

**REMOCIÓN DE HIERRO Y MANGANESO EN AGUAS NATURALES POR
ADSORCIÓN-OXIDACIÓN SOBRE ZEOLITA NATURAL TIPO
CLINOPTILOLITA**

CAROLINA CUCHIMAQUE LUGO

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA
2006**

**REMOCIÓN DE HIERRO Y MANGANESO EN AGUAS NATURALES POR
ADSORCIÓN OXIDACIÓN SOBRE ZEOLITA NATURAL TIPO
CLINOPTILOLITA**

CAROLINA CUCHIMAQUE LUGO

**Trabajo de grado presentado como requisito para optar al título de
química.**

**DIRECTOR DEL PROYECTO DE GRADO
Msc. LUZ YOLANDA VARGAS FIALLO**

**CODIRECTOR DEL PROYECTO DE GRADO
Ing. JORGE ELIÉCER GÓMEZ SÁNCHEZ**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA
2006**

QUIERO DEDICAR EL LOGRO DE ESTA META:

**A MIS PADRES QUIENES CON SU COMPRESIÓN,
APOYO, MOTIVACIÓN Y GRAN ESFUERZO HAN
HECHO POSIBLE MI FORMACIÓN TANTO MORAL
COMO ACADÉMICA**

**A MIS ABUELITOS ENRIQUE Y TERESA QUIENES
DESDE EL CIELO ME HAN ILUMINADO**

**A MIS HERMANOS QUIENES SON MI INSPIRACIÓN
PARA SALIR ADELANTE**

A MI FAMILIA POR SU MOTIVACIÓN CONTÍNUA

**A TODAS LAS PERSONAS QUE DE ALGUNA MANERA
ME HAN BRINDADO SU APOYO Y MOTIVACIÓN**

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mis más sinceros agradecimientos en primer lugar a Dios por ser mi guía e iluminarme en todo momento.

A mis padres y hermanos quienes con su comprensión y apoyo me han motivado para formarme moral y espiritualmente.

A la profesora Luz Yolanda Vargas Fiallo y al profesor Jorge Eliécer Gómez Sánchez, por su gran dedicación y apoyo en la realización de este proyecto.

Al Laboratorio Químico de Consultas Industriales y todo su personal por su apoyo y colaboración.

A todas las personas que de alguna u otra manera me colaboraron en el desarrollo del proyecto.

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	1
1. FUNDAMENTO TEÓRICO	2
1.1 HIERRO Y MANGANESO	2
1.2 ZEOLITAS	3
1.2.1 <i>Estructura</i>	3
1.2.2 <i>Propiedades de las zeolitas</i>	5
1.2.3 <i>Clinoptilolita</i>	6
1.3 TÉCNICAS EMPLEADAS EN LA REMOCIÓN DE HIERRO Y MANGANESO	6
1.3.1 <i>Aeración seguida por filtración</i>	7
1.3.2 <i>Oxidación Química seguida por filtración</i>	7
1.3.3 <i>Filtros Oxidantes</i>	7
1.4 ÓXIDOS METÁLICOS COMO ADSORBENTES	7
1.4.1 <i>Óxidos de Hierro</i>	8
1.4.2 <i>Oxido de Manganeseo</i>	9
1.5 SELECCIÓN DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN. DISEÑOS FACTORIALES	12
1.5.1 <i>Diseños Factoriales</i>	12
1.5.2 <i>Test de Solidez. Diseño Factorial Fraccionado</i>	12
2 METODOLOGÍA	13
2.1 IDENTIFICACIÓN Y DETERMINACIÓN DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LA ZEOLITA EMPLEADA	13
2.1.1 <i>Identificación del tipo de Zeolita utilizada</i>	13
2.1.2 <i>Determinación de la composición Química de la Zeolita tipo Clinoptilolita</i>	13
2.2 ESTUDIO DE GRANULOMETRÍA	13
2.3 ACONDICIONAMIENTO DE LA ZEOLITA	14
2.3.1 <i>Cinética de intercambio de Sodio</i>	14
2.3.2 <i>Cinética de Intercambio de Hierro y Manganeseo</i>	14
2.3.3 <i>Estandarización del Hipoclorito de Sodio(22)</i>	14
2.3.4 <i>Cinética de pH para evaluar la formación de la Capa de Oxido de Hierro y Manganeseo</i> 15	15
2.4 DESCRIPCIÓN FÍSICA DEL SISTEMA DE FILTRACIÓN	15
2.5 EVALUACIÓN DE LA REMOCIÓN DE HIERRO Y MANGANESO	16
2.5.1 <i>Evaluación preliminar de la remoción de Hierro y Manganeseo por la zeolita recubierta con óxido de manganeseo</i>	16

2.5.2 Evaluación preliminar de la remoción de Hierro y Manganeso por la zeolita recubierta con óxido de Hierro	18
2.6 DETERMINACIÓN DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN QUE FAVORECEN LA REMOCIÓN DE HIERRO Y MANGANESO	18
2.7 DETERMINACIÓN DE LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DEL LECHO FILTRANTE	20
3 RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	21
3.1 IDENTIFICACIÓN Y DETERMINACIÓN DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LA ZEOLITA EMPLEADA	21
3.1.1 Identificación del tipo de Zeolita utilizada.....	21
3.1.2 Determinación de la composición Química de la Zeolita tipo Clinoptilolita	21
3.2 ESTUDIO DE GRANULOMETRÍA	22
3.3 ACONDICIONAMIENTO DE LA ZEOLITA	22
3.3.1 Cinética de intercambio de Sodio.....	22
3.3.2 Cinética de Intercambio de Hierro y Manganeso.....	24
3.3.3 Estandarización del Hipoclorito de Sodio.....	27
3.3.3 Cinética de Formación de la Capa de Oxido de Hierro y Manganeso.....	28
3.4 DESCRIPCIÓN FÍSICA DEL SISTEMA DE FILTRACIÓN	29
3.5 EVALUACIÓN DE LA REMOCIÓN DE HIERRO Y MANGANESO	30
3.5.1 Evaluación preliminar de la remoción de Hierro y Manganeso por la zeolita recubierta con óxido de manganeso	30
3.5.2 Evaluación preliminar de la remoción de Hierro y Manganeso por la zeolita recubierta con óxido de Hierro	35
3.6 DETERMINACIÓN DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN QUE FAVORECEN LA REMOCIÓN DE HIERRO Y MANGANESO	38
3.7 DETERMINACIÓN DE LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DEL LECHO FILTRANTE	45
CONCLUSIONES	52
RECOMENDACIONES	54
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	55
ANEXOS	58

LISTA DE TABLAS

TABLA 1	CARACTERÍSTICAS DE LA SUPERFICIE DE LAS CAPAS DE ÓXIDO DE HIERRO Y MANGANESO.....	9
TABLA 2	FACTORES SELECCIONADOS PARA EL DISEÑO EXPERIMENTAL.....	17
TABLA 3	DISEÑO FACTORIAL PARA EL DESARROLLO DE LOS EXPERIMENTOS.....	17
TABLA 4	NIVELES CODIFICADOS PARA CADA UNO DE LOS FACTORES ESTUDIADOS.....	18
TABLA 5	NIVELES CODIFICADOS PARA EL DISEÑO EXPERIMENTAL FRACCIONADO.....	19
TABLA 6	COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LA CLINOPTILOLITA.....	21
TABLA 7	ESTUDIO DE GRANULOMETRÍA.....	22
TABLA 8	CINÉTICA DE INTERCAMBIO DE HIERRO Y MANGANESO A PARTIR DE LA ZEOLITA SÓDICA.....	25
TABLA 9	CINÉTICA DE INTERCAMBIO DE HIERRO Y MANGANESO A PARTIR DE LA ZEOLITA VIRGEN.....	26
TABLA 10	REMOCIÓN DE MANGANESO POR ZEOLITA RECUBIERTA CON ÓXIDO DE MANGANESO, PREPARADA A PARTIR DE $MnSO_4$ Y $MnCl_2$	31
TABLA 11	REMOCIÓN DE HIERRO POR ZEOLITA RECUBIERTA CON ÓXIDO DE MANGANESO, PREPARADA A PARTIR DE $MnSO_4$ Y $MnCl_2$	32
TABLA 12	EFFECTO DE LOS FACTORES ESTUDIADOS SOBRE LA REMOCIÓN DE HIERRO Y MANGANESO EN LA MnO_2 - ZEOLITA PARTIR DEL ACONDICIONAMIENTO CON $MnSO_4$ Y $MnCl_2$	33
TABLA 13	REMOCIÓN DE MANGANESO POR ZEOLITA RECUBIERTA CON ÓXIDO DE HIERRO PREPARADO A PARTIR DE $FeSO_4$ Y $FeCl_3$	35
TABLA 14	REMOCIÓN DE HIERRO POR ZEOLITA RECUBIERTA CON ÓXIDO DE HIERRO PREPARADO A PARTIR DE $FeSO_4$ Y $FeCl_3$	36

TABLA 15	EFFECTO DE LOS FACTORES ESTUDIADOS SOBRE LA REMOCIÓN DE HIERRO Y MANGANESO EN LA Fe ₂ O ₃ - ZEOLITA A PARTIR DEL ACONDICIONAMIENTO CON FeCl ₃ Y FeSO ₄	37
TABLA 16	CONDICIONES DE OPERACIÓN DEL SISTEMA DE FILTRACIÓN...	38
TABLA 17	PORCENTAJES DE REMOCIÓN DE HIERRO CON LOS DOS TIPOS DE ZEOLITA.....	39
TABLA 18	PORCENTAJES DE REMOCIÓN DE MANGANESO CON LOS DOS TIPOS DE ZEOLITA ACONDICIONADA.....	39
TABLA 19	EFFECTOS SOBRE LA REMOCIÓN DE HIERRO Y MANGANESO.....	40
TABLA 20	PARÁMETROS FISICOQUÍMICOS EVALUADOS CON LA Fe ₂ O ₃ – ZEOLITA.....	43
TABLA 21	PARÁMETROS FISICOQUÍMICOS EVALUADOS CON LA MnO ₂ – ZEOLITA.....	44
TABLA 22	CARACTERÍSTICAS DEL AGUA EMPLEADA EN LA DETERMINACIÓN DE LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DEL LECHO FILTRANTE.....	46
TABLA 23	PARÁMETROS FISICOQUÍMICOS EN EL EFLUENTE DE LA COLUMNA.....	49

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 UNIDAD TETRAÉDRICA EN LA ESTRUCTURA DE LA ZEOLITA.....	4
FIGURA 2 ESTRUCTURA DE UNA ZEOLITA, TIPO FAUJASITA.....	4
FIGURA 3 REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DEL SISTEMA DE SUMINISTRO DE AGUA.....	16

LISTA DE GRÁFICAS

GRÁFICA 1	CINÉTICA DE INTERCAMBIO DE CALCIO CON LOS IONES SODIO EN SOLUCIÓN.....	23
GRÁFICA 2	CINÉTICA DE INTERCAMBIO DE POTASIO CON LOS IONES SODIO EN SOLUCIÓN.....	23
GRÁFICA 3	CINÉTICA DE INTERCAMBIO DE MAGNESIO CON LOS IONES SODIO EN SOLUCIÓN.....	24
GRÁFICA 4	CINÉTICA DE pH EN LA FORMACIÓN DE LA CAPA DE ÓXIDO DE MANGANESO.....	28
GRÁFICA 5	CINÉTICA DE pH EN LA FORMACIÓN DE LA CAPA DE ÓXIDO DE HIERRO.....	29
GRÁFICA 6	REMOCIÓN DE HIERRO POR LOS TRES TIPOS DE ZEOLITA EVALUADAS.....	48
GRÁFICA 7	REMOCIÓN DE MANGANESO POR LOS TRES TIPOS DE ZEOLITA EVALUADAS.....	48

LISTA DE ANEXOS

ANEXO I TANQUE PARA EL SUMINISTRO DE AGUA.....	59
ANEXO II MONTAJE UTILIZADO PARA EL SISTEMA DE FILTRACIÓN.....	60
ANEXO IIA CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DEL FILTRO.....	61
ANEXO III DIFRACTOGRAMA OBTENIDO POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X PARA LA ZEOLITA TIPO CLINOPTILOLITA UTILIZADA EN LA REMOCIÓN DE HIERO Y MANGANESO.....	62
ANEXO IV ZEOLITA VIRGEN, MnO_2 – ZEOLITA y Fe_2O_3 – ZEOLITA.....	63

RESUMEN

TÍTULO*¹:

REMOCIÓN DE HIERRO Y MANGANESO EN AGUAS NATURALES POR ADSORCIÓN-OXIDACIÓN SOBRE ZEOLITA NATURAL TIPO CLINOPTILOLITA

Cuchimaque Lugo Carolina, Vargas Fiallo Luz Yolanda** y Gómez Sánchez Jorge Eliécer**.

