



UNIVERSIDAD DE SONORA
DIVISIÓN DE INGENIERÍA

POSGRADO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA

**EVALUACIÓN DE LA EFICIENCIA DE REMOCIÓN DE
MANGANESO EN AGUA POTABLE PARA CONSUMO
HUMANO, DE LA CIUDAD DE NAVOJOA, SONORA,
UTILIZANDO ZEOLITA NATURAL**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA

PRESENTA:

ALDO ANTONIO MLADOSICH ESTRADA

HERMOSILLO, SONORA

JUNIO 2011

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"**



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

UNIVERSIDAD DE SONORA

APROBACION DEL JURADO

de la tesis presentada por:

Aldo Antonio Mladovich Estrada

Esta tesis ha sido revisada por cada uno de los miembros del Jurado y por mayoría de votos la han encontrado satisfactoria.

24/05/2011

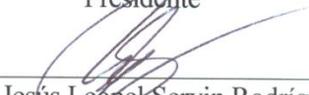
Fecha



M.C. Jaime Varela Salazar
Presidente

24/05/2011

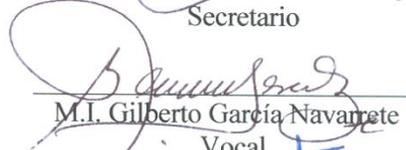
Fecha



M.C. Jesús Leonel Servin Rodríguez
Secretario

24/05/2011

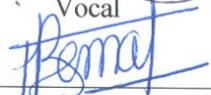
Fecha



M.I. Gilberto García Navarrete
Vocal

24/05/2011

Fecha



M.S. Fernando López Bernal
Sinodal Externo

UNIVERSIDAD DE SONORA
AUTORIZACION DEL EXAMEN DE GRADO

Junio 21, de 2011.

Por la presente se hace constar que el estudiante **ALDO ANTONIO MLADOSICH**, ha cumplido satisfactoriamente con los requisitos académicos correspondientes para la realización del Examen de Grado del programa de Maestría en Ciencias de la Ingeniería.


DR. JOSE RONALDO HERRERAURBINA
COORDINADOR
POSGRADO EN CIENCIAS DE LA INGENIERIA



"EL SABER DE MIS HIJOS
HARÁ MI GRANDEZA"
POSGRADO EN CIENCIAS
DE LA INGENIERÍA

RESUMEN

Diversas comunidades, poblados y ciudades del sur del estado de Sonora se abastecen de agua potable de cuerpos de agua subterránea que contienen manganeso por encima de la concentración máxima permisible por la NOM-127-SSA1-1994.

Este trabajo presenta el empleo de un medio adsorbente que consiste de zeolita natural (clinoptilolita) recubierta con óxidos de manganeso, para remover manganeso de aguas naturales. La clinoptilolita es un material de relativa abundancia en Sonora, la cual posee propiedades de intercambio iónico y, por lo tanto, tiene aplicación en procesos de remoción de iones metálicos de aguas contaminadas. La superficie externa de las zeolitas puede modificarse con óxidos de manganeso. Esta modificación le proporciona al material la capacidad de adsorber manganeso del agua.

Debido a lo anterior, es importante conocer la capacidad que tiene el material modificado en la adsorción de iones de manganeso. Por ello, el objetivo de este trabajo fue evaluar el efecto que tiene esta cubierta de óxidos de manganeso sobre su capacidad de adsorción de Mn^{2+} , donde se investigó tanto la cinética de equilibrio de adsorción en proceso discontinuo (batch), como en proceso continuo (columna) en la remoción de manganeso en soluciones conteniendo agua procedente del pozo 14 de la ciudad de Navojoa, Son.

Los resultados mostraron que la adsorción de manganeso en la Zeolita Cubierta con Óxidos de Manganeso (ZCOM) fue de un 30% más efectiva que la Zeolita Natural (ZN) en procesos tipo lote. Los resultados indicaron además que los datos experimentales se ajustan mejor al modelo de Langmuir, para el cual se obtiene un valor de capacidad máxima de 2.5157 mg de Mn^{2+} /g de ZCOM. La experimentación en línea con un lecho de ZCOM, formó óxidos por acción del cloro y muestran gran capacidad para adsorber al manganeso, además de mostrar que es posible operar 65 horas continuas sin llegar al punto de quiebre.

ABSTRACT

Diverse communities, towns and cities of southern Sonora State's drinking water supply groundwater bodies containing manganese above the maximum permissible concentration in NOM-127-SSA1-1994.

This work presents the use of adsorbent means consisting of natural zeolite (clinoptilolite) coated with manganese oxides, to remove manganese from natural waters. Clinoptilolite is a material of relative abundance in Sonora, which has ion exchange properties and, therefore, has application in the process of removing metal ions from contaminated waters. The outer surface of zeolites can be modified with manganese oxides. This modification gives the material the ability to adsorb manganese from water.

For this reason, it is important to know the capacity of the modified material in the adsorption of manganese ions. Therefore, the aim of this study was to evaluate the effect of this cover of manganese oxides on the adsorption capacity of Mn^{2+} , which investigated both the kinetics of adsorption equilibrium in batch (batch) and continuous process (column) in the manganese removal in solutions containing water from the well 14 of the city of Navojoa, Son.

The results showed that the adsorption of manganese in the zeolite with manganese oxide cover (ZCOM) was 30% more effective than natural zeolite (ZN) in batch-type processes. The results also indicated that the experimental data best fit the Langmuir model, for which yields a maximum value of 2.5157 mg Mn^{2+} / g ZCOM. Experiments in line with a bed of ZCOM formed by the action of chlorine oxides and show great ability to adsorb to manganese, and show that it is possible to operate 65 hours continuously without reaching the breaking point.

... A la memoria de mi padre: **Antonio Mladovich**,
cuyo recuerdo honrará siempre mis esfuerzos...

... A mi madre **Lily Estrada**...

...A mi esposa **María Elena**...

... Al talento de mis hijos: **Aldo Antonio, Darinka e Irvin Alán**,
para que este modesto logro sirva de precedente
e inspiración a sus grandes proyectos...

TABLA DE CONTENIDO

	Página
RESUMEN	iv
ABSTRACT	v
LISTA DE FIGURAS	x
LISTA DE TABLAS	xii
AGRADECIMIENTOS	xiii
1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	1
1.1 Introducción	1
1.2 Objetivos	6
2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	7
2.1. Manganeso	7
2.1.1. Generalidades sobre el Manganeso	7
2.1.2. Manganeso en el Agua	7
2.1.3. Deficiencia y Toxicología	9
2.1.4 Técnicas usadas en la eliminación de Manganeso	10
2.1.4.1. Aireación-Filtración	10
2.1.4.2. Oxidación-Filtración	11
2.1.4.3. Filtración en medios acondicionados	11
2.1.4.4. Tecnologías Alternativas	11
2.1.4.5. Estabilización por Secuestro	12
2.1.4.6. Métodos Biológicos	12
2.1.4.7. Remoción in situ	12
2.1.4.8. Intercambio iónico	13
2.2. Zeolitas	13
2.2.1. Zeolita Natural Clinoptilolita	15
2.2.2. Yacimientos de Zeolitas Naturales	19
2.2.3. Intercambio iónico de las Zeolitas	21

2.2.4. Oxidación Química	27
2.2.4.1. Reacción del manganeso (II) con permanganato de potasio	28
2.2.4.2. Reacción del manganeso (II) con hipoclorito de sodio	28
2.2.4.3. Análisis estequiométrico del manganeso	29
2.2.4.4. Óxidos de manganeso	34
2.2.5. Bases teóricas para el análisis de adsorción	35
2.2.6. Adsorción en lecho fijo	41
2.2.7. Estabilidad térmica	47
2.3. Área de Estudio	47
2.3.1. Localización.	47
2.3.2. Resumen histórico del abastecimiento de agua potable	49
2.3.3. Captación actual del sistema de agua potable	49
3. METODOLOGÍA	52
3.1. Metodología general	52
3.1.1. Zeolita natural	52
3.1.2. Purificación de la zeolita	53
3.1.3. Homoionización de la zeolita	54
3.1.4. Zeolita cubierta con óxidos de manganeso (ZCOM)	56
3.1.5. Caracterización física de la zeolita	58
3.1.6. Capacidad de intercambio catiónico calculada (CIC) de la zeolita	60
3.2. Métodos analíticos	61
3.2.1. Difracción de rayos X	61
3.2.2. Microscopia electrónica de barrido	61
3.2.3. Espectrofotometría de absorción atómica	61
3.3. Experimentos en reactores intermitentes	61
3.4. Preparación de las isothermas de adsorción	63
3.5. Experimentos en reactor de lecho fijo	63
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	67
4.1. Caracterización física de la zeolita	67
4.1.1. Densidad aparente, densidad real, gravedad específica, porosidad y resistencia a la fricción	67
4.1.2. Estabilidad térmica	68

4.1.3. Capacidad de intercambio catiónico calculado	68
4.2. Características mineralógicas	69
4.2.1. Difracción de rayos X	69
4.2.2. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	71
4.3. Experimentos en reactores intermitentes	75
4.3.1. Tiempo de equilibrio	75
4.3.2. Efecto de la dosificación de hipoclorito de sodio	79
4.3.3. Efecto de la cantidad de masa	83
4.3.4. Efecto de la concentración inicial	87
4.4. Isotermas de adsorción	90
4.4.1. Modelo de Langmuir	90
4.4.2. Modelo de Freundlich	92
4.5. Experimentos en reactor de lecho fijo	95
4.5.1. Granulometría de la ZCOM	97
4.5.2. Condiciones de operación en columna.	97
5. CONCLUSIONES	105
6. BIBLIOGRAFÍA	107

LISTA DE FIGURAS

Figura		Página
1	Estructura de la clinoptilolita	17
2	Burbuja de intercambio orgánico continuo compuesta de un polímero de poliestireno de enlace cruzado con divinilbenceno con coiones fijados (cargas negativas) de carga negativa equilibrada por los contraiones (positivos) móviles (cargas positivas)	23
3	Esquema de la superficie de una zeolita en forma sódica que se intercambia con iones de manganeso	26
4	Curva de solubilidad del manganeso en función del pH	32
5	Representación esquemática de los seis tipos de isothermas de adsorción	37
6	Esquema que representa el avance del frente o zona de adsorción, en donde la región sombreada representa al sólido ya saturado, el sombreado intermedio indica una saturación parcial y la zona blanca muestra que no se ha adsorbido nada en ese lugar	43
7	Representación gráfica de cómo obtener el tiempo promedio t^* a partir de los datos experimentales de la curva de ruptura	45
8	Localización de la Ciudad de Navojoa	48
9	Localización de las fuentes de captación	51
10	Localización del depósito de zeolita natural tipo clinoptilolita	52
11	Proceso para eliminar alcalinidad de zeolita natural (ZN)	53
12	Proceso para convertir ZN a forma sódica	55
13	Proceso para formar óxidos de manganeso	57
14	Columna empacada con zeolita acondicionada con MnO_2 (ZCOM)	66
15	Difractograma de la Zeolita Natural	70

16	Microscopía de Zeolita Natural a 1000 X	72
17	Microscopía de Zeolita Cubierta con Óxidos de Manganeso a 1000 X	72
18	EDAX de Zeolita Natural	74
19	EDAX de Zeolita Cubierta con Óxidos de Manganeso	74
20	Extracción de Mn^{2+} en función del tiempo, Co de $Mn^{2+} = 1.42$ mg/L, ZCOM = 20 g/L.	78
21	Efecto de la dosificación de Cl^{2+} sobre la eficiencia de remoción de Mn^{2+} . $Co = 1.30$ mg/L de Mn^{2+} , ZCOM = 20 mg/L	82
22	Efecto de la dosificación de ZCOM sobre la eficiencia de remoción de Mn^{2+} . $Co = 8.55$ mg/L de Mn^{2+} , $V = 100$ ml, tiempo = 180 min	86
23	Efecto de la concentración de equilibrio sobre la cantidad de remoción de Mn^{2+} . $Co = 1.30$ mg/L de Mn^{2+} , ZCOM = 20 mg/L, $V = 100$ ml, tiempo = 180 min	89
24	Ajuste de los datos experimentales de la eliminación de Mn(II) con ZCOM, ecuación de Langmuir linealizada a 25°C	91
25	Ajuste de los datos experimentales de la eliminación de Mn(II) con ZCOM, ecuación de Freundlich linealizada a 25°C	92
26	Puntos experimentales y representación gráfica de la ecuación de Langmuir y Freundlich con el empleo de los parámetros obtenidos de la recta ajustada en representación semirecíproca y logarítmica	94
27	Etapas del proceso de formación de óxidos de manganeso	96
28	Remoción de Mn^{2+} para un espesor de lecho de 35 mm, $Q = 20$ ml/min y $Co = 1.3$ mg/L	98
29	Remoción de Mn^{2+} para un espesor de lecho de 65 mm, $Q = 20$ ml/min, $Cl_2 = 2.5$ mg/L y $Co = 1.3$ mg/L	100
30	Consumo de cloro para un espesor de lecho de 65 mm.	102

LISTA DE TABLAS

Tablas		Página
1	Principales Yacimientos de Zeolitas Naturales en México	20
2	Cantidades teóricas de oxidante	29
3	Manganeso soluble en equilibrio	32
4	Resultados de pruebas para caracterización física de la zeolita	67
5	Capacidad de intercambio catiónico calculada	68
6	Extracción de manganeso en función del tiempo de agitación, utilizando ZN	76
7	Extracción de manganeso en función del tiempo de agitación, utilizando ZCOM	76
8	Extracción de manganeso en función del tiempo de agitación, utilizando 1.00 mg/L de Cloro	80
9	Extracción de manganeso en función del tiempo de agitación, utilizando 2.50 mg/L de Cloro	80
10	Extracción de manganeso en función de la concentración de ZCOM	84
11	Extracción de manganeso en función de la concentración inicial, utilizando ZCOM	87
12	Parámetros de la sorción del Mn(II) con ZCOM a 25°C. Modelo de Langmuir	91
13	Parámetros de la sorción del Mn(II) con ZCOM a 25°C. Modelo de Freundlich	93
14	Características del medio filtrante	97
15	Condiciones de operación en reactor de lecho fijo	97

AGRADECIMIENTOS

Al Maestro Emérito **Jaime Varela Salazar** por la dirección de este trabajo, por el apoyo que me brindó en todos los aspectos, pero sobre todo por brindarme su amistad y su confianza. Muchas gracias por todo.

A los miembros del jurado: M.S. **Fernando Francisco López Bernal**, M.C. **Jesús Leonel Servín Rodríguez**, M.I. **Gilberto García Navarrete**, por el seguimiento e importantes contribuciones realizadas a este trabajo.

A la **Universidad de Sonora**, por ser parte fundamental para realizar mis estudios de maestría y por todos los apoyos y las facilidades brindadas para llevar a cabo esta tesis.

A mi esposa, **María Elena Muñoz Contreras**. Gracias a tu apoyo, cariño y compañía fue posible todo esto. Gracias mi corazón.

A todos los profesores del Departamento de Ingeniería Química y Metalurgia que contribuyeron con mi preparación académica y en especial a los maestros **María Elena Ochoa Landín**, **Francisco Pacheco Ayala** y **Ángel Antonio Romero Acosta**, que con su experiencia me ayudaron a librar varios obstáculos en el desarrollo de este trabajo de tesis. Gracias.

A Don **Fermín Noriega Velásquez**, por su valiosa amistad y apoyo para la realización de este trabajo de tesis.

1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVO

1.1 Introducción

La importancia de las aguas subterráneas en el abastecimiento de agua con la calidad adecuada para uso y consumo humano es indiscutible pues gracias a ellas muchas regiones del mundo han podido ser habitadas. Este es el caso de la ciudad de Navojoa, Sonora en donde el abastecimiento por esta fuente es del 100%. Sin embargo, la presencia de manganeso en aguas subterráneas es un claro indicador de contaminación en concentraciones mayores a 0.15 mg/L, de acuerdo con el límite establecido por la Norma Oficial Mexicana, NOM-127-SSA1-1994, (NOM-127).

El manganeso es emitido al medio ambiente por fuentes naturales, tales como erosión de rocas y suelos, pudiendo encontrarse en aquéllas en forma disuelta o en el material particulado. Las formas del manganeso predominantes en el medio acuático a medida que aumenta el pH son Mn^{2+} , $MnCO_3(s)$, $MnO_2(s)$ y $MnS(s)$, siendo poco comunes formas como carbonatos ácidos, sulfatos y cloruros (Förstner and Wittman, 1983).

Diversas comunidades, poblados y ciudades del sur del estado de Sonora se abastecen de agua potable de cuerpos de agua subterránea que contienen manganeso por encima de la concentración máxima permisible por la NOM-127, y esto ocasiona problemas no solamente con la calidad de agua, sino también problemas de operación y mantenimiento en todo el sistema de abastecimiento por formar depósitos en la red de distribución y/o corrosión de las partes metálicas integrantes del sistema de abastecimiento, aspectos físicos del agua y organolépticos por la exposición al manganeso.

Según la división de epidemiología ambiental y medicina del trabajo de Connecticut (2001), los efectos sobre la salud que pudiera aportar el manganeso no son una preocupación hasta que las concentraciones sean aproximadamente diez veces más altas. Los niveles de manganeso en agua subterránea de procesos de lixiviación naturales

pueden variar extensamente, dependiendo de los tipos de roca y de minerales presentes en el agua. Típicamente, las concentraciones del manganeso de procesos naturales son bajas pero pueden extenderse hasta 1.50 mg/L o más, (Doula M.K., 2006).

En general la calidad del agua de los pozos, en Navojoa, es aceptable exceptuando aquellos con alto contenido de Mn que sobrepasan los límites máximos permisibles como son el caso de los pozos No. 2, 3, 13, 14, 17 y 19 y otros que presentan altas concentraciones de sólidos disueltos debida a su dureza, tal es el caso de los pozos No. 6, 12, 16 y San Ignacio que sobrepasan el límite máximo permisible de 500 mg/L de dureza expresada como CaCO_3 establecido por la NOM-127, (Mladovich, 1992).

De los 15 pozos únicamente 6 pozos llegan al tanque de bombeo y cloración denominado "Dátil", donde una vez clorado a una concentración aproximada de 1.5 mg/L de cloro libre residual se bombea al sistema de distribución que abastece la zona centro de la ciudad que es la más densamente poblada.

Los pozos que abastecen el tanque "Dátil", son los pozos número 2, 3, 7, 12, 13 y 14; y el mayor aportador de Mn es el pozo No.14, además de ser el que tiene un gasto mayor (120 Ips).

Los 9 pozos restantes abastecen de manera individual a otras zonas aledañas al centro de la ciudad. En tales pozos la cloración se efectúa en línea aplicando en la mayoría de los casos hipoclorito de sodio en solución directamente en la tubería de salida de cada pozo (Piña, M. 1997).

El manganeso posee un rol bioquímico que consiste en su actuación como activador de varias enzimas, estando entre ellas incluidas las hidrolasas, quinasas, decarboxilasas y transferasas. Es además requerido para la actividad de tres etaloenzimas: la arginasa, la piruvato carboxilasa y la súper óxido dismutasa mitocondrial (U.S. EPA, IRIS, 1997).

No obstante la esencialidad antedicha, también debe ser considerada la problemática asociada a los efectos tóxicos del manganeso. De tal forma, existen riesgos para la salud humana relacionados, por una parte, con la deficiencia de manganeso y, por otra, con la toxicidad del mismo.

Las consecuencias de la deficiencia de manganeso han sido advertidas por estudios en seres humanos en los que se indujo tal deficiencia; los efectos reportados comprenden hipocolesterolemia, dermatitis y pérdida moderada de peso (Doisy, 1972; Friedman et al., 1987).

En lo concerniente a su toxicidad, ha sido documentada la provocación de desórdenes neurológicos y psiquiátricos resultante de la exposición laboral a manganeso, primariamente por inhalación (Donaldson, 1987).

El Comité de Alimentos y Nutrición del Consejo Nacional de Investigación de los E.E.U.U. determinó como ingesta diaria de manganeso segura y adecuada para un adulto la cantidad 10 mg/día (0.14 mg/kg-día para un adulto de 70 kg de peso) (IRIS,1996).

Por otra parte, los niños deben ingerir una pequeña cantidad diaria de manganeso para mantener el crecimiento y buena salud. Los niños y adultos que pierden la capacidad para remover el exceso de manganeso del cuerpo desarrollan problemas del sistema nervioso (OMS,1995). Ya que los niños a ciertas edades ingieren mayor cantidad de manganeso que los adultos, es preocupante de que sean más susceptibles a los efectos tóxicos del exceso de manganeso. Estudios en animales indican que la exposición a altos niveles de manganeso puede causar defectos de nacimiento.

Si bien es cierto, el manganeso es un oligoelemento indispensable del que se necesitan diariamente de 30 a 50 microgramos por litro. La ingesta de manganeso procedente de los alimentos es de 2 a 9 microgramos para los adultos. El valor guía es de 0.05 mg/L

(OMS, 1995), el cual se considera suficiente para proteger la salud pública y es definido por criterios de operación de los sistemas de abastecimiento.

A pesar de los esfuerzos encaminados a la solución de este problema, la presencia de manganeso en las fuentes de abastecimiento de agua es indeseable por sus efectos negativos a la salud. Este trabajo presenta el empleo de un medio adsorbente que consiste de zeolita natural (clinoptilolita) recubierta con óxidos de manganeso, para remover manganeso de aguas naturales.

Las zeolitas son una familia de minerales de génesis secundaria, es decir, se forman posteriormente al tiempo de formación de los constituyentes de la roca en la cual ocurren, generalmente varios tipos de silicatos, los que se alteran por medio de las aguas. Su estructura consiste en un andamiaje tridimensional de tetraedros SiO_4 y (en la mayoría de los casos) AlO_4 , unidos por los átomos de O_2 (tectosilicatos), el que da origen a un sistema de cavidades poliédricas intercomunicadas, que determina la microporosidad de estos materiales. (Meier, Olson y Baerlocher,1996)

Sonora es uno de los estados que presenta reservas de zeolita en el país. Es por ello, que teniendo en cuenta los diferentes yacimientos de este mineral que se encuentran distribuidos en todo el estado, y de sus conocidas propiedades como adsorbente y tamiz molecular, el empleo de un medio adsorbente que consiste de zeolita natural (clinoptilolita) recubierta con óxidos de manganeso, se estudiará para remover manganeso de aguas naturales.

La fijación de los óxidos de manganeso en la superficie del material filtrante, será estudiada como un medio de contacto efectivo para remover manganeso, con el fin de combinar las ventajas de un filtro convencional con las de un medio adsorbente, para proporcionar un tratamiento en continuo, de bajo costo y que sea fácil de operar. Además, la zeolita natural con propiedades de intercambio de cationes es un excelente soporte de estos óxidos.

El objetivo principal es estudiar la posibilidad de la utilización de ZCOM para la adsorción de Mn^{2+} de soluciones acuosas de agua natural proveniente del pozo 14 de la ciudad de Navojoa. El comportamiento de la adsorción de Mn^{2+} en ZCOM se ha estudiado bajo varias condiciones experimentales, es decir tiempo del contacto, concentración de Mn^{2+} y el efecto de cloro. Se han analizado las isothermas de adsorción en términos de Langmuir, Freundlich con experimentos en reactores intermitentes y se ha realizado experimentos en reactores continuos con la finalidad de aplicar los datos experimentales y observar si estos cumplen con las disposiciones que nos marca la NOM-127.

1.2. Objetivos

1.2.1 General

Evaluar la eficiencia de la remoción de manganeso en agua potable, de la ciudad de Navojoa, Sonora, utilizando una zeolita natural tipo clinoptilolita cubierta con óxidos de manganeso.

1.2.2 Específicos

1. Caracterizar física y químicamente una muestra representativa de la zeolita tipo clinoptilolita, para su empleo en intercambio iónico.
2. Definir el procedimiento de homoionización de la zeolita tipo clinoptilolita para ser acondicionada con óxidos de manganeso.
3. Evaluar la remoción de manganeso utilizando zeolita natural y compararla con una zeolita acondicionada con óxidos de manganeso.
4. Investigar la cinética de equilibrio de la remoción de manganeso, con agua natural, utilizando zeolita tipo clinoptilolita cubierta con óxidos de manganeso, para evaluar tiempo de contacto, efecto del cloro, efecto de la masa de zeolita, efecto de la concentración inicial de manganeso, en reactores intermitentes.
5. Investigar la dinámica de remoción manganeso, con agua natural, con la zeolita tipo clinoptilolita cubierta con óxidos de manganeso, utilizando un reactor de lecho fijo

2 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1 Manganeso

2.1.1 Generalidades sobre el Manganeso

El manganeso ofrece una amplia distribución natural, constituyendo el 0,095 % de la corteza terrestre (CICAD, 2004). Su ocurrencia no está asociada a la forma metálica libre sino a diversas formas compuestas, siendo las más abundantes óxidos, sulfuros, carbonatos y silicatos.

El manganeso es una sustancia que se encuentra en forma natural en el ambiente. Es un mineral abundante en la corteza terrestre y forma parte de más de cien sales minerales incrustadas en piedras, suelos y en el fondo de los lagos y océanos. Se encuentra mas a menudo como un óxido, pero se puede presentar también como un silicato de carbono. Puede encontrarse en animales y plantas y por lo consiguiente estar presente en los alimentos que ingerimos.

Las concentraciones de manganeso en el aire son de aproximadamente 5ng/m^3 en zonas no industrializadas y pueden incrementarse a aproximadamente 33ng/m^3 en zonas industrializadas, y en áreas industriales cerradas, la relación manganeso-aire puede ser de $0.13\ \mu\text{g/m}^3$ o más (WHO, 1996).

