar el compartimento y proceder a leer el resultado. Por otro lado, se utilizó un fotómetro portátil marca YSI modelo 9300, para la medición de los parámetros mencionados en el capítulo 1 de la siguiente manera con los kits proporcionados por la empresa DOLCA SA.

<p style="text-align: center;">Alcalinidad.</p> <p>Se toma una muestra de 10 ml, se adiciona pastilla Alkaphot y se tritura. Finalmente se lee en el fotómetro luego de 1 min de reacción. Se obtiene mg/l de CaCO_3</p>	<p style="text-align: center;">Ammonia</p> <p>Se extrae una muestra de 10 ml, se adiciona 0.25 g de Ammonia Conditioning, y las pastillas Ammonia 1 y Ammonia 2 respectivamente. Se tritura y se lee en el fotómetro a los 10 min de reacción. Se obtiene mg/l de N, NH_4^+ y NH_3</p>
<p style="text-align: center;">Fosfatos.</p> <p>Se toma una muestra de 10 ml de agua y se adiciona las pastillas Phosphate LR1 y Phosphate LR2, se tritura y se lee en el fotómetro luego de 10 minutos de reacción. Se obtienen mg/l de fósforo y fosfatos.</p>	<p style="text-align: center;">Calcio.</p> <p>Se tomó una muestra de 10 y se adiciona las pastillas Calcicol 1 y Calcicol 2, se tritura y se lee en el fotómetro a los 2 minutos de reacción. Se obtiene mg/l de Ca y dureza cálcica CaCO_3</p>
<p style="text-align: center;">Magnesio.</p> <p>Se toma una muestra de 1 ml de agua y 9 ml de agua desionizada, luego se adiciona la pastilla Magnecol, se tritura y se lee en el fotómetro luego de 5 minutos de reacción. Se obtienen concentraciones mg/l de Magnesio y dureza de magnesio de carbonato de calcio.</p>	<p style="text-align: center;">Nitritos</p> <p>Se toma una muestra de 10 ml y se adiciona la pastilla de Nitricol, luego se tritura y se lee en el fotómetro luego de 1 minuto de reacción. Se obtiene mg/l de Nitrógeno y Nitritos</p>
<p style="text-align: center;">Potasio.</p> <p>Se toma una muestra de 1 ml y se adiciona 9 ml de agua desionizada, luego se añade la pastilla Potassium, se tritura y se lee en el fotómetro. Se obtiene mg/l de Potasio</p>	<p style="text-align: center;">Silicio</p> <p>Se toma una muestra de 10 ml y se adiciona pastilla Silice 1, se tritura y se espera 5 minutos de reacción. Luego se añade la pastilla Silice PR, se tritura y se espera 1 minuto de reacción. Luego se añade la pastilla Silice 2, se tritura y se lee en el fotómetro luego de 1 minutos de reacción. Se obtiene mg/l de Silicio y Óxido de Silicio.</p>
<p style="text-align: center;">Nitratos.</p> <p>Se toma 10 ml de agua y 10 ml de agua desionizada, luego de adiciona la pastilla Nitratest y 0.25 g de Nitratest powder, Se agita lentamente durante 1 minuto y dejar reposar 1 minuto, Se extrae 5 ml de alícuota del sobrenadante y se adicono 5 ml de agua desionizada. Añadir pastilla de Nitricol, triturar y leer en el fotómetro luego de los 5 minutos de reacción. Se obtiene los mg/l de Nitrógeno y Nitratos</p>	

Figura 2.2 Técnicas para caracterizar muestras de aguas (Espectrofotometría)

Nota: Adaptado de Manual de fotómetro YSI 9300, Dolca SA



Figura 2.3. Mesa de trabajo para la caracterización del agua en Laboratorio de Analítica, FCNM.

2.5. Análisis cuantitativo y cualitativo de fitoplancton

Se realiza un conteo e identificación del fitoplancton en la Cámara de Neubauer marca Boeco, en donde se le añade Lugol para fijar la muestra, colocar una gota en la placa y proceder a leer. Se cuenta los microorganismos presentes en los 4 cuadrantes, con un total de 16 celdas cada cuadrante, se obtiene como resultado el número de microorganismos por mililitro de agua con la siguiente ecuación:

$$\frac{Cel}{mL} = \frac{C}{N_c} \times 10000 \quad (2.1)$$

Donde:

C = Número de organismos contados

N_c = Numero de cuadrantes

2.6. Estudio batch

2.6.1. Diseño del medio filtrante

En este estudio se utilizó zeolita modificada comercial y carbón activado comercial, cuyas características están descritas en la Tabla 2.2, todos los análisis de laboratorio se realizaron en el Laboratorio de Química Analítica de la Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas en la Espol (FCNM). En esta sección se analizó el rendimiento de los adsorbentes para la eliminación de fosfatos en diferentes condiciones

de concentración de concentración inicial de adsorbato zeolita, carbón activado y pH del medio que contiene fosfatos. La metodología utilizada se basa en el estudio de (Hussain et al., 2011) con zeolitas y piedra caliza, la cual comienza en poner en contacto una cantidad fija del medio adsorbente en diferentes proporciones de zeolitas y el carbón activado con el adsorbato en agitación continua. En este proyecto se parte en utilizar las proporciones de 82:18, 50:50 y 19:81 de zeolita modificada : carbón activado (ZM:CA) en masa, con el fin de determinar la proporción adecuada de adsorbentes ante una concentración fija de adsorbato, por lo que se ubicaron en 3 matraces Erlenmeyer de 250 ml y se añadieron 60 ml de agua desionizada con una concentración inicial de 3 a 4 ppm, cuya concentración es característica en aguas residuales de camaroneras incorrectamente tratadas que son desechadas a cuerpos hídricos de mayor tamaño. La solución ha sido preparada en laboratorio (0.0045 g de Fosfato de sodio monobásico NaH_2PO_4 en 1 L de agua desionizada). Posteriormente se ubicaron a un agitador orbital Thermo Scientific marca MaxQ 2000, se taparon los matraces con plástico y se ajustó la agitación a 250 rpm durante 30 minutos. Finalmente se analizaron las muestras con un espectrofotómetro y se obtuvieron las concentraciones de fosfatos al final de proceso. El procedimiento se lo realizó por triplicado, posteriormente se eligió la mejor proporción y se realizó el mismo procedimiento a diferentes tiempos de agitación de 60, 120 y 150 min (Hussain et al., 2011).



Figura 2.4 Sistema de agitación para el estudio batch en el Laboratorio de Analítica, FCNM.

El estudio de la influencia del pH consistió en ajustar el pH de la solución fosfatada con la adición de soluciones 0.1 M de ácido sulfúrico H_2SO_4 (ac) o hidróxido de sodio NaOH mediante el uso de un pH-metro marca HACH modelo HQ440d multi hasta llegar a valores de 2, 7 y 12, posteriormente se replicó el procedimiento descrito en la elección de la mejor proporción por triplicado y se obtuvieron las concentraciones finales del agua.



Figura 2.5 Sistema de variación de pH en Laboratorio de Analítica, FCNM.

Tabla 2.1. Características físicas de los adsorbentes.

Parámetro	Carbón activado	Zeolita
Densidad, kg ¹ m ⁻³	1.0926	0.8019
pH solución ZM:CA	7.40	
Diámetro de la partícula, mm	0.25 - 1	0.044-0.149

2.6.2. Equilibrio de adsorción e isothermas.

- **Isoterma de Langmuir.**

Tal como se mencionó el modelo de isoterma de Langmuir se fundamenta en los supuestos en que los sitios de adsorción en la superficie del adsorbente son homogéneos y la ocurrencia de procesos por formación de monocapa sin interacciones internas entre los iones adsorbidos. La ecuación de Langmuir puede escribirse en forma general o lineal tal como se indica a continuación.

Tabla 2.2. Ecuación general y lineal del modelo de Langmuir.

Ecuación general	Ecuación lineal
$\frac{q}{b} = \frac{k \cdot c}{k \cdot c + 1}$ (2.2)	$\frac{c}{q} = \frac{1}{b} \cdot C + \frac{1}{k \cdot b}$ (2.3)

Nota: Tomada de (Boada, 2015)

Donde k es la fuerza de unión relacionada con el calor de adsorción (L · mg⁻¹), b la cantidad o capacidad máxima adsorbida en el adsorbente, c es la concentración del contaminante o adsorbato en la solución en el equilibrio (mg · L) y q es la cantidad de soluto removido por unidad de masa de adsorbente (mg · g⁻¹) (Boada, 2015).

- **Isoterma de Freundlich.**

El modelo de Freundlich describe la adsorción en un sistema con superficie heterogénea, con distribución no uniforme de sitios de adsorción activos. Este modelo relaciona la cantidad adsorbida de una especie química determinada por una cantidad dada de adsorbente con la concentración de dicha especie en la disolución. La ecuación de Freundlich puede escribirse en forma general o en forma lineal logarítmica.

Tabla 2.3. Ecuación general y lineal logarítmica del modelo de Freundlich.

Ecuación general		Ecuación lineal logarítmica	
$\frac{q}{b} = kd \cdot c^{\frac{1}{n}}$	(2.4)	$\log(q) = \frac{1}{n}\log(c) + \log(kd)$	(2.5)

Nota: Tomada de (McCabe et al., 2007)

Donde kd es el coeficiente de distribución del adsorbente ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1/n}$), n es la constante adimensional indicativa de la intensidad de adsorción, q es la cantidad de soluto removido por unidad de masa de adsorbente ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), b la capacidad máxima adsorbida en el adsorbente y c es la concentración en el equilibrio mg/L (Boada, 2015).