Palabras claves: hierro, manganeso, zeolita, clinoptilolita, óxido de hierro, óxido de manganeso, diseño experimental, hipoclorito de sodio, remoción en continuo.

En el presente trabajo de investigación se comprueba la eficiencia en la remoción de hierro y manganeso de aguas naturales por el empleo de un medio adsorbente que consiste de zeolita natural (clinoptilolita), recubierta con óxidos de hierro y manganeso a partir de cloruro férrico y sulfato manganoso, respectivamente. La zeolita por su gran capacidad de intercambio de cationes es un excelente soporte de estos óxidos. El mecanismo de la remoción es por adsorción-oxidación de estos metales sobre la superficie de la capa de óxido que cubre el grano de zeolita. En las pruebas de remoción mediante un sistema de filtración, a escala de laboratorio, se estudiaron las variables pH, concentración de hierro, concentración de manganeso, caudal en el afluente y altura de la capa de la zeolita, resultando las dos últimas ser las de mayor relevancia en la remoción. Se trabajaron concentraciones desde 1 mg/L hasta 7 mg/L para hierro y de 0.5 mg/L hasta 3mg/L para manganeso, en un rango de pH de 6.0 hasta 8.0. La eficiencia de la remoción disminuye con el aumento en la concentración de hierro, especialmente a valores de pH altos (>7.5), por la formación de precipitados de óxido de hierro causando aceleración en la saturación del medio. No se obtuvo una diferencia significativa sobre la remoción con el empleo de los dos tipos de recubrimiento, aunque a altas concentraciones de estos metales, con la capa de óxido de hierro se obtuvieron porcentajes de remoción un poco mayores, pero la desventaja es que con este tipo de óxido se obtuvo menor corrida de los filtros por la saturación del medio.

* Proyecto de grado

**Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Directora: Luz Y. Vargas F., M.Sc en Química

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, Escuela de Ingeniería Civil, Codirector: Jorge E. Gómez S., Ingeniero Civil.

SUMMARY

TITLE *:

REMOVAL OF IRON AND MANGANESE IN NATURAL WATERS BY ADSORPTION-OXIDATION ON NATURAL ZEOLITE TYPE CLINOPTILOLITE

Cuchimaque Lugo Carolina, Vargas Fiallo Luz Yolanda** y Gómez Sánchez Jorge Eliécer**.

Key words: iron, manganese, zeolite, clinoptilolite, iron oxide, manganese oxide, experimental design, sodium hypochloride, continue removal.

In the present work of investigation the efficiency in the iron removal and manganese of the natural water is verified by the use of adsorbent means that consist of natural zeolite (clinoptilolite), recovered with iron oxides and manganese starting from ferric chloride and sulfate manganese, respectively. The zeolite by its great capacity of cation interchange is an excellent support of these oxides. The mechanism of the removal is by adsorption-oxidation of these metals on the surface of the oxide layer that covers the grain with zeolite. In the removal tests by means of a filtration system, to laboratory scale, the variable pH were studied, as well as the iron concentration, manganese concentration, flow in the affluent and height of the layer of the zeolite, being the last two being those of more relevance in the removal. Concentrations worked from 1 mg/L up to 7 mg/L for iron and of 0,5 mg/L up to 3mg/L for manganese, in a rank of pH of 6,0 up to 8.0. The efficiency of the removal diminishes with the increase in the iron concentration, specially to high values of pH (7.5), by the formation of precipitated of iron oxide causing acceleration in the saturation of mean. A significant difference was not obtained both on the removal with the use of types of covering, although to high concentrations of these metals, with the iron oxide layer a little greater percentage of removal were obtained, but the disadvantage is that with this oxide type smaller race of the filters was obtained by the saturation of the means.

* Project of degree

** Science Faculty, School of Chemistry, Director: Luz Y. Vargas F., M.Sc in Chemistry

** Physicalchemistry Faculty, School of Civil Engineering, Codirector: Jorge E. Gómez S., Civil Engineer.

INTRODUCCIÓN

En aguas naturales y en general las aguas subterráneas presentan problemas de contaminación con hierro y manganeso. Estas aguas son precursoras de tratamiento para producir agua potable. La presencia de estos metales en el agua puede causar algunas dificultades no sólo en la operación y mantenimiento de los sistemas de abastecimiento, sino también en el aspecto del agua. Los óxidos de hierro y manganeso, arrastrados y agitados por el flujo de las tuberías, originan un color carmelita oscuro o negro y también imparten un sabor metálico al agua. Los precipitados de hierro y manganeso depositados en el interior de las tuberías reducen su capacidad, ocasionando pérdidas de presión en la red de conducción. Esas incrustaciones propician el desarrollo de microorganismos como las bacterias de hierro o manganeso causando mayor contaminación del agua.

La Norma Colombiana según el decreto 475 de 1998 establece que los niveles permitidos para hierro y manganeso en el agua potable son de 0.3 y 0.1 mg/L, respectivamente.

Utilizar zeolita natural clinoptilolita como medio de filtración es un medio efectivo para la disminución de hierro y manganeso en el agua natural, ya que actúa como soporte poroso sobre el que se obtiene una película adsorbente de óxidos de hierro y manganeso, los cuales presentan alta capacidad para adsorber los cationes de dichos metales disueltos en el agua.

Con el presente estudio, llevado a cabo a escala de laboratorio, se establecieron las condiciones apropiadas de operación del sistema de filtración el cual utilizó zeolita clinoptilolita, recubierta con dos tipos de óxido metálico, óxido de hierro y óxido de manganeso.

1. FUNDAMENTO TEÓRICO

1.1 HIERRO Y MANGANESO

El hierro y manganeso son elementos metálicos que se encuentran en el suelo, rocas, gravas y arcillas, por lo tanto, es muy común encontrarlos disueltos o asociados a partículas en suspensión en el agua subterránea que en muchos casos es fuente de abastecimiento de agua potable para consumo humano (1), (18), (25), (29). El hierro es un poco más común que el manganeso.

Algunos de los problemas asociados con la presencia de hierro y manganeso en el agua son: efecto en el sabor de la comida y color del agua, formación de depósitos y manchas en los sistemas de distribución y bombeo de agua, interferencia con los procesos de tratamiento de agua tal como la desinfección, contaminación de los suavizadores de agua, fomento del crecimiento de bacterias de hierro y manganeso, entre otros (25), (29). Una ingesta elevada de hierro de manera crónica se ha asociado a mayor riesgo de enfermedad coronaria e infarto, supresión del sistema inmunológico, aparición de trastornos como cefalea, fatiga, desórdenes gastrointestinales como estreñimiento y náuseas, diabetes y presión arterial elevada (1). El hierro y el manganeso son similares químicamente y, por lo tanto, causan problemas similares. Hay otro problema que está asociado con la presencia de hierro y manganeso en el agua y son las bacterias de hierro ó manganeso. Esas bacterias no representan un riesgo para la salud; sin embargo, ellas producen un limo café-rojo (hierro) ó café-negro (manganeso) en tanques de almacenamiento y pueden afectar los sistemas de agua. Las bacterias de hierro se alimentan del hierro ó manganeso presentes en el agua y pueden crecer en condiciones de luz u oscuridad. Las bacterias de hierro y manganeso pueden ser controladas a través de algún tipo de proceso de desinfección como la cloración (7).

El hierro y manganeso que está disuelto en el agua se dice estar en solución ó en una forma reducida. En esta forma, ellos frecuentemente se encuentran ligados a otras las sales disueltas bicarbonatos, sulfatos o hidróxidos; o ellos pueden estar unidos a ciertos materiales orgánicos. En el estado soluble, o reducido, el hierro y manganeso normalmente son no coloreados y no se puede decir por la apariencia del agua si están presentes. Sin embargo, una vez ellos se exponen al aire u otros ciertos oxidantes químicos, ellos cambian desde una forma soluble a una insoluble y producen un color o sedimento rojizo al cual la mayoría de la gente se familiariza.

La contaminación del agua natural con hierro y manganeso ha despertado el interés en la investigación y desarrollo de métodos que permitan la remoción de estos metales. Alonso (1), The Saskatchewan Environment (25) y Wilson (29), sugieren que la elección del tratamiento específico para la remoción depende de

la forma como esté asociado el hierro y manganeso con el agua cruda, la cantidad de estos metales y las características del agua a tratar (dureza, variaciones de temperatura y pH del agua). De acuerdo a esto, se recomienda realizar un análisis de agua antes de seleccionar el método de tratamiento. Wilson recomienda utilizar filtros de oxidación cuando la concentración combinada de hierro y manganeso, en su forma soluble, es menor de 15 mg/L.

El proceso de tratamiento aproximado para remover hierro y manganeso es convertir la forma soluble o disuelta de hierro y manganeso a un precipitado o, forma insoluble para que ellos puedan ser filtrados. El cambio de la forma soluble reducida por la adición de aire (oxígeno) o ciertos químicos a una forma insoluble es llamado *oxidación* (13).

1.2 ZEOLITAS

Las zeolitas fueron descubiertas y descritas por primera vez por el mineralogista sueco Barón Cronstedt en 1756, al descubrir un mineral (estilbita) que perdía agua cuando se calentaba. A este mineral lo denominó “zeolite”, del griego *zeo* (hervir) y *lithos* (piedra), porque hervía cuando se calentaba. En 1920 fue descubierta la propiedad que tenía este mineral por adsorber moléculas diferentes del agua. Desde entonces, las zeolitas han sido consideradas como un grupo de minerales aparte (9), (11).

La zeolita es una roca volcánica natural, un mineral producido bajo millones de años por alteraciones naturales de cenizas volcánicas en aguas alcalinas lo que causa una cristalización de este mineral. Los minerales de zeolitas ocurren en una variedad de mares geológicos y pueden formarse de una variedad de materiales salientes bajo extensos rangos de condiciones físico-químicos. Esto ocurre en rocas depositadas en diversos marcos y etapas geológicas (15). Su estructura es un arreglo de redes interconectadas

Breck (1974) publicó 34 variedades de minerales naturales de zeolitas. Aproximadamente 100 zeolitas han sido sintetizadas (5).

1.2.1 Estructura

Las zeolitas naturales son aluminosilicatos, compuestos por aluminio, silicio, hidrógeno y oxígeno, cuya unidad básica estructural son los tetraedros de $[\text{SiO}_4]^{-4}$ y $[\text{AlO}_4]^{-5}$, unidos entre sí compartiendo los vértices a través de sus oxígenos. Como el aluminio tiene una carga positiva menos que el silicio, la estructura tiene una carga negativa neta por cada aluminio, la cual es balanceada por un catión intercambiable (5), (9), (11), (16). La unidad del anillo está formada por seis tetraedros formando un ciclo.

La figura 1 representa la unidad básica en la estructura de las zeolitas.

