

## RETENCIÓN DEL AMONIO DURANTE EL RIEGO DE UN SUELO DE LA VEGA DE GRANADA CON AGUAS RESIDUALES

El Mabrouki. K<sup>1</sup>; Rodríguez Maroto. J.M<sup>2</sup>; Cruz San Julián. J.J<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Instituto del Agua de la Universidad de Granada, 18071. Granada.

<sup>2</sup> Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Málaga. Campus Teatinos 29071. Málaga.

**RESUMEN.** La reutilización de aguas residuales para el regadío en la Vega de Granada requiere conocer, entre otros aspectos, el comportamiento del amonio en el suelo. Para contribuir a un mejor conocimiento, tanto cualitativo como cuantitativo, de dicho comportamiento, se ha ensayado han permitido simular, utilizando un modelo bizonal, las curvas experimentales de rotura del amonio (breakthrough curves), en diferentes condiciones de concentraciones y caudales. Este conjunto de experiencias ha aportado una valiosa información acerca de los valores de los coeficientes de retención del amonio y de la influencia en el proceso del caudal y de la concentración de amonio (experiencias en columnas).

**ABSTRACT.** Batch and column experiments were used to study ammonium adsorption in a Vega de Granada soil, where urban waste water is used for irrigation. Ammonium retention isotherms, adjusted to a lineal model, and Breakthrough curves, which reproduce, as well as possible, the field conditions, were obtained. A Bizonal model was used to simulate the BTC's at different flow rates, and ranges of ammonium concentrations. Information about ammonium adsorption coefficients and about the influence of flow rate and ammonium concentration on retention processes, was then obtained.

### 1.-Introducción

La escasez de recursos hídricos en Andalucía se ve agravada por el deterioro significativo de la calidad del agua producida por los vertidos líquidos no depurados que afectan a recursos superficiales y a aguas subterráneas, la existencia de vertederos de residuos sólidos urbanos o industriales no controlados y las aportaciones, a veces poco racionales, de fertilizantes y productos fitosanitarios en las labores agrícolas.

En esta situación, resulta imprescindible adoptar las medidas necesarias para optimizar la gestión de los recursos hídricos, como se contempla, por ejemplo, en el Acuerdo Andaluz sobre el Agua, impulsado desde la Administración Andaluza. Tales medidas deben ir encaminadas a la potenciación del ahorro mediante un uso racional del agua, a la protección de su calidad y al aprovechamiento de recursos “no convencionales”, como son los aportados por la reutilización de aguas residuales urbanas depuradas.

En las actuaciones de este último tipo, es sumamente importante conocer las condiciones de flujo del agua y los

estudiado la retención del amonio en el suelo con experiencias en “batch”, con objeto de obtener la isoterma de equilibrio que se ha ajustado a un modelo lineal, y con experiencias en columnas, en condiciones de flujo continuo. Los datos obtenidos de estos parámetros asociados al transporte de contaminantes a través de la zona no saturada.

En orden a conseguir una calidad adecuada en las actuaciones de reutilización que se llevan a cabo en la Vega de Granada, en este trabajo se estudia la retención del amonio en un suelo de este sector.

### 2.- Material y métodos

#### 2.1 Caracterización del suelo

Las muestras estudiadas se obtuvieron en la zona superficial de una parcela destinada al cultivo de chopos en la vega de Granada.

En la Tabla 1 se resumen las características físico-químicas del suelo. Para obtener dichos datos se utilizaron los siguientes métodos: el de la Pipeta de Robinson para la textura (Robinson, 1922), el de Kjeldahl para el nitrógeno total (Bout y Crouzet, 1965), el de oxidación con dicromato pótasio para la materia orgánica (Tyurin, 1951) y el de Barahona (Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación, 1994), para el carbonato cálcico equivalente midiendo la cantidad de CO<sub>2</sub> desprendida al reaccionar los carbonatos del suelo con ácido clorhídrico. El pH se midió con pHmetro (WTW), en una dilución de suelo/agua en proporción 1/1.