2.6.3. Cinética de la adsorción.

Estos modelos cinéticos nos permitieron obtener el tiempo necesario en el que el sistema adsorbato-adsorbente llega al equilibrio e identificar el tipo de adsorción que ocurre entre el adsorbato y adsorbente, entre los principales modelos tenemos los modelos cinéticos de primer y segundo orden, por otro lado, para describir el proceso de adsorción basado en la capacidad del adsorbente se los denomina modelos de pseudo primer orden y pseudo segundo orden, cuyas ecuaciones y asunciones se describen a continuación.

- **Modelo cinético de pseudo primer orden (Ecuación de Lagergren) y pseudo segundo orden**

El pseudo modelo de primer orden supone que la tasa de adsorción es directamente proporcional al número de sitios de adsorción activos en el adsorbente, el cual depende de la concentración de adsorbato, atribuyéndose a procesos físicos de adsorción. Por lo que la fuerza impulsora es la diferencia entre la concentración de soluto adsorbido en el equilibrio y la concentración del soluto adsorbido a un tiempo determinado. El pseudo modelo de segundo orden describe la transferencia que controla el proceso de adsorción y la naturaleza de los enlaces entre el adsorbato y el adsorbente, la velocidad es limitada en una reacción de intercambio y es controlada por adsorción química, así mismo que la capacidad de adsorción es proporcional al número de centros activos del adsorbente.

Tabla 2.4. Ecuaciones generales y lineales de los modelos cinéticos.

	Ecuación general	
Modelo cinético pseudo primer orden	$\frac{q_t}{q_e} = 1 - e^{-k_1 \cdot t}$	(2.6)
Modelo cinético pseudo segundo orden.	$q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e}}$	(2.7)

Nota: Tomada de (Boada, 2015)

Donde q_e es la concentración de adsorbato adsorbido en el equilibrio (mg/g), q_t es la cantidad de adsorbato adsorbido en cualquier tiempo (mg/g), k_1 es la constante de velocidad de pseudo primer orden min^{-1} , k_2 es la constante de velocidad de pseudo segundo orden $\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$ y t es el tiempo (min).

2.6.4. Estudio continuo

Para la modelación del sistema continuo del proceso de adsorción con carbón activado y zeolita se utilizó el modelo de concentración en lechos fijos, en la cual las concentraciones del agua y el sólido variaron con el tiempo. La metodología utilizada para la filtración fue basada en la técnica de Morante (2004), la cual consistió en utilizar una columna de vidrio de 30 cm de alto y 2 cm de diámetro interno, en ella fue ubicada el adsorbente en una proporción de 81:19 en peso de zeolita modifica: carbón activado (ZM:CA). El funcionamiento de la columna radica en usar un embudo de decantación, los cuales fueron sostenidas con un soporte universal metálico, posteriormente se compactó lana de vidrio en el fondo de la bureta, cuya función correspondió a la de retención de sólidos sedimentales, con el fin de evitar que se tape la bureta, posteriormente se introdujo la zeolita y el carbón activado con la mejor proporción obtenida en el estudio batch triturada y tamizada entre 0.25 mm - 1 mm para carbón activado y , luego se introdujo el agua contaminada del Recinto Seis de Julio en la pera de decantación, calibrando el goteo hasta obtener un caudal de diez veces el volumen de lecho por hora, registrando el tiempo en que cae 100 ml del fluido filtrado, el resto de características de la columna son descritas en la Tabla 2.7.

Tabla 2.5 Características de la columna de adsorción

Longitud de la columna (cm)	30
Diámetro interno de la columna (cm)	2
Área de la columna (cm²)	389.6
Material de la columna	Vidrio
Longitud del lecho (cm)	12
Volumen del lecho (cm³)	2
Adsorbentes, proporción	Zeolita modificada comercial y carbón activado comercial (ZM:CA, 81:19)
Flujo de la columna (cm³/min)	6.2832
Velocidad de goteo (gotas/s)	2.0944
Longitud del medio filtrante ZM:CA (cm)	12
Diámetro del medio filtrante ZM:CA (cm)	2
Densidad del medio filtrante ZM:CA (81:19) (kg/m³)	970.9
Masa del medio filtrante ZE:CA (g)	36.60
Tiempo de retención (min)	10-17 para un flujo 6.2832 cm ³ /min
Volumen del medio filtrante ZE:CA (g/cm³)	37.6991

La curva de ruptura fue construida a partir de un modelo de concentración de lechos fijos, en este estudio analizamos la influencia del pH en los sitios activos de los adsorbentes utilizados, a partir de los datos experimentales tiempo y concentración de filtrado. A continuación, se detallan las ecuaciones utilizadas para la identificación y construcción de los perfiles de concentración.

Tabla 2.6 Ecuaciones utilizadas para la identificación y construcción de perfiles de concentración.

Parámetro	Ecuación
Caudal de filtración $\left[\frac{\text{cm}^3}{\text{min}}\right]$	$V_f = \frac{10 \times \text{Volumen}}{\text{tiempo}} \quad (2.8)$
Velocidad de goteo [gotas/s]	$V_{\text{goteo}} = \frac{\text{velocidad de filtración}}{\text{tiempo}} \quad (2.9)$
Área de sección transversal del medio filtrante (cm²)	$A_{\text{ZM:CA}} = \rho_{\text{ZM:CA}} \times L_{\text{ZM:CA}} \quad (2.10)$

Velocidad Superficial del fluido	$u_o = \frac{Q}{A_{ZM:CA}}$	(2.11)
Tiempo ideal	$t^* = \frac{L * \rho * (W_{sat} - W_o)}{u_o * C_o}$	(2.12)
Tiempo de ruptura	$t_{rup} = t^* * \left(1 - \frac{LUB}{L}\right)$	(2.13)
Capacidad de adsorción en la saturación	$W_{sat} = FA_o * \int_0^{t_{sat}} \frac{\left(1 - \frac{C}{C_o}\right)}{\rho \cdot L}$	(2.14)
Capacidad de adsorción en el punto de ruptura	$W_{rup} = FA_o * \int_0^{t_{rup}} \frac{\left(1 - \frac{C}{C_o}\right)}{\rho \cdot L}$	(2.15)
Longitud de lecho no utilizado	$LUB = L * \left(1 - \frac{W_{rup}}{W_{sat}}\right)$	(2.16)

Nota: Tomado de (McCabe et al., 2007)



Figura 2.6 Sistema de filtración de estudio continuo en Laboratorio de Analítica, FCNM.

2.6.5. Diseño del sistema piloto de la columna de adsorción.

Los cálculos involucrados en el sistema piloto de la columna de adsorción se presentan a continuación en la Tabla 2.9. Se parte con la ecuación (2.17) la cual relaciona la cantidad de adsorbente por litros de adsorbato, de modo que combinándola con la ecuación (2.18) del modelo de Freundlich, que describe de mejor manera el equilibrio de adsorción se obtiene la cantidad de masa de adsorbente utilizado y finalmente se utiliza la ecuación (2.20) para obtener el diámetro de la columna.

Tabla 2.7. Tabla de ecuaciones utilizadas para el diseño del sistema piloto de la columna de adsorción

Parámetro	Ecuación	
Masa de adsorbente (g)	$m_e = \frac{C_o - C_u}{q_e} \times Q$	(2.17)
Ecuación de Freundlich	$q_e = KC_o^{\frac{1}{n}}$	(2.18)
Velocidad de filtración (m/s)	$V = \frac{Q}{A}$	(2.19)
Área de sección transversal (m ²)	$A = \pi DL$	(2.20)

Nota: Tomada de (McCabe et al., 2007)

CAPÍTULO 3

3. RESULTADOS

3.1. Caracterización del agua.

Acorde a la metodología expuesta, se analizó la muestra problema para valorar la calidad de agua que entra al reservorio, ya que dicha fuente de agua es la descarga de otra camaronera que reside en el mismo sector. En este caso, se analizó la muestra de agua salada, proveniente de una camaronera céntrica del sector seis de Julio con 10 de salinidad con temperatura del 23.3°C y pH de 7.91. Los resultados obtenidos, en su mayoría, estuvieron dentro del rango óptimo mencionado en la Tabla 1.1, a excepción del fosfato, nitrito, amonio, amoniaco y el TAN, que presentan un valor de 3.66 ppm, 1.07 ppm, 1 ppm, 0.83 ppm respectivamente. Dichos resultados nos permiten predecir o aprender de los procesos naturales que hay en el medio y determinar el impacto que tiene en el cultivo de camarón. En este caso, la muestra analizada presentaba un color verde en las aguas, lo que indicaba que contenía un porcentaje alto de cianofitas, donde se relaciona que este tipo de Bloom de algas es debido a un desbalance entre la cantidad de fósforo y nitrógeno presente en el agua. Por tal motivo, de los resultados obtenidos, nos enfocamos en la disminución de fosfatos en aguas residuales acuícolas, debido a que tiene una relación estrecha con la proliferación de microorganismos deseables y no deseables.