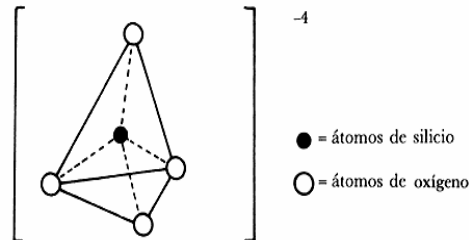
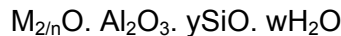


Figura 1. Unidad tetraédrica en la estructura de la zeolita. Tomado de: *Qué es una zeolita?* http://omega.ilce.edu.mx:3000/sites/ciencia/volumen1/ciencia2/55/htm/sec_4.html (3)..

La fórmula empírica de las zeolitas es:



donde M es el catión intercambiable, n su estado de oxidación, y es 2 o mayor y w representa el agua contenida dentro de la cavidad zeolítica (11).

En la figura 2 se representa la estructura de una zeolita tipo faujasita. El arreglo tridimensional de los tetraedros genera canales y cavidades interconectados de dimensiones bien definidas y absolutamente constante, llamados poros. Los cationes tienen una libertad de movimiento considerable en la estructura zeolítica, esto les da a las zeolitas la propiedad de intercambiar iones y de deshidratarse reversiblemente por lo que son ampliamente apreciadas (3), (9), (15).

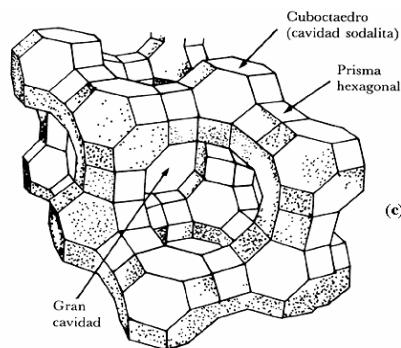


Figura 2. Estructura de una zeolita, tipo faujasita. Tomado de *Qué es una zeolita?* http://omega.ilce.edu.mx:3000/sites/ciencia/volumen1/ciencia2/55/htm/sec_4.html(3).

Una importante magnitud es la relación Si/Al en la red cristalina que generalmente se indica como módulo SiO_2/Al_2O_3 : entre más elevada sea la relación, la estructura es más estable frente a la acción de ácidos y bases. De esta relación depende también la cantidad de cationes intercambiables. Si el contenido de Si es muy alto le confiere a la zeolita alto poder hidrófobo (9), (20).

La estructura de la zeolita está básicamente conformada por jaulas, cavidades ó canales, las cuales son del tamaño adecuado para permitir la entrada de moléculas pequeñas. En la mayoría de zeolitas el tamaño de poro oscila entre 3 y 10 Å de diámetro.

1.2.2 Propiedades de las zeolitas

Las propiedades físicas y químicas de las zeolitas y su capacidad como tamiz molecular están determinadas por la naturaleza de los poros o canales interconectados. La mayoría de los sitios activos (es decir, el lugar donde se adsorbe el átomo susceptible de favorecer la reacción deseada) están presentes en los poros o en las cavidades. Las moléculas capaces de atravesar los canales de una zeolita han sido clasificadas de acuerdo al tamaño del poro en poro pequeño, poro intermedio y gran porosidad. Las de poro pequeño tienen una apertura del orden de 4Å y en esta clase se encuentra la clinoptilolita (3), (15).

Las zeolitas se caracterizan por tener las siguientes propiedades: alto grado de hidratación, baja densidad, sirven como tamices moleculares, intercambio iones, habilidad de adsorber gases (5).

La propiedad de intercambio de cationes se debe a la presencia de iones aluminio trivalentes (sustituyendo silicio tetravalentes en los tetraedros), originando un desequilibrio en la estructura caracterizado por un exceso de cargas negativas. Para compensar ese exceso de cargas negativas, las zeolitas incorporan en sus estructuras cationes tipo Na^+ , K^+ , Ca^{+2} . La estructura Si-Al-O es rígida, pero los otros cationes no forman parte de esta red y se suelen llamar *cationes intercambiables*, al ser bastante móviles y fácilmente sustituibles por otros cationes de diferente tamaño y carga, confiriéndole a la zeolita una elevada capacidad de intercambio catiónico. En efecto, así se consigue modificar considerablemente las propiedades y ajustar la zeolita a los usos más diversos. El intercambio de iones en una zeolita depende de: la naturaleza de las especies catiónicas, la temperatura, la concentración de las especies catiónicas en solución, las especies aniónicas asociadas al catión en solución, el solvente y las características estructurales de la zeolita en particular (5), (11), (16), (26). Como resultado del intercambio hay cambios en la selectividad y en la capacidad del intercambio iónico en la zeolita. El proceso de intercambio está determinado fundamentalmente por la naturaleza y concentración de cationes y aniones, sorbentes, temperatura y pH del medio. La influencia de estos factores y su interacción queda reflejado en la capacidad y selectividad de intercambio iónico, el efecto de distribución iónico y el efecto secundario. La capacidad del intercambio iónico es una magnitud que da una medida de los equivalentes de catión capaces de ser retenido por una masa de intercambiador iónico zeolítico. Esta capacidad está relacionada con la cantidad de aluminio presente en la red cristalina. Al existir sitios de intercambio poco accesibles es recomendable hablar de capacidad de intercambio iónico práctica o efectiva. El efecto de la distribución iónica se refiere a la distribución entre el tamaño de los poros o canales de la

zeolita y las dimensiones de los cationes intercambiables. Iones con tamaños inferiores al de los poros se difunden a través de ellos, pero iones mayores se difunden debido a las vibraciones térmicas de la estructura zeolítica, iones y moléculas presentes en los canales. La selectividad del intercambio iónico está relacionada con la capacidad de la zeolita para intercambiar determinado catión. Este factor obedece a la estructura cristalina de los diferentes sitios de intercambio. Los efectos secundarios están relacionados con el pH, temperatura y composición química de la disolución (5).

El proceso de intercambio iónico utilizando zeolitas naturales para remover hierro y manganeso del agua, en la práctica ha sido limitado por la gran selectividad de la zeolita hacia los iones Ca^{+2} y otros iones de mayor valencia presentes comúnmente en el agua natural, y con los que el hierro y manganeso tienen que competir desfavorablemente (7), (18), (19).

1.2.3 Clinoptilolita

La fórmula simplificada de la clinoptilolita es $(\text{Na}, \text{K})_6 (\text{SiO}_2)_{30} (\text{AlO}_2)_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ y el número de los tetraedros en el anillo es de ocho. Este es el tipo de zeolita más común y se encuentra en rocas sedimentarias de origen volcánico. Las rocas características de clinoptilolita contienen alrededor de 60-90% de clinoptilolita y el porcentaje restante está formado por feldespatos, arcillas y cuarzo. Dependiendo de la calidad y especificaciones requeridas, el precio puede oscilar entre 50 y 300 \$US por tonelada. La relación Si/Al para la clinoptilolita está alrededor de 5. Algunas de las propiedades fisicoquímicas más importantes de la clinoptilolita son: buena fuerza mecánica, densidad de 2.16 g/cm^3 , capacidad de intercambio iónico de aproximadamente 2.16 mgeq/g . Esta zeolita tiene una fuerte afinidad por los iones metálicos pesados, una propiedad que está siendo explotada en el control de la contaminación ambiental incluyendo la descontaminación de residuos radioactivos (2), (13), (24).

1.3 TÉCNICAS EMPLEADAS EN LA REMOCIÓN DE HIERRO Y MANGANESO

Hasta el momento se han desarrollado varias técnicas para la remoción de Hierro y Manganeso y su aplicación depende de la clase de hierro y manganeso que esté asociado con el agua cruda, así como los niveles de concentración. También, la facilidad de oxidación de hierro y manganeso son diferentes. El manganeso es mucho más difícil de oxidar que el hierro, el cual es oxidado más lentamente y frecuentemente requiere niveles de pH más altos. El tratamiento exacto puede ser determinado experimentalmente únicamente. A continuación se presentan algunas de las técnicas existentes y sus características principales.

1.3.1 Aeración seguida por filtración

Este método es efectivo para tratar hierro y manganeso con concentraciones por encima de 25 mg/L. Este tipo de tratamiento usa un proceso en el cual el aire es mezclado con una corriente de agua el cual pasa y oxida las partículas de hierro. Luego el agua saturada de aire pasa a un tanque de precipitación, comúnmente un aireador tipo presión de uso doméstico, en el cual el aire es separado del agua. Luego el agua fluye a través de un filtro el cual usa varios tipos de medio filtrante para eliminar las partículas de hierro, manganeso, y en algunos casos carbonato o sulfato. Para el tratamiento del manganeso se requiere más tiempo y más oxígeno con este tipo de sistema. En este tipo de sistema es necesario realizar retrolavados de vez en cuando para asegurar el funcionamiento del mismo (29).

1.3.2 Oxidación Química seguida por filtración

Este tratamiento es efectivo para concentraciones combinadas de hierro y manganeso menores de 10 mg/L. Cuando se usa este método, el agua es tratada con un oxidante químico como el cloro, el permanganato de potasio, ó el peróxido de hidrógeno. Luego el agua es filtrada a través de un filtro de arena para remover las partículas precipitadas. Este método puede ser particularmente útil cuando el hierro se encuentra combinado con materia orgánica o cuando están presentes bacterias de hierro. Con este tipo de tratamiento se utiliza una pequeña bomba de alimentación para añadir el oxidante químico al suministro de agua. El proceso requiere un tiempo de retención mínimo de 20 minutos para asegurar que ocurra la oxidación. El cloro es el oxidante más efectivo para la oxidación del hierro si el nivel del pH se encuentra entre 6.5 y 7.5. De acuerdo a esto, la cloración no es recomendada para altos niveles de manganeso ya que la oxidación completa del manganeso requiere un nivel de pH de 9.5 ó mayor (29).

1.3.3 Filtros Oxidantes.

Estos filtros son recomendados para niveles combinados de hierro y manganeso disueltos de por encima de 15 mg/L. Con este tipo de tratamiento, el hierro y manganeso disueltos son adsorbidos por el filtro, el cual está conformado por zeolita recubierta con óxido de manganeso.

1.4 ÓXIDOS METÁLICOS COMO ADSORBENTES

En general, un aumento considerable en la adsorción es observado con el aumento del pH y los iones hidrógeno son liberados a la solución. Para iones divalentes, la relación H^+ liberados por ión metálico pesado adsorbido es mayor de uno. La adsorción, y a su vez, la liberación de iones hidrógeno es dependiente de la superficie de óxido hidratado. Aunque el desplazamiento de iones hidrógeno es una medida de la adsorción específica por intercambio iónico, el número de iones hidrógeno liberados por ión metálico no puede ser tomado

directamente como una medida del número de sitios de adsorción a los cuales el ión metálico se ha unido (8).

Los óxidos de hierro y manganeso son importantes en el ambiente acuático, porque cambios en el potencial de oxidación, acidez, y agentes complejantes pueden provocar la formación y disolución de óxidos coloidales hidratados. El tamaño de una partícula coloidal de óxido de hierro varía con el pH, y puede ser tan pequeño como 100 \AA (8). La sensibilidad al pH y la naturaleza reversible de la adsorción de iones metálicos pesados son de gran importancia ambiental. A bajos valores de pH, la cantidad de metales adsorbidos disminuye marcadamente. En sistemas de agua naturales pobremente amortiguadas es muy probable que ocurran grandes fluctuaciones de pH. Aunque se conoce la gran aplicación en la remoción de metales pesados por parte de óxidos hidratados, aún no se conoce su magnitud cuantitativa para una variedad de sistemas de agua naturales.