Lo anterior nos marca la pauta para considerarlo como un elemento nocivo para la salud y el medio ambiente, por lo que es necesario conocer su historia y sus propiedades.

2.1.2 Manganeso en el Agua

El manganeso es aportado naturalmente a las aguas a partir de las rocas y suelos, pudiendo encontrarse en aquéllas en forma disuelta o en el material particulado.

Las formas del manganeso predominantes en el medio acuático a medida que aumenta el pH son Mn^{2+} , $MnCO_3(s)$, $MnO_2(s)$ y $MnS(s)$, siendo poco comunes formas como carbonatos ácidos, sulfatos y cloruros (Förstner and Wittman, 1983).

En aguas oceánicas la proporción de manganeso presente en el material particulado es baja comparada con el nivel de manganeso disuelto. Cantidades mayores de material particulado tienen ocurrencia en aguas estuarinas y de ríos, donde es doble la resuspensión de sedimentos de fondo (IPCS, 1981).

La química del manganeso en el agua es compleja, estando la movilidad del mismo influenciada fuertemente por el pH y por el potencial redox. El manganeso no disuelto puede encontrarse asociado a materia orgánica o a otros metales. Cuando el potencial redox decrece lo suficiente el manganeso en estado de oxidación +3 ó +4 pasa a su estado de oxidación +2, de mayor solubilidad en agua.

La cantidad de estados de oxidación que caracteriza al manganeso hace que éste sea uno de los pocos elementos predominantes en los procesos de oxido-reducción que acontecen en los sistemas acuáticos.

Se han reportado para el manganeso concentraciones basales en aguas dulces superficiales inferiores a $5 \mu\text{g/l}$ (Förstner and Wittman, 1983). La actividad antrópica puede ser responsable de elevaciones importantes de las concentraciones antedichas. En tal sentido, las principales fuentes de contaminación ambiental están constituidas por los humos, polvos y aerosoles provenientes de procesos metalúrgicos, operaciones mineras y otras actividades industriales (IPCS, 1981). A ellas se suman la combustión de carbón, la producción de cemento portland y la incineración de residuos sólidos.

2.1.3 Deficiencia y Toxicología

El consumo del manganeso es una parte importante de la dieta diaria de un humano. Aproximadamente 10 mg/día es suficiente para satisfacer las necesidades diarias dietéticas (IRIS, 1996).

Las consecuencias de la deficiencia de manganeso han sido advertidas por estudios en seres humanos en los que se indujo tal deficiencia; los efectos reportados comprenden hipocolesterolemia, dermatitis y pérdida moderada de peso (Doisy, 1972; Friedman et al., 1987).

En lo concerniente a su toxicidad, ha sido documentada la provocación de desórdenes neurológicos y psiquiátricos resultantes de la exposición laboral a manganeso, primariamente por inhalación (Donaldson, 1987).

En casos de grandes exposiciones a manganeso, pueden ocurrir serias enfermedades. Una enfermedad conocida como manganismo ha sido experimentada por mineros de manganeso y por personas que trabajan en la fabricación de acero y que son expuestos a niveles altos de polvo de manganeso en el aire durante muchos meses o años.

Los síntomas incluyen perturbaciones mentales y emocionales, y los movimientos del cuerpo pueden llegar a ser lentos y torpe. Algunos síntomas pueden reducirse por tratamiento médico, pero el manganeso daña una parte del cerebro que controla los movimientos del cuerpo y esto es permanente. La inhalación de polvo también puede producir irritación pulmonar que causa dificultades para respirar y puede aumentar la infección pulmonar como la pulmonía. Hombres expuestos a los niveles altos de polvo en el aire también pueden volverse impotentes (Federal-Provincial Subcommittee on Drinking Water, 1999).

2.1.4 Técnicas Usadas en la Eliminación de Manganeseo

Las técnicas comunes empleadas para la remoción de hierro y manganeseo presentan diversas limitaciones que se mencionan a continuación:

2.1.4.1 Aireación-Filtración

El proceso de aireación-filtración se recomienda para agua con alta concentración de hierro (mayor de 5 mg/L) con el fin de disminuir los costos en reactivos. El equipo usado en este proceso incluye comúnmente un aireador, un tanque de retención y filtros. El oxígeno de la atmósfera reacciona con las formas solubles de hierro y manganeseo (Fe^{+2} y Mn^{+2}) del agua cruda para producir óxidos relativamente insolubles (Fe^{+3} y Mn^{+4}) de estos elementos. La velocidad de reacción depende del pH de la solución siendo más rápida a valores de pH altos. Ya que el manganeseo tiene una velocidad de oxidación muy lenta vía el O_2 , (ac) esta técnica no es muy efectiva para la remoción de Mn^{+2} excepto a valores de pH mayores de 9.5. Para disminuir las concentraciones de manganeseo al nivel deseado se requieren frecuentemente un tiempo de reacción y un tratamiento químico adicionales (Sommerrfeld.1999).

Dependiendo de las características del agua cruda puede ser necesario un tiempo de reacción hasta de algunas horas después de la aireación. Si las concentraciones de hierro y manganeseo total son altas, algunas veces se usan tanques de sedimentación con dispositivos de colección y remoción de Iodos en vez de tanques de retención simples.

Las principales desventajas del proceso de aireación-filtración son el costo inicial alto y el requerimiento de un tiempo de retención y tratamiento químico adicionales si la concentración de Mn soluble del agua a tratar es mayor a 1.00 mg/L.

2.1.4.2 Oxidación-Filtración

El proceso de oxidación-filtración consiste normalmente de un sistema de dosificación de productos químicos y filtros. Algunas veces se requiere un tanque de retención y un sistema de ajuste de pH con hidróxido de sodio (NaOH), hidróxido de calcio o cal hidratada $\text{Ca}(\text{OH})_2$ o carbonato de sodio (Na_2CO_3). Como agentes oxidantes pueden usarse gas cloro o hipoclorito. Este proceso opera a pH mayor o igual a 8.4, pero se tienen deficiencias en el proceso de filtración por la formación de precipitados coloidales que pasan a través del filtro (Sommerrfeld, 1999).

2.1.4.3 Filtración en Medios Acondicionados

Los medios filtrantes acondicionados (greensand, birm, antrasand y pirolusita) para remover hierro y manganeso son de naturaleza similar y su capacidad de regeneración adsorción y filtración depende de la distribución del tamaño de partícula, de su forma y de los precipitados de óxidos de manganeso [$\text{MnO}_2(\text{s})$] en su superficie.

Es recomendable para concentraciones menores a 1.0 mg/L de Fe o Mn. Como medio de contacto se utiliza el mineral denominado glauconita, que tiene capacidad de intercambiar electrones oxidando el Fe y Mn hasta sus formas insolubles, así la capacidad de remoción se integra por los procesos de oxidación de fierro y manganeso y filtración de los compuestos formados. El medio tiene una capacidad de 1.5 kg de Fe o Mn/m³, requiriendo para su regeneración 2.9 kg KMnO_4/m^3 .

2.1.4.4 Tecnologías Alternativas

El ablandamiento se aplica para eliminar la dureza del agua, donde la remoción del Fe y Mn es un efecto secundario. Dicho proceso consiste en elevar el pH del agua para precipitar al calcio y al magnesio, originando que se oxide el Fe y Mn y coprecipiten con los carbonatos (a valores de pH mayores de 11). Este método no es muy eficiente, ya

que se forman precipitados de manganeso de tamaño coloidal que pasan a través de los filtros cuando no se agregan coagulantes (Sommerrfeld, 1999).

2.1.4.5 Estabilización por Secuestro

Los agentes secuestrantes son productos químicos utilizados para evitar que se precipiten los metales. Normalmente, tanto el silicato de sodio como los polifosfatos se utilizan para secuestrar Fe y los polifosfatos para secuestrar Mn. Muchos polifosfatos modernos tienen una larga cadena lineal de fosfatos; el arreglo de las moléculas a lo largo de la cadena protege de ataques al material secuestrado y los sujetan durante cierto periodo de tiempo o hasta que algún otro factor rompa los enlaces. Los agentes secuestrantes no remueven al Fe y Mn, sólo evitan que precipiten y se recomienda su aplicación únicamente para sistemas pequeños y concentraciones menores 0.5 mg/L.

2.1.4.6 Métodos Biológicos

El hierro y manganeso también pueden ser removidos biológicamente. Los tratamientos biológicos siempre requieren de calidades y condiciones específicas del agua cruda, y no todas las aguas subterráneas o superficiales son factibles económicamente de ser tratadas. Los tratamientos biológicos pueden emplearse cuando los costos de inversión y operación son menores que los de un proceso físico-químico (Sommerrfeld, 1999).

2.1.4.7 Remoción in Situ

La remoción in-situ consiste en la remoción de Fe y Mn directamente en el manto acuífero para obtener un agua de buena calidad. Este proceso es relativamente nuevo y sólo existen algunas instalaciones en operación en Europa y en los Estados Unidos. La técnica es conocida como Vyredox y se aplica para controlar la concentración en el agua alrededor de la fuente. Consiste en disolver oxígeno atmosférico en el agua que se utiliza para la recarga del acuífero, para posteriormente ser inyectada. El agua de recarga, rica

en oxidante (oxígeno), causa que el Fe y Mn formen una superficie de óxidos hidratados alrededor del acuífero, creando una zona de tratamiento. Cuando se termina la recarga, el agua subterránea rica en Fe y Mn pasa a través de esta zona por efecto de la extracción por bombeo. Las superficies de óxidos hidratados adsorben los iones de Fe y Mn, reduciendo las concentraciones de Fe y Mn disueltos. Cuando la zona de tratamiento se agota (se pierde la capacidad de adsorción de Fe y Mn), se reactiva nuevamente, inyectando agua oxigenada de recarga. Los ciclos de recarga y extracción se repiten cuantas veces sea necesario. La duración de los ciclos está en función del agua extraída antes de que los niveles de Fe y Mn rebasen las concentraciones deseadas (Sommerfeld, 1999). La complejidad y el costo no permite su amplio uso en la práctica.

2.1.4.8 Intercambio Iónico

Este proceso por lo general se aplica para la remoción de la dureza, utilizando resinas sintéticas operando a ciclo de sodio (Na^+). La resina intercambia el sodio por iones Ca^{+2} , Co^{+2} , Cu^{+2} , Mg^{+2} , Fe^{+2} y Mn^{+2} presentes en el agua; como resultado de este proceso se incrementa la concentración de sodio en el agua tratada. Una desventaja de este proceso son los precipitados cálcicos formados en presencia de oxígeno que bloquean los sitios de intercambio iónico, causando la saturación de la resina.

2.2. Zeolitas

Las zeolitas son una familia de minerales de génesis secundaria, es decir, se forman posteriormente al tiempo de formación de los constituyentes de la roca en la cual ocurren, generalmente varios tipos de silicatos, los que se alteran por medio de las aguas. Así, se las encuentra en rocas efusivas básicas de tipo basáltico, con menor frecuencia en cavidades de rocas graníticas o néisicas y en filones metalíferos de origen hidrotermal. Su estructura consiste en un andamiaje tridimensional de tetraedros SiO_4 y (en la mayoría de los casos) AlO_4 , unidos por los átomos de O_2 (tectosilicatos), el que da origen a un sistema de cavidades poliédricas intercomunicadas, que determina la

microporosidad de estos materiales. Cationes de metales alcalinos y alcalinotérreos y moléculas de agua se ubican en estas cavidades, de las cuales pueden ser removidos reversiblemente. Una completa recopilación de estructuras, con su composición química y parámetros cristalográficos ha sido publicada por la Asociación Internacional de Zeolitas. (Meier, et al,1996)

La zeolita tiene una porosidad natural debido a que tiene una estructura cristalina con ventanas, jaulas, y superjaulas. Las zeolitas naturales tienen ventanas de tamaño limitado (“tamaño de poro”) y todas son hidrofílicas (tienen afinidad por el agua). Algunas zeolitas sintéticas se parecen al carbón absorbente, dado que ambas pueden considerarse hidrofóbicas (tienen afinidad por los compuestos orgánicos, con poca o ninguna afinidad por el agua), y pueden adsorber vapores orgánicos con moléculas de tamaño más pequeño que el de sus poros. Tanto el carbón como la zeolita pueden adsorber agua y moléculas orgánicas; sin embargo, aquello por lo que tenga mayor afinidad, desplazará las demás moléculas. La zeolita tiene un “tamaño de poro” uniforme, lo cual hace que se le denomine como un “tamiz molecular”, mientras parece que los carbones tienen poros que se comunican con poros más pequeños que a su vez se comunican con poros todavía más pequeños ad infinitum.

Se conocen más de 130 tipos de zeolitas, de ellas un poco más de 40 son naturales, La estructura cristalina de estos minerales se caracteriza por tener un gran número de cavidades interconectadas de diferentes diámetros, dentro de las cuales se puede encontrar cationes de Na^{+1} , K^{+1} y Ca^{+2} , además de moléculas de agua. El agua y los cationes tienen considerable libertad de movimiento dentro de la estructura cristalina, proporcionando a la zeolita las propiedades de intercambio iónico y deshidratación reversible, las cuales se aprovechan como filtros moleculares y adsorbentes (Ming y Dixon, 1987).

El diámetro efectivo de las ventanas de entrada y el volumen intracristalino ocupado por moléculas de agua, determinan las propiedades de adsorción de las zeolitas; estas se

pueden clasificar en zeolitas de poros amplios (faujosita), medios (erionita, modernita, clinoptilolita) y fino (phillipsita), en tanto que según el volumen del espacio libre intracrystalino, se pueden clasificar en porosas (faujosita), intermedias (clinoptilolita y erionita) y densas o compactas (analsima), (Carr, D. 1994).

Una de las características más interesantes de las zeolitas desde el punto de vista de sus posibles aplicaciones, es su capacidad para actuar como tamices moleculares dada su propiedad de adsorber otras moléculas dentro de su estructura. Debido a la capacidad de intumescencia que presentan, pueden perder agua con relativa facilidad, dejando de este modo más espacios libres para albergar otras moléculas en su micro-porosidad (Breck, 1974 y Barrer, 1982). Esta propiedad permite el uso de zeolitas en procesos de separación. Existen otros materiales, tales como la alúmina, el carbón, o el vidrio poroso, que también tienen estas propiedades, pero ninguno de ellos es tan versátil como las zeolitas, principalmente debido a la distribución de tamaño de poro.

Existen en la naturaleza especies diversas de material zeolítico, no obstante solamente la clinoptilolita, la mordenita, la ferrerita y la erionita se encuentran en forma abundante; por lo tanto se consideran económicamente accesibles (Zamzow et al,1990). Entre los minerales zeolíticos más comunes la clinoptilolita es la más estudiada. Ha sido utilizada para remediación ambiental, para eliminar los metales pesados por intercambio iónico, entre otros.

2.2.1 Zeolita Natural Clinoptilolita.

La clinoptilolita, cuya fórmula general es:



es la más abundante de las zeolitas naturales conocidas, pero su pureza y composición

varía entre los numerosos depósitos encontrados en diferentes partes del mundo (Boscher, 1995).

La estructura cristalina de la clinoptilolita es monocónica. Son tres tipos de canales los que constituyen esta zeolita (Armbruster, 2001), dos canales son paralelos al eje c: uno de 8 miembros y el otro de 10 miembros, el tercer canal de 8 miembros es paralelo al eje a. Los tamaños de los canales en la dirección c son de: 0.28×0.47 y de 0.75×0.31 nm; en cambio en la dirección a, el tamaño es de 0.28×0.47 nm.

Existen cuatro tipos de sitios catiónicos (M1, M2, M3 y M4). Los cationes que se encuentran en estos sitios se enlazan a átomos de oxígeno estructurales y a moléculas de agua. Los sitios M1 y los sitios M2 se localizan dentro de los anillos de 10 y 8 miembros respectivamente, mientras que los sitios M3 se encuentran cerca de las fronteras de los anillos de 10 y finalmente los sitios M4 están en el centro de los anillos de 10 miembros, Figura 1 (Bish y Carey, 2001). Los sitios M1, M2 y M4 se sitúan en los canales paralelos al eje c y los sitios M3 en el canal paralelo al eje a. Los sitios M1 suelen estar ocupados por cationes monovalentes (Na, K) y divalentes (Mg). En cambio, son átomos de calcio los que se sitúan preferentemente en los sitios M2 dentro de los anillos de ocho miembros. En los sitios M3 se suelen encontrar cationes de K y en los sitios M4 son los cationes de Mg los más frecuentes.

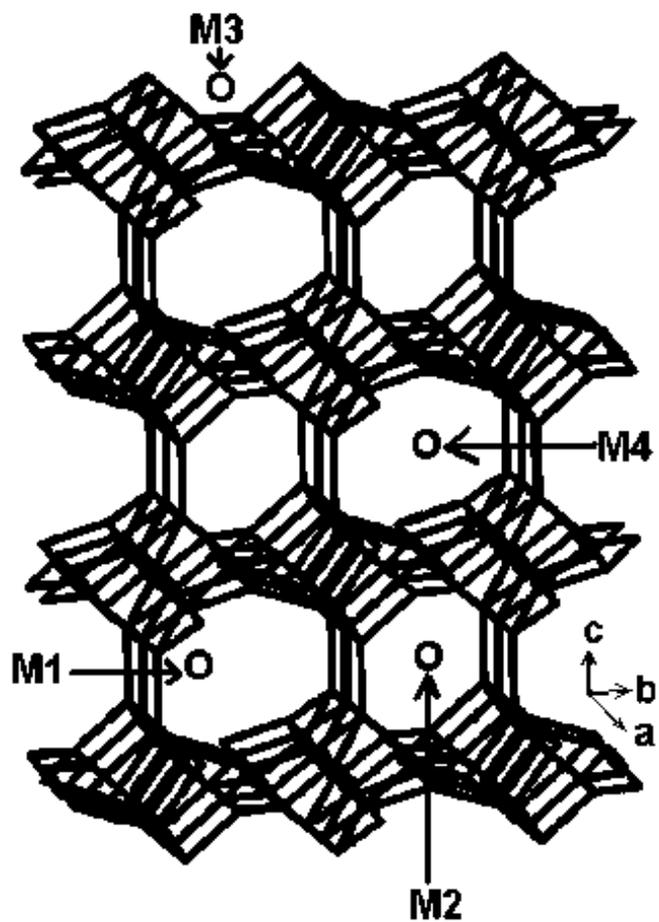


Figura 1. Estructura de la clinoptilolita

Cerca del 34% del volumen de los cristales deshidratados es espacio vacío. De acuerdo con Armbruster, (2001), existen cuatro variedades en la serie heulandita-clinoptilolita. Cuando la relación Si/Al es de 2.7 - 3.5, la selectividad es: $Ca \gg Na > K$ pero si se encuentra entre 3.5 y 4.0 la selectividad es: $Ca > Na \geq K$, en ambos casos, la preferencia es al calcio, es decir, que el contenido de silicio-calcio suele ser alto. Cuando el contenido de silicio y de calcio es bajo, también se distinguen dos intervalos Si/Al, el primero va de 4.0 a 4.5 y la selectividad es: $Ca > Na \leq K$, pero si la relación Si/Al está entre 4.5 y 5.5 se encuentra que la selectividad es: $Ca < Na < K$ o $Ca < Na > K$. Las zeolitas de alto contenido de silicio son ricas en potasio, sodio y magnesio. Si la clinoptilolita es de bajo contenido de silicio son ricas en calcio y a menudo contiene bario y estroncio (Tsitsishvili et al., 1992).

Este mineral se encuentra asociado con la pirita, halita, mordenita, heulandita y la phillipsita, que se sabe, son importantes para aumentar las características de adsorción de los minerales (Curkovic et al, 1997).

Zamzow y Murphy (1992) han demostrado la eliminación de metales pesados como el Cu, Cd, Zn, etc., usando diversos minerales zeolíticos donde la phillipsita ha sido el material más eficiente, mientras que la mordenita tiene los rangos más bajos. Se ha demostrado experimentalmente que las zeolitas naturales, chabazita, clinoptilolita y mordenita con una alta relación de Si/Al, intercambian selectivamente los cationes altos tales como Cs^+ , Rb^+ , K^+ , NH_4^+ , Na^+ , Ba^{2+} y Sr^{2+} (Carr, D. 1994).

La mayoría de los trabajos de investigación hechos en los minerales zeolíticos demuestran que el tratamiento previo con NaCl realza su capacidad de intercambio iónico (Zamzow et al., 1990; Curkovic et al., 1997; Pavón-Silva et al., 2000).

La clinoptilolita, la vermiculita, los filtros de arena lentos y otros materiales naturales se han encontrado que tienen una alta capacidad de adsorción de los metales pesados (Doula et al, 2002; Inglezakis et al, 2002; Bosco et al, 2005). Especialmente para la

eliminación de manganeso fue encontrado que, por ejemplo, montmorinolita en forma sódica, tiene una capacidad de adsorción igual a 3.22 mg/g (Abollino et al, 2003); dolomita igual a 2.21 mg/g; mármol igual a 1.20 mg/g; cuarzo igual a 0.06 mg/g (Kroik et al, 1999); clinoptilolita de Turquía igual a 4.22 mg/g (Erdem et al, 2004); carbón activado granular igual a 2.54 mg/g (Jusoh et al, 2005). Aunque estos valores de capacidad de la adsorción corresponden a diversas condiciones experimentales y no existe relación experimental entre ellas, son representativas de la tendencia de los sólidos a conservar los iones de Mn^{2+} .

2.2.2 Yacimientos de Zeolitas Naturales.

En el Estado de Sonora se han detectado cerca de 15 ocurrencias de zeolitas. De manera general y con base en su carácter geológico es posible dividir estos depósitos en dos grupos: a) paquetes de rocas piro clásticas félsicas, zeolitizadas por aguas meteóricas; b) cenizas volcánicas de grano fino depositados en lagos y zeolitizados por la acción de aguas connatas.

Las principales ocurrencias en el Estado son: El Álamo en el municipio de Agua Prieta; San Pedro en el municipio de Ures; La Palma en el municipio de Divisaderos; Mesa del Álamo en el municipio de Magdalena de Kino; Los Coyotes y El Cajón en el municipio de Rayón; El Sauz en el municipio de Nácori Chico; La Salada en el municipio de Tubutama; Los Mezcales en el municipio de Álamos; Tatuachi en el municipio de Arizpe, Playa Noriega y el Retanque en el municipio de Hermosillo (González y Morales, 1993; Tabla I).

Tabla 1. Principales Yacimientos de Zeolitas Naturales en México

Yacimiento	Estado	Tipo de zeolita
Agua Prieta, Depósito El Álamo	Sonora	Heroinita
Ures, Depósito San Pedro		Clinoptilolita-Heulandita
Divisaderos, Depósito La Palma		Chabazita
S.M. Horcasitas, Dep. S.J. de Gracia		Clinoptilolita
Rayón, Depósito Cerro Colorado		Clinoptilolita
Rayón, Depósito El Cajón		Clinoptilolita-Heulandita
San Luis Potosí	San Luis Potosí	Clinoptilolita
Tlalco	Guerrero	Clinoptilolita
Tepatitlán, Atzinco, Tehuacán	Puebla	Clinoptilolita
La Olla	Guanajuato	Clinoptilolita
Etla	Oaxaca	Clinoptilolita, Mordenita
Zacatecas	Zacatecas	Clinoptilolita-Heulandita
Vizcaíno	Baja California Sur	Clinoptilolita

2.2.3 Intercambio Iónico de las Zeolitas

Las operaciones de intercambio iónico son básicamente reacciones químicas de sustitución entre un electrolito en solución y un electrolito insoluble con el que se pone en contacto la solución. El mecanismo de estas reacciones y las técnicas utilizadas para lograrlas son tan parecidos a los de adsorción que, el intercambio iónico puede considerarse como un caso especial de adsorción. (Treybal, R.1988)

Los cationes contaminantes como el calcio, magnesio, bario, estroncio y radio, y los aniones como fluoruros, nitratos, fulvatos, humatos, arseniatos, seleniatos, cromatos y complejos aniónicos del uranio pueden eliminarse del agua utilizando el intercambio iónico con resinas o por adsorción en óxidos metálicos como los grandes de alúmina activada (AlA) o de Fe(II), Fe(III), Al(III) y Mn(IV) superficiales.(AWWA, 2002)

Un intercambio iónico de resina consta de una matriz de polímero de enlace cruzado a la que están apegados unos grupos de cargas funcionales mediante enlace covalente. La matriz usual es de poliestireno de enlace cruzado para estabilidad estructural con un 3 a 8 por 100 de divinilbenceno. Los grupos funcionales caen dentro de cuatro categorías: fuertemente ácidos (p. ej., sulfonados SO_3^-); débilmente ácidos (p. ej., carboxilatos COO^-); fuertemente básicos (p. ej., aminas cuaternarias $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$) y débilmente básicos (p. ej. Aminas terciarias $\text{N}(\text{CH}_3)_2$).

Una presentación esquemática de la matriz de resina de enlace cruzado y su funcionalidad se muestran en la Figura 2, la cual es una esfera o rosario (esférico), tridimensional, hecha de cadenas de polímeros de poliestireno unidas conjuntamente por enlace cruzado de divinilbenceno los lugares cargados con iones negativos ($-\text{SO}_3^-$) o ($-\text{CCO}^-$) están fijados al esqueleto básico de resina o matriz, como así se denomina. Los contraiones móviles positivos (cargas positivas en la Fig. 2) están asociados por atracción electrostática con cada ion negativo en cada posición de intercambio. La capacidad de intercambio de la resina se mide como número de cargas fijadas por unidad

de volumen o peso de resina. La funcionalidad es el término utilizado para identificar la composición química de los lugares de fijación de cargas, por ejemplo sulfonatos ($-SO_3$) o carboxilatos ($-COO^-$). La porosidad (p. ej., gel microporoso o macroporoso) es la caracterización de la resina al grado de apertura de la estructura del polímero. Un lecho actual de resinas es mucho más cerrado que lo que señala el esquema, que se muestra francamente abierto para propósito de la ilustración solamente. El agua presente es la del típico lecho de resina y no se señala (40 al 60 por 100 en peso). El entorno agua-resina es una característica extremadamente importante de los intercambios iónicos porque influye notablemente tanto en la cinética como en la termodinámica del intercambio. (AWWA, 2002).