Tabla 3.1. Resultados de la caracterización del agua

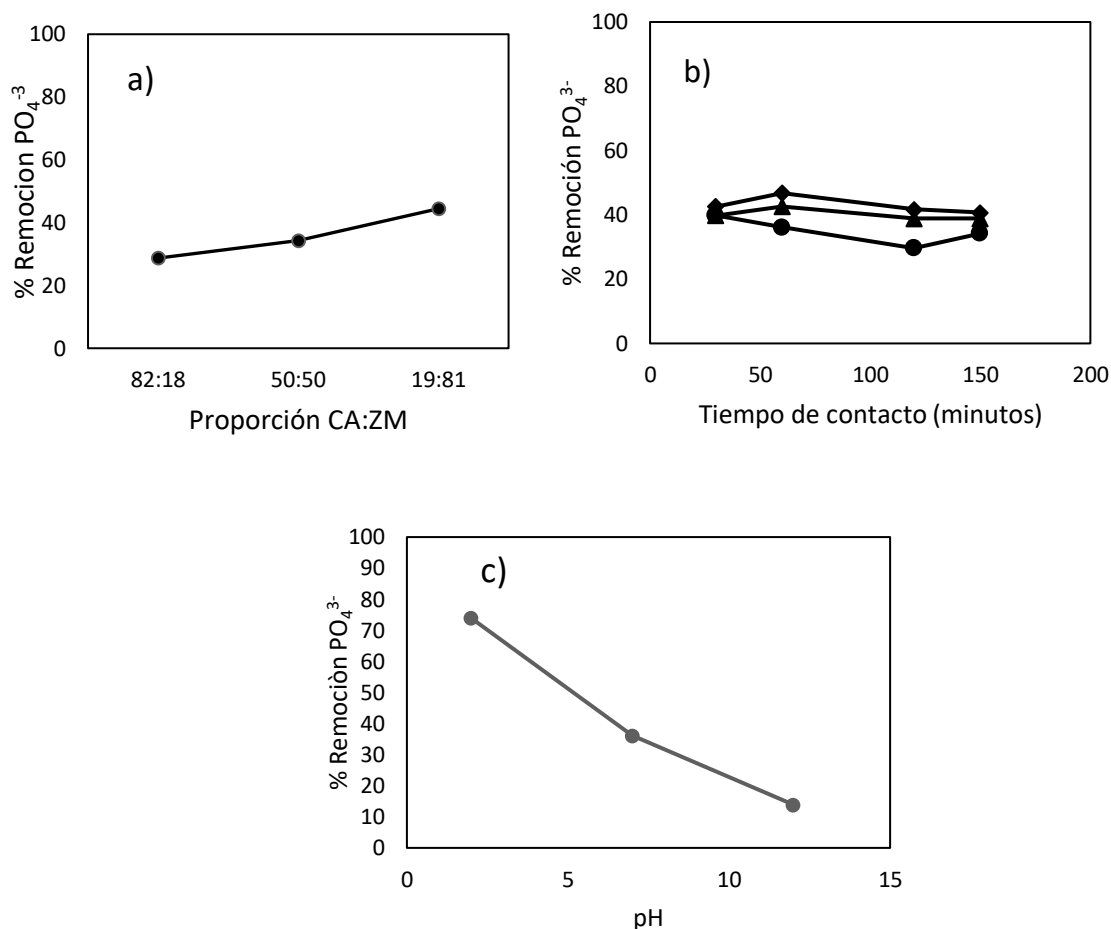
Parámetros	Cantidades
Salinidad (ups)	10
Temperatura (C°)	23.3
pH	7.91
Alcalinidad (CaCO ₃)	145
Nitrato (NO ₃)	0.013
Fósforo iónico (P)	1.30
Fosfato (PO ⁻⁴)	3.66
Óxido de silicio (SiO ₂)	2.9
Nitrito (NO ₂)	0.9
Nitrógeno total (TAN)	0.83

Amoniaco (NH ₃)	1.00
Amonio (NH ₄)	1.07
Calcio (Ca)	70
Magnesio (Mg)	83
Potasio (K)	120
Hierro (Fe)	0.06
Gas sulfhídrico, H ₂ S	0.04

3.2. Resultados de procedimiento Batch

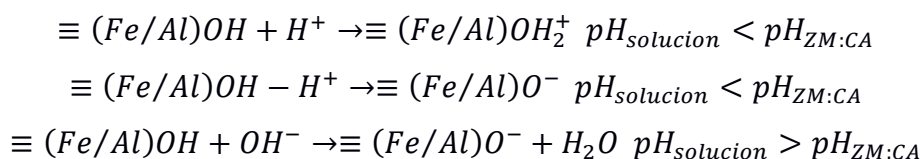
3.2.1. Estudios de adsorción.

En este apartado se analiza un estudio preliminar del rendimiento del medio filtrante ante la remoción o adsorción de fosfatos a diferentes condiciones tales como dosificación del medio filtrante carbón activado: zeolita modificada (CA:ZM) a diferentes proporciones, variación de pH y tiempo de agitación para cada proporción. En el Gráfico 3.2 se observa la cantidad de fosfato removido o adsorbido por el medio filtrante a agitación constante, se aprecia que a mayor cantidad de zeolita se obtienen porcentajes de remoción entre el 40 y 50% en comparación a las proporciones 82:18 y 50:50 carbón activado : zeolita modificada (CA:ZM) respectivamente, según Simsek, (2013), esto indica que hay mayor incidencia de adsorción física y química ya que la zeolita presenta mayor capacidad de adsorción debido a mayor afinidad iónica con compuestos con cargas negativas debido al hierro en forma de óxido que está presentes en la superficie del mismo ya que permiten la formación de complejos con las moléculas fosfatadas debido a interacciones magnéticas, en comparación al carbón activado que tiende a adsorber compuestos con características orgánicas así como el área superficial superior que posee y el número y tamaño del poro. Con respecto a la variación en el tiempo de contacto se evidencia un pico en las concentraciones en tiempos de agitación entre 30 a 60 minutos. Por lo que indica que el sistema tiende a adquirir mejores capacidades de adsorción en dicho intervalo de tiempo, a distintos tiempos de agitación de dicho intervalo provocaría menor contacto con la superficie del medio filtrante y la solución esté acuosa, perdiendo el equilibrio de adsorción de los fosfatos en el medio filtrante, provocando de esta manera que no adsorba la cantidad necesaria o en su efecto aumente la concentración de fosfatos por acción del intercambio iónico.



Gráfica 3.1. Efecto de la remoción de fosfatos a) Proporción de ZM:CA, b) Tiempo de contacto y c) Variación de pH

Con respecto a la variación del pH tal como se esperaba, se evidencia que a menor pH en la solución se obtienen mayores capacidades de adsorción debido al aumento de protones en la estructura interna de la zeolita, provocando una carga positiva en el mismo, atrayendo en mayor medida compuestos con cargas negativas, tales como el fosfato PO_4^{3-} . Las interacciones de los cationes de hidrógeno y aniones hidroxilos de las soluciones de hidróxido de sodio y ácido sulfúrico con la zeolita se muestran a continuación.



Por lo que las reacciones de disociación de los óxidos de Fe/Al respecto al pH de la superficie de la zeolita modificada dan lugar a la formación de compuestos cargados

positiva y negativamente, teniendo al compuesto neutral (FeOH/AlOH), al ser protonado obtenemos $\left(\frac{FeOH_2^+}{AlOH_2^+}\right)$ y al ser hidrolizado se obtiene $\left(\frac{FeO^-}{AlO^-}\right)$, así mismo existen otras especies presentes en la estructura, tales como $Al(OH)_3$, $Al_{13}O_4(OH)_{24}^{7+}$ y $Al(OH)_4^-$ que pueden ser partícipes en la superficie de la zeolita (Simsek et al., 2013).

3.2.2. Isotermas de Langmuir y Freundlich.

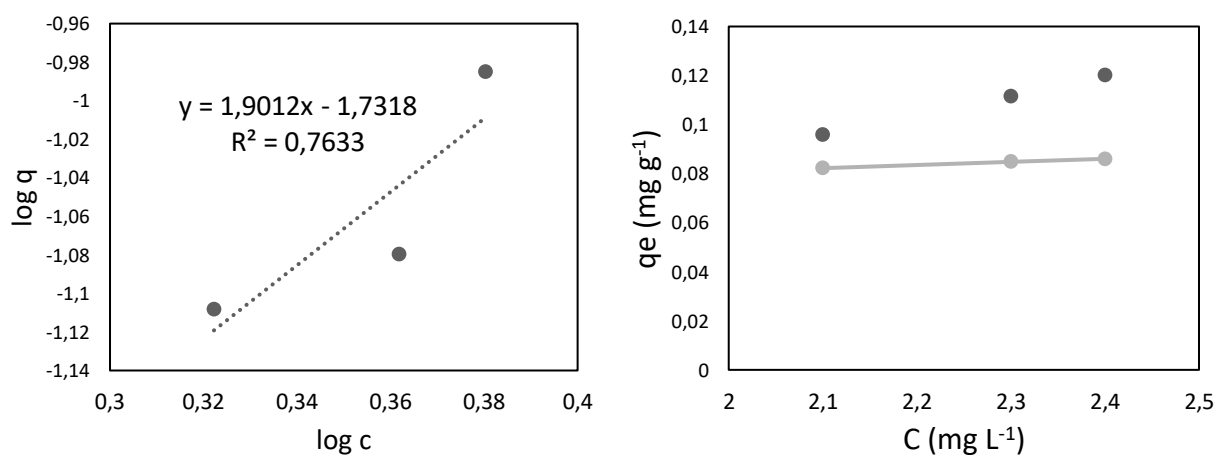
Los parámetros de equilibrio de Langmuir y de Freundlich fueron determinados por regresión lineal mediante el uso de las ecuaciones de las Tabla 2.4 y 2.5, tal como se mencionó en el Capítulo 2. En las Tabla 3.3 se muestran los resultados obtenidos de los parámetros de Langmuir y Freundlich con diferentes tiempos de agitación para un pH de solución inicial de 7.4., en el caso del modelo Langmuir, para un tiempo de agitación de 120 minutos se aprecia que se remueven 0.8846 mg de fósforo por cada gramo de adsorbente carbón activado-zeolita, de modo que remueve 0.1265 m³ por cada g de adsorbente con una correlación 0.637, lo cual denota que dichos valores no describen de manera certera el equilibrio del proceso. Al utilizar tiempos de agitación de 30, 60 y 150 minutos se obtuvieron valores negativos, evidenciando la existencia de interacciones internas entre los iones adsorbidos, por lo que el sistema no se comporta de manera homogénea. El modelo de Freundlich describe de mejor manera el comportamiento en equilibrio del sistema a esta variación de pH, obteniendo una correlación de 0.9983 para el sistema trabajado con tiempos de agitación de 60 minutos, alcanzado una intensidad de adsorción n de 0.6144. Al utilizar un pH inicial de 5 y un tiempo de agitación de 60 minutos se aprecia una notable mejoría en ambos modelos, con respecto al modelo Langmuir se obtiene 0.1555 gramos de fósforo removido por cada gramo de adsorbente con una correlación de 0.9932 y una capacidad máxima de adsorción de 2.3091, en el caso de Freundlich se obtiene un coeficiente de distribución de adsorción k de 0.096, una intensidad de adsorción de n 1.8420 con una correlación R² de 0.901, para ambos casos de pH el modelo de Freundlich representa el mejor modelo para describir e equilibrio de adsorción de este proceso estableciendo que el proceso de adsorción de fósforo se llevó a cabo en sitios activos heterogéneos y con formación de multicapas debido a que el parámetro adimensional 1/n expresa la heterogeneidad del sistema, los cuales resultan 1.6276 para pH 7.40 y 1.1876 para pH 5 indicando que el proceso de