1.4.1 Óxidos de Hierro

Las sales de férricas han sido reconocidas como un “basurero” efectivo de metales pesados. Los óxidos/hidróxidos metálicos son conocidos como adsorbentes dominantes de los cationes presentes en el agua natural (18), (23). A pH neutros a alcalinos, las sales férricas precipitan como óxido hidratado o oxyhidróxido amorfos similares a un gel ($\text{Fe}(\text{OH})_3$, ferrihidrita), los cuales tienen una relativa estabilidad y propiedades superficiales reproducibles. Este oxyhidróxido precipita en la mayoría de sistemas donde se utiliza cloruro férrico o sulfato ferroso como coagulantes. Bajo envejecimiento, el precipitado se transforma gradualmente dentro de una forma de óxido de hierro cristalino con una fase cristalina bien definida (goethita). Sin embargo, sus propiedades adsorptivas son bastantes similares y aunque ambos, la goethita y ferrihidrita, son muy insolubles, la goethita es considerablemente menos soluble que la ferrihidrita, especialmente en soluciones ácidas. Los metales pesados pueden ser adsorbidos ambos como cationes a pH neutro a alto, y como aniones en pH neutro a medianamente ácido. Para metales pesados presentes en forma catiónica, la eficiencia de la adsorción aumenta con el pH, mientras la concentración de ambos adsorbato e hidróxido férrico juegan un papel secundario. El mecanismo de adsorción de metales pesados por precipitación previa del hidróxido férrico, aparentemente implica diferentes mecanismos relatados. La adsorción es en gran grado reversible. Se ha propuesto un mecanismo de complejación con la superficie por enlaces coordinados, similar a la formación de complejos solubles entre solutos y grupos funcionales. Debido al desplazamiento de iones hidrógeno desde la superficie durante la adsorción, elementos de un ión específico se adsorben por intercambio de iones. En aplicaciones prácticas, el hidróxido férrico es precipitado in situ, el cual facilita la incorporación de los cationes de metales pesados directamente dentro del precipitado matriz en lugar de los cationes férricos cargados y de tamaño similar, este mecanismo se conoce como co-precipitación. Esto respondería

únicamente la reversibilidad parcial de la reacción de adsorción del metal en la inversión del pH (11), (28).

Los óxidos de hierro son excelentes adsorbentes de una gran variedad de especies químicas, entre ellas iones metálicos. Se han desarrollado medios artificialmente acondicionados con óxidos de hierro utilizando como soporte carbón activado, sílica gel y arena, con el fin de obtener un material sorbente para remover aniones y cationes. Estos materiales han mostrado tener alta capacidad de adsorción, pero su desventaja principal es la dificultad de acondicionamiento. Para resolver este inconveniente, se propone el uso de zeolita natural tipo clinoptilolita por ser un excelente soporte del recubrimiento de los óxidos de hierro. Las sales de hierro, nitrato férrico ($\text{FeNO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), cloruro férrico ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y sulfato ferroso ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) y el oxidante hipoclorito de sodio (NaOCl) han sido utilizados en la formación de la capa de óxido de hierro sobre la superficie de la zeolita (17), (23).

1.4.2 Óxido de Manganeso

La mayoría de los minerales de óxidos de manganeso son de color café- negro y típicamente ocurren como masas de grano fino y pobremente cristalinas (amorfo). Estos óxidos participan en una gran variedad de reacciones de oxido-reducción e intercambio iónico. Ellos exhiben grandes áreas superficiales y por esto pueden ser muy activos químicamente. La oxidación del Mn(II) es sensitiva al pH y, según el pH se incrementa, la oxidación inorgánica procede más rápido. Experimentos han demostrado que la adsorción de metales pesados por los hidro-óxidos de manganeso está acompañada por liberación de protones (H^+), sugiriendo que los cationes son enlazados dentro de la estructura atómica del óxido de manganeso (21). La habilidad de los óxidos de Mn para adsorber cationes es elevada. Cuando la oxidación del Mn(II) ocurre, siempre existe la posibilidad de que otros metales sean removidos por adsorción a las superficies frescas recién formadas (12).

En la tabla 1 se presentan los parámetros básicos de la superficie de oxihidróxido de hierro amorfo y dióxido de manganeso.

Tabla 1. Características de la superficie de las capas de óxido de hierro y manganeso.

PARÁMETRO	Oxido de hierro	Oxido de Manganeso
Área superficial (m^2/g)	600	290
Densidad total de sitios (moles/kg)	9.8	8.7
Densidad de sitios de aniones (moles/kg)	3.2	2.9

La incorporación de iones metálicos en la superficie del óxido es bastante rápida alcanzando un equilibrio en aproximadamente una hora, seguido por una etapa mucho más lenta.

Aparentemente esta última etapa puede estar relacionada con difusión a través del estado sólido aunque también puede estar relacionada con la baja estabilidad del FeOOH amorfo.

La asociación de los iones metálicos con las superficies de los óxidos generalmente se presenta en un rango de pH estrecho de 1 a 2 unidades. Los iones Ca y Mg pueden también influir en la adsorción de iones de metales pesados en niveles de traza sobre la superficie de los óxidos de dos maneras: Primero debido a que estos iones están presentes en concentraciones varios órdenes de magnitud más altos que la de los metales traza, el Ca y el Mg pueden ocupar la mayor parte de los sitios superficiales aunque formen complejos superficiales menos estables y segundo el Ca y Mg pueden tener un efecto significativo sobre la cantidad de materia orgánica natural adsorbida sobre la superficie del sólido.

La adsorción se considera análoga a la formación de compuestos solubles, con los sitios superficiales vistos como ligandos que pueden unirse a los iones dependiendo de:

- las constantes de formación
- la concentración de las especies reactantes
- pH
- fuerza iónica
- Iones competitivos.

De esta manera las superficies están cargadas positivamente a bajo pH y negativamente a alto pH. El pH de punto cero de carga es una referencia adecuada para predecir la dependencia de la carga superficial sobre el pH.

El método de adsorción en la purificación del agua ha respondido a los requerimientos, por ser los adsorbentes estables, activos, accesibles, económicos, fácil de regenerar y lo más importante es que el intercambio de iones es un proceso inocuo y que no provoca una contaminación secundaria del agua (13).

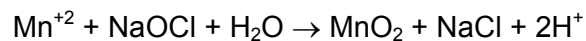
La formación de la película de los depósitos de hierro, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, y manganeso, MnO_2 , depende del contenido de Fe (II) y el Mn (II), la temperatura y el pH del agua cruda (19). Además, la zeolita natural con sus propiedades de intercambio de cationes es un excelente soporte de estos óxidos (23).

Petkova (18), (19), sostiene que con el uso de zeolita natural, especialmente el tipo clinoptilolita, como material de soporte poroso para formar rápidamente una

insoluble película de óxidos de manganeso, se remueve eficientemente el hierro y manganeso presentes en el agua. En la formación de esta clase de película se han experimentado las sales sulfato de manganeso (MnSO_4) y cloruro de manganeso (MnCl_2) y como oxidantes, hipoclorito de sodio (NaOCl), permanganato de potasio (KMnO_4), gas Cloro (Cl_2) y ácido clorhídrico (HCl) (1), (18), (19), (20), (29).

La técnica de remoción de manganeso a través de filtración por zeolita virgen integra varios procesos, involucrando el intercambio iónico como fase inicial, donde el manganeso disuelto, Mn (II) , se fija rápidamente sobre la superficie de la zeolita. Este primer paso se puede realizar "in situ", aprovechando así los iones Mn (II) presentes en el agua cruda y en el caso de que el agua cruda contenga gran cantidad de Ca^{+2} u otros iones de mayor valencia, se debe acudir a la formación de la película sorbente MnO_x por vía artificial utilizando MnSO_4 . El MnSO_4 proporciona el manganeso en forma disuelta, el cual es retenido sobre la superficie de la zeolita por intercambio iónico. Para lograr esto se debe filtrar una solución de MnSO_4 por la zeolita.

El segundo paso consiste en la oxidación del manganeso retenido con Hipoclorito de Sodio, formando la película de óxido, $\text{MnO}_{x(s)}$ sobre el grano del material. El medio de contacto funciona efectivamente en la remoción del Mn(II) y Fe(II) cuando el manganeso extractable es mayor de 2.0 mg por gramo de medio. La oxidación procede según la reacción química:



Realmente el óxido de manganeso formado por esta o similares reacciones de oxidación en el agua es un hidropuesto con estructura estequiométrica no definida. La variación del grado de oxidación se representa con la fórmula: $\text{MnO}_{x(s)}$, donde x varía de 1.1 a 1.95 en función de las condiciones de su formación.

Esta capa sigue removiendo el manganeso por adsorción, proporcionando una gran capacidad de remoción de sus iones. Oxidando el Mn(II) adsorbido en la superficie del grano se generan nuevos sitios de adsorción y así se regenera la capacidad del medio sorbente asegurando una continua remoción del manganeso disuelto en el agua.

En otros estudios (3), para la formación de la capa de óxido de manganeso, se ha empleado cloruro de manganeso para el intercambio de manganeso y como oxidante se ha utilizado permanganato de potasio mostrando resultados satisfactorios en la remoción de hierro y manganeso.

1.5 SELECCIÓN DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN. DISEÑOS FACTORIALES

1.5.1 Diseños Factoriales

Para determinar el efecto de un factor sobre la respuesta, es necesario medir esta respuesta frente al menos dos niveles de factores. Por comodidad a estos factores se marcan como alto y bajo. Cuando en el modelo empírico se incluye más de un factor, el nivel alto de cada uno de ellos debe emparejarse tanto con el nivel alto como con el nivel bajo de todos los demás factores. De igual forma, el nivel bajo de cada factor debe emparejarse con los niveles altos y bajos de todos los demás factores. En conjunto, es necesario hacer un mínimo de 2^k experimentos, donde k es el número de factores. Este diseño experimental es conocido como diseño factorial 2^k .

Para desarrollar un modelo empírico de una superficie de respuesta, el cual describe la respuesta de un sistema, es necesario recoger los datos correctos, usando un diseño experimental adecuado (4).

1.5.2 Test de Solidez. Diseño Factorial Fraccionado

Es un proceso de evaluación para determinar los factores por los que un pequeño cambio de valor produce un efecto significativo en los resultados. Primero, se identifican los factores potenciales y luego se valoran sus efectos. En nuestro caso se identificarán siete factores, de los cuales al realizar un diseño factorial de 2^k supondría un total de 128 ensayos. Por razón de costos es posible desarrollar un diseño más sencillo, diseño factorial fraccionado, similar al factorial 2^3 . Sin embargo, con la información obtenida solo es posible evaluar los efectos de primer orden ó principales (10), (14).

2. METODOLOGÍA

2.1 IDENTIFICACIÓN Y DETERMINACIÓN DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LA ZEOLITA EMPLEADA

2.1.1 *Identificación del tipo de Zeolita utilizada*

Se realizó un análisis cualitativo por difracción de rayos-X para identificar el tipo de zeolita que se emplearía en la pruebas de remoción de hierro y manganeso. El análisis se llevó a cabo en el Laboratorio de Difracción de Rayos-X adscrito a la escuela de Química de la Universidad Industrial de Santander.

2.1.2 *Determinación de la composición Química de la Zeolita tipo Clinoptilolita*

Se realizó un análisis de composición de metales de la zeolita utilizada con el fin de determinar las proporciones de cada uno. La determinación se realizó en cuatro pasos:

1. Se fundió aproximadamente 0.5 gramos de zeolita a 900 °C con Carbonato de Sodio y adicionalmente otra muestra se fundió con carbonato de Potasio a la misma temperatura. El primero para la determinación de Potasio y el segundo para la determinación de Sodio. Además, de ambas muestras se hizo la determinación de Aluminio, Calcio, Magnesio Y hierro.
2. La muestra fundida se atacó con HCl 1:1 hasta disolución completa de la muestra.
3. La solución anterior se llevó a evaporación hasta el punto que quedó una solución altamente viscosa, seguidamente se lavó y filtró para la determinación de Sílice (SiO₂), por calcinación.
4. El filtrado se llevó a aforo de 250 mL a partir del cual se hizo la determinación de los metales mencionados en el primer paso. La determinación de estos metales se realizó por espectrofotometría de Absorción Atómica en un espectrofotómetro PERKIN ELMER.