**Tabla 1.** Características físico-químicas del suelo estudiado

pH (1:1)(suelo: agua)	7.90
Conductividad (ms/cm a 25 °C)	3.30
Materia orgánica (%)	1.81
Carbono orgánico (%)	1.05
Nitrógeno total (%)	0.07
Textura	
Arenas (%)	20.00
Limos gruesos (%)	24.50
Limos finos (%)	33.55
Arcilla (%)	21.95
Difracción Rayos- x (XRD)	
Illita (%)	39.72
Calcita %	23.71
Esmectita (%)	13.33
Caolinita (%)	10.25
Feldespatos (%)	8.34
Cuarzo (%)	4.65

## 2.2 Isoterma de adsorción

Se obtuvo agitando 1 g de suelo con 10 ml de disolución patrón de amonio, de diferentes concentraciones (0 - 119 mg/l), preparadas a partir de NH<sub>4</sub>Cl. Pasado el tiempo suficiente para alcanzar el equilibrio, se centrifugó la suspensión suelo - agua, y se separó el líquido sobrenadante para determinar la concentración del amonio.

Previamente a la obtención de la isoterma de adsorción, se ha estudiado el tiempo mínimo necesario para alcanzar el equilibrio entre las disoluciones y el suelo. Para ello se preparó una serie de suspensiones de suelo- disoluciones, que se agitaron durante 1, 2.5, 5, 10, 15, 30 y 60 minutos. A continuación se procedió a su análisis.

La concentración del amonio se determinó mediante cromatografía iónica (con un equipo Dionex 300, con detector de conductividad).

## 2.3 Ensayos de columnas

Se llevaron a cabo utilizando columnas empaquetadas con muestras de suelo estudiado, a través de las cuales se hicieron pasar disoluciones de distintas concentraciones de amonio (40 y 80 mg/l), con flujos saturados de 5, 7.5 y 10ml/h. Se tomaron fracciones de efluente a intervalos regulares de tiempo, para su posterior análisis.

Con los datos obtenidos se representaron las curvas de rotura.

## 2.4 Modelo

Para ajustar las curvas experimentales de rotura en diferentes condiciones operativas se utilizaron las ecuaciones correspondientes al modelo descrito por Young y Ball (1995).

$$(\theta_m + f \rho_b K_d) \frac{\partial c_m}{\partial t} + (\theta_{im} + (1-f) \rho_b K_d) \frac{\partial c_{im}}{\partial t} = \theta_m D \frac{\partial^2 c_m}{\partial z^2} - \theta_m u \frac{\partial c_m}{\partial z}$$

$$(\theta_{im} + (1-f) \rho_b K_d) \frac{\partial c_{im}}{\partial t} = \alpha (c_m - c_{im})$$

donde:

$c_m$ : la concentración media en la zona móvil (mg/l)

$c_{im}$ : la concentración media en la zona inmóvil (mg/l)

$\theta_m$ : porosidad asociada a la zona móvil.

$\theta_{im}$ : porosidad asociada a la zona inmóvil.

$f$ : fracción de adsorción que se produce de forma instantánea.

$t$ : tiempo(s)

$z$ : distancia (m)

$K_d$ : constante de equilibrio de adsorción lineal (m<sup>3</sup>/kg)

$D$ : coeficiente de dispersión hidrodinámica (m<sup>2</sup>/s)

$u$ : velocidad de flujo (m/s)

$\rho_b$ : densidad aparente del lecho.

$\alpha$ : coeficiente de transferencia de materia entre la región móvil-inmóvil.

Las expresiones dimensionales de la ecuación de transporte son las siguientes:

$$\beta R \frac{\partial C_m}{\partial T} + (1 - \beta) R \frac{\partial C_{im}}{\partial T} = D/uL \cdot \frac{\partial^2 C_m}{\partial Z^2} - \frac{\partial C_m}{\partial Z}$$

$$(1 - \beta) R \frac{\partial C_m}{\partial T} = w (C_m - C_{im})$$

donde:

$$C_m = c_m/c_o$$

$$C_{im} = c_{im}/c_o$$

$$R = 1 + (\rho_b K_d / \theta)$$

$$\beta = (\theta_m + f \rho_b K_d) / (\theta + \rho_b K_d)$$

$$w = Sh = \alpha \cdot L / \theta_m u = (\alpha V / Q)$$

$$Z = z/L$$

$$T = [(u \theta_m t) / \theta L] = Q t / A \theta L$$

$$1/Pe = D/uL$$

$c_o$ : concentración en el influente (mg/l)

$L$ : longitud de la columna (m).

$\theta$ : porosidad total del lecho

$Sh$ : módulo de Sherwood.

$Pe$ : módulo de Peclet.

$V$ : volumen de la columna (ml).

$Q$ : caudal de influente (ml/h).

$R$ : factor de retraso.

$A$ : área de la sección transversal de la columna (m<sup>2</sup>)

## 3.- Resultados y Discusión

### 3.1 Suelo

Como se observa en la Tabla 1, el suelo estudiado es de textura fina, con predominio de limos y arcillas, con un alto contenido en illita, por lo que es de esperar retención del amonio en el suelo estudiado.