adsorción es favorable al encontrarse en un rango de [1,10] y presentando una mayor capacidad de adsorción q_{\max} (mg/g).

Tabla 3.2 Parámetros obtenidos de los modelos de Freundlich y Langmuir.

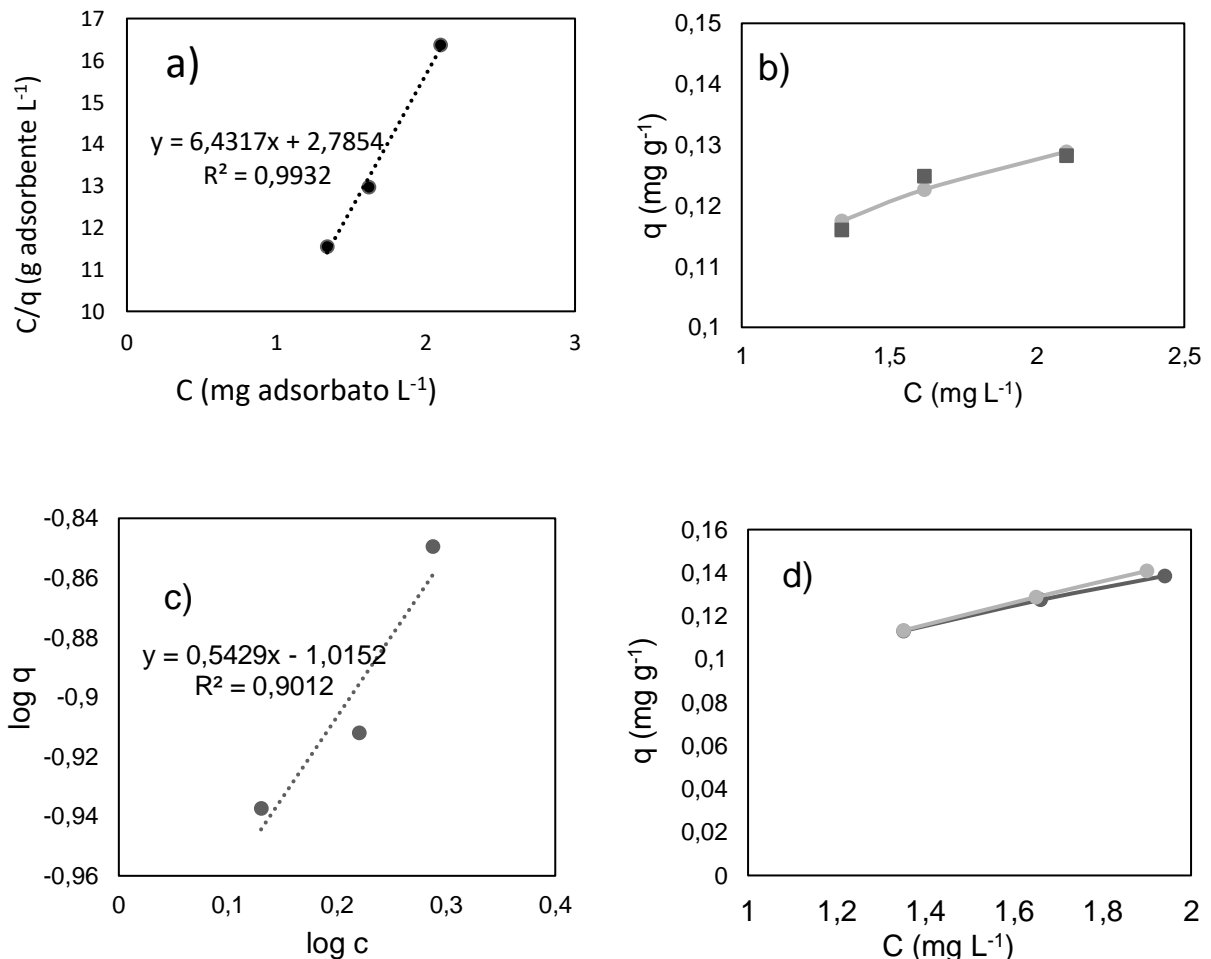
	pH	Tiempo (min)	Parámetros de Freundlich			Parámetros de Langmuir		
			K (mg.g ⁻¹ .m ^{1/n} .g ^{-1/n})	n	R ²	q _{max} (mg/g)	b (m ³ /g)	R ²
Regresión Lineal	7.40	30	0.0005	0.1412	0.7792	-0.4000	-0.0163	0.6622
		60	0.0287	0.6144	0.9983	-0.1813	-0.1560	0.9952
		120	0.0185	0.5260	0.7633	0.8846	0.1265	0.637
		150	0.0171	0.4836	0.9733	-0.2296	-0.0852	0.8987
	5	60	0.0966	1.8420	0.9012	2.3091	0.1555	0.9932

En el modelo de Freundlich al trabajar con pH 7.40 y tiempo de agitación de 60 minutos se obtienen los Gráficos 3.3 tanto la recta experimental y del modelo tienen forma tipo C tal como se indica en el Gráfico 1.5 del Capítulo 1 el cual indica que la relación entre la capacidad de adsorción q_e y la concentración del adsorbato sobrante en la solución en equilibrio C permanece constante a cualquier concentración.



Gráfica 3.2 Linealización e Isoterma del modelo Freundlich (condiciones: ZM:CA, 81:19; velocidad de agitación, 250 rpm; tiempo de contacto, 60 minutos; Tiempo de sedimentación, 30 minutos; pH, 7.4)

En los Gráficos 3.4 se aprecia la linealización y el modelo dinámico para Langmuir y Freundlich con pH 5 para tiempos de agitación de 60 minutos respectivamente, se aprecia que los datos experimentales y el modelo adquieren una isoterma tipo "L", la cual indica que la cantidad adsorbida en el adsorbato disminuye al aumentar la concentración en el equilibrio, por lo que se genera una curva cóncava sin comportamiento asintótico por lo que no se aprecia un límite en su capacidad de adsorción. En el caso del modelo de Freundlich las curvas experimentales y del modelo posee curvas rectas, por lo que la concentración del adsorbato que queda en la solución permanece constante a la cualquier concentración.



Gráfica 3.3 Linealización e Isoterma del modelo Langmuir a) y b) y Freundlich c) y d) (condiciones: ZM:CA, 81:19; velocidad de agitación, 250 rpm; tiempo de contacto, 60 minutos; Tiempo de sedimentación, 30 minutos; pH, 5)

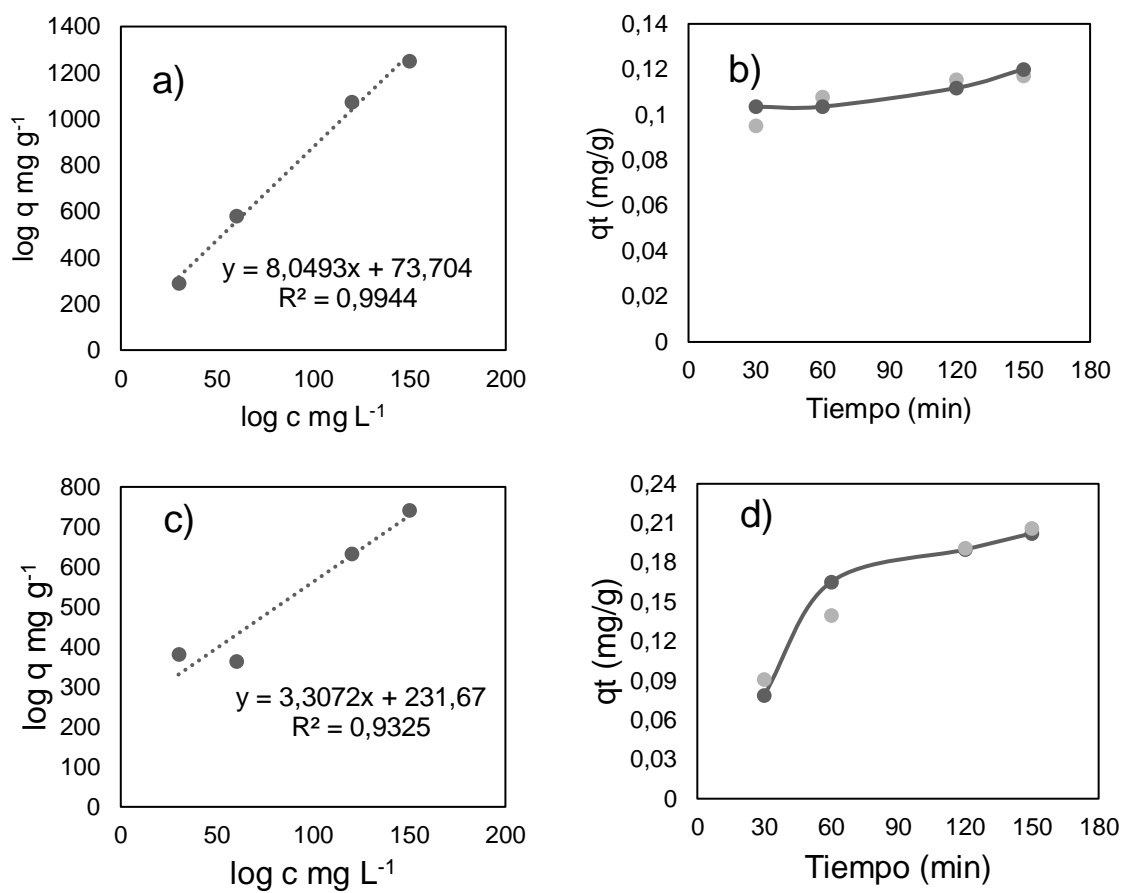
3.2.3. Cinética.