2.2 ESTUDIO DE GRANULOMETRÍA

Al material zeolítico se le practicó un estudio de granulometría, con la colaboración del Laboratorio de Suelos y Pavimentos de la Escuela de Ingeniería Civil de la Universidad Industrial de Santander, con el cual se obtuvo información sobre los diferentes tamaños de grano presentes en el material, así como su respectivo porcentaje. Se realizó un tamizado por malla 30 (600 µm) para desechar la zeolita que pasó por esta malla con el fin de disminuir las

considerables pérdidas de presión. Al material restante se le realizó un lavado para eliminar el exceso de polvo presente.

2.3 ACONDICIONAMIENTO DE LA ZEOLITA

2.3.1 Cinética de intercambio de Sodio.

Se colocó en intercambio una muestra de 10 g. de zeolita natural con una solución concentrada de NaCl. Para evaluar el efecto de la concentración de iones Sodio sobre el intercambio se utilizaron dos concentraciones de NaCl, 1M y 2M. La cinética de intercambio se llevó a cabo para determinar el tiempo de mayor intercambio de los cationes Ca, K y Mg, presentes en la estructura de la zeolita, por los iones Na en solución. Se utilizó una razón sólido: líquido de 1:3. La cantidad de metales intercambiados se determinó por Absorción Atómica.

2.3.2 Cinética de Intercambio de Hierro y Manganeseo.

Una vez determinado el tiempo de intercambio adecuado, se colocó en intercambio 10g de zeolita sódica, previamente acondicionada, con soluciones concentradas (1000 ppm) de sales de hierro y manganeseo con las cuales se determinó la sal que presentó mayor intercambio de iones sodio por hierro y manganeseo. La cinética se llevó a cabo hasta que se obtuvo una concentración constante de hierro y manganeseo en el sobrenadante y con la cual se determinó el tiempo adecuado de intercambio. Las sales seleccionadas fueron utilizadas en el posterior acondicionamiento de la zeolita para cubrirla con la respectiva capa de óxido. Las sales de hierro y manganeseo que se experimentaron fueron Fe (SO₄). 9H₂O, FeCl₃. 6H₂O y MnSO₄ H₂O, MnCl₂. 4H₂O, respectivamente. Las mismas pruebas se realizaron con zeolita virgen para realizar una comparación en el intercambio con la zeolita sódica. Se utilizó la razón sólido-líquido 1:3.

2.3.3 Estandarización del Hipoclorito de Sodio(22).

Se realizó la cuantificación del Hipoclorito de Sodio Comercial que fue utilizado tanto en la formación de la capa de óxido de manganeseo como en las pruebas de remoción de hierro y manganeseo en continuo. Según las especificaciones del fabricante, el contenido de cloro libre de este hipoclorito es del 13% como cloro disponible.

La determinación se realizó por titulación de una muestra de hipoclorito con Tiosulfato de Sodio en medio ácido. El procedimiento para realizar la titulación se describe a continuación:

Reactivos:

- Ácido acético glacial.
- 10-25 mL de agua destilada

- Yoduro de Potasio.
- Solución Tiosulfato de Sodio(0.1N)
- Solución indicadora de Almidón.
- Dilución Hipoclorito de Sodio. (10 veces)

En un erlenmeyer se adicionó 20 mL de agua destilada, al cual se le agregó una alícuota de 10 mL (de la dilución) de Hipoclorito. Posteriormente se adicionó un gramo de yoduro de potasio y 2 mL de ácido acético glacial. Se empezó la titulación hasta que el color amarillo del yodo fue desapareciendo. En este punto se agregó la solución indicadora de almidón formando un color azul oscuro. La titulación se continuó hasta desaparición del color. El volumen gastado de tiosulfato es el utilizado para calcular el contenido de Cloro en el Hipoclorito de Sodio comercial.

2.3.4 Cinética de pH para evaluar la formación de la Capa de Oxido de Hierro y Manganeso

Se colocó en intercambio zeolita con soluciones de las sales estudiadas en el numeral 2.3.2 por el periodo de tiempo seleccionado en ese mismo numeral. Para cada sal se utilizó 10 g de zeolita. Finalizado el periodo de intercambio, se retiró el sobrenadante y la zeolita se lavó con agua destilada y se secó a temperatura ambiente. Una vez seca la Mn-Zeolita y la Fe-Zeolita, se sumergió en una solución de hipoclorito de sodio (1500 ppm) para evaluar mediante una cinética de pH la evolución de la formación de las capas de óxido metálico por oxidación del hierro y manganeso depositados sobre la superficie de la zeolita. La concentración de hipoclorito utilizada se determinó con base en la relación estequiométrica en la oxidación de los cationes hierro y manganeso. El seguimiento del pH se realizó en un pHmetro 8314 HANNA.

2.4 DESCRIPCIÓN FÍSICA DEL SISTEMA DE FILTRACIÓN

Para minimizar el “efecto de la pared”, se recomienda que la relación entre el diámetro del filtro y el tamaño de grano del medio filtrante sea de treinta a cincuenta (17). Así mismo, se sugiere que la relación entre el espesor de la capa filtrante y el diámetro del filtro sea de 9.5-12 (19). En el presente estudio se utilizaron filtros de $\frac{3}{4}$ " de PVC de 1 metro de longitud. La capa de zeolita se colocó sobre una capa de grava y arena de 10 cm con el fin de asegurar la uniformidad del flujo en el efluente de la columna. Se utilizó una altura de la capa variable (25-40 cm) como se describirá posteriormente con el fin de evaluar su efecto sobre la remoción. La arena que se utilizó es de tamaño de grano del rango de malla 10-20. Los filtros se soportaron con pinzas metálicas a un soporte metálico de 1.5 m de altura. Se colocaron dos piezómetros en los extremos de la capa de zeolita para evaluar las pérdidas de presión, en centímetros, generadas por lecho filtrante. El efluente de la columna se elevó a una altura que garantizara que el nivel del sobrenadante alcanzado fuera de 15 cm. El agua fue suministrada por un tanque de alimentación, el cual se muestra en el anexo I. El

caudal fue ajustado utilizando dosificadores de suero. Para garantizar un caudal constante en el afluente, dentro del tanque de alimentación se colocó un flotador de madera, del cual se soportó la manguera de entrada de agua, de manera que la diferencia de altura entre la entrada de líquido y el nivel de agua siempre fuera la misma. Un esquema que representa este sistema se muestra a continuación y cuya representación real del sistema de suministro de agua empleado se presenta en el Anexo I, así como en el Anexo II y IIA se hace una representación del sistema de filtración completo.

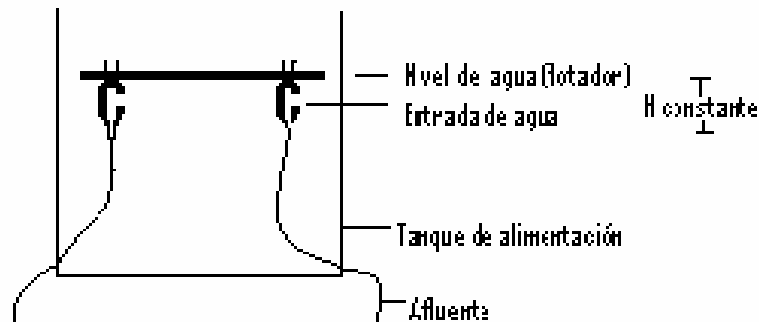


Figura 3. Representación esquemática del sistema de suministro de agua.

La cantidad de hierro y manganeso se ajustó con las sales sulfato de hierro y cloruro de manganeso. Para el ajuste del pH se utilizó cal y HNO_3 diluido.

2.5 EVALUACIÓN DE LA REMOCIÓN DE HIERRO Y MANGANESO

2.5.1 Evaluación preliminar de la remoción de Hierro y Manganeso por la zeolita recubierta con óxido de manganeso

Los parámetros o factores que fueron evaluados en esta etapa son pH del agua, concentración de Hierro, concentración de Manganeso. Con el propósito de evaluar el efecto de estos parámetros sobre la remoción de hierro y manganeso se realizará un diseño experimental factorial del tipo 2^k (4). Estos factores fueron evaluados a dos niveles, de esta forma, el número de experimentos para el diseño factorial está dado por $2^n = 2^3 = 8$ experimentos. Los experimentos constan de las diferentes combinaciones de los niveles de los factores, siendo de primordial importancia aleatorizar los experimentos. En las tablas 1 y 2 se muestran los niveles codificados de estos factores y los valores de dichos niveles, respectivamente.

Tabla 2. Factores seleccionados para el diseño experimental.

Factor	Código	Nivel Inferior	Nivel Superior
pH	P	6.0	8.0
Concentración de Hierro (ppm)	F	1.0	4.0
Concentración de Manganeso (ppm)	M	0.5	3.0

El ensayo de remoción se realizó colocando 10 g de M- Zeolita (donde M corresponde a Fe ó Mn, según el caso) en oxidación con 30 ml de una solución de NaOCl (de la misma concentración utilizada que en la cinética de pH para los dos tipos de capas) durante un periodo de tres horas. Al final de este periodo se retiró el sobrenadante el cual se utilizó para la determinación de hierro y manganeso. La determinación de manganeso se realizó por absorción atómica y la determinación de Hierro se hizo por el método de la 1-10- Fenantrolina (6).

Tabla 3. Diseño factorial para el desarrollo de los experimentos

Serie	P	F	M
1	6.0	1.0	0.5
2	8.0	1.0	0.5
3	6.0	4.0	0.5
4	8.0	4.0	0.5
5	6.0	1.0	3.0
6	8.0	1.0	3.0
7	6.0	4.0	3.0
8	8.0	4.0	3.0

2.5.2 Evaluación preliminar de la remoción de Hierro y Manganeseo por la zeolita recubierta con óxido de Hierro

La evaluación de la remoción de hierro y manganeso con la zeolita recubierta con óxido de hierro se realizó por el mismo procedimiento de evaluación de la capa de óxido de manganeso.

2.6 DETERMINACIÓN DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN QUE FAVORECEN LA REMOCIÓN DE HIERRO Y MANGANESO

Se empezó a operar el sistema de filtración para evaluar los parámetro de caudal y altura de la capa de zeolita, además de los factores estudiados en el numeral anterior, pH, Concentración de Hierro y Concentración de Manganeseo, teniendo un total de cinco factores a evaluar. Para elaborar un diseño factorial completo de 2^k experimentos con cinco factores sería necesario elaborar 2^5 (32) experimentos. Por la disponibilidad del material zeolítico no fue posible desarrollar el diseño completo. La evaluación de los efectos principales de cada uno de los factores es posible determinarlos con la corrida de un cuarto de factorial. Esto se denomina un diseño factorial fraccionado del tipo 2^{k-2} . Los factores estudiados se muestran en la tabla 3.

El periodo de evaluación, elegido como el adecuado, para cada experimento fue de tres horas debido a que después de este tiempo la remoción empezó a disminuir por saturación del medio especialmente cuando se experimentaron las series que incluían el nivel superior de la concentración de hierro. De igual forma, antes de este tiempo los porcentajes eran menores.

Tabla 4. Niveles codificados para cada uno de los factores estudiados.