### 3.2 Isoterma de adsorción

Los resultados del estudio del efecto del tiempo de agitación sobre la retención se han representado en la Figura 1, en la que se aprecia que 1 minuto de agitación ha sido suficiente para alcanzar dicho equilibrio; de ello se deduce que la retención del amonio sobre el suelo estudiado puede considerarse instantánea.

La Figura 2 representa la isoterma de amonio. Se puede comprobar que la retención de éste sobre el suelo estudiado es un fenómeno lineal, por lo que los resultados experimentales se ajustaron a una ecuación del tipo:  $q = a Ce + b$ . Para las constantes de dicha ecuación se han obtenido los siguientes valores:  $a = 6.1$  y  $b = 4.0$ , con un coeficiente de correlación de  $r = 0.995$ .

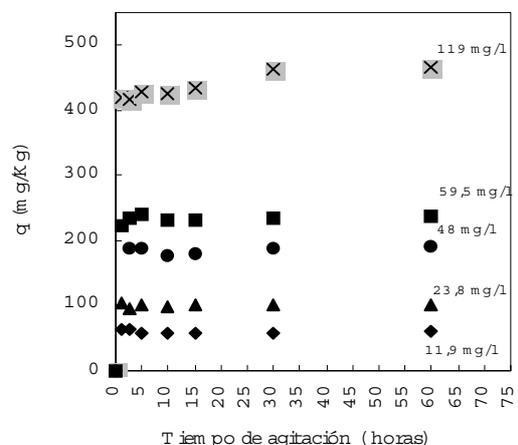
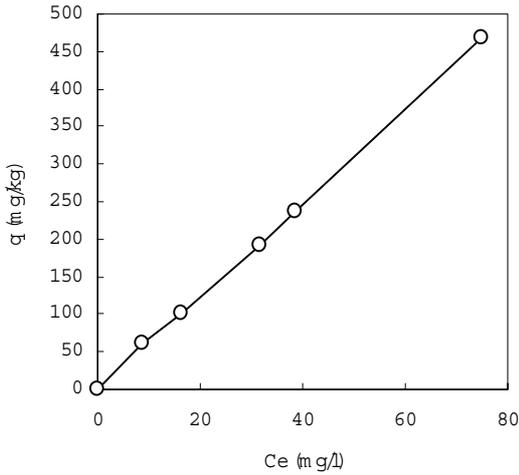


Fig.1. Efecto del tiempo de agitación sobre el equilibrio de retención de amonio a temperatura de 20°C.



**Fig.2** Isoterma de retención de amonio en el suelo estudiado (20 ° C). (q es la cantidad de amonio retenida por el suelo y Ce la concentración del amonio en equilibrio)

**3.3 Experiencias en columnas**

Con el objetivo de normalizar las curvas de rotura para hacerlas comparables en las distintas condiciones operativas (diferentes caudales y concentraciones iniciales utilizadas) se representa la concentración adimensional (c/c<sub>0</sub>) frente al número de volúmenes de poro (NPV), equivalente a un tiempo adimensional (T), y que es el volumen de agua que ha atravesado el lecho de suelo expresado en números de volúmenes de poro.

Los resultados experimentales obtenidos para las diferentes condiciones operativas ensayadas se recogen en la Figura 3. En dicha figura puede apreciarse que los puntos correspondientes a los resultados se agrupan en una única familia de curvas de rotura, para todas las concentraciones y caudales ensayados. De ello se puede concluir que, en el rango de concentraciones y caudales ensayados, la adsorción no está afectada por ninguna de las dos variables.

Por otra parte, a partir del cálculo del área situada a la izquierda de cada una de las curvas de rotura (efectuado mediante integración numérica), es posible conocer la cantidad de amonio retenida y adsorbida en el lecho de suelo, en cada una de las condiciones experimentales ensayadas (Tabla 2). Asimismo, el valor de la eficacia de adsorción del lecho se obtiene comparando la cantidad adsorbida (mg/kg de suelo) con la máxima capacidad de adsorción del suelo (mg/kg de suelo), calculada para cada concentración a partir de la isoterma obtenida en tanque discontinuo, donde la mezcla se supone perfecta. Los resultados de dichos cálculos se han incluido también en la Tabla 2.