El estudio de la cinética de adsorción nos permitió determinar el tiempo de contacto necesario a través de la medición del descenso de la concentración de fósforo con el tiempo. En la Tabla 3.4 y la Gráfica 3.5 se muestran los resultados de los estudios cinéticos para un pH inicial de 7.40 y 5 , se aprecia que el coeficiente de correlación R^2 obtenido para el modelo cinético de pseudo – segundo orden ($R^2=0.9944$, $R^2=0.9325$) fue el mayor que el obtenido para la cinética de pseudo – primer orden ($R^2=0.9260$, $R^2=0.0434$), además la capacidad de adsorción ($q_e=0.12423$, $q_e=0.3024$) adquirida en este modelo cinético fue similar a la obtenida experimentalmente ($q_e=0.1447$, $q_e=0.16932$), evidenciando que el modelo cinético pseudo – segundo orden se ajusta mejor al proceso de adsorción de fosfato, por lo que la adsorción química predomina el proceso adsorbativo.

Tabla 3.3. Parámetros cinéticos de los modelos de pseudo primer orden y pseudo segundo orden

pH	q_e Exp. (mg/g)	Cinética Pseudo Primer Orden			Cinética Pseudo Segundo Orden		
		q_e (mg/g)	R^2	K_1	q_e (mg/g)	R^2	K_2
7.4	0.144658	0.0386	0.926	3.4×10^{-5}	0.12423	0.9944	0.00021
5	0.16932	0.02003	0.0434	2.5×10^{-5}	0.30237	0.9325	0.00039

En los Gráficos 3.5 se aprecian los modelos cinéticos linealizados y generales de pseudo segundo orden para pH 7.40 y 5 respectivamente, para un pH 7.40 se observa una ligera disminución de adsorbato en el adsorbente, posteriormente ocurre un ligero incremento lento en la concentración a partir de los 60 minutos. Para un pH 5 el proceso de adsorción ocurrió en múltiples etapas. La primera etapa consistió en la adsorción de superficie instantánea durante los primeros 60 minutos, la segunda etapa correspondió a una adsorción lenta de fosfato para finalmente en la tercera etapa conlleva a la adsorción de fosfato en equilibrio final, hasta finalmente adquirir una adsorción constante.

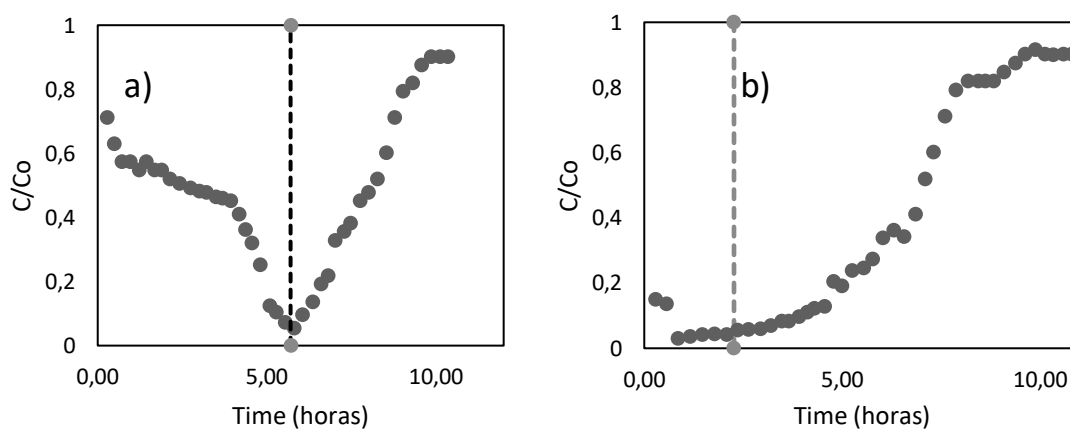


Gráfica 3.4 Linealización y modelo de la cinética de pseudo segundo orden para pH 7.4 a),b) y pH 5 c), d) (condiciones: ZM:CA, 81:19; velocidad de agitación, 250 rpm; tiempo de contacto, 60 minutos; Tiempo de sedimentación, 30 minutos)

3.2.4. Resultados de procedimiento continuo.

La construcción de la curva de ruptura de fosfatos y la obtención de parámetros de perfiles de concentración nos permitió evidenciar el efecto del pH en un sistema continuo utilizando una proporción óptima de absorbente zeolita modificada: carbón activado ZM:CA (81:19) a una longitud constante 12 cm. En el Gráfico 3.6 se aprecia las curvas generadas para el mismo sistema con pH 7.40 y 5 respectivamente. Para un pH básico de 7.4 se aprecia la poca adsorción de fosfato al inicio del experimento, posteriormente observamos una disminución en la relación C/C_0 durante las 5 primeras horas, por lo que denotaría que durante los primeros 16 minutos adsorbió el 30% de fosfatos durante los primeros 100 ml obtenidos, para posteriormente liberar dicha concentración, esto indicaría que los aniones fosfatos no lograron acomodarse de manera adecuada en los poros del mismo, generando de esta manera tamices

moleculares, luego de las 5 horas adsorbe nuevamente fosfatos para repetir el mismo proceso de manera consecutiva. Al variar la solución problema con un pH 5 se notó una gran mejoría en la retención del adsorbato debido a la incorporación de los protones en la superficie externa e interna de la zeolita, provocando mayor cantidad de enlaces en la superficie de este.



Gráfica 3.5 Curva de ruptura del sistema continuo para a) pH=7.4 y b) pH=5

En la Tabla 3.5 se presentan los parámetros de adsorción de la columna para una variación de pH 5, obteniendo una velocidad de filtración de 2 cm/s, una velocidad superficial del fluido de 0.0004 g/cm²-h, una capacidad en el punto de ruptura de 8.649x10⁻⁵ g PO₄⁻³/g de adsorbente, una carga en la saturación de 0.0002 g PO₄⁻³/g de adsorbente y una longitud de lecho no utilizado de 7.7177. Estos resultados son causados a la poca cantidad de óxidos de hierro y manganeso que hay presente en la zeolita modificada, por lo que al aumentar dicha proporción mejoraría la capacidad de adsorción debido al aumento de sitios activos para formación de complejos de estos metales de transición con especies aniónicas.

Tabla 3.4. Parámetros obtenidos de la curva de ruptura.

pH	$U_0 \left[\frac{cm}{min} \right]$	$F_{ao} \left[\frac{g}{cm^2-h} \right]$	$W_{rupt} \left[\frac{g PO_4^{-3}}{g adsorbente} \right]$	$W_{sat} \left[\frac{g PO_4^{-3}}{g adsorbente} \right]$	$\frac{W_{rupt}}{W_{sat}}$	LUB [cm]
5	2	0.0004	8.6491×10^{-5}	0.0002	0.3569	7.7177

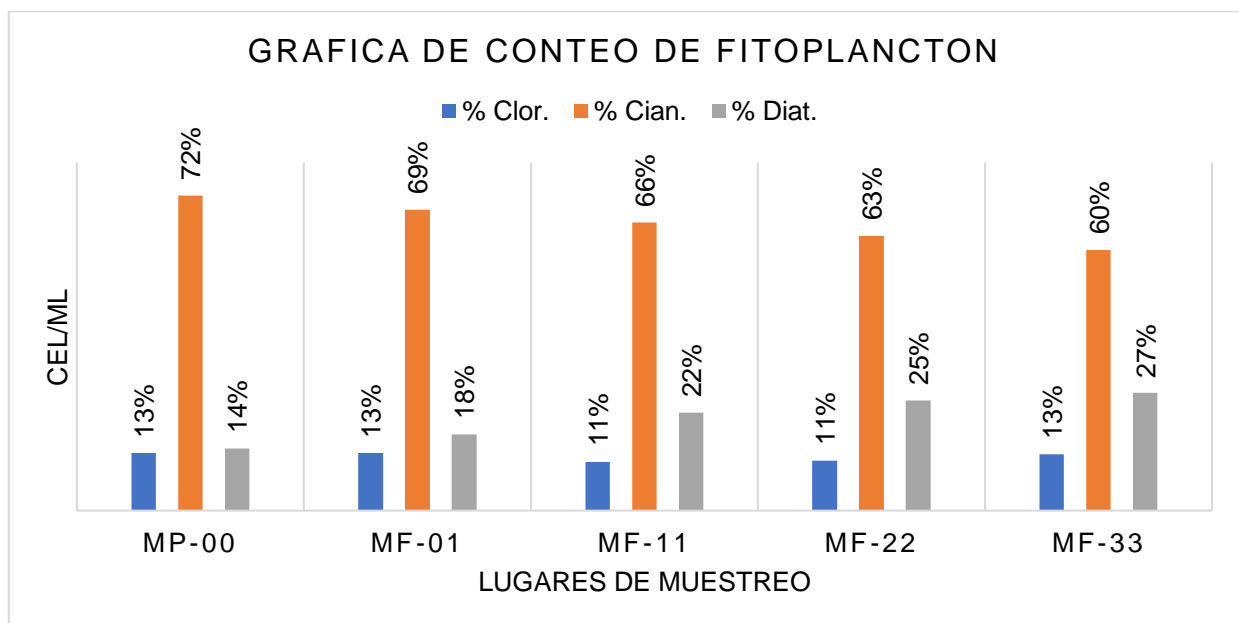
3.2.4.1. Resultados análisis cuantitativo y cualitativo de fitoplancton.