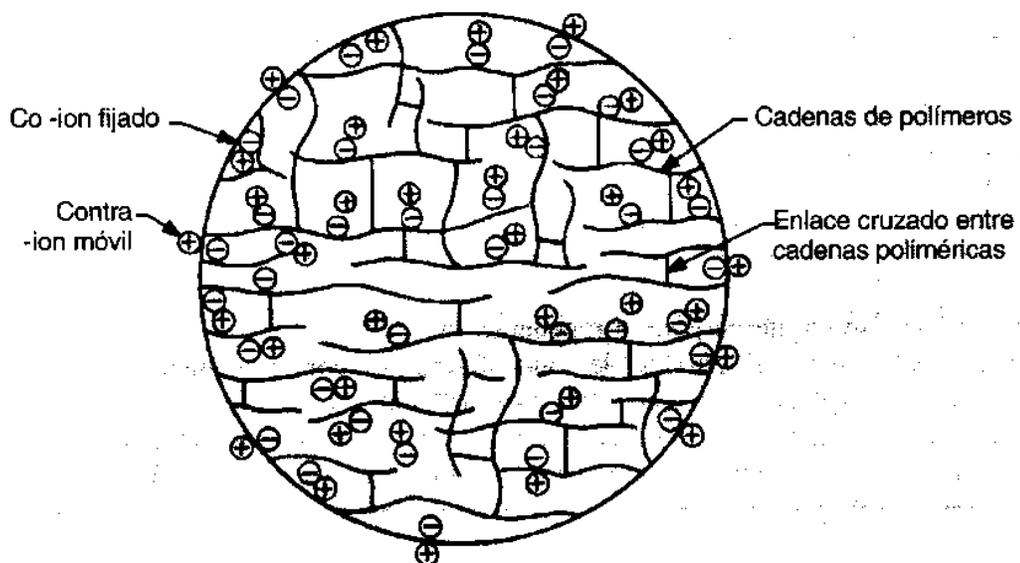


Figura 2. Burbuja intercambio orgánico continuo comprendiendo un polímero de poliestireno de enlace cruzado con divinilbenceno con coiones fijados (cargas negativas) de carga negativa equilibrada por los contraiones (positivos) móviles (cargas positivas).

La propiedad de intercambio iónico se ha observado en minerales de silicatos cristalinos como arcillas, feldespatoideos y zeolitas. Se considera una propiedad intrínseca de estos minerales pues es producto de la sustitución isomórfica de los átomos de silicio de su estructura cristalina por otros átomos. En el caso de las zeolitas esa sustitución ocurre por átomos tetravalentes de aluminio lo que produce una carga neta negativa en la estructura que se compensa por cationes fuera de ellas. Estos cationes son intercambiables de ahí la propiedad intrínseca de intercambio iónico que también es una manifestación de su naturaleza de estructura cristalina microporosa, pues las dimensiones de sus cavidades y de los cationes que se intercambian determinan el curso del proceso. (Maurelia, R., Zamora, R., Guevara, M. et al., 2000)

La zeolita tiene la capacidad de intercambiar los cationes de su estructura por cationes de otro tamaño y otras cargas. Este efecto modifica considerablemente sus propiedades y ajusta a la zeolita a los usos más diversos. El intercambio catiónico se puede efectuar de varios modos:

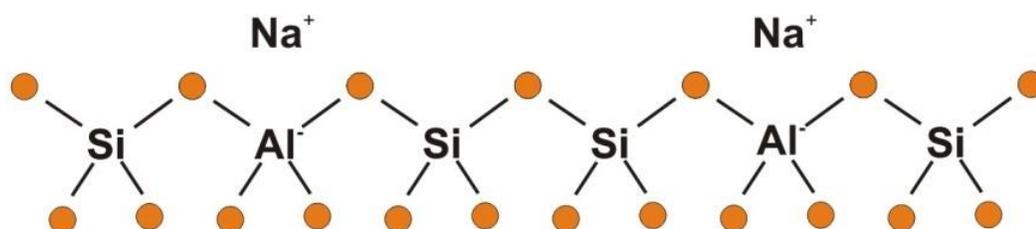
- Intercambio en contacto con una solución salina acuosa (intercambio hidrotérmico) o con un solvente no acuoso.
- Intercambio en contacto con una sal fundida.
- Intercambio en contacto con un compuesto gaseoso.

El intercambio hidrotérmico es el procedimiento más utilizado. La velocidad de intercambio iónico depende de muchos factores o parámetros de los cuales se pueden mencionar:

- La naturaleza de las especies catiónicas (el catión, la carga, el tamaño, la electronegatividad, etc.).
- La temperatura.
- La concentración de las especies catiónicas en solución.
- Las especies aniónicas asociadas con el catión en solución.

- Las características estructurales de la zeolita (topología y densidad de la red).
- La naturaleza de los iones competitivos con respecto a su tamaño relativo y sus estados de solvatación, dentro y fuera de la zeolita. (Bosch y Schifter, 1995).

La capacidad de intercambio iónico (C.I.I.) de una zeolita es una magnitud que da una medida del monto de equivalentes de un catión que es capaz de retener por intercambio iónico una masa de zeolita (ver figura 3). Esta capacidad está directamente relacionada con la cantidad de Al presente en la red zeolítica y depende directamente de su composición química. Una alta capacidad de intercambio iónico corresponde a zeolitas con baja relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. La capacidad de intercambio iónico teórica máxima, número de equivalentes intercambiables por masa de la celda unitaria, no siempre puede ser alcanzada debido a la existencia de sitios de intercambio inaccesibles. De tal manera que el término C.I.I. ha ido evolucionando para ser utilizado como un término más efectivo e industriales. (Rodríguez G. y Rodríguez I. 1997).



Al sustituir el Na⁺ por el Mn²⁺ la estructura se transforma en:

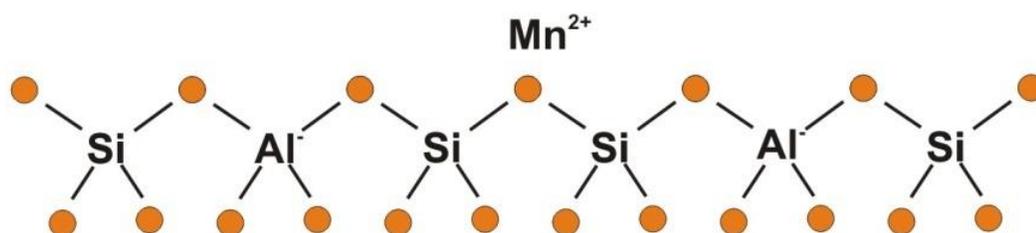


Figura 3. Esquema de la superficie de una zeolita en forma sódica que se intercambia con iones de manganeso.

Para aumentar la capacidad de intercambio de los minerales zeolíticos es conveniente pretratarlos con una solución de NaCl, ya que algunos de los cationes en la zeolita, debido a su baja movilidad y a las fuertes fuerzas de enlace con los aniones, no se pueden remover fácilmente (Inglezakis et al., 2001). La clinoptilolita por ser natural contiene cationes como el Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , entre otros, además de Na^+ . En la clinoptilolita el intercambio con iones monovalentes, por ejemplo Na^+ , induce la selectividad por los iones Cs^+ , Rb^+ , K^+ , NH_4^+ , Ba^+ , Sr^+ (Tsitsishvili et al., 1992). Para iones monovalentes la clinoptilolita tiene la siguiente selectividad según reportó Colella (1996): $\text{Cs} > \text{Rb} > \text{K} > \text{Na} > \text{Li}$

2.2.4 Oxidación Química.

Los procesos de oxidación química juegan varios papeles importantes en el tratamiento del agua potable. Los oxidantes químicos se utilizan para la oxidación de especies inorgánicas reducidas, como el ion ferroso, Fe(II) ; el manganeso, Mn(II) ; el sulfuro, S(-II) ; y compuestos orgánicos de riesgo sustitutivo, como el tricloroetileno (TCE) y la atracina. Los oxidantes pueden también usarse para destruir los compuestos que causan olor y sabor y eliminan color. Adicionalmente, en algunos casos pueden aumentar el rendimiento, o reducir la cantidad requerida de coagulantes.

Como muchos oxidantes también tienen propiedades biosidas, pueden utilizarse para controlar el crecimiento acuático perjudicial, como las algas en pretratamientos, y como desinfectante principal para cumplir los requisitos CT (concentración de desinfectante multiplicado por tiempo de contacto). Estos oxidantes se añaden a menudo en cabeza de las plantas de tratamiento, antes del tanque de mezcla rápida, pero también pueden emplearse después de clarificación, antes de filtración, después de que una sustancial parte de la demanda de oxidante haya sido eliminada.

Los oxidantes químicos más comunes usados en tratamiento de aguas son el ion cloro, ozono, dióxido de cloro y permanganato. El ozono se usa, a veces, en unión con el

peróxido de hidrógeno o radiación ultravioleta para producir radicales que tienen propiedades oxidantes poderosas. También hay disponibles tecnologías mixtas oxidantes.

2.2.4.1 Reacción del Manganeso (II) con permanganato de potasio

Aunque más costoso que el cloro, el permanganato de potasio ha sido usado convencionalmente en sistemas por gravedad para reducción de Mn(II), sabores y olores.

Lo que ayuda a disminuir los costos químicos es el uso frecuente del permanganato en combinación con el cloro. A diferencia del cloro, las reacciones del KMnO_4 con Mn(II) son rápidas y completas a $\text{pH} = 5.5 - 9.0$ (Knocke et al. 1987, Wong 1982), aún cuando el incremento del carbón orgánico requiere dosis mayores de KMnO_4 para lograr la oxidación del Mn(II). Knocke et al. (1987), reportó que se da una disminución sustancial en la eficiencia de oxidación del Mn(II) a bajas temperaturas (5°C). El KMnO_4 también se utiliza en muchos sistemas de filtros a presión en conjunto con el tratamiento del manganeso con arena verde.

2.2.4.2 Reacción del Manganeso (II) con hipoclorito de sodio.

Recientemente, se han desarrollado nuevas estrategias para la remoción de manganeso soluble. Se ha observado que la oxidación del manganeso es severamente inhibida a bajas temperaturas y condiciones de pH ácidas. Otro trabajo reciente mostró la importancia del dióxido de manganeso recubriendo el medio filtrante como un mecanismo eficiente para remoción de Mn(II) (Knocke et al. 1997) y la necesidad de una reacción autocatalítica sobre el medio de arena o antracita recubierto con óxido de manganeso durante la filtración (Wong et al. 1982).

Las ecuaciones estequiométricas que se llevan a cabo en la oxidación del manganeso con los agentes oxidantes antes descritos, así como las cantidades teóricas para oxidar 1mg/L de Mn(II) se presentan a continuación:

Reacciones:



Tabla 2. Cantidades teóricas de oxidante

OXIDANTE	CANTIDAD TEÓRICA
KMnO₄	1.92 mg KMnO ₄ /mg Mn
NaOCl	1.35 mg NaOCl/mg Mn

2.2.4.3 Análisis Estequiométrico del Manganeso.

La solubilidad del manganeso depende del pH y la alcalinidad (contenido de bicarbonatos) del agua; las relaciones estequiométricas que gobiernan la solubilidad del manganeso son las siguientes:

Debido a que el ácido carbónico tiene más de un hidrógeno reactivo, la ionización se lleva a cabo en etapas, con una constante de ionización del ácido aplicable en cada paso.

La primera reacción del ácido carbónico es:



La expresión de equilibrio es:

$$(\text{H}^+)(\text{HCO}_3^-) / (\text{H}_2\text{CO}_3) = k_1$$

$$k_1 = 4.45 \times 10^{-7} \text{ mol/L}, \quad \text{pK}_1 = -\log k_1 = 6.35$$

La segunda etapa es:



Y su expresión de equilibrio es:

$$(\text{H}^+)(\text{CO}_3^-) / (\text{HCO}_3^-) = k_2$$

$$K_2 = 4.69 \times 10^{-11} \text{ mol/L}, \quad \text{pK}_2 = -\log k_2 = 10.33$$

Donde:

k_1 y k_2 son constantes de disociación para ácido carbónico en solución acuosa a 25°C.

Las constantes de solubilidad k_s para los productos iónicos del manganeso (carbonato de manganeso e hidróxido de manganeso) son las siguientes:

$$(\text{Mn}^{2+})(\text{OH})^{-2} = k_{s1} \quad \text{pk}_{s1} = -\log k_{s1} = 12.8 \quad k_{s1} = 1.58 \times 10^{-13} \text{ mol/L}$$

$$(\text{Mn}^{2+})(\text{CO}_3^-) = k_{s2} \quad \text{pk}_{s2} = -\log k_{s2} = 10.06 \quad k_{s1} = 8.71 \times 10^{-11} \text{ mol/L}$$

Al dividir k_{s2} / k_2 obtenemos la siguiente expresión

$$k_{s2} / k_2 = [\text{Mn}^{2+}][\text{HCO}_3^-] / [\text{H}^+] \quad (3)$$

$$[\text{Mn}^{2+}] = \{(k_{s2} / k_2) [\text{H}^+]\} / [\text{HCO}_3^-] \quad (4)$$

La alcalinidad del agua está expresada como la capacidad para reaccionar con iones hidrógeno a un pH correspondiente a la formación estequiométrica del ácido carbónico (pH= 4.3 - 8.5) y es aproximadamente igual a la alcalinidad total (T), por lo tanto:

$$[\text{HCO}_3^-] = \{ T - (k_w / [\text{H}^+]) \} + [\text{H}^+] / \{ 1 + 2k_2 / [\text{H}^+] \} \quad (5)$$

Sustituyendo la ecuación 3 en la ecuación 2, la concentración del manganeso está definida a $4.3 < \text{pH} < 8.5$ por:

$$[\text{Mn}^{2+}] = \{(k_{s2} / k_2) [\text{H}^+]\} * \{ 1 + 2k_2 / [\text{H}^+] \} / \{ T - (k_w / [\text{H}^+]) \} + [\text{H}^+] \} \quad (6)$$

Para el caso del agua del pozo 14 de Navojoa, Son., se tienen los siguientes datos analíticos:

A 25°C.

$$\text{pH} = 7.45$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-7.45} = 3.548 \times 10^{-8} \text{ mol / L}$$

$$T = 288 \text{ mg/L CaCO}_3$$

$$\text{Equivalentes/L} = 5.76 \times 10^{-3}$$

En la tabla 3 así como la figura 4, se muestran los resultados del cálculo para determinar la concentración teórica de manganeso soluble en el agua de pozo para diferentes valores de pH.

Tabla 3. Manganeso soluble en equilibrio

pH	H ⁺ moles/L	Mn ²⁺ moles/L	Mn ²⁺ mg/L
5.80	1.58E-06	5.11E-04	28.10
6.00	1.00E-06	3.22E-04	17.71
6.20	6.31E-07	2.03E-04	11.18
6.40	3.98E-07	1.28E-04	7.05
6.60	2.51E-07	8.10E-05	4.45
6.80	1.58E-07	5.11E-05	2.81
7.00	1.00E-07	3.23E-05	1.77
7.20	6.30E-08	2.04E-05	1.12
7.40	3.98E-08	1.29E-05	0.71
7.60	2.51E-08	8.13E-06	0.45
7.80	1.59E-08	5.14E-06	0.28
8.00	1.00E-08	3.26E-06	0.18
8.20	6.31E-09	2.07E-06	0.11
8.40	3.98E-09	1.31E-06	0.07
8.60	2.51E-09	8.41E-07	0.05

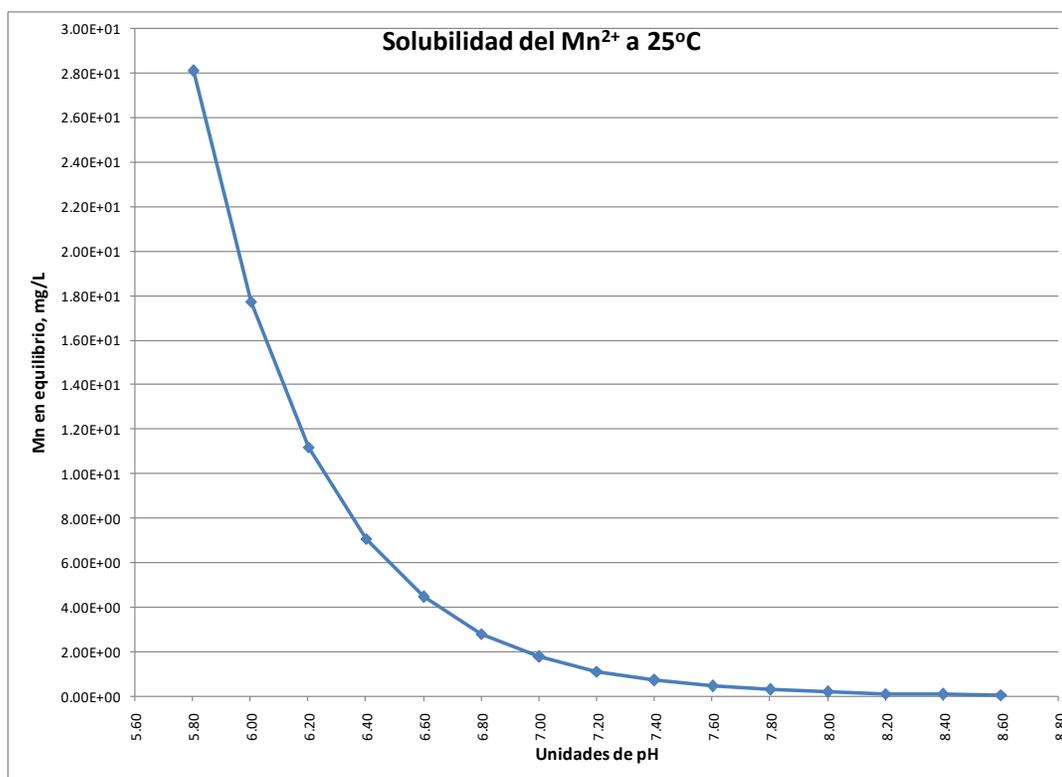


Figura 4. Curva de solubilidad del manganeso en función del pH.

Puede verse de éste análisis que la concentración del pozo 14 es de 1.42 mg/L, mientras que la concentración teórica en equilibrio influenciada por la alcalinidad es de 1.12 mg/L, esto significa que del total del manganeso presente en el agua el 79% se encuentra de manera soluble y que puede reaccionar con el agente oxidante, mientras que el otro 21% se encuentra oxidado y será removido por filtración.

La oxidación del Mn^{+2} a MnO_2 es posible en presencia de una fuerte dosis de cloro de acuerdo a la siguiente reacción química:



Peso molecular de Mn = 54.94 gr/mol

Peso molecular del MnO_2 = 86.94 gr/mol

Peso molecular del NaOCl = 74.44 gr/mol

El factor estequiométrico para calcular la cantidad de NaOCl para la oxidación de Mn^{2+} es : $Factor = 74.44 / 54.94 = 1.355$

Estequiométricamente tenemos que se requiere 1.355 partes de NaOCl para oxidar una parte de Mn^{2+} , pero la dosis de cloro requerida para la remoción de Mn^{2+} varía de acuerdo a la calidad del agua a ser tratada, la bibliografía especializada (J. Donald Johnson, 1977; Chapter 4) recomienda que la dosis de cloro deberá ser aquella que permita mantener un promedio residual de cloro libre de 2 mg/L en el efluente del proceso, para un rango de pH que va de 7.6 hasta 7.9; por lo tanto la dosis a ser usada en los estudios para mejorar la calidad de agua del pozo 14 está definida por la cantidad de cloro necesario para mantener un residual de 1.5 mg/L más la demanda química de cloro, así:

$$Dosis\ de\ cloro\ (mg/L) = Demanda\ química,\ (mg/L) + Cloro\ residual\ libre,\ (mg/L) \quad (9)$$

Teóricamente la cantidad estequiométrica requerida de cloro es:

$$1.42 \text{ mg/L } (Mn^{2+}) \times 1.355 \text{ mg NaOCI / mg Mn} = 1.9241 \text{ mg/L} \quad (10)$$

$$\text{Dosis teórica mínima de cloro, (mg/L)} = 1.9241 + 1.5 = 3.42 \text{ mg/L} \quad (11)$$

2.2.4.4 Óxidos de Manganeso.

En este aspecto se conocen las investigaciones de Knocke, 1990, sobre la remoción del manganeso soluble por medio filtrante recubierto, vía natural con los depósitos de óxidos de manganeso; estos depósitos cubren los granos de la arena de los filtros y se forman durante 2 a 3 años de operación de las plantas que procesan agua con alto contenido de Fe y Mn.

Los óxidos de manganeso son utilizados para la eliminación de iones metálicos presentes en soluciones acuosas, suelo, sedimentos, y rocas por su comportamiento adsorbente aparentemente fuerte. Tienen una gran área superficial, una estructura microporosa, y una alta afinidad para los iones metálicos por ejemplo Pb, Cu, Cd, Zn y UO_2^{2+} , (Runping Han et al, 2006). Comúnmente, la carga superficial de los óxidos de manganeso es negativa, y pueden ser utilizados como adsorbentes para eliminar los metales pesados en aguas residuales. Sin embargo, el óxido de manganeso en estado puro no es recomendable usarlo como medio filtrante por razones económicas y características físicas y químicas desfavorables, es aconsejable utilizar una cubierta de óxidos de manganeso sobre medios de contacto, ya sea arena, zeolita u otro material que soporte estos óxidos, los cuales pueden ser un medio efectivo para la eliminación de metales pesados en aguas tratadas. (Runping Han et al, 2006).

Estos últimos años, muchos investigadores han aplicado los óxidos metálicos a la adsorción de metales pesados en aguas contaminadas y/o aguas residuales. La adsorción

puede eliminar los metales sobre una amplia gama de pH y bajar las concentraciones en solución, (Runping Han et al, 2006). Los óxidos de Hierro, aluminio, y manganeso son comúnmente los más utilizados en la eliminación de metales pesados en solución acuosa debido a que son capaces de funcionar con los grupos OH (Al-Sewailem et Al, 1999). Sin embargo, la mayoría de los óxidos metálicos están disponibles únicamente como polvos o se generan en suspensión acuosa como los flóculos o gel de hidróxido. Bajo estas condiciones, la separación sólido/líquido es muy difícil. Además, la utilización de óxidos metálicos no es conveniente para usarse como medio de filtración ya que su conductividad hidráulica es baja. Varios investigadores han desarrollado técnicas para recubrir arenas sílicas, carbón activado, zeolitas naturales, para ser utilizadas como soportes de óxidos metálicos para el tratamiento de aguas. (Zachara et Al, 1995, Al-Sewailem et Al, 1999, Kuan W.H. et Al, 1998, Benjamín M.M., 1996, Reed B.E. 1996).

2.2.5. Bases teóricas para el Análisis de Adsorción

La adsorción es una operación de separación útil para recuperar solutos a partir de soluciones diluidas. Durante esta operación el soluto se une a la superficie del adsorbente en un proceso, en algunos casos lento pero selectivo. Los solutos se unen a las matrices sólidas que forman los adsorbentes de manera reversible. (Yeomans H. 1997).

Este proceso es muy semejante al de absorción, con la diferencia de que en lugar de mezclarse completamente en la otra fase para estar en forma homogénea en su nuevo estado, simplemente se adhiere a la superficie del sólido adsorbente. Como regla general, los solutos más fáciles para adherirse son los compuestos más complejos, molecularmente hablando, y los adsorbentes más usados son el carbón activado, alúmina activada, gel de sílice, algunas tierras o arcillas especialmente activadas, entre otras. El proceso de intercambio iónico cae dentro del proceso de adsorción, pero con fuerzas intermoleculares más fuertes al trabajar resinas iónicas. (Treybal, R. 1988).

La mayoría de los datos experimentales con respecto a la adsorción representan mediciones de equilibrio (Treybal, R. 1988). Estas relaciones de equilibrio se presentan como isothermas de adsorción, las cuales se obtienen graficando en las abscisas la concentración de soluto en la solución y en las ordenadas la concentración de soluto en la superficie del adsorbente, una vez que se ha alcanzado el equilibrio.

En los procesos de adsorción existen seis tipos básicos de isothermas o relaciones de equilibrio (Figura 5): la isoterma de Freundlich, la lineal, la de Langmuir y la irreversible (Hall et al., 1966). La isoterma tipo Freundlich normalmente se presentan en sistemas de adsorción por intercambio iónico salino. La adsorción por afinidad generalmente presenta isothermas tipo Langmuir. La isoterma lineal es menos común, pero puede ser utilizada para aproximar las otras isothermas en la región de baja concentración de soluto. En sistemas altamente específicos pueden presentarse isothermas de tipo irreversible. (Yeomans, H. 1997).