FACTOR	CÓDIGO	NIVEL INFERIOR	NIVEL SUPERIOR
pH (unidades de pH)	P	6.5	8.0
Concentración de Hierro (ppm)	F	1.0	4.0
Concentración de Manganeseo (ppm)	M	0.5	3.0
Caudal en el afluente (mL/s)	Q	0.83	1.82
Altura de la capa de Zeolita (cm)	E	25	40

El diseño factorial fraccionado se construyó en dos pasos (4), (10), (14):

1. Se escribió el diseño 2^{k-2} como si fuera un factorial completo de $k-2$ factores, y de esta forma se obtuvieron los niveles de los primeros $k-2$ factores (pH, concentración de Hierro y concentración de Manganeso).
2. Los niveles que corresponden a los factores de las dos últimas columnas (factores $k-1$ y k) se obtuvieron multiplicando las columnas 1 y 2, para la cuarta columna, y la última columna se obtuvo multiplicando las columnas 1 y 3. El diseño factorial fraccionado empleado se muestra en la tabla 4.

Tabla 5. Niveles codificados por el diseño factorial fraccionado.

SERIE	P	F	M	Q (P*F)	E (P*M)
1	-	-	-	+	+
2	+	-	-	-	-
3	-	+	-	-	+
4	+	+	-	+	-
5	-	-	+	+	-
6	+	-	+	-	+
7	-	+	+	-	-
8	+	+	+	+	+

Cada uno de los ocho experimentos se llevó a cabo en un periodo de tres horas pasadas las cuales se tomó una muestra en el afluente de la columna y otra en el efluente de la columna para evaluar la concentración de hierro y manganeso y así valorar los porcentajes de remoción de estos metales. Además de estos parámetros evaluados, se determinaron tanto en el afluente como en el efluente de la columna el pH, color, turbiedad, alcalinidad y dureza, para evaluar su comportamiento en el proceso de filtración. Estos parámetros fueron evaluados por los siguientes métodos (6):

- pH (unidades de pH): Potenciométrico SM 4500-H⁺ B
- Color(UPC): Espectrofotométrico SM 2120 B
- Turbiedad (NTU): Nefelométrico SM 2130 B
- Alcalinidad Total (mg/L CaCO₃): Titrimétrico SM 2320 B
- Dureza (mg/L CaCO₃): Titrimétrico EDTA SM 2340 C

2.7 DETERMINACIÓN DE LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DEL LECHO FILTRANTE

Con el fin de determinar la capacidad de adsorción del lecho de zeolita se realizaron pruebas en continuo hasta que se obtuvo saturación del medio. Durante el periodo de evaluación se utilizó agua proveniente de dos fuentes de agua natural en el municipio de Socorro. Las muestras de agua fueron suministradas por la unidad de servicios públicos del municipio de Socorro (Santander). Durante las primeras ocho horas se empleó agua de la fuente de la Quebrada Echock (M1) cuya muestra fue tomada en las rejillas de captación de la Vereda Alto de Reinas. En las siguientes ocho horas se empleó el agua proveniente de la salida del embalse la Honda (M2) y para las últimas horas de operación se preparó agua sintética con características intermedias a los dos tipos de agua natural empleada(M3).

Las pruebas se llevaron a cabo a una tasa de operación del agua en el afluente a razón de $5 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$ de acuerdo con los resultados obtenidos en la selección de las condiciones del numeral 2.6, así como también en este numeral se determinó conveniente utilizar una altura de la capa de zeolita de 40 cm por favorecer la remoción de hierro y manganeso.

Se realizó regeneración del medio por la aplicación de hipoclorito de sodio en línea (19), a partir de las dos horas de operación. La concentración de la solución de hipoclorito aplicada fue de 50 mg/L de NaOCl. La dosis suministrada fue controlada determinando el cloro residual libre en el efluente de la columna de tal manera que no sobrepasara una concentración de 1.5 mg/L como cloro libre. El cloro residual libre fue determinado por el método colorimétrico de la *N, N*- Dietil -*p*- fenilendiamina (DPD) (6).

Las pruebas de remoción en continuo se realizaron con tres tipos de lecho filtrante; zeolita virgen, zeolita recubierta con óxido de manganeso y zeolita recubierta con óxido de hierro, con las cuales se comparó la eficiencia de la técnica.

El pH, la concentración de Hierro y la concentración de manganeso utilizados durante la prueba estuvieron determinados por las características de las aguas naturales empleadas, a las cuales se les determinó estos parámetros así como también la dureza, alcalinidad, color y turbiedad.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.1 IDENTIFICACIÓN Y DETERMINACIÓN DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LA ZEOLITA EMPLEADA

3.1.1 Identificación del tipo de Zeolita utilizada.

La identificación cualitativa del tipo de zeolita utilizada, por Difracción de Rayos-X, mostró que esta corresponde al tipo Clinoptilolita. El difractograma correspondiente a dicha identificación se muestra en el anexo III.

La comparación con la base de datos muestra que la Clinoptilolita identificada corresponde a la fórmula $[(Na, K, Ca)_6 (Si, Al)_{36} O_{72} \cdot 12H_2O]$, (Pdf number 25-1349). Los otros dos componentes identificados corresponden a hematina (Fe_2O_3 , Pdf number 73-603) y Dióxido de Silicio (SiO_2 , Pdf number 77-1060)

3.1.2 Determinación de la composición Química de la Zeolita tipo Clinoptilolita.

En la tabla 6 se presentan los resultados del análisis químico con los cuales se determinó la composición química de la zeolita empleada.

Tabla 6. Composición Química de la Clinoptilolita.

Componente	%Peso/Peso (Base Húmeda)
SiO_2	75.97
Al_2O_3	4.30
CaO	2.40
Na_2O	1.55
Fe_2O_3	0.97
K_2O	0.87
MgO	0.37

3.2 ESTUDIO DE GRANULOMETRÍA

En la tabla 7 se muestra el porcentaje de los diferentes tamaños de grano del material filtrante el cual fue empleado en las pruebas de remoción de Hierro y Manganeso.

Peso inicial de la muestra: 500 g.

Peso después del lavado: 460 g. (Pasada por la malla 200).

Tabla 7. Estudio de granulometría

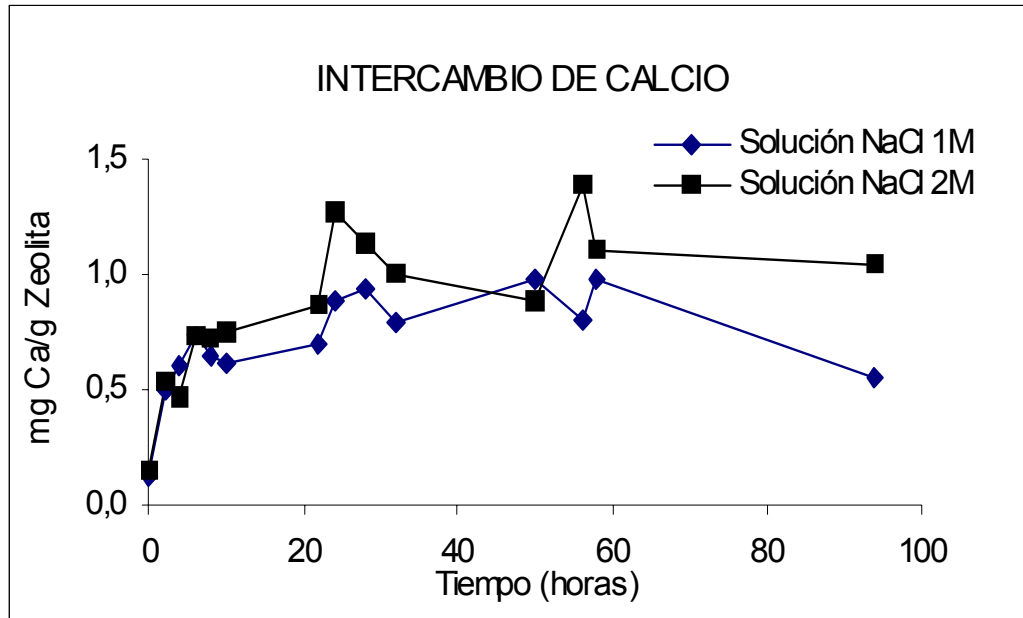
MALLA No.	ABERTURA (mm)	PESO RETENIDO (g)	% RETENIDO
10	2	10.6	2.30
20	0.84	256.4	55.65
40	0.42	158.2	34.39
60	0.25	151	3.28
100	0.149	9.67	2.10
200	0.074	6.5	1.41
Pasa 200	*****	1.73	0.38

De este estudio se obtuvo que aproximadamente el 90% del material corresponde a un tamaño de grano entre 0.42 y 0.84 nm.

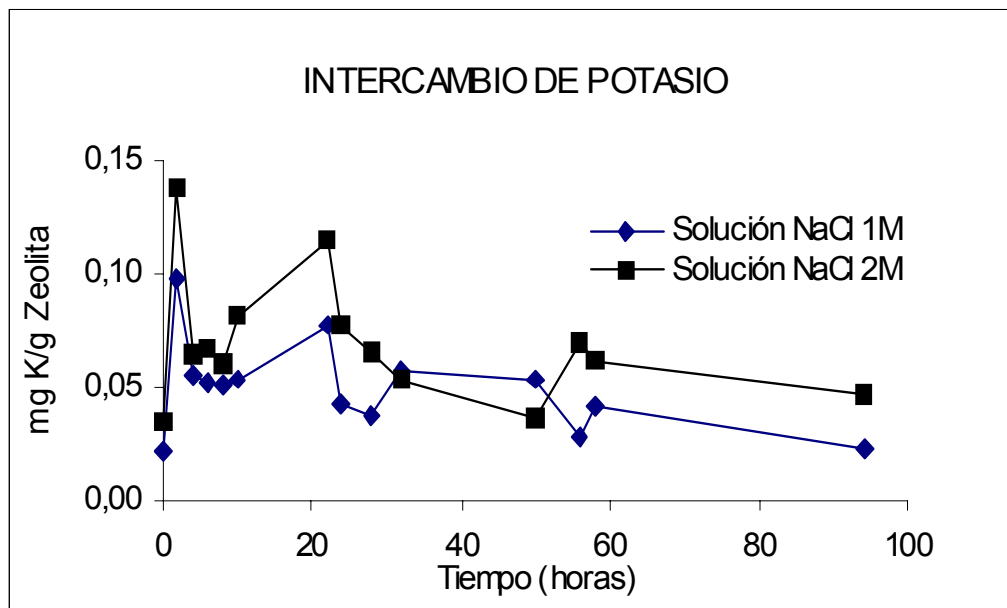
3.3 ACONDICIONAMIENTO DE LA ZEOLITA

3.3.1 *Cinética de intercambio de Sodio.*

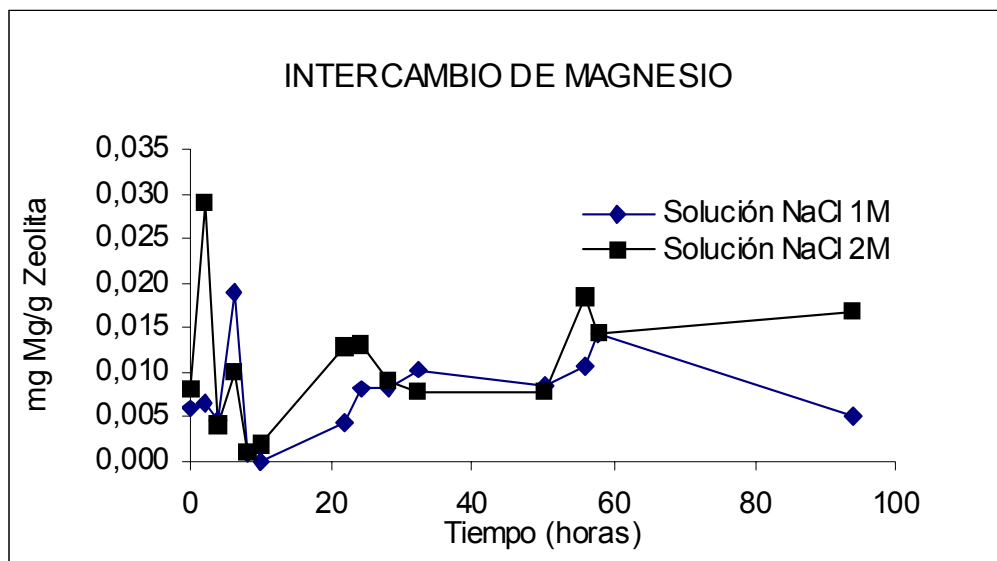
En las gráficas 1, 2 y 3 se muestra una comparación de la capacidad de intercambio de Calcio, Potasio y Magnesio de la zeolita virgen con dos concentraciones diferentes de iones Sodio en solución. Los resultados presentados corresponden a la cantidad de metal intercambiado por gramo de zeolita en función del tiempo de intercambio.