Acorde a la metodología ya mencionada, se analizó la muestra problema inicial y las muestras filtradas después de la experimentación del procedimiento continuo en la cámara Neubauer. Se seleccionaron 4 muestras filtradas, de las cuales fueron cuando se filtró 100, 1000, 2000 y 3000ml respectivamente, obteniendo que la muestra inicial contenía un 72% de cianofitas, predominando las *Anabaenas spp.*, la *Oscillatorias spp.* y las *Spirulinas spp.*, 14% de diatomeas, predominando la *Navículas spp.* y la *Nitzchias spp.*, 13% de clorofitas, predominando las *Chlamydomona spp.* Por otro lado, con respecto a las muestras filtradas, MF-01, MF-11, MF-22 y MF-33 respectivamente, presentaron una disminución de cianofitas en un periodo de 8 horas del 72% al 60%, siendo un 12% menos del valor inicial, sobretodo de las *Anabaenas spp.*, que producen cianotoxinas en el cultivo de camarón, en cambio, el porcentaje de diatomeas presentó un aumento del 14% al 27%, sobretodo de las *Nitzchias spp.*, que poseen un alto valor nutricional en la dieta del camarón, siendo un 13% más del valor inicial, de acuerdo a Ho et all (2011) y Marchetti (2009), el carbón activado cumple la función de regulador de fitoplancton en el agua, en este caso el control de las cianobacterias y adsorción de cianotoxinas, debido a las propiedades de adsorber compuestos orgánicos, toxinas, y demás residuos presentes en el agua que cambien las características físicas, como el color y olor, características químicas, como parámetros no asimilables para el camarón pero beneficiosos para microorganismos no deseados, y características biológicas, como la proliferación de fitoplancton no deseado debido a disminución del oxígeno disuelto. Por otro lado, uno de los principales compuestos de la zeolita es el óxido de silicio, el cual hace beneficioso para el medio debido a que las diatomeas poseen una frústula o pared celular compuesta de sílice, el agua filtrada que recorrió ese lecho empacado no

le afecta a la diatomea, todo lo contrario, se beneficiará y podrán reproducirse en menor tiempo de lo usual, donde normalmente tarda 24 horas (Tesson, 2009).

Tabla 3.5. Resultados de Análisis cuantitativo de fitoplancton

Muestras analizadas	Clorofitas		Cianofitas		Diatomeas		Total, cel/ml
	Cantidad	%	Cantidad	%	Cantidad	%	
MP-00	32500	13%	177500	72%	35000	14%	245000
MF-01	30000	13%	157500	69%	40000	18%	227500
MF-11	25000	11%	147500	66%	50000	22%	222500
MF-22	25000	11%	137500	63%	55000	25%	217500
MF-33	27500	13%	127500	60%	57500	27%	212500



Gráfica 3.6 Gráfica de resultados del análisis cuantitativo de plancton

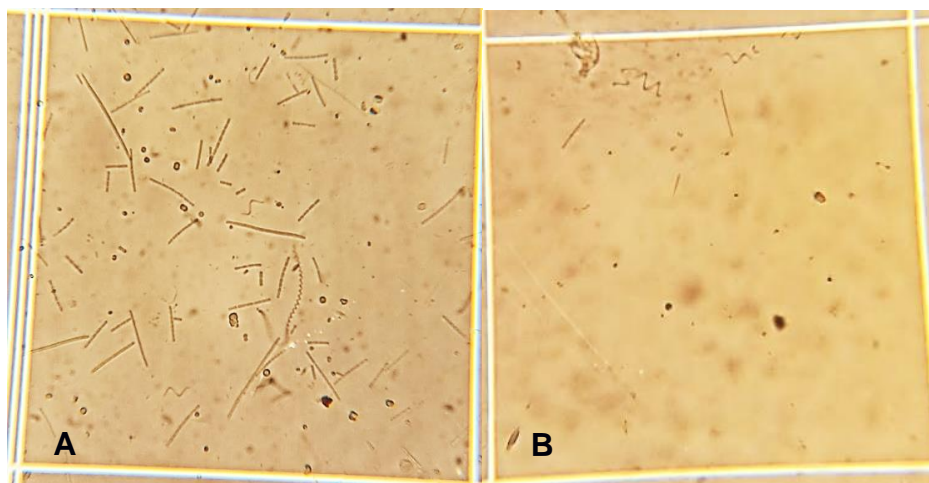


Figura 3.1. Muestra problema sin filtrar, presencia alta de *Oscillatoria spp.* y *Spirulina spp.* (A). Treinta y treceava alícuota de 100 ml de muestra filtrada en el estudio continuo presencia baja de *Oscillatoria spp.* y *Spirulina spp.* (B).

3.3. Diseño del sistema piloto de la columna de adsorción.

El caudal de ingreso corresponde al obtenido considerando el dimensionamiento y el tiempo que tarda en llenarse la piscina, la cual posee 5 hectáreas y una profundidad de 2 m, la velocidad de filtración de entrada corresponde a un estándar propuesto por American Water Works Association (AWWA), la cual se sitúa en un rango de 0.03 a 0.46 m/s para filtros de adsorción, además se considera una altura de lecho de 1.44 m, una altura de capa soporte de 0.36 m para sólidos sedimentales y una altura para el flujo de agua de 0.36 m.

Tabla 3.6. Parámetros de diseño de la columna de filtración piloto.

Parámetros	Valor
Constante adimensional indicativa de intensidad de adsorción n	1.8420
Coefficiente de distribución del adsorbente k ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1/n}$)	0.0966
Masa de medio filtrante (g)	19107
Diámetro de la columna (m)	0.4093
Altura del medio filtrante (m)	1.44

Altura de capa de soporte (m)	0.36
Altura libre de flujo (m)	0.36
Altura total (m)	2.16
Concentración inicial (mg/l)	3.66
Concentración final (mg/l)	0.183
Densidad (kg/m ³)	970
Caudal de ingreso (m ³ /h)	200
Velocidad de filtración (m/h)	108

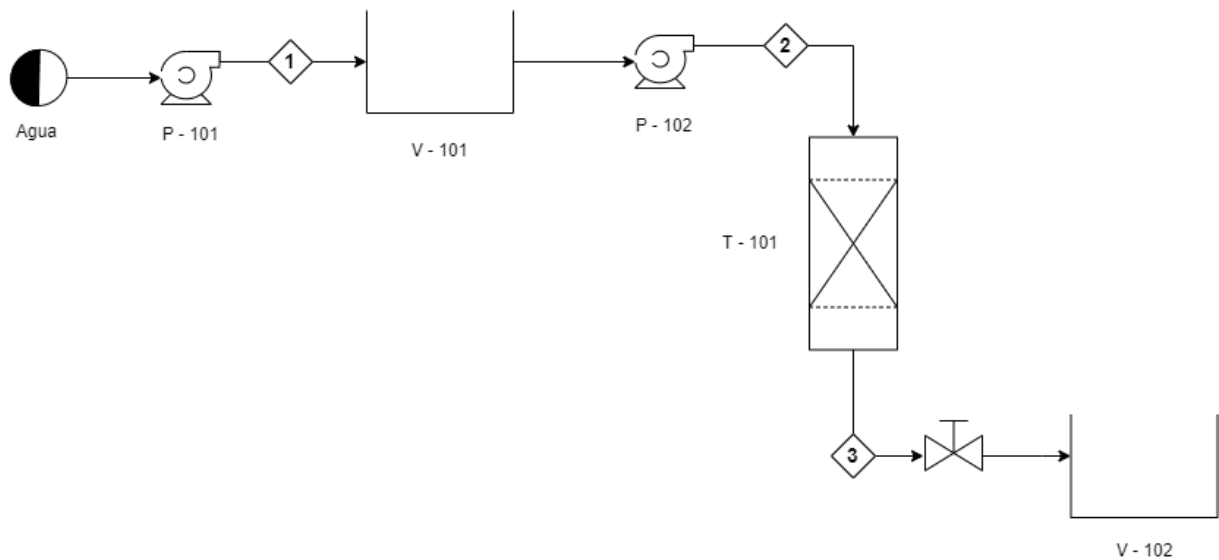


Figura 3.2. Diagrama de procesos del sistema piloto de filtración.