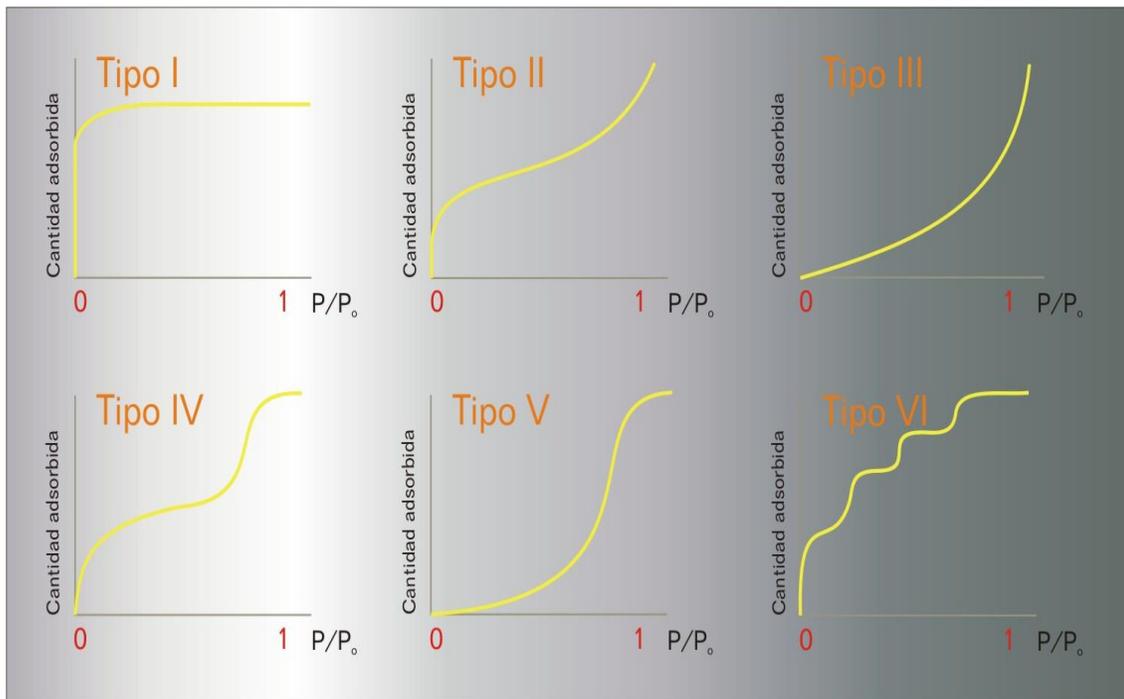


Figura 5.- Representación esquemática de los seis tipos de isothermas de adsorción.

Las isotermas lineales pueden ser descritas por la ecuación de una recta que pasa por el origen de la forma:

$$q = Ky$$

Donde:

q = capacidad de adsorción (cantidad de soluto adsorbido por cantidad de adsorbente).

y = concentración de soluto en solución.

K = constante de equilibrio.

En un rango pequeño de concentración, y en particular para soluciones diluidas, las isotermas de adsorción pueden describirse a menudo mediante la expresión empírica atribuible a Freundlich (Treybal, R.1988).

$$C^* = K[V(C_0 - C^*)]^n \quad (12)$$

Donde:

C^* = capacidad de adsorción, cantidad de soluto adsorbida por cantidad de adsorbente.

$V(C_0 - C^*)$ = adsorción aparente por masa unitaria de adsorbente.

n = constante adimensional.

K = constante de equilibrio cuyas unidades dependen de n ;

Tanto K como n se determinan experimentalmente.

Cuando las isotermas de adsorción son cóncavas hacia el eje de las abscisas, $n < 1$ y la isoterma se dice que es favorable. Las isotermas cóncavas hacia el eje de las ordenadas se conocen como desfavorables a lo que corresponde una $n > 1$. (Yeomans, H. 1997)

La isoterma de Langmuir se representa por una expresión de la siguiente forma:

$$q = \frac{q_o y}{K_d + y} \quad (13)$$

Donde:

q = capacidad de adsorción (cantidad de soluto adsorbida por cantidad de adsorbente).

y = concentración de soluto en solución.

q_o = capacidad máxima de adsorción.

K_d = constante de disociación.

K_d y q_o se determinan experimentalmente en una gráfica de q^{-1} vs y^{-1} en la cual K_d/q_o es la pendiente y $1/q_o$ es la ordenada en el origen de acuerdo a la siguiente ecuación

$$\frac{1}{q} = \frac{K_d}{q_o} y^{-1} + \frac{1}{q_o} \quad (14)$$

Un caso particular de la isoterma de Langmuir se presenta cuando K_d es muy pequeña y la adsorción es irreversible. En este caso $q = q_o$ para cualquier valor de y .

El modelo de Langmuir puede explicarse teóricamente de la siguiente forma: Se propone que sobre la superficie del adsorbente existen sitios específicos en los que las partículas de soluto se unen reversiblemente. En un momento dado durante la adsorción, coexisten sitios ocupados por soluto y sitios vacíos. De acuerdo a lo anterior, la adsorción puede ser expresada en forma de una ecuación química de la siguiente forma



En el equilibrio se puede definir una constante de equilibrio K de acuerdo a la siguiente expresión:

$$K = \frac{(soluta)(sitios\ vacios)}{(sitios\ ocupados)} \quad (16)$$

El número total de sitios activos para la adsorción es constante e igual al número de sitios vacíos más sitios ocupados, es decir:

$$(sitios\ totales) = (sitios\ vacíos) + (sitios\ ocupados) \quad (17)$$

Combinando las dos expresiones anteriores se puede llegar a la siguiente ecuación:

$$(sitios\ ocupados) = \frac{(sitios\ totales)(soluta)}{K + (soluta)} \quad (18)$$

Debido a que q es proporcional a la concentración de sitios ocupados y q_0 a la concentración de sitios totales, la expresión anterior fundamenta el modelo de Langmuir

Así, el modelo de Langmuir considera que:

- La superficie consiste de sitios de adsorción.
- Todas las especies adsorbidas interactúan únicamente con un sitio.
- La adsorción está limitada a una mono capa.

- La energía de adsorción de todos los sitios es idéntica e independiente de la presencia de especies adsorbidas en sitios vecinos. (Yeomans, H. 1997).

La cantidad de gas adsorbido a una temperatura dada para distintas presiones relativas de gas se conoce como isoterma de adsorción. Las isotermas de adsorción son muy útiles para la caracterización de sólidos porosos.

2.2.6. Adsorción en lecho fijo

Un parámetro de especial importancia en el diseño de sistemas de eliminación de contaminantes mediante adsorción es la capacidad del adsorbente, la cual depende de muchos factores. En primer lugar se encuentran las propiedades del adsorbato tales como su geometría, tamaño molecular, polaridad, hidrofobicidad, grupos funcionales que contiene y su solubilidad en agua. En segundo lugar se pueden citar las condiciones de la disolución tales como su pH, temperatura, concentración del contaminante, fuerza iónica y solutos competitivos. Por último se pueden citar las características del carbón, que incluyen el área superficial, la distribución de tamaños de poro, la distribución de grupos funcionales en la superficie y el contenido en cenizas. (Sotelo, J.L., et al., 1998)

Una cama empacada de adsorción de un compuesto es un proceso semicontinuo, dado que el flujo del fluido solvente entra y sale, el adsorbato entra y se acumula, y el adsorbente aunque se queda dentro del recipiente, sufre cambios por adherirse el soluto.

El problema principal que tiene la adsorción en una cama empacada es que el adsorbente se va “gastando”, dado que se satura del soluto, y es por este motivo que resulta importante predecir el tiempo en que tarda en saturarse para poder acabar el ciclo de adsorción y empezar el ciclo de regeneración del sólido. La Figura 6 muestra precisamente cómo va ocurriendo la adsorción. En dicha ilustración se ve que al inicio, toda la cama resulta totalmente efectiva, y a medida que pasa el tiempo, parte del sólido se satura y no sirve para retener más compuesto, por lo que la alimentación fresca tiene

que pasar más adelante para que la adsorción pueda ocurrir. Es lógico pensar que el sólido más cercano a la entrada del fluido sea el primero que se satura, mientras que al más alejado le ocurre lo contrario, es por esto que la frontera entre la cama saturada y la no saturada (L_{sat}) pareciera moverse. Dicho frente es en realidad toda una región llamada zona de adsorción. Una longitud asociada con este término, denominada como la longitud de la cama sin usar y abreviada LUB por sus siglas en inglés, se muestra en el mismo dibujo y es el frente que avanza.

El tamaño de la zona de adsorción indica la rapidez del proceso:

- Si la zona es muy pequeña, tal que prácticamente no existe (es decir, $LUB = 0$), se estará implicando que la adsorción es instantánea, y habría una frontera bien clara entre la sección ya adsorbida y la sección posterior aún sin adsorber, la primera estaría “mojada” y la otra “seca”, claro que bajo la consideración de un flujo tapón. Esta situación ocurriría si no existiera transferencia de masa entre las partículas y en el interior del poro y la capacidad del adsorbente fuera ilimitada.
- Como sí existen estos fenómenos, la frontera realmente es una zona, a la que se le llama zona de adsorción. Y entre más grandes sean las resistencias mencionadas, más expandida será dicha zona.

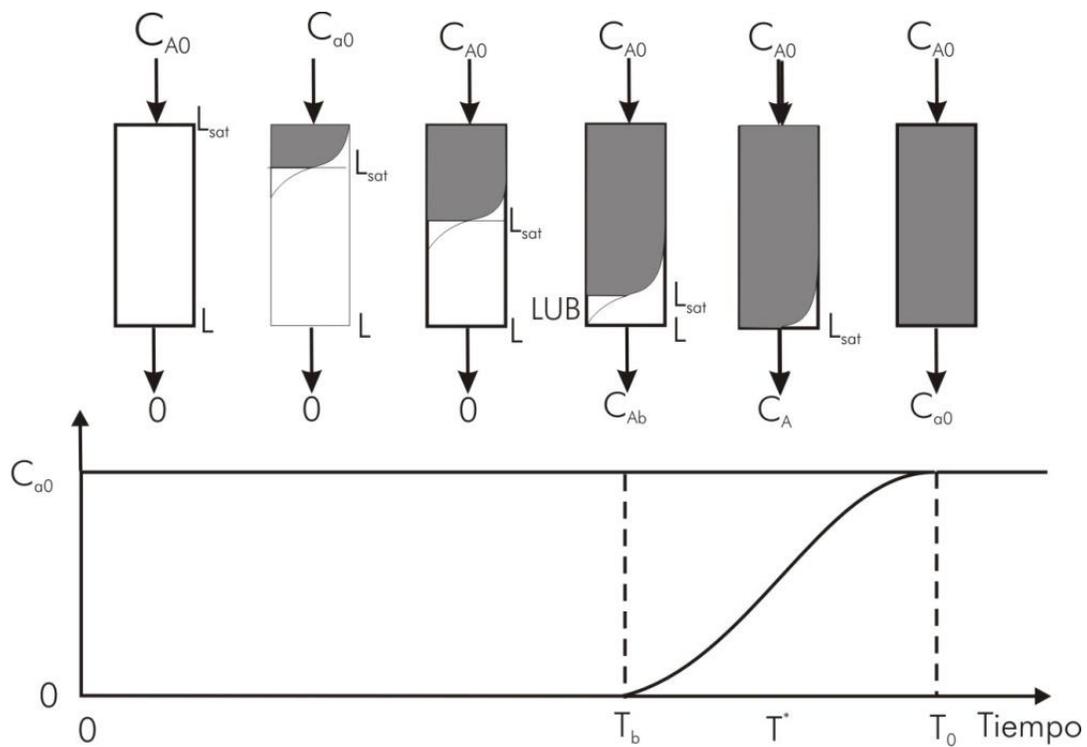


Figura 6.- Esquema que representa el avance del frente o zona de adsorción, en donde la región sombreada representa al sólido ya saturado, el sombreado intermedio indica una saturación parcial y la zona blanca muestra que no se ha adsorbido nada en ese lugar.

El tiempo que se requiere para saturar la cama es una función de:

1. La capacidad adsorbente;
2. El flujo del fluido, y
3. La concentración del adsorbato en el fluido.

La gráfica mostrada en la Figura 6 es obtenida experimentalmente, aunque también se puede predecir. A dicha gráfica se le conoce como curva de avance o curva de ruptura. El tiempo promedio para la adsorción, t^* , se obtiene ya sea por la información de la curva anterior, de acuerdo a

$$t^* = \int_0^{\infty} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt \quad (19)$$

Como se muestra en la Figura No. 6, o bien, por un balance de materia del soluto, cuyo flujo molar de entrada del soluto es $FA_0 = Q_0C_0$, que es lo mismo que v_0AC_0 , y la cantidad total alimentada en el proceso es lo anterior por t^* . Si se ve por el lado adsorbido, se tiene que $(W_{sat} - W_0)\rho_b V$ en donde W_{sat} es la cantidad de soluto adsorbido por unidad masa del sólido en equilibrio, W_0 corresponde a la cantidad de soluto que ya tenía adherido el sólido desde inicio del proceso, ρ_b es la densidad aparente, es decir, el del sólido y del fluido, y V es el volumen que ocupa toda la cama, es decir, el área transversal por la altura de la cama. De ahí, que al igualar ambas ecuaciones, y despejar para t^* queda

$$t^* = \frac{(W_{sat} - W_0)\rho_b L}{v_0 C_0} \quad (20)$$

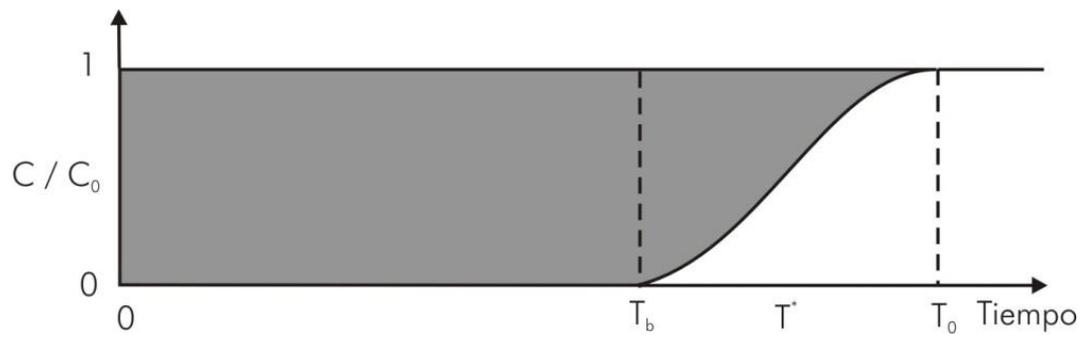


Figura 7.- Representación gráfica de cómo obtener el tiempo promedio t^* a partir de los datos experimentales de la curva de ruptura.

El tiempo del punto de quiebre (T_b) es el tiempo en el que empieza a detectarse que la cama se está agotando en su capacidad adsorbente (ver Figura 6 ó 7) y su definición es para un valor arbitrario de concentración, como puede ser el 5% de la concentración alimentada.

El tiempo de saturación (T_0) es aquel en el que ya la cama completó su función y está completamente agotada. Un valor típico para T_s es, por ejemplo, el tiempo que tarda en llegar la salida en registrar el 95% de la concentración de alimentación.

Para calcular el tamaño de la cama sin usar (LUB) a partir de la curva de ruptura se hace obteniendo su complemento, que es la sección ya utilizada o agotada L_{sat} , que siempre será (LLUB), y con la información obtenida del sistema al examinar la Figura 3, se obtiene por relaciones.

$$\frac{L_{sat}}{L} = \frac{t_b}{t^*} \quad (21)$$

y como $L_{sat} = L - LUB$ se puede despejar

$$LUB = L \left(1 - \frac{t_b}{t^*} \right) \quad (22)$$

Estos parámetros no nada más se obtienen del proceso industrial, sino que estudiando adecuadamente un proceso a nivel piloto, se podría escalar la información obtenida de la curva de avance.

2.2.7 Estabilidad térmica

La estabilidad térmica está relacionada con los cationes intercambiables y con las sustituciones de átomos de Al por átomos de Si (Joshi et al., 2002). Por ejemplo, una clinoptilolita con una relación Si/Al de 2.7 – 4.0 se destruye de 300 a 400 °C pero si la relación Si/Al es de 4.0 – 5.5, la temperatura de destrucción estará entre los 550 y los 750 °C (Tsitsishvili et al., 1992). Así se suele aceptar que la estructura de la clinoptilolita es estable hasta 750°C (Breck, 1984).

Kesraoui-Ouiki et al, (1993), reportaron que una muestra de clinoptilolita no sufrió daño estructural alguno en el intervalo de 30 a 900 °C. El tamaño de la partícula también es un parámetro que puede controlar la tasa de intercambio: a menor tamaño aumenta la tasa pero disminuye la difusividad. (Malliou et al, 1994).

2.3. Área de Estudio

2.3.1 Localización.

El municipio de Navjoa colinda al norte con los municipios de Quiriego y Rosario; al sur con el municipio de Etchojoa; al este con el municipio de Álamos y al oeste con el municipio de Cajeme, todos en el Estado de Sonora.

La ciudad de Navjoa, es cabecera del municipio del mismo nombre, localizado en la parte sudoriental del Estado (ver figura 8).

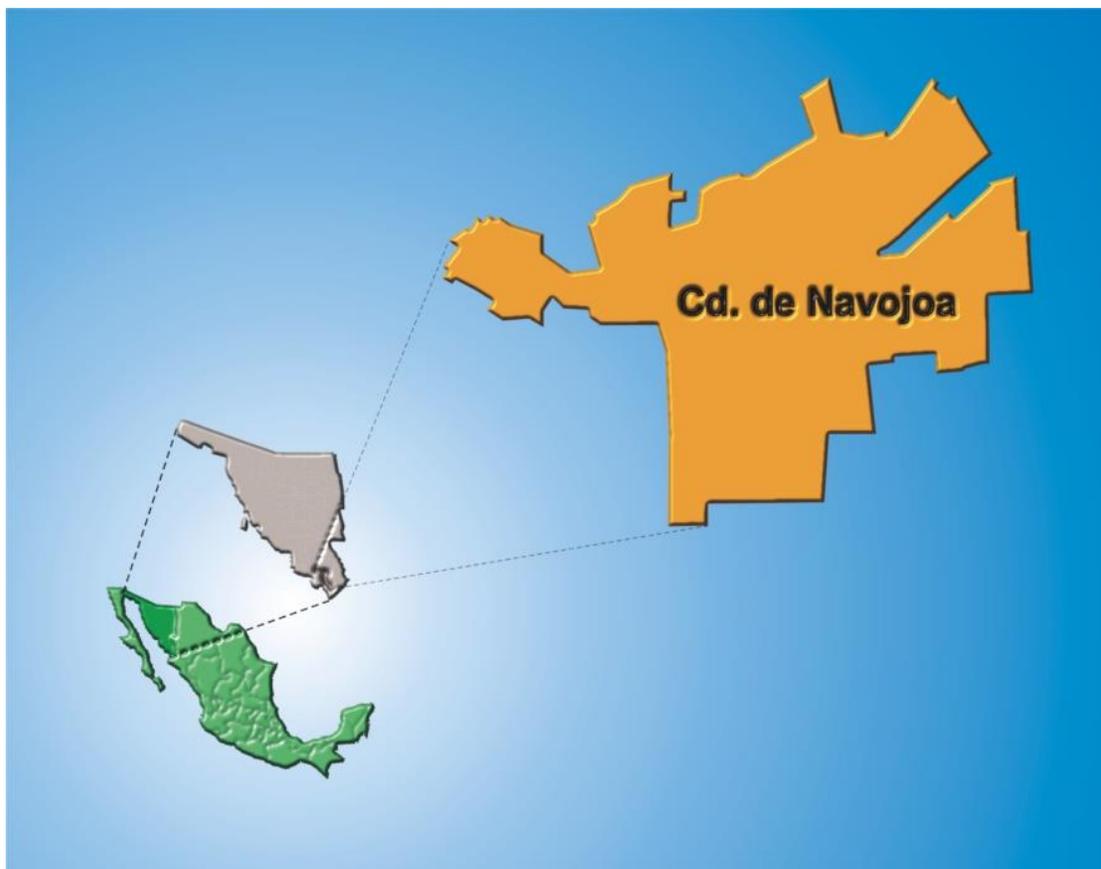


Figura 8.- Localización de la Ciudad de Navojoa

Las coordenadas geográficas de la ciudad son: 27° 50' Latitud Norte y 109° 27' Longitud Oeste de Greenwich. Al igual que en la mayor parte del Estado, se encuentra en la región físico geográfica denominada Llanura Costera del Pacífico, que se localiza hacia el oeste y sur de la Sierra Madre Occidental. La ciudad al igual que el municipio ocupa la zona llamada Planicie Costera del Sonora, que es una zona de suaves pendientes cruzada por el Río Mayo, el cual irriga el Distrito de Desarrollo Rural 38.

La ciudad se encuentra a una altitud de 38 metros sobre el nivel del mar y a 47 kilómetros del litoral.(Mladosich 1994)

2.3.2 Resumen Histórico del Abastecimiento de Agua Potable.

El servicio de agua potable hasta 1952 se obtenía mediante pozos a cielo abierto, cuyo líquido era extraído por aeromotores llamados papalotes.

El agua también era obtenida directamente del Río Mayo, sin embargo su calidad no era apreciada por los altos contenidos de manganeso que le daba un color y turbidez desagradable. Dichos contenidos de manganeso parecen ser producto de minas de ese material, localizados en lo que hoy es el vaso de la presa "Adolfo Ruiz Cortínez". Debido a esto último, en 1952, se hizo un estudio para dotar de servicio de agua potable y alcantarillado a la población. La lentitud con que fueron construidas las diferentes etapas en que se dividió esta obra, el desarrollo poblacional superó la cobertura del proyecto antes de la total ejecución del mismo, razón por la cual en la actualidad es poco eficiente. (Mladosich 1994)

2.3.3 Captación Actual del Sistema de Agua Potable

En Navojoa Sonora, el agua subterránea es captada a través de los 15 pozos con los que se abastece la ciudad que suman un caudal total de 767 lps, (ver figura 9).

En general la calidad del agua de los pozos es aceptable exceptuando aquellos con alto contenido de Mn que sobrepasan los límites máximos permisibles por la NOM -127 SSA que establece un máximo de 0.15 mg/L como son el caso de los pozos No. 2, 3, 13, 14, 17 y 18 y otros que presentan altas concentraciones de sólidos disueltos debida a su dureza, tal es el caso de los pozos No. 6, 12, 16 y San Ignacio que sobrepasan el límite máximo permisible de 500 mg/L de dureza expresada como CaCO_3 establecido por la NOM-127.

De los 15 pozos únicamente 6 pozos llegan al tanque de bombeo y cloración denominado “Dátil”, donde una vez clorado con gas cloro a una concentración aproximada de 1.5 mg/L de cloro libre residual se bombea al sistema de distribución que abastece la zona centro de la ciudad que es la más densamente poblada (Piña, M. 1997).

Los pozos que abastecen el tanque “Dátil”, son los pozos número 2, 3, 7, 12, 13 y 14; y el mayor aportador de Mn^{2+} es el pozo No.14, además de ser el que tiene un gasto mayor (120 Ips).

Los 9 pozos restantes abastecen de manera individual a otras zonas aledañas al centro de la ciudad. En tales pozos la cloración se efectúa en línea aplicando en la mayoría de los casos hipoclorito de sodio en solución directamente en la tubería de salida de cada pozo (Piña, M. 1997).

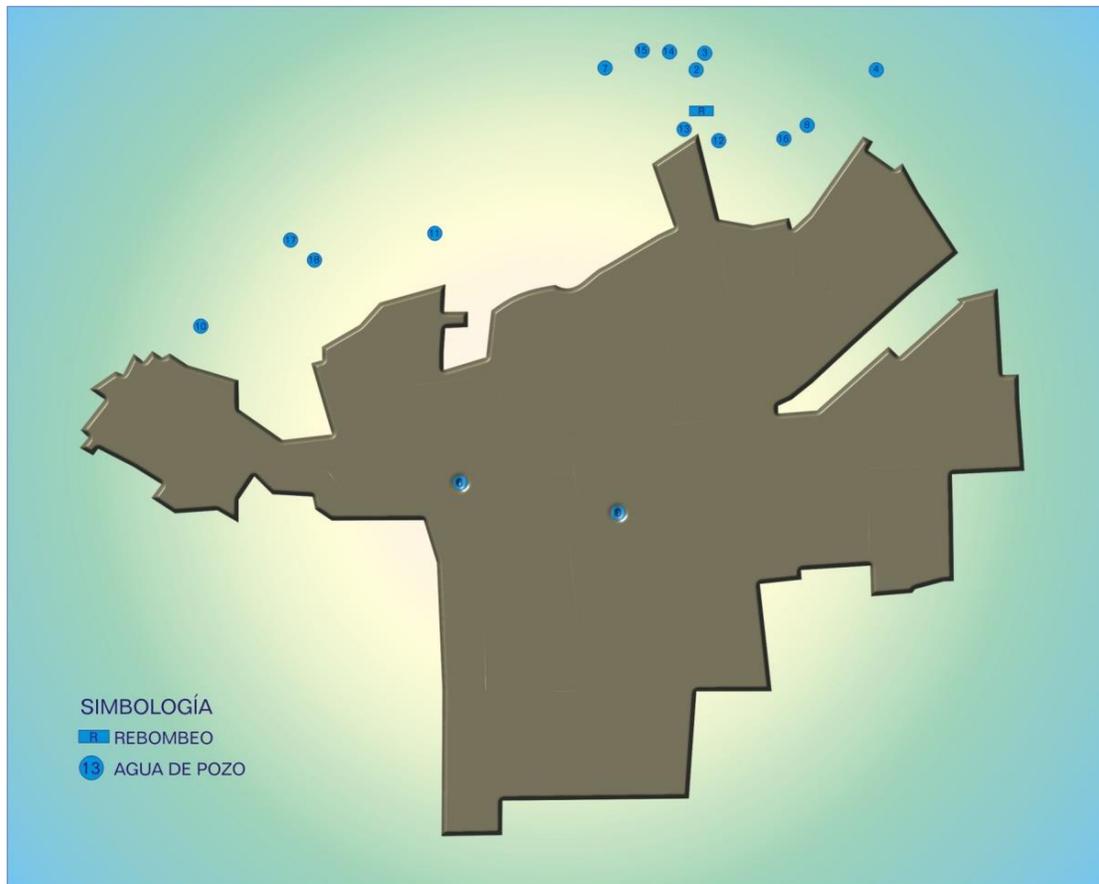


Figura 9.- Localización de las fuentes de captación

3. METODOLOGÍA

3.1. Metodología General

3.1.1 Zeolita Natural

En la etapa inicial se trabajó con una zeolita natural tipo clinoptilolita, denominada ZN. Esta muestra de mineral fue recolectada directamente en un yacimiento ubicado a $29^{\circ} 36'$ latitud norte y $110^{\circ} 38'$ longitud oeste, denominado “Cerro de Oro”, en el municipio de Rayón, figura 10.