Gráfica 1. Cinética de Intercambio de Calcio con los iones Sodio en solución.



Gráfica 2. Cinética de Intercambio de potasio con los iones Sodio en solución.



Gráfica 3. Cinética de Intercambio de Magnesio con los iones Sodio en solución.

Estos resultados muestran que el aumento en la concentración de iones Sodio favoreció el intercambio catiónico. El Calcio fue el metal que presentó mayor capacidad de intercambio, seguido por el Potasio y, por último, el Magnesio fue el que presentó menor intercambio. Este orden de capacidad de intercambio coincidió con el orden en el porcentaje de composición química de la zeolita señalado en el numeral 3.1.2.

3.3.2 Cinética de Intercambio de Hierro y Manganeseo.

La cinética de intercambio realizada para seleccionar el tipo de sal de hierro y manganeseo que favoreció el intercambio de estos metales, para la posterior formación de la capa de óxido que cubrirá el grano de zeolita se muestra en las tablas 8 y 9. Los datos presentados corresponden a la cantidad de metal intercambiado (mg) por cantidad de zeolita(g).

Tabla 8. Cinética de Intercambio de Hierro y Manganeso a partir de la zeolita sódica.

<u>Na- Zeolita</u>							
<i>Sal</i>	<i>Tiempo (h)</i>	<i>mg Ca/ g Zeolita</i>	<i>mg K/ g Zeolita</i>	<i>mg Na/ g Zeolita</i>	<i>mg Mg/ g Zeolita</i>	<i>mg Fe/ g Zeolita</i>	<i>mg Mn/ g Zeolita</i>
<i>FeSO₄</i>	2	1,56	0,32	10,46	0,1	1,03	0,00
	4	0,73	0,16	12,9	0,01	1,47	0,00
	6	0,25	0,09	12,9	0	1,91	0,00
	8	1,3	0,26	14,3	0,1	1,62	0,00
<i>MnSO₄</i>	2	1,27	0,60	27,03	0,07	0,00	1,35
	4	1,20	0,71	12,55	0,07	0,00	1,35
	6	1,20	0,26	12,55	0,10	0,00	1,93
	8	0,82	0,29	13,25	0,06	0,00	1,97
<i>FeCl₃</i>	2	1,97	1,09	12,90	0,10	2,46	0,00
	4	3,02	3,33	9,76	0,14	2,65	0,00
	6	0,06	0,13	5,58	0,01	2,54	0,00
	8	0,54	0,23	12,55	0,05	2,49	0,00
<i>MnCl₂</i>	2	1,11	0,93	13,95	0,08	0,00	0,32
	4	1,11	0,93	13,95	0,08	0,00	0,64
	6	0,15	0,13	8,37	0,00	0,00	0,85
	8	0,44	0,16	1,76	0,00	0,00	1,14

Tabla 9. Cinética de Intercambio con Zeolita Virgen

<u>Zeolita Virgen</u>							
<i>Sal</i>	<i>Tiempo (h)</i>	<i>mg Ca/ g Zeolita</i>	<i>mg K/ g Zeolita</i>	<i>mg Na/ g Zeolita</i>	<i>mg Mg/ g Zeolita</i>	<i>mg Fe/ g Zeolita</i>	<i>mg Mn/ g Zeolita</i>
<i>FeSO₄</i>	2	0,54	0,45	8,72	0,00	1,80	0,00
	4	4,55	0,16	12,55	0,24	2,35	0,00
	6	3,69	0,16	1,68	0,00	2,50	0,00
	8	0,44	0,42	1,59	0,00	1,71	0,00
<i>MnSO₄</i>	2	1,27	0,60	27,03	0,07	0,00	1,78
	4	0,00	0,10	1,22	0,00	0,00	1,93
	6	0,06	0,19	1,47	0,00	0,00	1,75
	8	0,25	0,35	1,54	0,00	0,00	1,56
<i>FeCl₃</i>	2	1,07	0,44	3,74	0,01	2,21	0,00
	4	0,06	0,19	19,88	0,00	2,79	0,00
	6	0,15	0,19	1,39	0,00	2,50	0,00
	8	0,25	0,32	1,44	0,00	2,25	0,00
<i>MnCl₂</i>	2	0,44	1,12	20,92	0,00	0,00	0,32
	4	0,15	0,13	8,37	0,00	0,00	1,64
	6	0,44	0,16	1,76	0,00	0,00	1,78
	8	0,06	0,93	1,81	0,17	0,00	1,62

En los resultados obtenidos para los dos tipos de zeolita, sódica y virgen, se muestra que en ambos casos con las dos sales de hierro y manganeso utilizadas, se obtuvo una capacidad de intercambio que no difiere significativamente para las dos sales. La diferencia se observa es el tipo de zeolita utilizada. Con la zeolita virgen se obtuvo mayor intercambio de estos metales, por lo cual en los posteriores ensayos se utilizó esta zeolita sin enriquecer para realizar el acondicionamiento con estas sales.

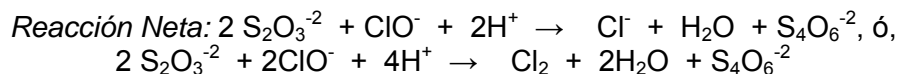
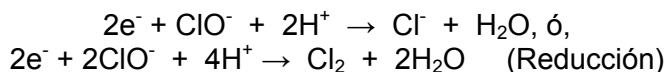
3.3.3 Estandarización del Hipoclorito de Sodio

Especificaciones del Fabricante (Laboratorios León S. A):

- *Descripción:* Hipoclorito de Sodio 13% de Cloro disponible
Líquido de color amarillo de olor irritante, característico a Cloro.

- *Especificaciones:* Cloro Disponible: 140.0 g/L mínimo, densidad: 1.205 g/mL

La reacción de Oxido-Reducción que involucra la reducción de la valencia del átomo de Cloro desde +1 hasta -1 (para el ión Cl⁻) por parte del ión tiosulfato, a través de la transferencia de dos electrones, es la siguiente:



Por tanto, el número de equivalentes de NaOCl es el mismo número de equivalentes de Tiosulfato gastado en la titulación. De lo anterior se obtuvo una concentración de Cloro disponible (Cl₂) de 158.096 g/L (158.096 gpL Cl₂). Ecuaciones necesarias para determinar el porcentaje en peso de Cloro Disponible:

$$\% \text{ Cloro Disponible} = \frac{\text{Porcentaje en peso de Hipoclorito de Sodio}}{1.05}$$

$$\% \text{ Peso NaOCl} = \frac{\text{gpL Cloro disponible} * 1.05}{10 * \text{Gravedad Específica Muestra}}$$

$$= \frac{\text{mL}_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} * N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} * \text{factor dilución}}{\text{mL muestra} * \text{Gravedad Específica Muestra}} * 7.115$$

donde,

$mL_{Na_2S_2O_3}$ = mL de Tiosulfato de Sodio gastados en la titulación = 22.3 mL (valor promedio).

$N_{Na_2S_2O_3}$ = Normalidad del Tiosulfato de Sodio
Gravedad Específica (g/cm^3) promedio = 1.18

Con la relación anterior para determinación de porcentaje de Hipoclorito de Sodio se obtuvo un valor de 14.07 % NaOCl, lo cual corresponde a un porcentaje de Cloro disponible de 13.4%.

3.3.3 Cinética de Formación de la Capa de Oxido de Hierro y Manganeseo.

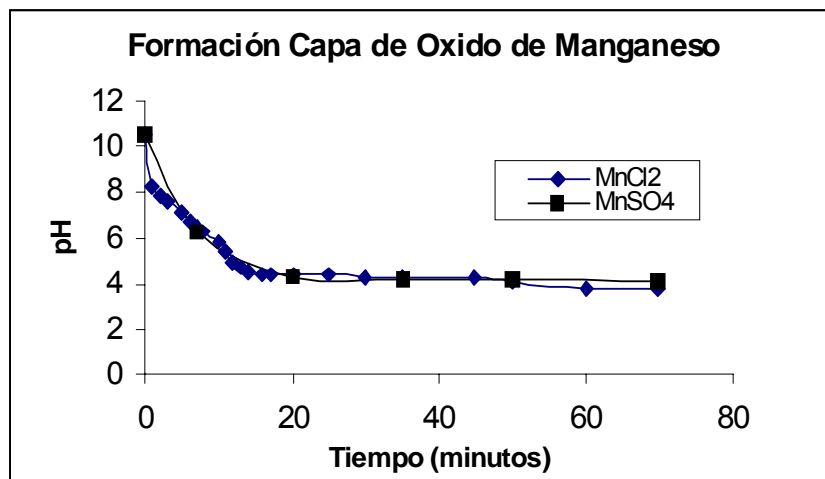
La oxidación del hierro y manganeseo, retenido en la superficie de la zeolita, por el hipoclorito de Sodio procede según las siguientes reacciones:

Formación del Oxido de Manganeseo: $Mn^{+2} + NaOCl + H_2O \rightarrow MnO_2 + NaCl + 2H^+$

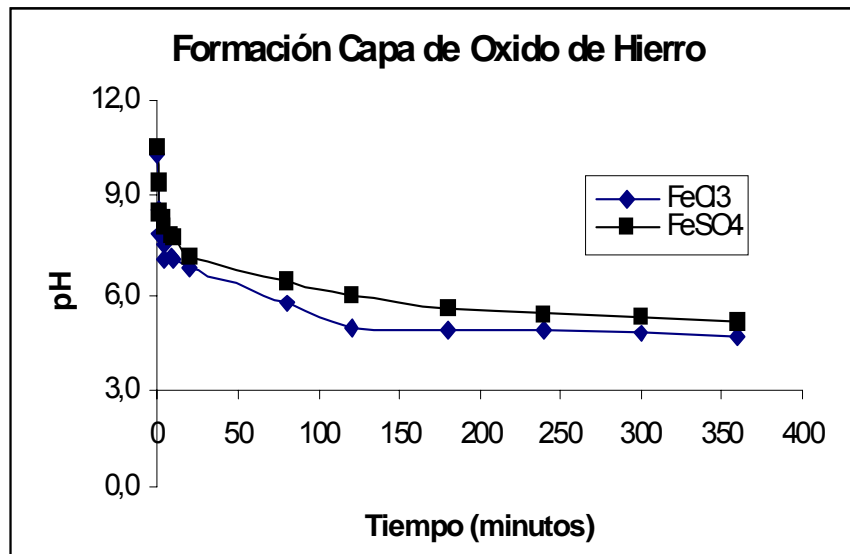
Formación del Oxido de Hierro: $2Fe^{+2} + NaOCl + 2H_2O \rightarrow Fe_2O_3 + NaCl + 4H^+$

La relación estequiométrica para la oxidación del hierro y el manganeseo es de 1.334 g NaOCl/g Fe^{+2} y 1.357 g NaOCl/ g Mn^{+2} , respectivamente.