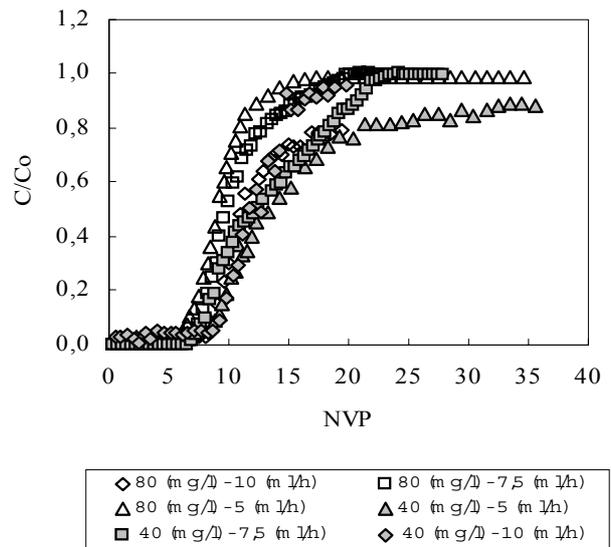
Los valores de la masa retenida en columna (Tabla 2) sugieren que el caudal no afecta a la adsorción del amonio, puesto que los resultados son muy parecidos en los tres caudales ensayados. También se puede observar que los valores de las masas adsorbidas calculadas, tanto a partir de las experiencias en batch como de las de columna, son muy similares.

El valor medio de la eficacia que resulta ( $\epsilon = 79\%$ ) permite afirmar que, en general, existen zonas del lecho de suelo donde aparecen importantes limitaciones al transporte del amonio, lo que provoca que haya un escaso o nulo acceso de éste a una fracción significativa de la superficie donde se produce la adsorción y por tanto que exista control cinético de la misma.

**Tabla 2.** Valores de las masas retenidas y adsorbidas, tanto en tanque como en columna, en las diferentes condiciones ensayadas.

<b>Masa retenida en columna (mg/kg de suelo)</b>					
	5 (ml/h)	7,5 (ml/h)	10 (ml/h)	Med*	D. S*
40 (mg/l)	252	214	195	220	29
80 (mg/l)	440	361	403	401	39,5
<b>Masa adsorbida en columna (mg/kg de suelo)</b>					
40 (mg/l)	237	199	180	205	29
80 (mg/l)	409	330	372	370	39,5
<b>Masa adsorbida en batch (mg/kg de suelo)</b>					
40 (mg/l)	248				
80 (mg/l)	492				
<b>Eficacia de adsorción columna / batch (%)</b>					
40 (mg/l)	95,6	80,3	72,6	82,8	11,7
80 (mg/l)	83,1	67,1	75,5	75,2	8,02
Media	89,4	73,7	74,05	79,0	9,9

\*Med= la media; D. S= desviación estándar.



**Fig. 3.** Curvas de rotura del amonio, con concentraciones de 40 y 80 mg/l y caudales de 5, 7.5 y 10 ml/h.

Por todo ello, se consideró oportuno proceder al ajuste de los resultados experimentales aplicando el modelo bizonal antes comentado. Los valores obtenidos para los diferentes parámetros se recogen en la Tabla 3 y en la representación gráfica correspondiente (Figura 4), representados como concentración adimensional (c/c<sub>0</sub>) vs. número de volúmenes de poro (NPV).

Como puede apreciarse, el modelo bizonal (línea continua) reproduce satisfactoriamente los resultados experimentales (Puntos) y permite obtener los valores numéricos medios del coeficiente de retención ( $R \approx 15$ ), de la fracción instantánea de retención ( $\beta \approx 0,67$ ), del módulo de dispersión ( $D/l. u \approx 0,015$ ) y del módulo de Sherwood ( $Sh = (\alpha V/Q) \approx 0,82$ ), para el sistema ensayado. Por su parte, el valor de  $\beta = 0,67$  indica que el 67 % de la

retención del amonio se produce de manera instantánea, en tanto que el 33 % restante se produce con una velocidad dependiente del valor del módulo de Sherwood. En este caso, el intervalo de valores de dicho módulo (0,05-2,45) refleja que la fracción de retención no instantánea se produce de un modo notablemente lento.