Figura 10. Localización del depósito de zeolita natural tipo clinoptilolita.

3.1.2 Purificación de la Zeolita.

La muestra de zeolita se redujo de tamaño con una quebradora de quiijadas y una de anillos, y por último el mineral se cribó tomándose la fracción a -14,+80 para las futuras pruebas.

Muestras de la zeolita ZN fueron sometidas a un proceso de purificación, esquematizado en la figura 11. (Runping Han et al, 2006).

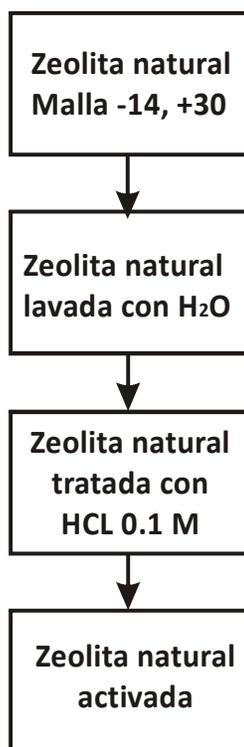


Figura 11. Proceso para eliminar alcalinidad de zeolita natural (ZN)

En el proceso, la muestra de zeolita natural fue cribada a malla -14, +30. Como segundo paso, se agregaron 1000 mL de agua desionizada a una muestra de 300 g de la zeolita y la mezcla fue calentada por 20 minutos sin ebullición. Posteriormente se filtró a través de un embudo Buchner con filtros lentos Whatman No. 42 y se obtuvieron una fracción líquida y una fracción sólida; esta última, se secó a 110° C por un tiempo de 2 horas. En el tercer paso se agregaron 1000 mL de una solución de HCl de concentración 0.1 mol/L, por un tiempo de 24 horas, enjuagándose con agua desionizada por 5 ocasiones y secándose a temperatura ambiente.

3.1.3 Homoionización de la Zeolita

Muestras de la zeolita ZN activada fueron sometidas a un proceso de homoionización, esquematizado en la figura 12



Figura 12. Proceso para convertir ZN a forma sódica

Para incrementar la capacidad de intercambio catiónico y preparar la zeolita para ser recubierta con óxidos de manganeso se empleó el procedimiento descrito por Carland y Aplan (1995), modificado para este estudio, donde se dividió en lotes de 100 g y se adicionaron 300 mL de una solución 1 M de NaCl por lote, los cuales fueron calentados en un autoclave durante dos horas a 120°C y 2 atm. Después de un período de enfriamiento las muestras fueron filtradas y lavadas tres veces con agua desionizada. El procedimiento completo se repitió en dos ocasiones adicionales. Finalmente la zeolita se secó a 110°C durante 12 horas y se guardó en depósito de polietileno.

3.1.4 Zeolita Cubierta con Óxidos de Manganeso (ZCOM)

En este proceso, muestras de la zeolita ZNA fueron sometidas a un proceso de intercambio iónico de Na^{2+} por Mn^{2+} (ZMN) y otro de adsorción, al oxidar la ZMN con KMnO_4 , esquematizado en la figura 13

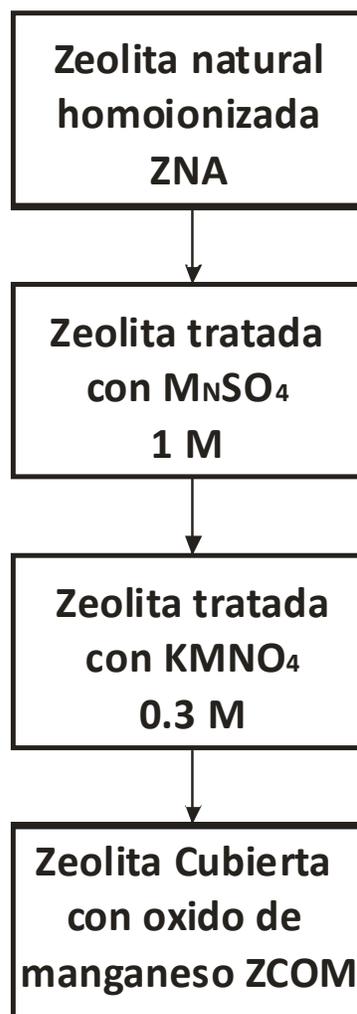


Figura 13. Proceso para formar óxidos de Manganeso

En el tercer proceso, sugerido por Burtica y Pode (2000), para intercambiar el Na^{2+} por Mn^{2+} , se añadieron 1000 mL de una solución 1M de Sulfato manganoso monohidratado ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) a una masa de 300 g de zeolita ZNA, poniéndose en contacto por un tiempo de 3 horas a temperatura ambiente (25°C). Posteriormente se filtró a través de un embudo Buchner con filtros lentos Whatman No. 42 y la fracción sólida, ZMN, se enjuagó con agua desionizada por 5 ocasiones y se secó a 110°C por un tiempo de 2 horas.

En el siguiente paso se agregaron 1000 mL de una solución de KMnO_4 de concentración 0.3 M, a 300 g de ZMN tratada en el paso anterior, para llevar a cabo el proceso de oxidación de la zeolita, por un tiempo de 3 horas a temperatura ambiente (25°C). Posteriormente se filtró a través de un embudo Buchner con filtros lentos Whatman No. 42 y la fracción sólida, zeolita cubierta con óxidos de manganeso, ZCOM, se enjuagó con agua desionizada por 5 ocasiones, para remover el exceso de KMnO_4 . Se secó a temperatura ambiente y se guardó en frascos de plástico.

3.1.5 Caracterización física de la zeolita

Se caracterizaron aquellas propiedades físicas de la zeolita que son de utilidad para su aplicación como material adsorbente en el lecho de un reactor fijo como: densidad aparente, densidad real, gravedad específica, porosidad, resistencia a la fricción y para su homoionización a alta temperatura descrito en la sección 2.2.7, estabilidad térmica. A continuación se describe la metodología empleada.

- Densidad aparente. Se lavaron las muestras de zeolita y se dejaron secar a 110°C durante 24 horas. Las muestras frías se introdujeron en una probeta de 100 mL. Se determinó la masa de la cantidad de zeolita contenida en este volumen.
- Densidad real. Se pesó un matraz volumétrico de 100 mL, limpio y seco (MA). Una muestra de 50 g de zeolita se colocó en este matraz volumétrico y se pesó en

su conjunto (MS). Posteriormente se agregó agua desionizada hasta humedecer bien la zeolita asegurándose de tener agua sobrenadante. Se calentó brevemente hasta principio de ebullición y se aforó con agua hervida. Enseguida, se dejó enfriar revisando el aforo y se pesó nuevamente (MSW). Se retiró el contenido del matraz y se llenó con agua destilada hasta marca de aforo, pesándose nuevamente (MW). Se investiga la densidad del agua a la temperatura en que se encuentra (DW). La densidad real (DR) se calcula de la siguiente manera.

$$DR = DW(MS-MA) / (MW + MS - MA - MSW) \quad (23)$$

- Gravedad específica. Se realizó con una variable del método del picnómetro (Díaz y Soto, 1987). Se pesó un matraz volumétrico de 100 mL, limpio y seco (P₁). Una muestra de 50 g de zeolita se colocó en este matraz volumétrico y se pesó en su conjunto (P₂). Posteriormente se agregó agua destilada hasta marca de aforo, pesándose nuevamente (P₃). Se retiró el contenido del matraz y se llenó con agua destilada hasta marca de aforo, pesándose nuevamente (P₄). La gravedad específica (GE) se calcula de la siguiente manera.

$$GE = P_2 - P_1 / (P_4 - P_1) - (P_3 - P_2). \quad (24)$$

- Determinación de porosidad. Se pesaron 50 g de zeolita a un tamaño de -20, +40 mallas y se colocaron en un vaso de precipitado de 500 mL, se agregó agua hasta cubrirla completamente. Se hirvió por espacio de 10 minutos para desplazar el aire de los poros. Después se vació la muestra de zeolita, se secó superficialmente con papel secante y se dejó airear por 5 minutos. Se pesó nuevamente y el aumento de peso dividido entre la densidad del agua es el volumen de los poros por gramo de mineral. Con la siguiente ecuación se calculó la porosidad del mineral. (Díaz y Aguayo, 1999; Smith 1998)

$$E_p = V_g \rho_p \quad (25)$$

Donde:

V_g = Volumen de espacios vacíos por gramo de mineral

ρ_p = Densidad del mineral

E_p = Porosidad del mineral o fracción de espacios vacíos

- Resistencia a la fricción. Una muestra de 25 g de zeolita malla -40, +80, se colocó en un matraz volumétrico de 250 mL con 75 mL de agua destilada. El matraz se agitó a 150 rpm durante una hora; la zeolita fue secada y tamizada en malla -80, +100. La masa de la zeolita retenida en esta última malla fue utilizada para calcular el porcentaje de resistencia a la fricción.
- Estabilidad térmica. A una muestra de 10 g de zeolita malla -20, +30 le fue determinado el porcentaje de la humedad por el método gravimétrico. Posteriormente se procedió a calcinarla en la mufla a 500°C. Se determinó la pérdida de masa.

3.1.6 Capacidad de Intercambio Catiónico Calculada (CIC) de la Zeolita

Se pesaron 10 g de zeolita natural y se agregaron a un volumen de 500 mL de una solución de $\text{NH}_4 \text{Cl}$ de concentración molar 0.25 mol/L y se pusieron en contacto con agitación de 150 rpm durante 24 horas. Se analizó el contenido de la solución remanente de, Na, K, Ca y Mg por espectrometría de absorción atómica.

La capacidad de intercambio catiónico calculada se determinó como la suma de la cantidad total de equivalentes de Na, K, Ca y Mg presentes en la solución. (Márquez, Herrera y Gutiérrez, 1999).

3.2 Métodos Analíticos

3.2.1 Difracción de Rayos X

La composición cristalográfica de la zeolita fue analizada mediante difracción de rayos X, empleando un difractómetro RIGAKU, modelo GEIGERFLEX D/MAXB, acoplado a un tubo de rayos X de ánodo de cobre. Se seleccionó una longitud de onda de K; con un monocromador de haz difractado.

3.2.2 Microscopía Electrónica de Barrido

Las características morfológicas de la zeolita fueron obtenidas mediante un microscopio electrónico de barrido marca JOEL, modelo JSMLB5410LV equipado con detector EDS.

3.2.3 Espectrofotometría de Absorción Atómica

La concentración total de manganeso fue analizada por espectrofotometría de absorción atómica con un equipo Perkin Elmer 3110, empleando la metodología de la norma NMX-AA-051-SCFI-2001.

3.3 Experimentos en Reactores Intermitentes

Los reactores intermitentes de mezcla completa fueron usados para estudiar la remoción de manganeso por la zeolita cubierta con óxidos de manganeso (ZCOM).

Se investigó el efecto del tiempo de contacto en la selectividad de la zeolita tipo clinoptilolita natural (ZN) y ZCOM por el Mn^{2+} con el fin de estudiar el comportamiento de mejor adsorción y definir el tiempo de equilibrio. Este contaminante fue estudiado en

solución natural para describir su capacidad por los sitios adsorbidos. Para cada tipo de zeolita se utilizó pH natural.

Las pruebas se llevaron a cabo, empleando matraces de 250 mL de capacidad, con 100 mL de solución y 2 g de zeolita, agitados por medio magnético a tiempos de 5, 10, 30, 60, 120, 180, 240, 360, 720 y 1440 minutos a una velocidad de agitación de 600 rpm. Se empleó agua con concentraciones de manganeso procedentes del pozo 14.

Se estudió también el efecto de la concentración de cloro, 1.00 y 2.50 ppm de hipoclorito de sodio, en la adsorción de manganeso, utilizando ZCOM. Las pruebas se realizaron en condiciones de 20 g/L de zeolita, relación solido-líquido de 50, concentración inicial de Mn^{2+} de 1.30 ppm procedente del pozo 14, velocidad de agitación de 600 rpm y pH natural, a un tiempo de contacto de 180 minutos.

El efecto de la dosificación de ZCOM (g/L) en la capacidad de adsorción de la zeolita, se llevó a cabo utilizando concentraciones de 10, 20, 30, 40, 50 y 60 g de ZCOM/L, a temperatura ambiente, pH 7.52, concentración inicial de Mn^{2+} de 8.55 mg/L, preparada con agua desionizada, velocidad de agitación de 600 rpm y un tiempo de contacto de 180 minutos.

Con el objeto de estudiar el efecto de la concentración inicial sobre el grado de adsorción en ZCOM, se utilizó una serie de soluciones de concentraciones que variaron de 38 a 676 ppm de manganeso preparadas con agua desionizada. Estas pruebas se realizaron en condiciones de 20 g/L de resina, pH 7.23, velocidad de agitación de 600 rpm, relación solido-líquido de 50 y un tiempo de contacto de 180 minutos.

3.4 Preparación de las Isotermas de Adsorción

Las isotermas de Adsorción se obtuvieron a través de los siguientes pasos:

1. Una masa 20 g/L de zeolita ZCOM se puso en contacto durante 15 días, sin agitación, con soluciones conteniendo 38, 77, 160, 330 y 676 mg/L de Mn^{2+} , preparadas con agua desionizada, y al término se obtuvo la lectura del sorbato residual (C_e) de cada componente.
2. La concentración de sorbato retenido se calculó por diferencia entre la concentración inicial y la concentración final del ión.
3. Se determinó la relación $x/m = (\text{masa del sorbato retenido})/(\text{masa de zeolita})$.
4. Se graficó C_e contra x/m en escala log-log y se obtuvieron las constantes K y $1/n$ de la isoterma de Freundlich expresada como: $x/m = K C_e^{1/n}$.
5. Se graficó C_e contra $C_e/(x/m)$ y se obtuvieron las constantes K_d y Q_{\max} de la isoterma de Langmuir expresada como: $(x/m) / Q_{\max} = K_d C_e / (1 + K_d C_e)$.

3.5 Experimentos en Reactor de Lecho Fijo.

En los experimentos en reactor de lecho fijo se empleó un reactor de lecho lo suficientemente corto para observar la saturación de la columna en un período breve. Las pruebas en línea se realizaron en columna circular de acrílico de 4.4 cm de diámetro interno, empacada con un lecho de 6.5 cm de zeolita recubierta de óxidos de manganeso, colocado sobre una capa de soporte de gravilla de 3 cm para la distribución uniforme de flujo, ver figura 14.

El tamaño de la zeolita empacada varió entre -14, +40 mallas para evitar los efectos de pared en el flujo a través del lecho. Para conocer las características granulométricas de la ZCOM se realizaron pruebas en laboratorio consistentes en determinar el tamaño o diámetro efectivo (D_{10}) y coeficiente de uniformidad (C.U) del material.

- Para determinar la granulometría del lecho filtrante se procede a secar una muestra de ZCOM a 100°C durante 12 horas hasta quitarle toda la humedad.
- Una vez seca, se le mezcla varias veces y se coloca en la serie de tamices seleccionados.
- Se someten los tamices a vibración intensa, por sistema mecánico, para que el material se clasifique en ellos según su tamaño.
- Luego se extrae el contenido retenido en cada uno y se pesa cuidadosamente. Se anota el número de tamiz, el tamaño de la abertura en mm, y el peso retenido por unidad. Los resultados se expresan en términos de tamaño o diámetro efectivo y coeficiente de uniformidad.
- Para calcular estos parámetros, el peso retenido por tamiz se acumula y luego se obtiene el peso que pasa, restando al peso de la muestra el peso retenido acumulado.
- Posteriormente se grafica el porcentaje acumulado que pasa por tamiz en función del tamaño del grano en milímetros, con lo cual se obtiene una curva que caracteriza la distribución de dicho material.
- En esta curva se determina el tamaño del grano para el valor del 10% que pasa y ese será el diámetro efectivo. Se halla luego el tamaño del grano para el 60% y se divide por el 10% y ese será el coeficiente de uniformidad.

La columna fue alimentada con agua cruda procedente del pozo 14 de Navojoa y con una solución de hipoclorito de sodio (NaOCl) a concentración de 2.5 mg/L, a través de una bomba peristáltica Masterflex, acoplada con dos cabezales y se trabajó con una carga hidráulica de $1.315 \text{ cm}^3/\text{cm}^2\text{-min}$, con un vacío de lecho de aproximadamente

40%. Para la solución del influente se emplearon las mismas concentraciones que en los estudios en reactor intermitente. El pH de la solución fue el natural y no se observaron cambios significativos en este valor a lo largo de las corridas.

Se tomaron muestras a diferentes horas de operación de la columna para observar la evolución de la concentración de manganeso en el agua tratada con respecto al tiempo. La operación del sistema se detendrá cuando la concentración de manganeso en el efluente alcance la saturación del medio (concentración de entrada igual a concentración de salida) y/o la operación del sistema sea mayor de 65 horas continuas.

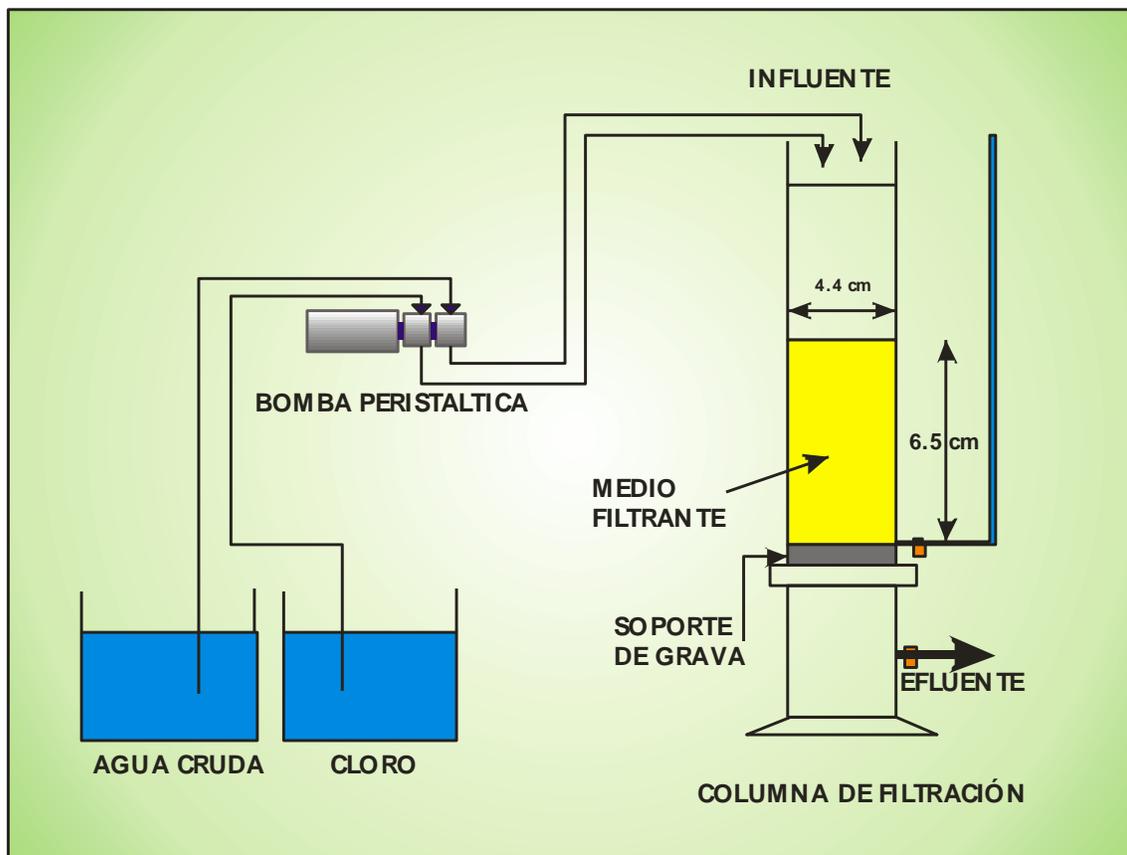


Figura 14 Columna empacada con zeolita acondicionada con MnO_2 (ZCOM)

4. RESULTADOS

4.1 Caracterización Física de la Zeolita

En esta sección se presentan las características físicas y la capacidad de intercambio catiónico de la zeolita tipo clinoptilolita, mismas que fueron aplicadas en los subsecuentes estudios experimentales en los reactores intermitentes y continuos.

4.1.1 Densidad Aparente, Densidad Real, Gravedad Específica, Porosidad y Resistencia a la Fricción.

Los resultados de las pruebas realizadas a la zeolita tipo clinoptilolita se muestran en la tabla 4.

Tabla 4. Resultados de pruebas para caracterización física de la zeolita

<i>Propiedad</i>	<i>Valor</i>
<i>Densidad aparente</i>	1.05 g/cm ³
<i>Densidad real</i>	1.7728 g/cm ³
<i>Porosidad</i>	0.3908
<i>Resistencia a la fricción</i>	4.82 %

En la zeolita bajo estudio con tamaño de malla -14, +30 se obtuvo una densidad aparente de 1.05 g/cm³. Para un tamaño de malla -40, +80 solamente se presentó una pérdida por fricción del 4.82%, y una porosidad del 39%. Estas características son adecuadas para trabajar con este material en reactores de lecho fijo.

4.1.2 Estabilidad Térmica

Se determinó por gravimetría la estabilidad térmica de la zeolita. A 500°C, se tuvo una pérdida de 0.08251%, la cual se considera que es mínima por ser menor de 0.1%, confirmando al material como muy estable.

4.1.3 Capacidad de Intercambio Catiónico Calculada

Los resultados obtenidos para la determinación de la capacidad de intercambio catiónico (CICC) de la zeolita natural, se muestra en la tabla 5.

Tabla 5. Capacidad de intercambio catiónico calculada.

Zeolita Natural	
Ión	Equivalentes donados (meq/100 mg)
Na ⁺	6.83
K ⁺	7.73
Mg ²⁺	4.91
Ca ²⁺	29.07
CIC calculada	48.54 meq/100 mg

La zeolita tipo clinoptilolita mostró un desprendimiento de 0.4854 meq/mg de iones promedio en su forma natural. Al emplear este método, los iones fueron generados por el intercambio iónico, ya que muchos de los iones extraídos podrían formar parte de la estructura de la matriz o de cristales poco robustos de la zeolita.

Esta capacidad se puede explicar recordando que en el proceso los iones intercambiables (K, Ca y Mg) son desplazados por NH_4 , que se encontraban originalmente ocupando los sitios catiónicos de la zeolita natural. Según Carland y Aplan,(1995) los cationes alcalinos y alcalinotérreos son desplazados de las soluciones acuosas por la Clinoptilolita natural siguiendo la secuencia: $\text{K}^+ > \text{Ca}^{2+} \gg \text{Mg}^{2+}$.

4.2 Características Mineralógicas

4.2.1 Difracción de Rayos X

Los componentes que se encuentran asociados a los minerales zeolíticos, cuya base es la clinoptilolita-heulandita son: montmorillonita, estilbita, erionita, cuarzo, natrolita, cristobalita, celadonita, sanidina, chabazita, ferrierita, mordenita, filipsita, laumontita, analcima, calcita, albita, moganita y biotita (Tsitsishvilli et al., 1992).

El difractograma obtenido de este análisis del mineral zeolítico reveló principalmente la presencia de clinoptilolita (Figura 15). Para fines de comparación se utilizó el patrón 00-039-1383-Clinoptilolite- $\text{KNa}_2\text{Ca}_2(\text{Si}_{29}\text{Al}_7)\text{O}_{72} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, de Agoura, California, USA. En este material se han encontrado las fases de otros componentes cristalinos en menor proporción, como el cuarzo.