Tabla 3.7 Abreviaturas de equipos en el sistema de filtración.

Nombre de equipo	Código
Bomba	P – 101
	P – 102
Columna de adsorción	T – 101
Tanque abierto	V – 101
	V – 102

CAPÍTULO 4

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Acorde a los resultados obtenidos, se obtuvieron las siguientes conclusiones y recomendaciones:

4.1. Conclusiones

Gracias a la caracterización del agua, se evidenció que el reservorio no presenta condiciones óptimas para el cultivo de camarón, ya que algunos de los parámetros de estudio como fósforo iónico, fosfatos, nitritos, nitrógeno total, amonio y amoniaco están fuera de los rangos establecidos. El enfoque se realizó en la cantidad de fosfatos debido a la presencia de aguas verdes que implica un exceso de cianofitas en el medio y por ende eutrofización, afectando la relación nitrógeno:nósforo, ya que se cuantificó 3.66 ppm de fosfatos. Las mejores condiciones de adsorción del sistema fueron obtenidas a partir de un estudio experimental previo, obteniendo que la proporción de 19:81 de carbón activado:zeolita modificada (CA:ZM) se adquiere mayor remoción de fosfatos debido a la afinidad iónica de la zeolita con los fosfatos, el tiempo de contacto adquiere un pico de porcentaje de remoción a los 60 minutos, luego de ese tiempo, la quimisorción realiza un desplazamiento hacia la izquierda de la reacción entre los componentes de la superficie de la zeolita y los aniones de fosfatos.

Al analizar el equilibrio de adsorción se obtuvo que el modelo de Freundlich describe de mejor manera el equilibrio de adsorción, al presentar mejor correlación con los datos experimentales. Se demuestra que la adsorción no es homogénea energéticamente al presentar una intensidad de adsorción mayor a la unidad, ya que existen sitios que poseen una mejor energía de enlace o actividad que son ocupados en primer lugar, lo cual se evidencia en la variación de pH, generando que la adsorción ocurra en mayor medida en sitios cargados positivamente. Con respecto a las gráficas de las isothermas, se observa una isoterma Tipo C, la cual indica que la concentración permanece constante con el tiempo.

En el estudio continuo de adsorción se obtuvieron las curvas experimentales de ruptura en sistemas con distinto pH, donde la adición de cationes de hidrógeno en la

superficie de la zeolita facilitó el enlace iónico con los aniones de fosfatos. Sin embargo, el punto de ruptura es alcanzado en un corto plazo de tiempo, por lo que los gramos de fosfatos por cada gramo de adsorbente en ese punto son muy limitados, provocando que la longitud de lecho no utilizado (LUB) sea muy grande. Por otro lado, el dimensionamiento de la columna piloto de adsorción está ligado con el modelo matemático de equilibrio utilizado. Los principales parámetros que influenciaron en el diseño fueron el caudal de ingreso, la longitud propuesta y velocidad de filtración, respecto a las especificaciones tales como la masa de medio filtrante a utilizar, las concentraciones y los parámetros de equilibrio influenciaron de manera significativa la propuesta del diseño.

La cinética de adsorción estuvo mejor descrita por el modelo cinético pseudo segundo orden tanto para soluciones acuosas con pH 7.4 y 5, obteniendo mejores correlaciones con los datos experimentales para el sistema con pH 5 respecto a la capacidad de adsorción q_e . Al predominar este modelo, se evidencia que el sistema es gobernado por adsorción química o quimisorción y no por difusión, la cual se debe a la formación de enlaces entre el adsorbato y el adsorbente en la superficie de este. De la misma manera se aprecia que el sistema ocurrió en varias etapas, una etapa rápida durante los primeros 60 minutos, para posteriormente estabilizarse luego de ese tiempo. Por lo que la mayor retención de adsorbato ocurre durante los primeros 60 minutos.

Por último, el análisis cuantitativo de plancton mostró una disminución del 12% menor al valor inicial de cianofitas, disminuyendo las cantidades de *Anabaena spp.* y *Oscillatoria spp.*, donde se mostró un aumento del 13% al valor inicial de diatomeas, aumentando las cantidades de *Nitzchias spp.*, y no hubo cambios significativos con respecto a las clorofitas, sin embargo, el carbón activado cumplió su función de regular las cianofitas, y la zeolita, debido al silicio que presenta, mejora las condiciones del medio para la reproducción de diatomeas.

4.2. Recomendaciones

Para una mejor remoción de aniones, es preciso el estudio con zeolitas modificadas o sintéticas que posean mayor porcentaje de metales de transición externa en la

superficie de este en forma de óxidos, de modo que se realice una comparativa más amplia en la remoción de estas especies aniónicas, propiciando la formación de grupos funcionales que permitan incrementar la capacidad de adsorción de fosfatos. Para zeolitas con composiciones bajas de óxidos de hierro y manganeso en la superficie del medio filtrante, se recomienda plantear un estudio con el diseño de un sistema en serie de columnas en el sistema continuo, de modo que el punto de ruptura se amplie y la longitud de lecho no utilizado disminuya.

Es preciso evaluar el comportamiento del sistema en otras condiciones, tanto en el equilibrio como en un sistema continuo, variando la concentración inicial del adsorbato, así como el tamaño del adsorbente, el flujo de ingreso en la columna en un sistema continuo y la temperatura del sistema a través de una cámara termostatazada, de modo que se evalúe y se identifique las mejores condiciones de remoción para estas especies.

Para un estudio más amplio respecto al comportamiento del sistema, es importante utilizar otros modelos cinéticos y de equilibrio. En caso de que el medio a analizar posea bajas concentraciones de adsorbato, es preciso analizar su comportamiento con la Isoterma de Henry, donde la capacidad de adsorción ocurre de manera constante respecto a la concentración inicial, por otro lado, a concentraciones más altas se recomienda utilizar la Isoterma de Sips, la cual es una combinación de los modelos de Freundlich y Langmuir, cuyo comportamiento gráfico es similar al de Langmuir, pero más heterogéneos. Con respecto a la cinética, es preciso realizar una comparativa con el modelo cinético de difusión intra-partícula, el cual suele utilizarse con sistemas donde en la difusión predomina el proceso de adsorción, de modo que se verifique la quimisorción del fosfato con la superficie de la zeolita modificada.

Otra alternativa para remover aniones, puede ser el uso de la bentonita cálcica modificada con metales como lantano, aluminio, hierro, magnesio y zirconio, ya que se lo ha utilizado como un adsorbente efectivo para eliminar el fosfato de una solución acuosa debido a su alta capacidad de adsorción. Además, se ha comprobado que al usar una bentonita modificada remueve más del 50% del anión en comparación con la Bentonita comercial normal, por lo que se recomendaría la adición de este compuesto,

junto con el carbón activado y la zeolita modificada, para incrementar la capacidad de adsorción de fosfatos en las aguas residuales acuícolas.

BIBLIOGRAFÍA

- Abarca, & Mora. (2007). Contaminación del agua. *Biocenosis*, 1-130.
- Alava, E. (2021). Análisis De Los Impactos Ambientales En El Proceso De Producción Del Camarón En La Granja “Rahimar Rocafuerte” Del Cantón Rioverde. *Ecuador - PUCESE - Escuela de Gestión Ambiental*, 1-79.
- Álvarez, C., & Murría, J. (2020). Biofiltración, el proceso para la eliminación de nitratos en agua con Filtralite® Pure e Ingeobras. *iAgua Magazine N° 28*, 58-61.
- Alvaro, N. (2017). Revisión de sistemas combinados de micro y macro organismos como alternativa tecnológica para el tratamiento de efluentes de granjas camaroneras. *Universidad Académica de Ciencias Agropecuarias*, 29.
- Andrew, R. (2005). Sustainable Sanitation and Water Management Toolbox.
- Arteaga, V., Brabo, Á., Castro, M., Del Valle, D., Quevedo, A., & Ramírez, J. (2019). Estado del arte: una revisión actual a los mecanismos que realizan los humedales artificiales para la remoción de nitrógeno y fósforo. *Tecnología y ciencias del agua*, 10(5), 319-343.
- AWWA. (2016). Standard methods for the examination of water and wastewater. *American Public Health Association*.
- Boada, P. (2015). *Estudio del proceso de contaminantes en efluentes acuosos mediante cilantro (coriandrum sativum)*. Quito: Universidad Central del Ecuador.
- Castellar Ortega, G., Cardozo Arrieta, B., Suarez Guerrero, J., & Vega Taboada, J. (2013). Adsorción por lote y en una columna de lecho fijo del colorante B39 sobre carbón activado granular. *Prospect. Vol. 11, No. 1*, 66-75.
- Chávez, J. (2009). Parámetros químicos usados en acuicultura para agua dulce y agua salada. *Industria Acuícola*, 5(4), 10.
- Chiclote, Y. (2018). Mejora de la calidad del río Cumbe empleando filtro de carbón activado. *Universidad Privada del Norte, Perú*, 1-90.
- Chilán, J. (2019). Análisis de los factores críticos que inciden en la cadena productiva de la Camaronera Marbeth SA.
- Coba, G. (20 de Junio de 2022). El sector camaronero toma más crédito y aumenta sus inversiones. *Primicias Ecuador*.
- Diario El Universo. (21 de Diciembre de 2020). Tratamiento de aguas residuales. *El Universo*.