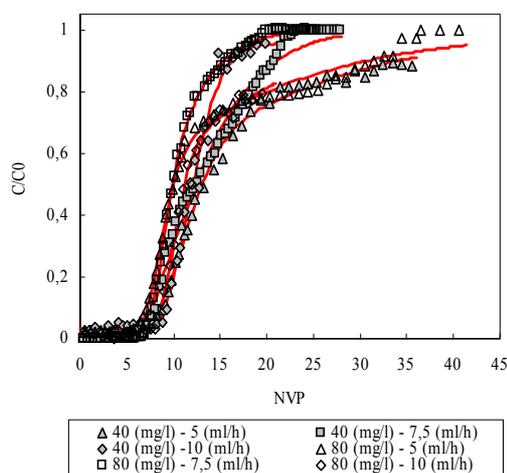


Fig. 4. Curvas de rotura experimental (puntos) y simuladas (línea) del amonio, con concentraciones de 40 y 80 mg/l y caudales de 5, 7.5 y 10 ml/h.

Tabla. 3. Valores de los parámetros de ajuste del modelo bizonal.

Coeficiente de retención (R)					
	5 ml/h	7,5 ml/h	10 ml/h	Media	D. S
40 (mg/l)	18,24	13,57	16,83	16,21	2,39
80 (mg/l)	15,17	10,85	15,26	13,76	2,53
Media	16,71	12,21	16,05	14,99	2,43
Fracción instantánea de retención (β)					
40 (mg/l)	0,65	0,58	0,72	0,65	0,07
80 (mg/l)	0,59	0,82	0,67	0,69	0,12
Media	0,62	0,70	0,70	0,67	0,04
Módulo de Sherwood (Sh=(αV/Q))					
40 (mg/l)	0,52	2,45	0,05	1,01	1,27
80 (mg/l)	0,52	0,83	0,55	0,63	0,17
Media	0,52	1,64	0,30	0,82	0,72
Módulo de dispersión (D/uL)					
40 (mg/l)	0,026	0,01	0,02	0,019	0,008
80 (mg/l)	0,017	0,009	0,009	0,012	0,004
Media	0,021	0,01	0,015	0,015	0,006
Número de puntos experimentales					
40 (mg/l)	53	74	39		
80 (mg/l)	58	69	37		
Suma de Cuadrados (C <sub>exp</sub> /C <sub>0</sub> -C <sub>pred</sub> /C <sub>0</sub> ) <sup>2</sup>					
40 (mg/l)	2,04.10 <sup>-2</sup>	7,25.10 <sup>-2</sup>	5,06.10 <sup>-2</sup>		
80 (mg/l)	4,47.10 <sup>-2</sup>	0,71.10 <sup>-2</sup>	1,31.10 <sup>-2</sup>		

#### 4.- Conclusiones

Los resultados obtenidos permiten establecer las siguientes consideraciones:

- De la caracterización previa del suelo se podía esperar retención del amonio, ya que el análisis textural revela un tamaño de partículas pequeño, con predominio de limos y arcillas, lo que se confirma posteriormente

tanto en los ensayos en tanque como en los de columna.

- El estudio del tiempo necesario para alcanzar el equilibrio aporta una primera posible constatación, que consiste en que la adsorción del amonio en el suelo estudiado puede considerarse instantánea.
- Los ensayos de tanque ponen de manifiesto la linealidad del fenómeno de adsorción del amonio en el suelo estudiado.
- Los ensayos en columna confirman, por una parte, la linealidad de la adsorción del amonio en el suelo ensayado, y, por otra, que el caudal no afecta a la retención, ya que los valores de la masa adsorbida calculada a partir de las curvas de rotura son muy parecidos entre sí y muy parecidos también a los calculados a partir de las experiencias en tanque.
- El modelo bizonal reproduce bastante bien los datos experimentales y sus parámetros de ajuste confirman también la linealidad de la adsorción en este caso y el porcentaje alto de adsorción que se produce de manera instantánea.
- Se puede destacar la gran utilidad de las experiencias en batch, que, en situaciones de linealidad como ésta, aportan una información bastante completa y que permite estimar con bastante aproximación los resultados para las condiciones de flujo.

#### 5.- Bibliografía.

Bouat, A. y Crouzet, H. (1965). Notes techniques sur un appareil semiautomatique de dosage de l'azote (et de certains composés volatils). *Ann. Agr. 16*.

Young, D. F. y Ball, W. P. (1995) Effects of column conditions on the first-order rate modeling of nonequilibrium solute breakthrough. *Water Resources Research. 31 (9): 2181-2192*.

Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación. (1994). *Métodos oficiales de análisis. Vol. 3*. Secretaría General de Alimentación, Madrid.

Robinson, G.W. (1922). A new method for mechanical analysis of soil and other dispersion. *J. Agr. Ac. N° 12: 306-321*.

Tyurin, I. V. (1951). Analytical procedure for a comparative study of soil humus. *Trudy Pochr. Inst. Dokuchaev*.