DXR Zeolita Natural

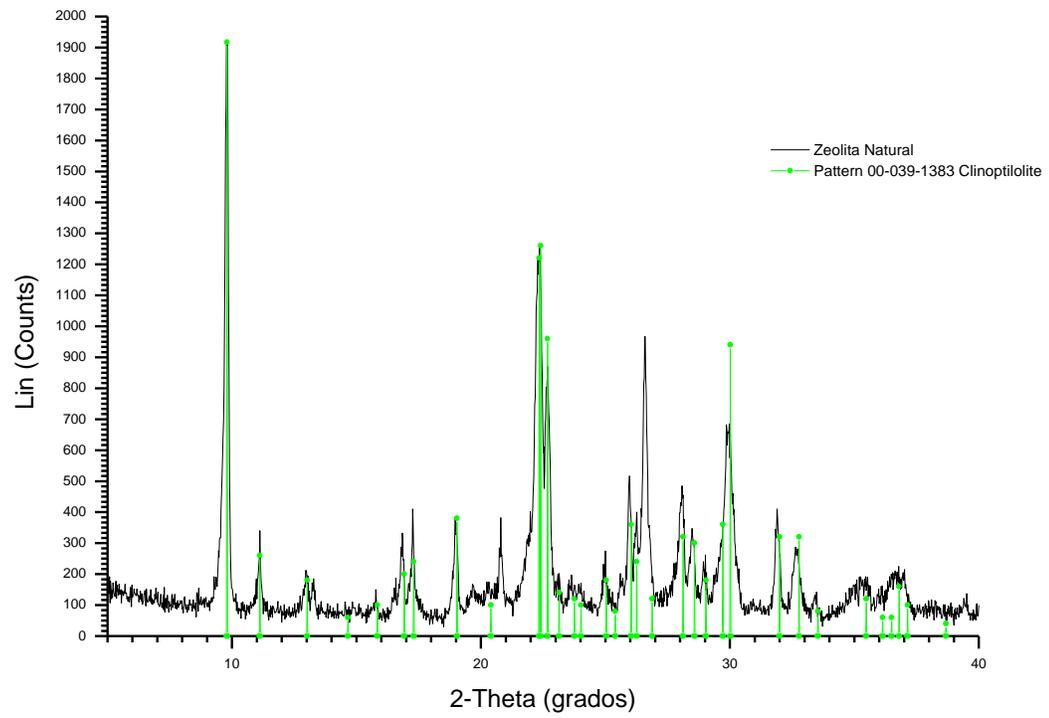


Figura 15. Difractograma de la Zeolita Natural

4.2.2 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

La imagen de microscopía electrónica de barrido (MEB) de una muestra de zeolita natural (Figura 16) revela la presencia de los cristales característicos de la clinoptilolita natural, que son cristales delgados de forma tabular, cúbica y poliédrica; la morfología coincide con lo reportado por Mumpton y Ormsby (1976), ya que la mayoría de los cristales presentan simetría monocíclica.

La Figura 17 muestra la imagen MEB del mismo material zeolítico modificado. En esta figura se puede observar también la superficie de la zeolita cubierta con óxidos de manganeso que se formaron durante el proceso de recubrimiento. En la escala del micrón, el revestimiento sintético está compuesto, en la parte superior, de una capa más consolidada de aproximadamente $30 \times 30 \mu\text{m}$ y parece estar creciendo en grupos en las depresiones superficiales y grietas de la zeolita.

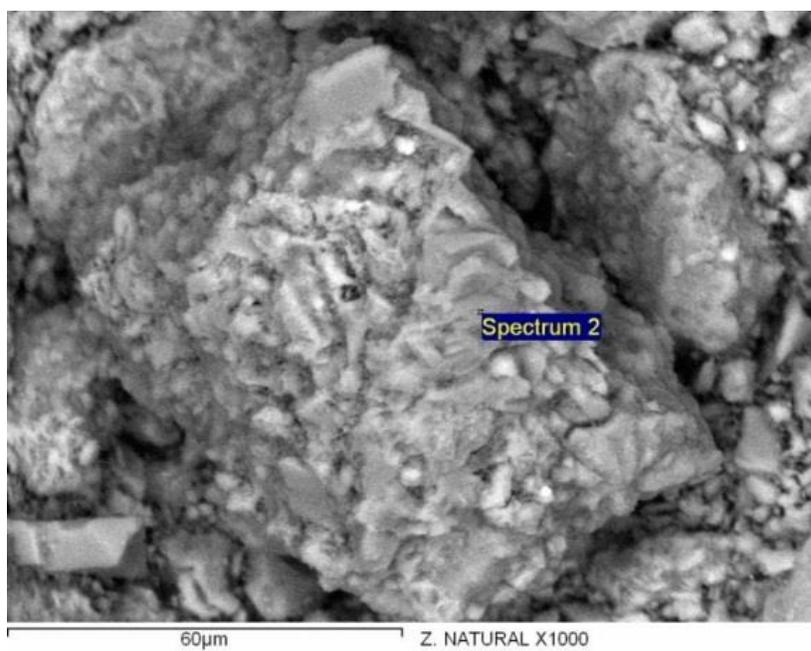


Figura 16. Microscopía de zeolita natural a 1000 X

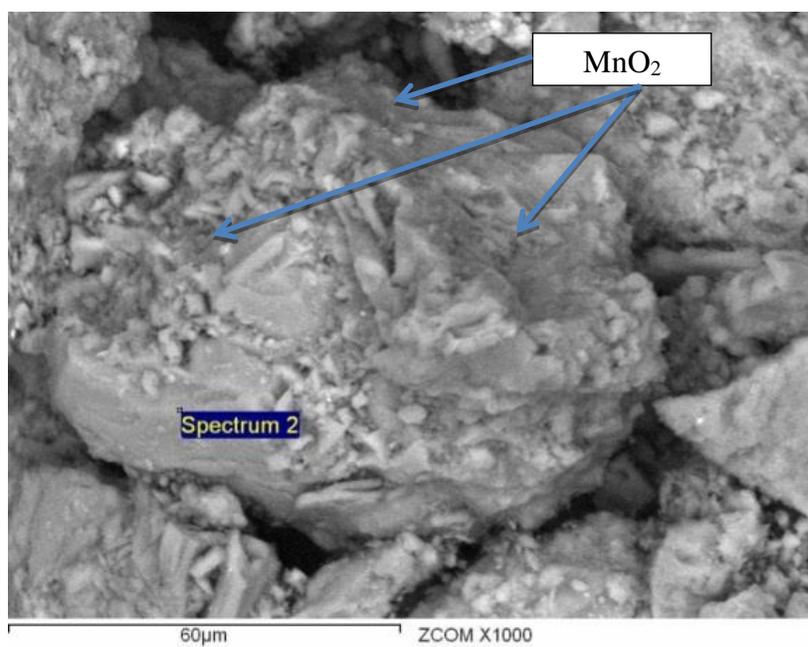


Figura 17. Microscopía de Zeolita Cubierta con Óxidos de Manganeso a 1000 X

En los análisis hechos por energía dispersiva de Rayos X (EDAX), se observan los principales elementos químicos de que está compuesta la zeolita en estudio. El microanálisis de la zeolita natural, figura 18, indica que los principales elementos presentes en la muestra analizada son: oxígeno, sodio, magnesio, aluminio, silicio, potasio, calcio y hierro, donde se puede apreciar que la altura de los picos de EDAX, son proporcionales a la concentración de los elementos presentes en las muestras. En la figura 19 se pueden observar los mismos elementos anteriores, además de la presencia de manganeso y del incremento del potasio. Esto confirma que la superficie de la zeolita natural fue cubierta con una capa de óxidos de manganeso por acción del KMnO_4 en el proceso de oxidación de la zeolita.

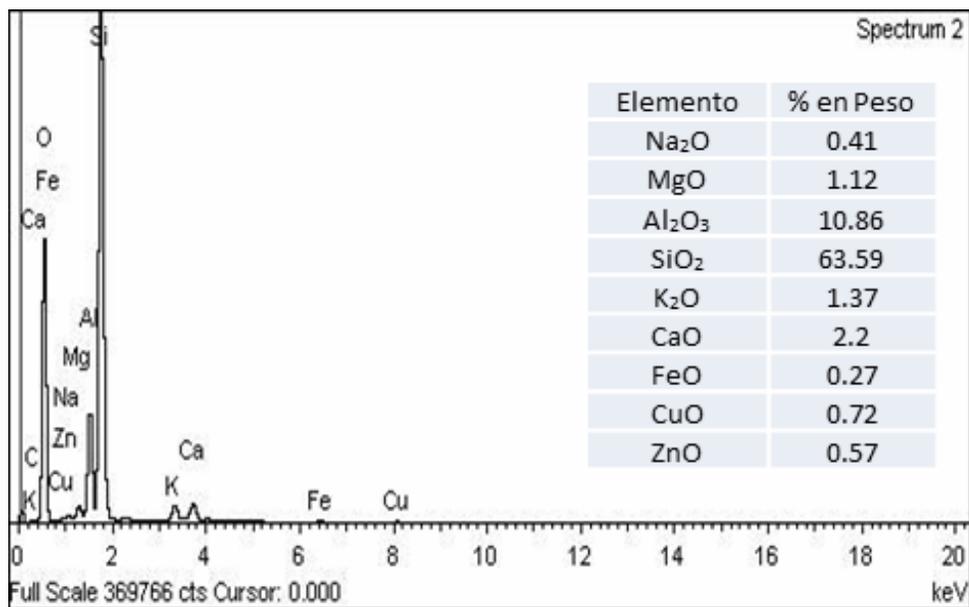


Figura 18. EDAX de Zeolita Natural

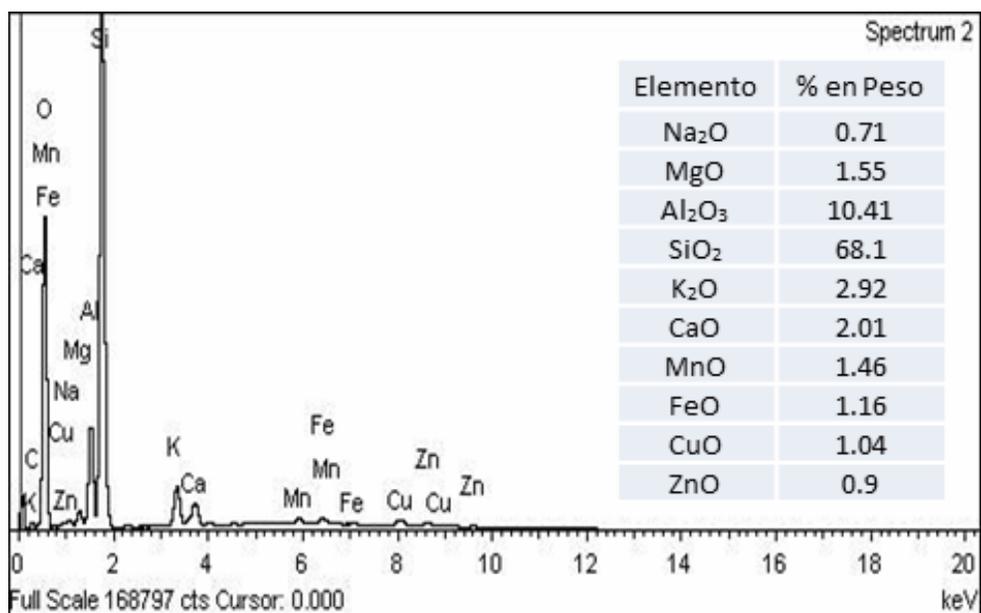


Figura 19. EDAX de Zeolita Cubierta con Óxidos de Manganeso

4.3 Experimentos en Reactores Intermitentes

4.3.1 Tiempo de Equilibrio

En las tablas 6 y 7, así como en la figura 20 se muestran los resultados de la extracción de manganeso en función del tiempo de contacto con la solución. La concentración inicial en la disolución fue de 1.42 mg/L, procedente del pozo 14 de Navojoa, Son., pH inicial de 7.38 y una cantidad de zeolita de 20 g/L.

Así mismo se presenta el tiempo de agitación de la disolución con zeolita natural y ZCOM, el rendimiento de la sorción Mn^{2+} adsorbido (mg /g) que representa la cantidad de metal extraído por gramo de zeolita y el % sorción que representa el porcentaje de metal extraído de la disolución.

Tabla 6. Extracción de manganeso en función del tiempo de agitación, utilizando ZN

Tiempo en contacto (min)	Concentración en equilibrio (ppm)	Mn ²⁺ adsorbido (mg/g)	Mn ²⁺ adsorbido (%)
5	1.23	0.0095	13.38
10	1.05	0.0185	26.06
15	0.69	0.0365	51.41
30	0.58	0.0420	59.15
60	0.49	0.0500	65.49
120	0.42	0.0515	70.42
180	0.39	0.0545	72.54
720	0.31	0.0555	78.17
1440	0.28	0.0570	80.28

Tabla 7. Extracción de manganeso en función del tiempo de agitación, utilizando ZCOM

Tiempo en contacto (min)	Concentración en equilibrio (ppm)	Mn ²⁺ adsorbido (mg/g)	Mn ²⁺ adsorbido (%)
5	1.34	0.0040	5.63
10	1.15	0.0135	19.01
15	0.97	0.0225	31.69
30	0.80	0.0310	43.66
40	0.56	0.0430	60.56
60	0.45	0.0485	68.31
90	0.18	0.0620	87.32
120	0.09	0.0665	93.66
720	0.00	0.0710	100.00
1440	0.00	0.0710	100.00

El tiempo de equilibrio es el instante a partir del cual se satura la zeolita y por más que se mantenga en contacto el metal y el material sorbente no aumentará la cantidad de metal extraída.

En la figura 20, en los primeros minutos de contacto, a medida que aumenta el tiempo aumenta la cantidad de manganeso adsorbido por la zeolita, pero a partir de 15 minutos la zeolita natural (ZN) alcanza el 50% de adsorción y su tendencia es a quedar saturada de Mn^{2+} con un porcentaje de sorción del 70 %, para un tiempo de 120 minutos. La zeolita cubierta con óxidos de manganeso (ZCOM) en los primeros 15 minutos sólo adsorbe el 31%, a los 60 minutos adsorbe el doble de manganeso y para un tiempo de 120 minutos ha alcanzado un porcentaje de adsorción del 93%, lo que indica que en el equilibrio casi todo el metal que teníamos en la disolución queda sorbido por la ZCOM.

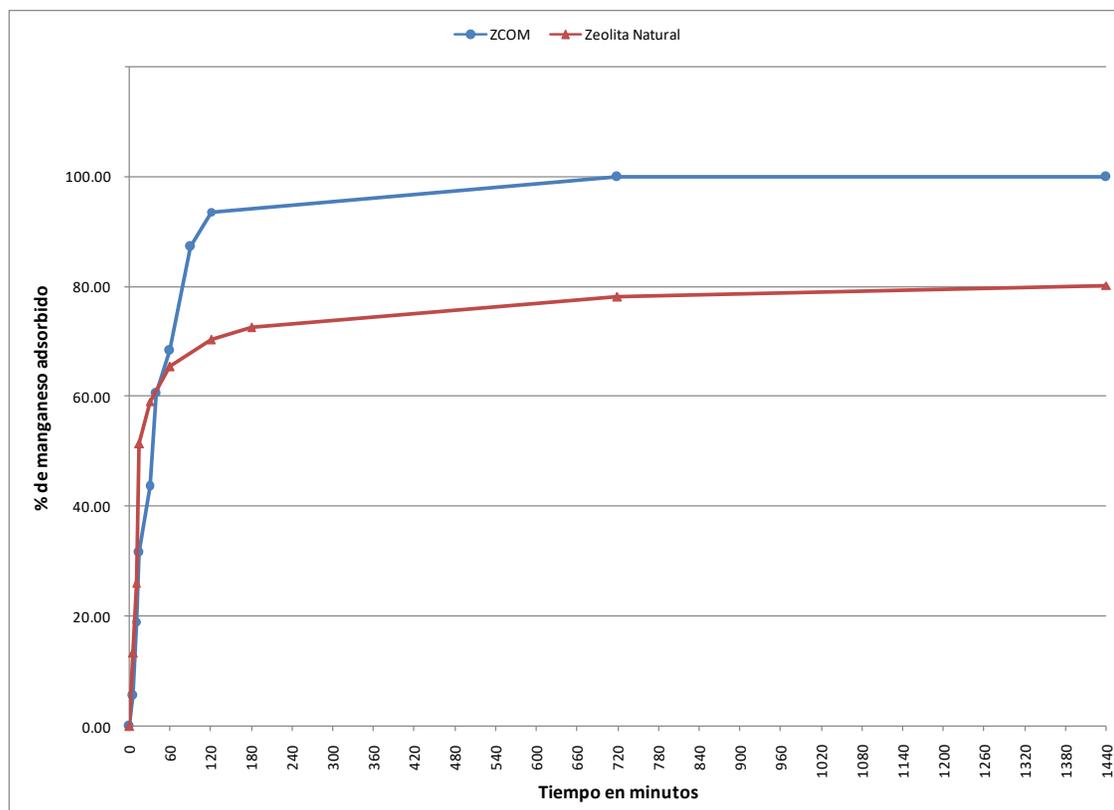


Figura 20. Extracción de Mn^{2+} en función del tiempo, Co de $Mn^{2+} = 1.42$ mg/L, ZCOM = 20 g/L.

También se observa que la ZN adsorbe 0.0570 mg de Mn^{2+} en un tiempo de contacto de 24 horas, mientras que la ZCOM adsorbe esa misma cantidad en un tiempo aproximado a los 70 minutos como se observa en las tablas 6 y 7.

Si comparamos la capacidad de adsorción de la ZN con respecto a la ZCOM, se observa que en un mismo tiempo de contacto de 120 minutos la ZCOM tiene una capacidad de adsorción de un 30% más que la ZN. De manera subsecuente, se tomó la ZCOM en estudios experimentales en los reactores intermitentes y continuos con el fin de revisar sus efectos a un tiempo de contacto de 180 minutos.

4.3.2 Efecto de la Dosificación de Hipoclorito de Sodio

Para determinar la influencia de la dosificación de Cl_2 se realizaron dos series de experimentos con concentraciones diferentes de cloro: 1.00 mg/L y 2.5 mg/L.

Los resultados de la experimentación se presentan en las tablas 8 y 9. En ellas se pueden observar los valores de concentración de equilibrio de las disoluciones, para diferentes tiempos de contacto, así como la cantidad de manganeso extraído por la ZCOM para cada condición de dosificación de hipoclorito de sodio y el porcentaje de sorción. Los valores de pH iniciales para 1.00 y 2.50 mg/L de cloro fueron 7.86 y 7.89 respectivamente.

Tabla 8. Extracción de manganeso en función del tiempo de agitación, utilizando 1.00 mg/L de cloro

Tiempo en contacto (min)	Concentración en equilibrio (ppm)	pH final	Mn ²⁺ adsorbido (mg/g)	Mn ²⁺ adsorbido (%)
5	1.26	7.80	0.002	2.73
10	1.21	7.77	0.005	7.27
30	0.90	7.79	0.020	30.91
60	0.65	7.88	0.033	50.00
120	0.38	8.05	0.046	70.91
180	0.26	8.17	0.052	80.00

Tabla 9. Extracción de manganeso en función del tiempo de agitación, utilizando 2.50 mg/L de cloro

Tiempo en contacto (min)	Concentración en equilibrio (ppm)	pH final	Mn ²⁺ adsorbido (mg/g)	Mn ²⁺ adsorbido (%)
5	1.06	7.85	0.012	18.46
10	0.96	7.84	0.017	26.50
30	0.70	7.82	0.030	46.15
60	0.52	7.82	0.039	60.00
120	0.45	7.88	0.043	65.38
180	0.44	7.93	0.043	66.15

En estas tablas (8 y 9), se muestran los valores de la sorción de Mn^{2+} por la ZCOM. En ellas pueden observarse la cantidad de metal retenido por la ZCOM, los valores de pH en el equilibrio, así como el porcentaje de remoción. En la tabla 8 observamos que para valores de pH más alcalinos la recuperación de Mn^{2+} es mayor. Sin embargo, a dosificación mayor de Cl_2 , el porcentaje de recuperación de Mn^{2+} es mas bajo, próximo al 65%.

A continuación se muestra una figura con la remoción de Mn^{2+} en función del tiempo para cada concentración de Cl_2 , (Figura 21).

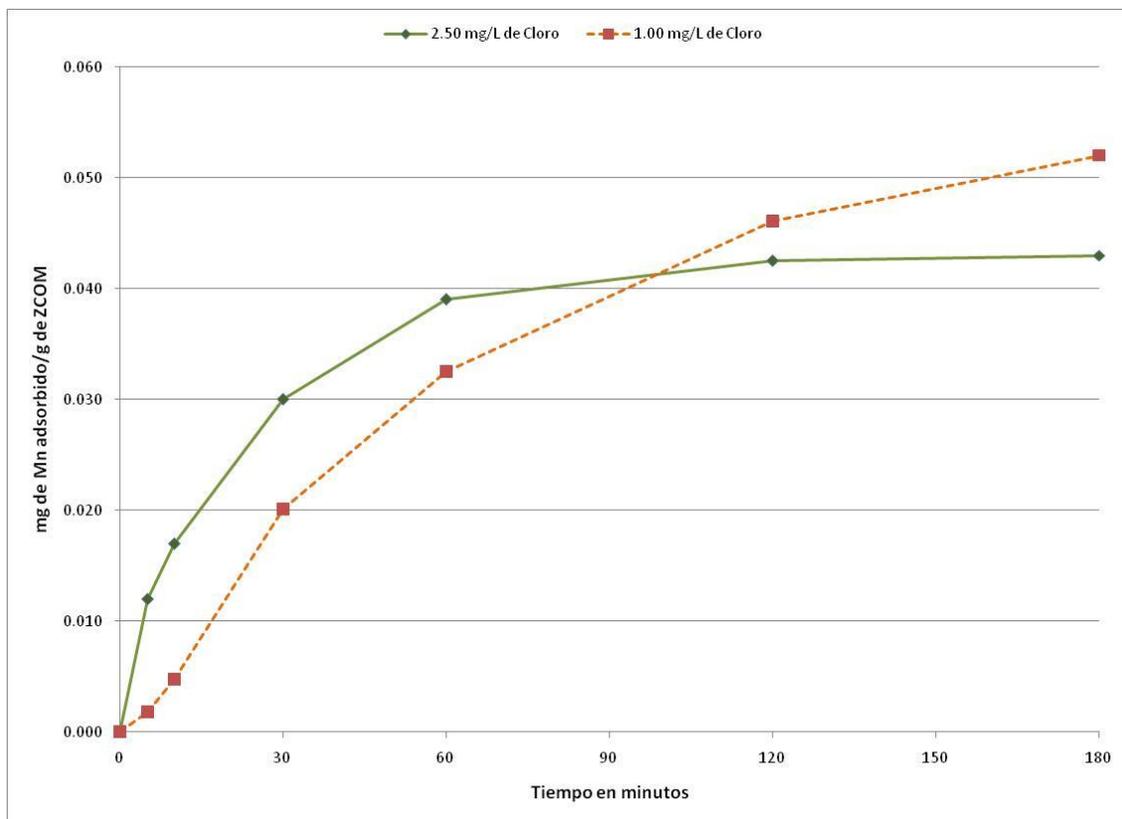


Figura 21. Efecto de la dosificación de Cl^{2+} sobre la eficiencia de remoción de Mn^{2+} .
 $C_0 = 1.30 \text{ mg/L}$ de Mn^{2+} , $\text{ZCOM} = 20 \text{ mg/L}$

Los resultados muestran dos hechos diferentes. Primero, que aunque en la dosificación de 2.50 mg/L de Cl_2 , se obtuvo, en los primeros 60 minutos, una remoción del orden del 60%, muy próxima al equilibrio, esto se debió a que no se produce un cambio importante en el valor del pH final, ya que a estos valores la concentración de ácido hipocloroso, HOCl, es alta y por lo tanto se presenta un fenómeno rápido de oxidación del manganeso en solución por lo cual se tiende en forma más rápida al equilibrio. El segundo hecho es que a concentración menor de cloro la reacción de oxidación es baja y se presenta, después de los 30 minutos, un aumento de los iones OH de la solución. A partir de este hecho se da así el fenómeno de autocatálisis, por lo que la capacidad de adsorción de la zeolita aumenta por presentarse la difusión intrapartícula hacia el interior de la ZCOM.

Así que finalmente se escogió trabajar para pruebas en continuo, con una dosificación de 2.50 mg/L de Cloro, ya que a esta concentración la oxidación de manganeso es rápida y se tiene un mecanismo de reacción más homogéneo debido a la ley de acción de masa del cloro residual (Knocke W. et al. 1997).

4.3.3 Efecto de la Cantidad de Masa.

En la tabla que sigue a continuación (Tabla 10) se muestra la cantidad de manganeso adsorbido en la ZCOM para las diferentes cantidades de masa utilizada. Se expresa también el porcentaje de eliminación de manganeso para una concentración inicial de 8.55 mg/L.

Tabla 10. Extracción de manganeso en función de la concentración de ZCOM.

Concentración de ZCOM (g/L)	Mn ²⁺ adsorbido (mg/L)	Mn ²⁺ adsorbido (mg/g)	Mn ²⁺ adsorbido (%)
10	6.36	0.636	74.39
20	7.82	0.391	91.46
30	7.83	0.261	91.58
40	8.15	0.204	95.32
50	8.21	0.164	96.03
60	8.22	0.137	96.14

En la tabla 10 se puede observar que a medida que aumenta la concentración de ZCOM, aumenta el porcentaje de adsorción de manganeso. Así, para una concentración de masa de 10 g/L a 60 g/L, la capacidad de remoción de manganeso aumenta del 74.39% al 96.14% y se mantiene constante. Esto se debe a la gran cantidad de sitios disponibles para la adsorción de iones de Mn(II). Por otra parte, en la Figura 22 se representa la cantidad de manganeso adsorbido por gramo de ZCOM contra la dosis de adsorbente y se observa que la capacidad de adsorción por unidad de masa es mayor en dosis bajas y se va reduciendo a dosis más altas de masa. Hay muchos factores, que pueden contribuir a este efecto. El factor más importante es que los sitios disponibles no se han saturado durante la reacción de adsorción debido al aumento de la cantidad de ZCOM.