- Elizondo Hidalgo, F., & Pérez López, E. (2022). Validation of an analytical method with modified acid purity and iron matrices to measure heavy metals (Cd, Pb, Cr and As) in fertilizers. *UNED Research Journal*, 14(1), e3485.
- Giles, C., Smith, D., & Huitson, A. (1974). *A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical* (Vol. 47). *Journal of Colloid and Interface Science*.
- Hussain, S., Abdul Aziz, H., Hasnain Isa, M., Ahmad, A., & Van Leeuwen, J. (2011). *Orthophosphate removal from domestic wastewater using limestone and granular activated carbon* (Vol. 271). *Desalination*.
- INEC. (2021). *Boletín técnico N° 01-2021-IPC Índice de precios al consumidor - Enero 2021*. Quito.
- Kanazawa, A., Teshima, S.-i., & Sasaki, M. (1984). Requirements of the juvenile prawn for calcium, phosphorus, magnesium, potassium, copper, manganese, and iron. *Researchgate*, 10.
- Kathyayani, S., Poornima, M., Sukumaran, S., Nagavel, A., & Muralidhar, M. (2019). Effect of ammonia stress on immune variables of Pacific white shrimp *Penaeus vannamei* under varying levels of pH and susceptibility to white spot syndrome virus. *Ecotoxicology and environmental safety*, 184.
- Luna, D., González, A., Gordon, M., & Martín, N. (2007). Obtención de carbón activado a partir de la cáscara de coco. *ContactoS*, 39-48.
- McCabe, W. L., Smith, J. C., & Harriott, P. (2007). *Operaciones Unitarias en Ingeniería Química*. McGraw Hill.
- Meléndez, W. (2020). Diseño y evaluación de un filtro lento de arena con carbón activado en la purificación del agua para consumo humano en el distrito de Longar. *Universidad César Vallejo, Lima- Perú*, 1-73.
- Monroy, M. (2010). Carbones activados con actividad biológica: aplicación en la degradación de compuestos fenólicos procedentes de aguas residuales de la industria metalúrgica de Nobsa–Boyacá. *Universidad Nacional de Colombia*, 1-89.
- Morante, C. (2004). Las zeolitas de la costa de Ecuador (Guayaquil) : geología, caracterización y aplicaciones. *Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas de Madrid*, 81-72.

- Muñoz, A. (2008). Caracterización y tratamiento de aguas residuales. *Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo*.
- Niola, A. (2017). Revisión de sistemas combinados de micro y macro organismos como alternativa tecnológica para el tratamiento de efluentes de granjas camaroneras. 1-29.
- Noyola, A., Morgan, J., & Guereca, L. (2013). Selección de tecnologías para el tratamiento de aguas residuales municipales. *Universidad Nacional Autónoma de México*.
- Nuevo, D. (2014). *TECPA*. Decantación primaria en una EDAR: <https://www.tecpa.es/decantacion-primaria-en-una-edar/>
- PUCE, & Oikonomics. (2022). *Encadenamiento Productivo del camarón 2022 Edición n°8*. Quito.
- Puente, M. (2020). *Repositorio Digital UTEQ*. <https://repositorio.uteq.edu.ec/bitstream/43000/5368/1/T-UTEQ-0265.pdf>
- Rodríguez, G. (2019). Zeolita natural tipo clinoptilolita acondicionada con hierro. 5.
- Salazar, R. (2000). Tratamiento de Aguas Residuales en Acuicultura. *Universidad de Nariño*.
- Sangay Sangay, O. (2022). Reactor biológico secuencial como tecnología para la reducción de DBO y DQO de las aguas residuales de una industria láctea en Cajamarca. *Universidad Privada Antonio Guillermo Urrelo*, 1-79.
- Simsek, E., Ozdemir, E., & Ulker, B. (2013). Zeolite supported mono- and bimetallic oxides: Promising adsorbents. *Elsevier*, 10.
- Skretting. (2018). *Manual de Larvicultura*. Librerías Skretting: https://libreriaskretting.ec/admin/public/uploads/catalogos/guia_manejo_camaroneras.pdf
- Suthers, I. M., Rissik, D., & Richardson, A. (2019). *Plankton: A Guide to their Ecology and Monitoring for Water Quality* (Primera ed.). Sidney, Australia: CSIRO.

ANEXOS



Figura 4.1. Trituración y tamizado del carbón activado en el laboratorio de mineralogía, FICT.



Figura 4.2. Pre-tratamiento a la zeolita y carbón activado en el Laboratorio de Analítica, FCNM.



Figura 4.3. Toma de muestra de agua para posteriores análisis en el Sector Seis de Julio.



Figura 4.4. Problemas de eutrofización en varias camaroneras del Sector Seis de Julio.



Figura 4.5. Compuerta de salida de piscinas camaroneras en el Sector Seis de Julio.



Figura 4.6. Plantaciones de arroz y cacao (A), entrada de agua al reservorio (B) y reservorio (c) en el sector Seis de Julio.



Figura 4.7. Experimentación en el estudio Batch (A) y estudio continuo (B) en Laboratorio de Analítica, FCNM.

Tabla 4.1. Tabla de datos para la curva de ruptura a pH 7.4

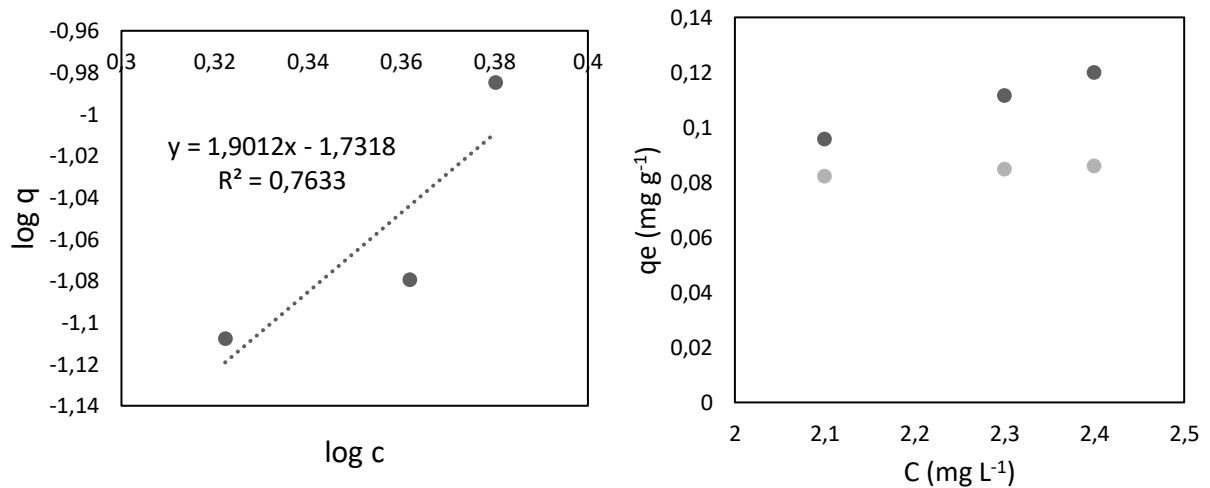
Tiempo	C	C/Co
0	3,66	1,00
0,27	2,6	0,71
0,48	2,3	0,63
0,70	2,1	0,57
0,96	2,1	0,57
1,21	2	0,55
1,44	2,1	0,57
1,68	2	0,55
1,88	2	0,55
2,14	1,9	0,52
2,41	1,85	0,51
2,74	1,8	0,49
2,99	1,76	0,48
3,20	1,75	0,48
3,48	1,7	0,46
3,67	1,68	0,46
3,92	1,65	0,45
4,16	1,5	0,41
4,37	1,32	0,36
4,55	1,17	0,32
4,80	0,92	0,25
5,07	0,45	0,12
5,28	0,38	0,10
5,54	0,26	0,07
5,80	0,2	0,05
6,05	0,35	0,10
6,34	0,5	0,14
6,59	0,7	0,19

6,80	0,8	0,22
7,02	1,2	0,33
7,28	1,3	0,36
7,47	1,4	0,38
7,75	1,65	0,45
7,99	1,75	0,48
8,25	1,9	0,52
8,52	2,2	0,60
8,78	2,6	0,71
9,02	2,9	0,79
9,30	3	0,82
9,56	3,2	0,87
9,86	3,3	0,90
10,11	3,3	0,90
10,35	3,3	0,90

Tabla 4.2. Tabla de datos para la curva de ruptura a pH 5

Tiempo	C	C/Co
0	3,66	1
0,29	0,55	0,15
0,56	0,5	0,14
0,86	0,11	0,03
1,16	0,13	0,04
1,46	0,15	0,04
1,78	0,16	0,04
2,08	0,15	0,04
2,36	0,2	0,05
2,64	0,21	0,06
2,93	0,22	0,06
3,20	0,25	0,07
3,48	0,3	0,08
3,65	0,3	0,08
3,91	0,35	0,10
4,12	0,4	0,11
4,30	0,45	0,12
4,56	0,47	0,13
4,79	0,75	0,20
5,00	0,7	0,19
5,26	0,87	0,24
5,55	0,9	0,25
5,78	1	0,27
6,04	1,24	0,34

6,31	1,32	0,36
6,57	1,25	0,34
6,85	1,5	0,41
7,09	1,9	0,52
7,32	2,2	0,60
7,61	2,6	0,71
7,87	2,9	0,79
8,18	3	0,82
8,44	3	0,82
8,63	3	0,82
8,83	3	0,82
9,09	3,1	0,85
9,38	3,2	0,87
9,62	3,3	0,90
9,88	3,35	0,92
10,13	3,3	0,90
10,34	3,29	0,90
10,60	3,3	0,90
10,81	3,3	0,90



Gráfica 4.1. Linealización e Isoterma del modelo Freundlich (condiciones: ZM:CA, 81:19; velocidad de agitación, 250 rpm; tiempo de contacto, 120 minutos; Tiempo de sedimentación, 30 minutos; pH, 7.4)