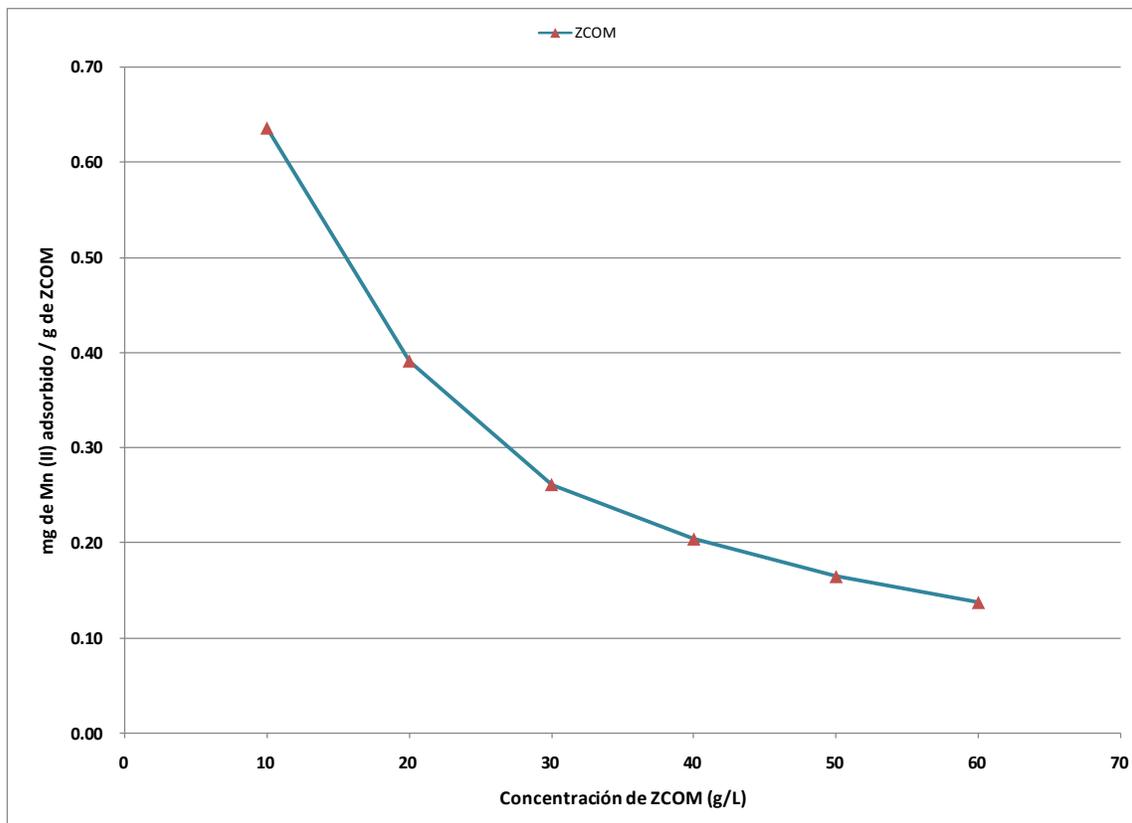


Figura 22. Efecto de la dosificación de ZCOM sobre la eficiencia de remoción de Mn^{2+} .
 $C_0 = 8.55$ mg/L de Mn^{2+} , $V = 100$ ml, tiempo = 180 min

En la figura 22 observamos que el número de sitios disponibles para la sorción aumentan al incrementarse la dosis de adsorbente y, por lo tanto, da lugar al aumento de la cantidad de Mn^{2+} adsorbido. La disminución de adsorción de manganeso en el equilibrio se debe principalmente al aumento en la cantidad de masa de la ZCOM debido principalmente a una mayor disponibilidad de sitios de sorción en el proceso de adsorción.

4.3.4 Efecto de la Concentración Inicial

Los resultados de la eliminación de Mn^{2+} con ZCOM para distintas concentraciones iniciales de metal, se pueden ver en la Tabla 11. En esta tabla se presentan para cada valor de concentración inicial, los valores de la concentración final en el equilibrio, así como la cantidad de metal retenido por masa de ZCOM.

Tabla 11. Extracción de manganeso en función de la concentración inicial, utilizando ZCOM

Concentración inicial (ppm)	Concentración en equilibrio (ppm)	Mn^{2+} adsorbido (mg/g)	Mn^{2+} adsorbido (%)
38	8	1.50	78.95
77	44	1.65	42.86
160	125	1.75	21.88
330	287	2.15	13.03
676	627	2.45	7.25

En la tabla anterior podemos observar que un aumento de la concentración inicial de Mn^{2+} provoca un aumento de la cantidad de Mn^{2+} adsorbido en la ZCOM, aunque evidentemente el porcentaje de extracción disminuye. La cantidad de metal extraído no presenta variación lineal, ya que aumentar unas 18 veces la concentración inicial de metal en la disolución representa aumentar alrededor de 1.6 veces la extracción de metal. De igual modo se puede ver que a partir de concentraciones iniciales de 160 ppm en adelante, la sorción se mantiene, en promedio, alrededor de 0.35 mg/g.

En la Fig. 23 se representa la cantidad de manganeso adsorbido por gramo de ZCOM, respecto a las concentraciones en el equilibrio. Se puede observar que para concentraciones de equilibrio inferiores a 125 mg/L el proceso de remoción de Mn^{2+} aumenta en menor grado y de forma más lenta; en forma contraria, a partir de esta concentración el proceso de remoción de manganeso es dos veces mayor, acercándose a un valor próximo a los 2.45 mg de Mn^{2+} /g de ZCOM.

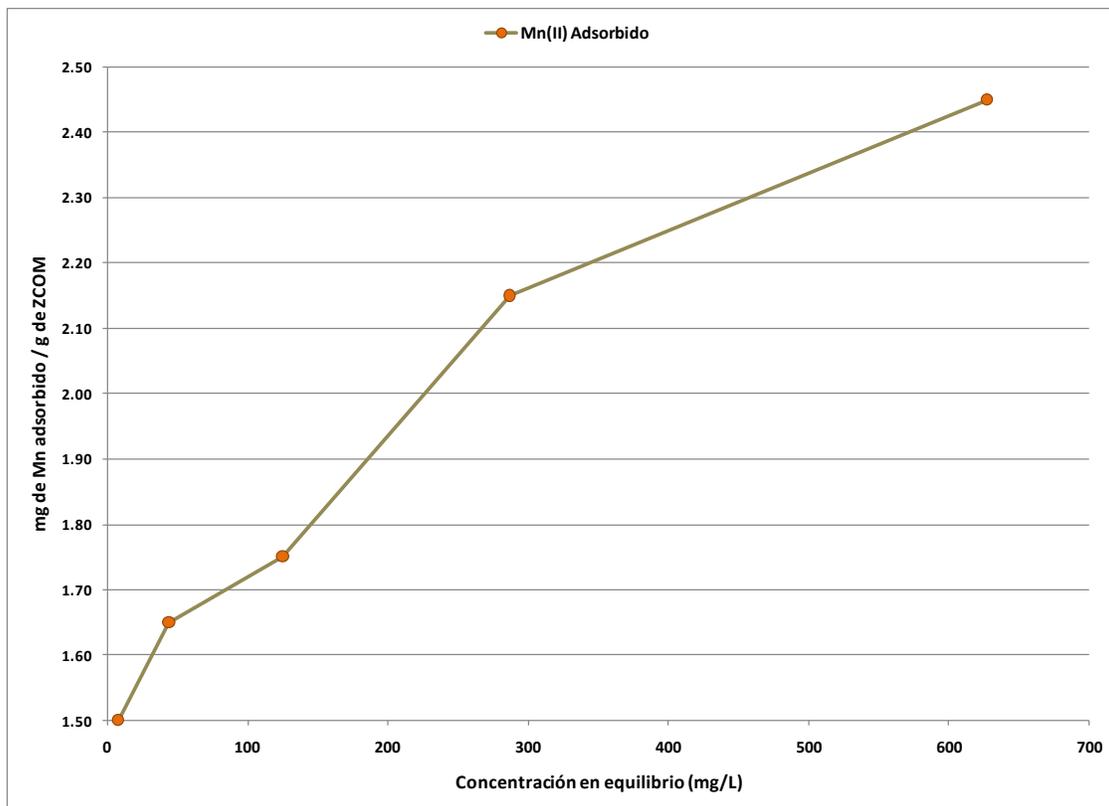


Figura 23. Efecto de la concentración de equilibrio sobre la cantidad de remoción de Mn^{2+} . $C_0 = 1.30$ mg/L de Mn^{2+} , ZCOM = 20 mg/L, V = 100 ml, tiempo = 180 min

4.4 Isotermas de Adsorción

La mayoría de los datos experimentales con respecto a la adsorción representan mediciones de equilibrio (Treybal, R. 1988). Estas relaciones de equilibrio se presentan como isotermas de adsorción, las cuales se obtienen graficando en las abscisas la concentración de soluto en la solución y en las ordenadas la concentración de soluto en la superficie del adsorbente, una vez que se ha alcanzado el equilibrio.

Con el fin de comprobar qué modelo de adsorción es el que describe mejor la retención de manganeso sobre la ZCOM, se han tratado los datos para verificar si se ajustan al modelo propuesto por Langmuir o por Freundlich, ya que son los modelos más usados.

4.4.1 Modelo de Langmuir

En la Fig. 24 se muestra la recta que ajusta los pares de valores (C_e/q_e , C_e). Se observa, como la recta se ajusta con una buena correlación a la ecuación de Langmuir, como se puede observar en la tabla 12.

Representando C_e/q_e , C_e , se obtienen los parámetros b y q_{\max} , (tabla 12). El valor de q_{\max} se obtiene como la pendiente de la recta, y el de b a partir de la ordenada en el origen.

Tabla 12. Parámetros de la sorción del Mn(II) con ZCOM a 25°C. Modelo de Langmuir

Ecuación de Langmuir	Kd (L/mg)	q _{max} (mg/g)	R ²
$q_e = (q_{max}k_d C_e) / (1 + k_d C_e)$	0.03357	2.5157	0.9930

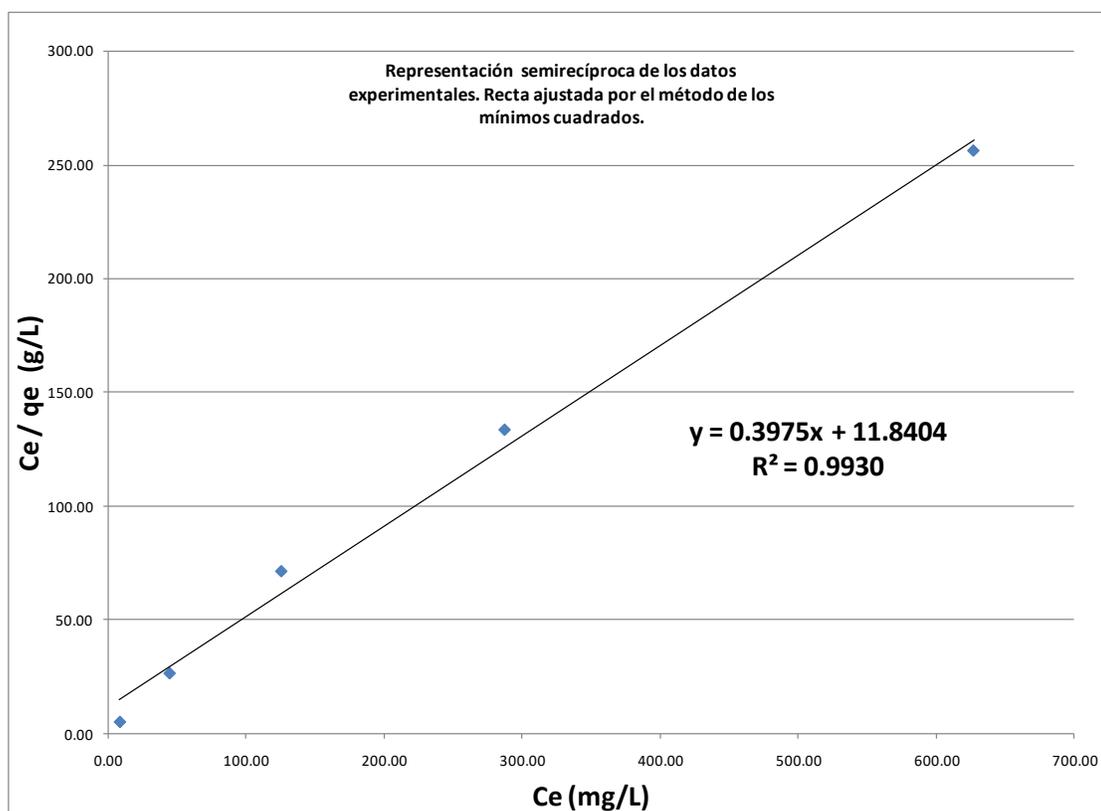


Fig. 24. Ajuste de los datos experimentales de la eliminación de Mn(II) con ZCOM, ecuación de Langmuir linealizada a 25°C

4.4.2 Modelo de Freundlich

En la Fig. 25 se muestra la recta que ajusta los pares de valores $\log q_e$, $\log C_e$. Se observa, que la recta se ajusta con una correlación de a 0.889

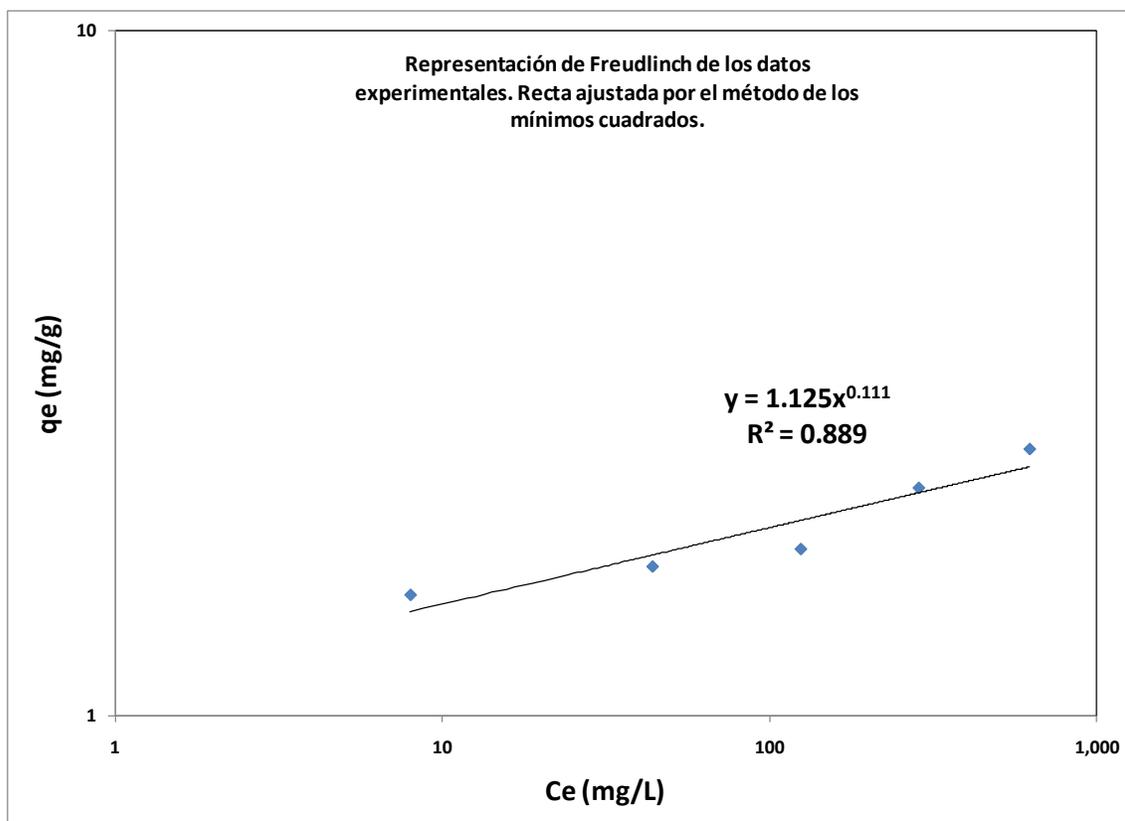


Fig. 25. Ajuste de los datos experimentales de la eliminación del Mn(II) con ZCOM, ecuación de Freundlich linealizada a 25°C

A continuación se presenta la tabla resumen con los parámetros de sorción según el modelo de Freundlich. (Tabla 13).

Tabla 13. Parámetros de la sorción del Mn(II) con ZCOM a 25°C. Modelo de Freundlich

Ecuación de Freundlich	K (L/mg)	1/n	R²
$q_e = KC_e^{1/n}$	1.125	0.111	0.889

De las dos tablas mostradas anteriormente (12 y 13), se puede observar que los datos experimentales se ajustan mejor al modelo de Langmuir. Por lo que se puede decir que q_{\max} representa la máxima capacidad de sorción ZCOM, formándose una monocapa sobre la superficie del sólido.

En la Fig. 26 puede verse la comparación del ajuste de los datos experimentales a los modelos de adsorción tratados. Es necesario remarcar que el valor de q_{\max} obtenido con el modelo de Langmuir coincide con el valor encontrado experimentalmente.

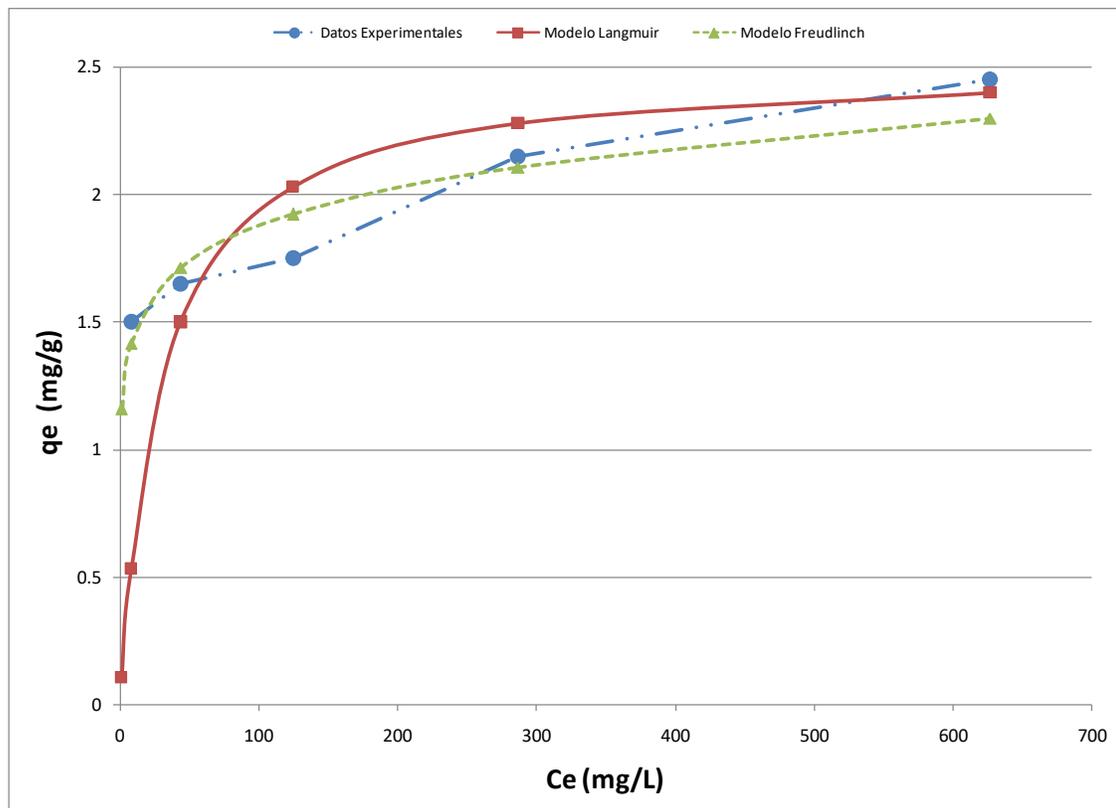


Figura 26. Puntos experimentales y representación gráfica de la ecuación de Langmuir y Freundlich con el empleo de los parámetros obtenidos de la recta ajustada en representación semirecíproca y logarítmica.

4.5 Experimentos en Reactor de Lecho Fijo

En este proceso, (figura 27) la zeolita cubierta con óxidos de manganeso (ZCOM) fue utilizada como material de soporte poroso sobre el que se obtiene muy rápido la película sorbente de los óxidos de manganeso.

Como se indicó en la metodología experimental, se involucró el intercambio iónico como fase inicial, donde el manganeso disuelto se fija en la superficie de la zeolita. La posterior oxidación del manganeso retenido forma una película de óxidos, $MnO_{x(s)}$ sobre el grano del material misma que sigue removiendo el manganeso por adsorción, proporcionando una gran capacidad de remoción a sus iones.

Oxidando el Mn^{2+} adsorbido en la superficie del grano (sobre la película formada) se generan nuevos sitios de adsorción, así se regenera la capacidad del medio sorbente asegurando una continua remoción del manganeso disuelto en el agua.

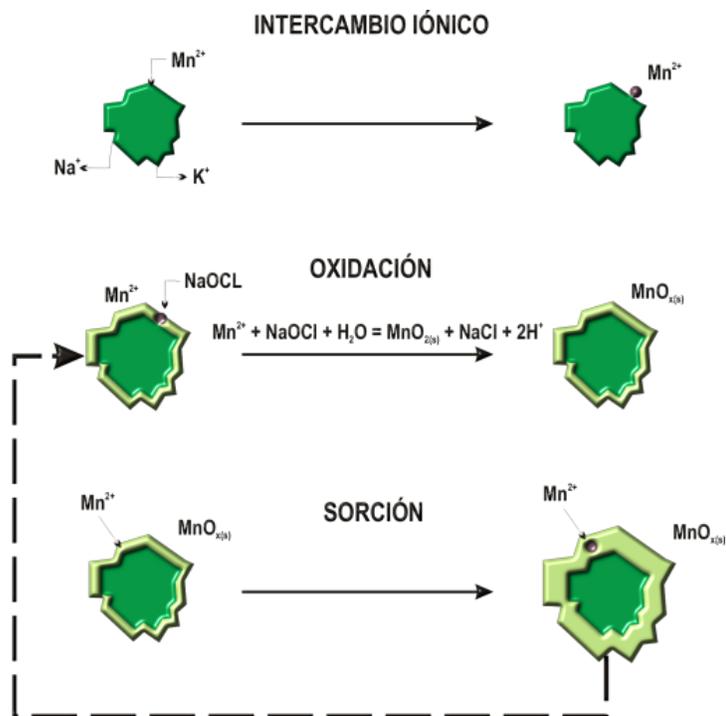


Figura 27. Etapas del proceso de formación de óxidos de manganeso

4.5.1 Granulometría de la ZCOM

Las características y granulometría de la ZCOM colocado en las columnas se indican en la tabla 14.

Tabla 14. Características del medio filtrante

CARACTERÍSTICAS	ZEOLITA
D₁₀ (mm)	0.66
D₆₀ (mm)	0.99
C.U.	1.5
Porosidad ε (%)	39
Densidad ρ (g/cm³)	1.05

4.5.2 Condiciones de Operación en Columna

En la tabla 15 se muestran las condiciones de operación con que se llevaron a cabo las pruebas en columna. Las pruebas se realizaron con agua procedente del pozo 14, y el pH fue monitoreado frecuentemente puesto que este parámetro es de gran importancia para el proceso; su variación en el efluente fue en el rango de pH = 7.61 a 8.43.

Tabla 15. Condiciones de operación en reactor de lecho fijo

Parámetros	Desde	Hasta
Tasa de operación (ml/min)	20	20
Dosis de oxidante (mg/L)	0	2.50
Concentración inicial Mn ²⁺ (mg/L)	1.30	1.30
Espesor de lecho filtrante (mm)	35	65

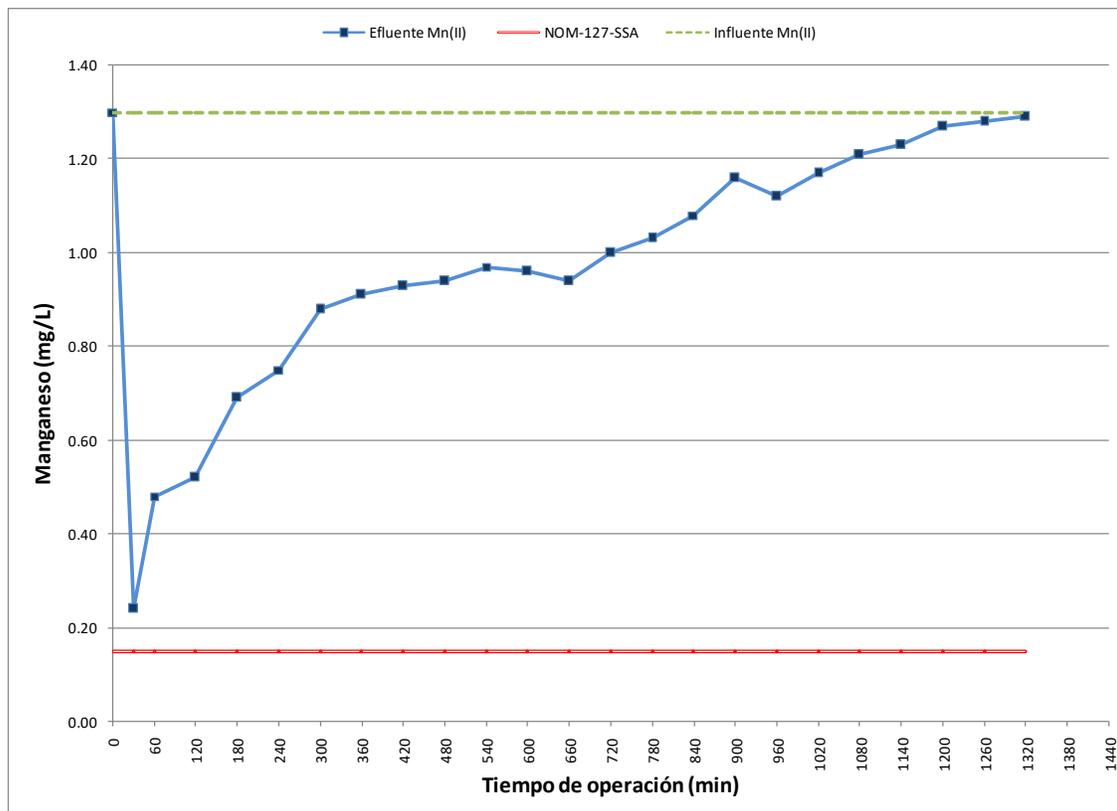


Fig. 28. Remoción de Mn^{2+} para un espesor de lecho de 35 mm, $Q= 20$ ml/min y $Co = 1.3$ mg/L

La remoción de Mn^{2+} durante esta prueba se puede apreciar por la diferencia de su concentración en el agua cruda y en el filtrado de la columna, graficado en la figura 28.

En los primeros minutos de la corrida se observa una rápida capacidad de sorción de la ZCOM respecto al manganeso, logrando adsorber en un inicio 1.06 mg/L (81.5% de Mn^{2+}) y al cabo de 3 horas la concentración en el efluente se estableció en 0.69 mg/L.

El resultado muestra un aumento progresivo del manganeso en el efluente, sin haber llegado al límite establecido por la NOM-127, es decir no llegó a su "punto de quiebre". El resto del tiempo de la prueba se observa un incremento casi constante del contaminante en el efluente hasta llegar a tener la concentración inicial.

Las pruebas indican que la capacidad de intercambio de zeolita fue agotada muy rápido, sin poder mantener una concentración estable del manganeso en el efluente.

En la segunda prueba, se varió el espesor del lecho filtrante al doble, conservándose los demás parámetros constantes y se adicionó hipoclorito de sodio a una concentración de 2.5 mg/L.

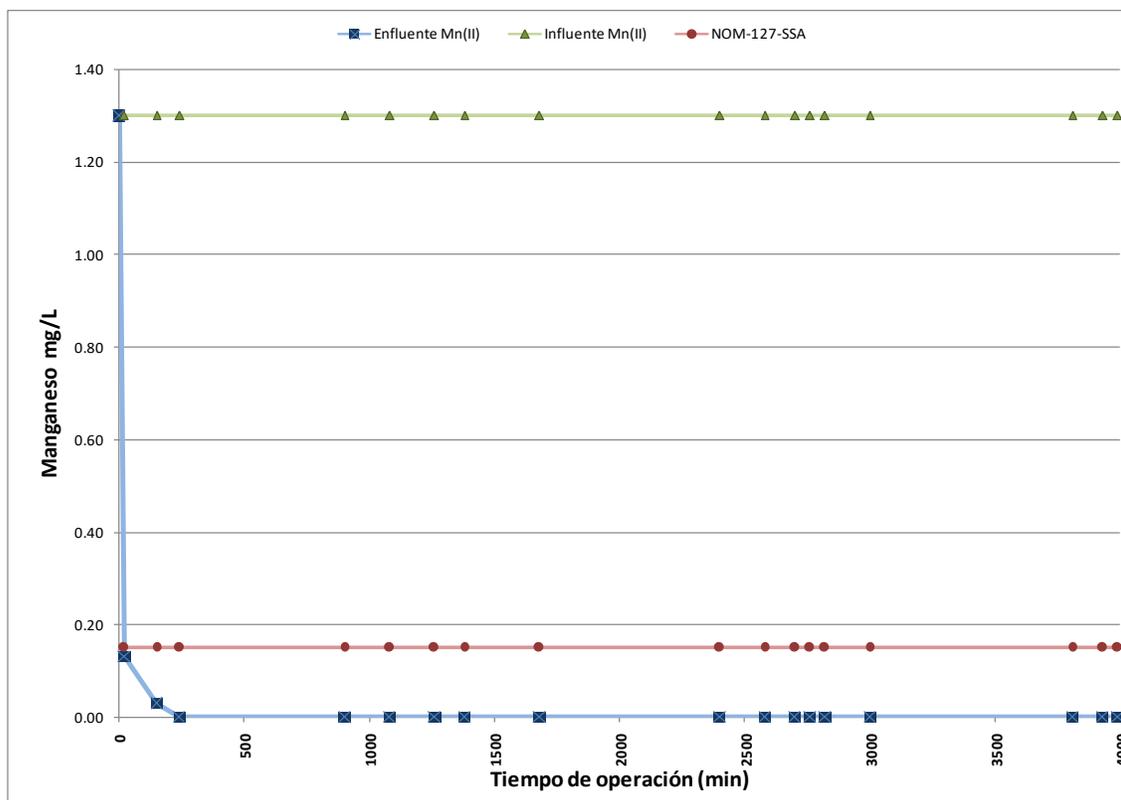


Fig. 29. Remoción de Mn^{2+} para un espesor de lecho de 65 mm, $Q= 20$ ml/min, $Cl_2 = 2.5$ mg/L y $Co = 1.3$ mg/L

Como resultado, se obtuvo un 100% de remoción de manganeso, quedando su concentración por debajo del límite de la NOM-127-SSA hasta el final de la corrida.

Los óxidos formados sobre la superficie de la zeolita, debido a la acción de cloro, muestran gran capacidad para adsorber al manganeso, como se muestra en la fig. 29, ya que la columna operó por un tiempo continuo de 65 horas sin llegar a su “punto de quiebre”. La ZCOM utilizada nos ofrece la ventaja de poder fijar más fácil la película de los precipitados y esto se debe a la dosis del oxidante aplicado durante la filtración, conservando siempre una concentración de Cl_2 residual libre en el efluente mayor de 0.5 mg/L y podemos considerarla como el instrumento mas importante para controlar la eficiencia del proceso, y su alimentación constante asegura la regeneración de la ZCOM.



Fig. 30. Consumo de cloro para un espesor de lecho de 65 mm

Los resultados mostrados en la figura 30, nos permiten cuantificar el consumo real de cloro, así como la demanda teórica del mismo con base en la cantidad de manganeso removido por la ZCOM.

El consumo real de cloro en la ZCOM es la diferencia entre el cloro monitoreado en el influente y en el efluente de la columna de filtración. La demanda teórica de cloro (DTCL), se calcula multiplicando el manganeso removido, por la cantidad estequiométrica necesaria para la oxidación de un miligramo de Mn^{2+} , según la relación:

$$DTCL = (Mn_{\text{influyente}} - Mn_{\text{efluente}}) \times 1.35 \text{ (mg/L)} \quad (26)$$

Las líneas de consumo real y demanda teórica (figura 25) limitan dos zonas que se repiten cíclicamente: las áreas marcadas en gris, corresponden a un menor consumo de Cl_2 que la demanda teórica, lo que indica que la ZCOM remueve más Mn^{2+} de lo que se puede oxidar teóricamente con el Cl_2 consumido en este lapso; la sobre remoción de Mn^{2+} en este período, se atribuye a la sorción, *S* del mismo sobre la ZCOM.

Estos resultados muestran que la remoción del manganeso en este periodo es gobernada por los dos mecanismos: sorción, *S* y oxidación directa, *O* del mismo. La fracción del manganeso removido por sorción es equivalente al área gris, mientras el manganeso removido por oxidación directa sobre el medio es equivalente al área limitada entre la abscisa y la línea del consumo real.

Las áreas marcadas en café corresponden a un mayor consumo de Cl_2 con respecto al manganeso removido, lo que indica que el exceso de cloro consumido en este lapso, oxida el Mn^{2+} adsorbido en la fase anterior sobre el medio de contacto, en otras palabras estas áreas corresponden a la regeneración de la ZCOM, *R*. (Petkova, 1997).

El cloro consumido para la regeneración de la ZCOM en este lapso se puede cuantificar por el área comprendida entre las líneas del consumo real y la demanda teórica. En este periodo tienen lugar dos procesos:

- Regeneración de la ZCOM, R.
- Remoción de manganeso por oxidación directa, O que es equivalente al área incluida entre la abscisa y la línea de la demanda teórica.

La cinética de la evolución del Cl_2 en la ZCOM indicada en la figura 30 nos permite identificar y cuantificar los dos importantes mecanismos en el proceso de remoción del Mn^{2+} :

- Adsorción + posterior oxidación del Mn^{2+} sobre la ZCOM.
- Oxidación directa de Mn^{2+} que procede en ambos periodos.

5. CONCLUSIONES

Los mejores resultados de remoción de manganeso fueron obtenidos con las zeolitas acondicionadas con óxidos de manganeso (ZCOM), ya que este método es capaz de fijar una capa de óxidos de manganeso que modifica las características superficiales de la zeolita.

Al comparar la capacidad de adsorción de la zeolita natural (ZN) con respecto a la ZCOM, se observa que en un mismo tiempo de contacto de 120 minutos la ZCOM tiene una capacidad de adsorción de un 30% más que la ZN.

De manera subsecuente, se tomó la ZCOM en estudios experimentales en los reactores intermitentes y continuos con el fin de revisar sus efectos a un tiempo de contacto de 180 minutos.

Con respecto del efecto de cantidad de masa, el número de sitios disponibles para la sorción aumentan al incrementarse la dosis de adsorbente y, por lo tanto, da lugar al aumento de la cantidad de Mn^{2+} adsorbido. La disminución de adsorción de manganeso en el equilibrio se debe principalmente al aumento en la cantidad de masa de la ZCOM debido principalmente a una mayor disponibilidad de sitios de sorción en el proceso de adsorción.

Al estudiar la influencia de la concentración inicial, de la cantidad de manganeso adsorbido por gramo de ZCOM, respecto a las concentraciones en el equilibrio, se puede observar que para concentraciones de equilibrio inferiores a 125 mg/L el proceso de remoción de Mn^{2+} aumenta en menor grado y de forma más lenta, en forma contraria, a partir de esta concentración el proceso de remoción de manganeso es dos veces más, acercándose a un valor próximo a los 2.45 mg de Mn^{2+} /g de ZCOM.

Los datos experimentales se ajustan mejor al modelo de Langmuir, para el cual se obtiene un valor de capacidad máxima de 2.5157 mg de Mn^{2+} /g de ZCOM.

La experimentación en línea con un lecho de zeolita recubierta con óxidos de manganeso, formó óxidos por efecto del cloro y mostró que es posible operar 65 horas continuas sin llegar al punto de quiebre, debido al efecto de catálisis, produciendo agua cuya concentración de manganeso es inferior al límite máximo permisible (0.15 mg/L) establecido en la NOM127-SSA1-1994 de agua para uso y consumo humano.

La dosis del oxidante aplicado durante la filtración, podemos considerarla como el instrumento más importante para controlar la eficiencia del proceso, y su alimentación constante asegura la regeneración de la ZCOM.

6. BIBLIOGRAFÍA

Abollino, O., Aceto, M., Malandrino, M., Sarzanini, C., Mentasti, E., 2003. Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite. Effect of pH and organic substances. *Water Resources* 37, 1619–1627.

Al-Sewailem M.S., Khaled E.M., Mashhady A.S., (1999). Retention of copper by desert sands coated with ferric hydroxides, *Geoderma* 89, 249–258.

Armbruster Thomas., 2001. Clinoptilolite-heulandite applications and basic research. *Studies in surface science and catalysis*, Vol. 135, Elsevier, Amsterdam.

ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry). 1996. Toxicological profile for manganese (update). Draft for public comment. Atlanta, GA, US Department of Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry. <http://atsdr1.atsdr.cdc.gov>.

AWWA (American Water Works Association). 2002. *Calidad y tratamiento del agua: Manual de suministros de agua comunitaria*. Mc Graw Hill. Madrid, España.

Barrer, R. M. 1982. *Hydrothermal Chemistry of Zeolites*, Academic Press, London.

Benjamin M.M., Sletten R.S., Bailey R.P. , Bennett T. 1996. Sorption and filtration of metals using iron-oxide-coated sand, *Water Resources*, 30, 2609–2620.

Bish L. y Carey J. W., 2001. Thermal behavior of natural zeolites. *Natural zeolites: Occurrence, properties, and applications*. Mineralogical society of America, *Reviews in mineralogy and geochemistry*.

Bosch P., y Schifter I., 1995. La Zeolita. Una piedra que hierve; Fondo de Cultura Económica. Cuarta reimpresión, México.

Bosco, L.M., Jiménez, R.S., Carvalho, W.A., 2005. Removal of toxic metals from wastewater by Brazilian natural scolecite. *Journal Colloid Interf. Sci.* 281, 424–431.

Breck, D. W. 1974. *Zeolite Molecular Sieve*, John Wiley and Sons, New York, 771 pp.

Burtica, G., Pode, R., Herman, S. Lovi, A. 2000. New material based on natural zeolites used in filtration of underground water. *Ann. West University, Temisoara, Rumania. International symposium on multi-phase flow and transport phenomena, Antalya , Turquie (05/11/2000)*, 421-427.

Carland R., y Aplan F. 1995. Improving the ion exchange of and elution of Cu^{+2} from natural sedimentary zeolites; *Minerals and Metallurgical Processing*, Vol. 12, No. 4, 210-218.

Carr, Donald D. 1994, *Industrial Minerals and Rocks*, 6th edition Published by Society for Mining, Metallurgy and Exploration, Inc., pag. 1129 a 1152.

Celis, R., Hermosin, M. C. and Cornejo, J. 2000, Heavy metal adsorption by functionalized clays, *Environmental Science Technolgy* 34, 4593–4599.

CICAD (Concise International Chemical Assessment Document). 2004. Document 63. Manganese and its compounds: Environmental aspects. World Health Organization.

Colella, C. 1996. Ion exchange equilibria in zeolite minerals. *Mineral Deposita*, 31. 554

Curkovic, L., Cerjan-Stefanovic, S. and Filipan, T. 1997, Metal ion exchange by natural and modified zeolites, *Water Resources*. 31, 1379–1382.

CYTED (Ciencia y Tecnología para el Desarrollo), 2001. Remoción de Hierro y Manganeso en fuentes de agua subterránea para abastecimiento público. Red Iberoamericana de Potabilización y Depuración de Agua. España.

Diana Allen and Krista Pelude. 2001. Dissolved Manganese in Drinking Water on the Gulf Islands: Occurrence and Toxicity. Burnaby, B.C. Canada.

Division of Environmental Epidemiology and Occupational Health, 2001. Fact Sheet- “What you need to know about Manganese in Drinking water”. State of Connecticut, Department of Public Health, Hartford / <http://www.state.ct.us/dphS>.

Díaz G. Héctor, y Soto C. Manuel. 1987. Evaluación de parámetros metalúrgicos. Universidad de Sonora. Pág. 11,30.

Díaz G. Héctor, Aguayo S. Salvador. 1999. Fundamentos de la reactivación de carbón. Universidad de Sonora. Great Western de México, S.A. de C.V. 1ª Edición Pág. 54

Doisy, E.A., Jr. 1972. Micronutrient controls on biosynthesis of clotting proteins and cholesterol. In: Trace Substances in Environmental Health Vol. VI. D.D. Hemphill, Ed. University of Missouri, Columbia, MO. p. 193-199.

Donaldson, J. 1987. The physiopathologic significance of manganese in brain: Its relation to schizophrenia and neurodegenerative disorders. *Neurotoxicology*. 8(3): 451-462.

Doula, M. K., Ioannou, A., Dimirkou, A., 2002. Copper adsorption and Si, Al, Ca, Mg and Na release from Clinoptilolite. *Journal Colloid Inter Science*. 245, 237–250.

Doula Maria K., 2006. Removal of Mn^{2+} ions from drinking water by using Clinoptilolite and a Clinoptilolite–Fe oxide system. *Water Research*, 40. 3167–3176.

Edwards M., Benjamin M.M., 1989. Adsorption filtration using coated sand: a new approach for treatment of metal-bearing wastes, *Journal Water Pollution Control Fed.* 61. 1523–1533.

EPA Boletín Técnico.1999. Zeolita Un Adsorbente Versátil de Contaminantes del Aire. EPA 456/F-99-003. Research Triangle Park, North Carolina 27711

Erdem, E., Karapinar, N., Donat, R., 2004. The removal of heavy metal cations by natural zeolites. *Journal Colloid Interf. Science* 280, 309–314.

Federal-Provincial Subcommittee on Drinking Water. 1999. Guidelines for Canadian Drinking Water Quality: Supporting Documents and Summary of Guidelines for Canadian Drinking Water Quality: Health Canada.

Friedman, B.J., J.H. Freeland-Graves, C.W. Bales, et al. 1987. Manganese balance and clinical observations in young men fed a manganese-deficient diet. *Journal Nutrition* 17(1): 133-143.

Forstner, U. and G.T.W. Wittman. 1983. Metal pollution in the aquatic environment. Second revised edition. Springer-Verlag.

González S. Ramón, Morales M. Mariano. 1993. Ocurrencia de zeolitas lacustres en Sonora, México. *Boletín del Departamento de Geología. Universidad de Sonora.* Volumen 10, Número 2. Pág. 51-62.

Inglezakis, V.J., Loizidou, M.D., Grigoropoulou, H.P., 2002. Equilibrium and kinetic ion exchange studies of Pb^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} and Cu^{2+} on natural clinoptilolite. *Water Resources.* 36 (11), 2784–2792.

Inglezakis, V.J., Pouloupoulos, S.G. 2006. Adsorption, Ion Exchange and Catalysis. Design of operations and environmental applications. First edition. Elsevier. Amsterdam The Netherlands.

IPCS (International Programme on Chemical Safety), 1981. Environmental Health Criteria 17. Manganese. World Health Organization.

IRIS (Integrated Risk Information System), 1996. U.S. Environmental Protection Agency Manganese (CASRN 7439-96-5). <http://www.epa.gov/iris/subst/0373.htm>

Jhonson J.D. 1977. Desinfection Water and Wastewater. Ann Arbor Science Publisher Inc. Second Printing. USA.

Joshi U. D., Joshi P. N., Tamhankar S. S., Joshi V. P., Idage B. B., Joshi V. V. y Shiralkar V. P. 2002. Influence of the size of extraframework monovalent cations in X-type zeolite on their behavior. *Thermochimistry. Acta*, 387. 121.

Jusoh, A., Cheng, W.H., Low, W.M., Aini, A.N., Noor, M.J.M.M., 2005. Study on the removal of iron and manganese in groundwater by granular activated carbon. *Desalination* 182, 347–353.

Kesraoui-Ouiki. S., Cheeseman, C., Perry, R., 1993. Effects of conditioning and treatment of chabazite and clinoptilolite prior to lead and cadmium removal, *Environmental Science Technology.*, Vol. 27, No. 6, 1108-1116.

Knocke, W.R., Hoehn, R.C., Sinsabaugh, R.L. 1987. Using alternative oxidants to remove dissolved manganese from waters laden with organics. *Journal of the American Water Works Association*, 79(3), 75-79.

Knocke, W., Merkle, P. and Gallagher, D. 1997. Method for coating filter media with synthetic manganese oxide. *Journal of Environmental Engineering.* , Vol, 123, No. 7.

Knocke, W., Merkle, P., Gallagher, D., and Little, J. 1997. Dynamic model for soluble Mn removal by oxide-coated filter media. *Journal of Environmental Engineering.* , Vol, 123, No. 7.

Kroik, A.A., Shramko, O.N., Belous, N.V., 1999. Sewage cleaning with applying of natural sorbents. *Chemical Technologies Water* 21 (3), 310.

Kuan W.H., Lo S.L., Wang M.K., Lin C.F., 1998. Removal of Se(IV) and Se(VI) from water by aluminum-oxide-coated sand, *Water Resources* 32, 915–923.

Li, Z. and Bowman, R. S. 1997, Counterion effects on the sorption of cationic surfactant and chromate on natural clinoptilolite, *Environmental Science and Technology* 31, 2407–2412.

Lin Shun Dar, Lee C.C. 2007. *Water and Wastewater Calculations Manual*, second edition. MacGraw-Hill. USA.

Malliou, E., Loizidou, M., Spyrellis, N. 1994. Uptake of lead and cadmium by clinoptilolite. *Science Total Environmental*. Vol. 149, 139-144.

Márquez C. Eduardo, Herrera V. Tomás, Gutiérrez D. Nancy. 1999. Características fisicoquímicas de las zeolitas naturales como medio filtrante., Cd Habana, Cuba.

Maurelia, R., Zamora, R., Guevara, M. Rojas, M., Rojas, L. 2000. Caracterización y separación de una estilbita originaria de la región de Atacama, Chile. . *Bol. Soc. Chil. Quím.*, [online]. dic. 2000, vol.45, no.4 [citado 25 Marzo 2005], p.569-575.
http://www.scielo.cl/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0366-

Meier, W, Olson, D. y Baerlocher, Ch.. Atlas of Zeolite Structure Types 4th Ed. International Zeolite Association-Structure Commission (1995-1996). In <http://www.iza.ethz.ch/IZA/Publications.htm>.

Ming D. y Dixon, J. 1987. Quantitative determination of clinoptilolite in soils by a cation-exchange capacity method. *Clays and Clay Minerals*. 35(6): 463-468.

Mladovich E. Aldo. 1994. Proyecto de Ampliación y Rehabilitación del Sistema de Agua Potable de Navojoa, Son., Zona Oriente. Tesis de grado en Ingeniería Civil. ITSON. Cd. Obregón Sonora.

Mumpton, F.; Ormsby, C. 1976. Morphology of zeolites in sedimentary rocks by scanning electron microscopy. *Clays and Clay Minerals*, 24, 1- 23. <http://www.clays.org/journal/archive/volume%2024/24-1-1.htm>

Niveles Guía Nacionales de Calidad de Agua Ambiente correspondientes a Manganeso. Diciembre 2003. Subsecretaría de Recursos Hídricos, República de Argentina.

Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, Salud Ambiental. Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización.

OMS (Organización Mundial de Salud) 1995. Guías para la Calidad de Agua Potable. Segunda edición. Volumen 1. Recomendaciones.

Pavon-Silva, T. B., Campos, E. y Olgún, M. T. 2000, Remoción de níquel, cadmio y zinc del agua, utilizando clinoptilolita heulandita, *Ciencia Ergo Sum* 7, 251–258.

Petkova V., 1997. Uso de zeolitas naturales en la remoción de manganeso, *Ingeniería Hidráulica en Mexico*, Vol. XII, Num.3, pag. 41-49.

Piña S. Martín,. 1997. Remoción de Hierro y Manganeso en Navjoa, Sonora. Informe de la Coordinación de Tratamiento y Calidad del Agua. Subcoordinación de Potabilización. IMTA. Cuernavaca, Morelos.

Reed B. E., Jamil M., Thomas B.1996., Effect of pH, empty bed contact time and hydraulic loading rate on lead removal by granular activated carbon columns, *Water Environmental Resources*. 68, 877–882.

Rodríguez, G., y Rodríguez I.1997. Eliminación de Metales Tóxicos mediante Zeolitas Naturales. 5ta. Conferencia Internacional sobre Zeolitas Naturales, celebrada en Octubre de 1997. Nápoles, Italia.

Romero, Jairo Alberto.1999. *Calidad del Agua*. 2^{da}. Edición. Ed. Alfaomega. México.

Runping Han, Weihua Zoub, Hongkui Li , Yanhu Li , Jie Shi. 2006. Copper(II) and lead(II) removal from aqueous solution in fixed-bed columns by manganese oxide coated zeolite. *Journal of Hazardous Materials B137*, 934–942.

Smith, J.M. 1998. *Ingeniería de la Cinética Química*. Cía. Editorial Continental S.A. de C.V. Pág. 291, 364-377. México.

Sommerrfeld, Elmer 1999. *Iron and Manganese Removal*. American Water Works Association.

Sotelo, J.L., Ovejero, G., Delgado, J.A. y Martínez, I.1998. Eliminación de compuestos organoclorados para potabilización de aguas mediante un proceso de adsorción - regeneración en carbón activado. Univ. Complutense de Madrid, España.
<http://www.icp.csic.es/cyted/Espania/Investigador28.html>

The Mineral Gallery, 1998. A Service of Amethyst Galleries, Inc.
<http://mineral.galleries.com/minerals/silicate/clinopti/clinopti.htm>

Treybal, Robert. 1988, Operaciones de Transferencia de Masa. 2^{da}. Edición. Ed McGraw Hill. Pag. 625-722. México.

Tsitsishvili G. V., Andronikashvili T. G., Kirov G. N. y Filizova L.D. 1992. Natural zeolites. Ellis Horwood Limited, Chichester.

Varner, D. 1996. Drinking Water: Iron and Manganese Web Guide.
<http://www.ianr.unl.edu/pubs/water/g1280.htm>.

WHO (World Health Organization). 1996. Guidelines for Drinking Water Quality, 2nd ed, vol. 2. Health Criteria and Other Supporting Documents.

Wong, G.T. 1982. The effects of light on the dissipation of chlorine in seawater. *Water Resources*, 14, 1263-1268.

Yeomans Reina, Jesús Haydée. 1995. Evaluación de la selectividad del adsorbente Cellufine Chelate Matrex bajo condiciones de reuso. Tesis de Maestría. Editorial Universidad de Sonora. Hermosillo, Sonora.

Zachara J.M., Gassman P.L., Smith S.C., Taylor D., 1995. Oxidation and adsorption of Co(II) EDTA²⁻ complexes in subsurface materials with iron and manganese oxide grain coatings, *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 4449–4463.

Zamzow, M. J., Eichbaum, T. 1990. Removal of heavy metals and others from wastewater using zeolites. *Separation Science and Technology*, Pág. 1555 a 1569.