El progreso de la formación de la capa de los óxidos de hierro y manganeseo se siguió mediante el monitoreo del pH, el cual es un indicativo de la formación del respectivo óxido por la liberación de iones H^+ en la reacción de oxidación. En las gráficas 1 y 2 se muestra la cinética de formación de la capa de óxido de hierro manganeseo, respectivamente, sobre la superficie de la zeolita intercambiada con Cloruro Férrico y Sulfato ferroso para la cubierta de óxido de hierro y, sulfato manganeseo y cloruro manganeseo para la cubierta de óxido de manganeseo. La capa de óxido de manganeseo formada fue de color marrón-negro.



Gráfica 4. Cinética de pH en la formación de la capa de óxido de manganeseo



Gráfica 5. Cinética de pH en la formación de la capa de óxido de hierro

Se observó que la formación de la capa de óxido de manganeso ocurrió rápidamente, especialmente en los primeros veinte minutos de reacción alcanzando un pH hasta 4.3 en este periodo de tiempo. Después de este tiempo el pH empezó a estabilizarse, lo cual indica que la reacción de oxidación estaba terminando. La formación de la capa de óxido de manganeso se puede visualizar por la aparición de una película de color marrón oscuro sobre la superficie de la zeolita.

En la formación de la capa de óxido de hierro, de igual manera, durante los primeros veinte minutos se observó una rápida disminución del pH, pero a diferencia de la formación de la capa de óxido de manganeso, a partir de este tiempo el pH empezó a decaer lentamente y solo después de aproximadamente dos horas empezó a estabilizarse. Por lo tanto, la formación de la capa de óxido de manganeso ocurrió de una manera más rápida. La película de óxido de hierro obtenida sobre la superficie de la zeolita fué de color pardo-amarrillo.

En el anexo IV se presenta una la apariencia de las zeolitas acondicionadas con óxido de hierro y óxido de manganeso a partir de la zeolita virgen.

3.4 DESCRIPCIÓN FÍSICA DEL SISTEMA DE FILTRACIÓN

En el anexo II se muestra el modelo de filtración empleado. Teniendo en cuenta que la zeolita de tamaño de grano de 0.84m se encontró en mayor proporción (55.65 %), la relación diámetro/ tamaño de grano obtenida es de 30, lo cual es lo mínimo recomendado para evitar el “efecto de pared”. Para el tamaño de grano de 0.42 mm que se encontró en una proporción de 34.5 %, la relación anterior es

de 56 lo cual está por encima del valor recomendado para evitar dicho efecto. Se decidió trabajar con la mezcla de los diferentes tamaños de grano (zeolita virgen), debido a que no se contó con el material suficiente para evaluar el efecto del tamaño de grano en la remoción.

Durante todas las pruebas se observaron pérdidas de presión negativas. Cuando el sobrenadante sobre la capa de la zeolita alcanza el nivel del punto alto del efluente (aproximadamente 15 cm) ocurre succión y el agua desciende rápidamente ocasionando la formación de burbujas en el efluente y después se empezaba a formar nuevamente el sobrenadante formando así un ciclo. La duración de cada ciclo era de aproximadamente 3 minutos.

Debido a que la determinación de hierro y manganeso no se podía hacer en el instante de la toma de la muestra para determinar el punto donde la concentración de estos metales alcanza la saturación del medio (concentración de entrada igual a la concentración de salida), este punto se determinó por observación visual al detectarse un mayor aumento en la pérdida de presión causada por la acumulación de residuos especialmente precipitado de óxido férrico. El retrolavado se realizó en contracorriente utilizando agua a presión por el efluente de la columna para remover los residuos acumulados por expansión de la cama de zeolita y así permitir arrastrar dichas partículas retenidas. Este retrolavado se realizó hasta que se observó que el agua salía clara.

3.5 EVALUACIÓN DE LA REMOCIÓN DE HIERRO Y MANGANESO

3.5.1 Evaluación preliminar de la remoción de Hierro y Manganeso por la zeolita recubierta con óxido de manganeso

En las tablas 10 y 11 se muestran las condiciones en las que se realizó la remoción de hierro y manganeso a partir de la zeolita recubierta con óxido de manganeso, la cual fue acondicionada a partir de las sales $MnSO_4$ y $MnCl_2$ para el intercambio de manganeso y posterior oxidación con hipoclorito de sodio.

Tabla 10. Remoción de Manganeso por zeolita recubierta con óxido de manganeso, preparada a partir de MnSO_4 y MnCl_2

SERIE	pH		Concentración Mn (ppm)			%Remoción Mn	
	MnO_2 - Zeolita (MnSO_4)	MnO_2 - Zeolita (MnCl_2)	Inicial	Final		MnO_2 -Zeolita (MnSO_4)	MnO_2 - Zeolita (MnCl_2)
				MnO_2 - Zeolita (MnSO_4)	MnO_2 - Zeolita (MnCl_2)		
1	5.99	6.01	0,34	2.708	1.918	0.0	0.0
2	7.95	8.06	0,34	1.692	2.087	0.0	0.0
3	6.01	6.06	0,74	1.297	1.072	0.0	0.0
4	8.00	8.03	0,74	1.636	1.523	0.0	0.0
5	6.05	6.08	3,02	1.467	1.523	51,4	49,5
6	8.04	7.99	3,02	1.410	1.862	53,3	38,3
7	6.00	6.04	2,45	1.692	2.426	30,9	0,9
8	8.03	8.08	2,45	2.256	2.256	7,9	7,9

Tabla 11. Remoción de Hierro por la zeolita recubierta con óxido de manganeso, preparada a partir de MnSO₄ y MnCl₂

SERIE	pH		Concentración Fe (ppm)			%Remoción Fe	
	MnO ₂ - Zeolita (MnSO ₄)	MnO ₂ - Zeolita (MnCl ₂)	Inicial	Final		MnO ₂ - Zeolita (MnSO ₄)	MnO ₂ - Zeolita (MnCl ₂)
				MnO ₂ - Zeolita (MnSO ₄)	MnO ₂ - Zeolita (MnCl ₂)		
1	5.99	6.01	1,00	2.00	1.49	0.0	0.0
2	7.95	8.06	1,00	1.09	1.40	0.0	0.0
3	6.01	6.06	4,68	2.42	2.35	48,3	49,8
4	8.00	8.03	4,68	2.10	2.83	55,1	39,5
5	6.05	6.08	1,01	1.19	1.35	0.0	0.0
6	8.04	7.99	1,01	1.14	1.42	0.0	0.0
7	6.00	6.04	4,90	2.47	2.89	49,6	41
8	8.03	8.08	4,90	2.41	2.96	50,8	39,6

En la tabla 12 se muestran los efectos de los tres factores estudiados sobre la remoción de hierro y manganeso a través de la capa de óxido de manganeso.

El efecto de un cambio en el nivel de cada factor sobre la remoción Hierro y Manganeso se determinó usando la ecuación:

$$E_f = \frac{(\sum R_i)_{\text{nivel superior}}}{4} - \frac{(\sum R_i)_{\text{nivel inferior}}}{4}$$

donde, R_i es la respuesta de la serie i .

A continuación se muestra un ejemplo del cálculo del efecto del pH en la remoción de manganeso con la zeolita recubierta de óxido de manganeso, y, de manera similar se calculan los demás efectos.

El nivel superior del pH en el afluente corresponde a las series 2, 4, 6, 8 y en su defecto las demás series corresponden al nivel inferior del pH. Por tanto el efecto del pH se convierte en:

$$E_{pH} = \frac{R_2 + R_4 + R_6 + R_8}{4} - \frac{R_1 + R_3 + R_5 + R_7}{4}$$

$$= \frac{0.0 + 0.0 + 53.3 + 7.9}{4} - \frac{0.0 + 0.0 + 51.4 + 30.9}{4}$$

$$= -5.28$$

Tabla 12. Efecto de los factores estudiados sobre la remoción de hierro y manganeso en la MnO_2 - Zeolita partir del acondicionamiento con $MnSO_4$ y $MnCl_2$.

Factor	MnO ₂ -Zeolita			
	Efecto en la Remoción de Manganeso		Efecto en la remoción de Hierro	
	MnSO ₄	MnCl ₂	MnSO ₄	MnCl ₂
pH	-5,28	-1,05	2	-2,92
Concentración Hierro	-16,48	-19,75	50,95	42,48
Concentración Manganeso	35,9	24,15	-0,75	-2,18

De estos resultados se observó que en la remoción de manganeso el factor que más influyó es la concentración de manganeso y por el contrario el pH no ejerció un efecto significativo. A bajas concentraciones de manganeso no hay remoción del mismo. Como se puede apreciar en la tabla 10 a bajas concentraciones de manganeso se apreció un aumento en la concentración del mismo en el sobrenadante. Una razón que explica este fenómeno es la desorción de manganeso de la capa formada. La concentración de hierro también ejerce un efecto significativo en la remoción de manganeso, desfavoreciendo la remoción cuando aumenta la concentración de Hierro.

En la remoción de hierro se observó que el único factor relevante en la remoción es la concentración de hierro en solución en donde a bajas concentraciones de hierro no ocurrió remoción.

Una razón que puede explicar la ausencia de remoción de hierro y manganeso en los casos que se presenta, es el exceso de tiempo de contacto entre la superficie de contacto y el líquido. Es necesario probar periodos de tiempo más cortos y observar si ocurre adsorción o de nuevo ocurre desorción en los casos que se presentó este fenómeno.

El pH es un factor importante en la remoción. Al liberar o adsorber iones H^+ se ve afectada la carga superficial, donde a pH bajos la carga superficial es positiva (presencia de H^+) y a pH altos la carga superficial es negativa (acumulación de OH^-) puesto que la adsorción de cationes se debe a la reacción con grupos hidroxilo unidos a la superficie en la interfase agua-óxido. Sin embargo, en el presente estudio no se observó relevancia de este factor debido a que el rango de estudio fue estrecho. El rango de estudio no se amplió ya que pHs por fuera de este rango no son comunes encontrarlos en aguas naturales.

3.5.2 *Evaluación preliminar de la remoción de Hierro y Manganeso por la zeolita recubierta con óxido de Hierro*

Tabla 13. Remoción de Manganeso por zeolita recubierta con óxido de Hierro preparado a partir de FeSO₄ y FeCl₃

SERIE	pH Sobrenadante		Concentración Mn inicial (ppm)	%Remoción Mn	
	Fe ₂ O ₃ - Zeolita (FeCl ₃)	Fe ₂ O ₃ -Zeolita (FeSO ₄)		Fe ₂ O ₃ -Zeolita (FeCl ₃)	Fe ₂ O ₃ -Zeolita (FeSO ₄)
1	5.99	5.97	0.34	100	64,9
2	8.03	7.92	0.34	100	100
3	5.98	6.05	0.74	100	100
4	7.96	8.04	0.74	100	100
5	5.96	6.02	3.02	100	85,1
6	7.97	7.98	3.02	95	92,4
7	6.02	6.04	2.45	88,2	100
8	8.01	7.99	2.45	95,1	95,1

Tabla 14. Remoción de Hierro por zeolita recubierta con óxido de hierro preparado a partir de FeSO_4 y FeCl_3

SERIE	pH Sobrenadante		Concentración Fe (ppm)			%Remoción Fe	
	Fe ₂ O ₃ - Zeolita (FeCl ₃)	Fe ₂ O ₃ - Zeolita (FeCl ₃)	Inicial	Final		Fe ₂ O ₃ - Zeolita (FeCl ₃)	Fe ₂ O ₃ - Zeolita (FeSO ₄)
				Fe ₂ O ₃ - Zeolita (FeCl ₃)	Fe ₂ O ₃ - Zeolita (FeCl ₃)		
1	5.99	5.97	1,00	1.60	1.65	0.0	0.0
2	8.03	7.92	1,00	1.74	1.76	0.0	0.0
3	5.98	6.05	4,68	2.76	4.04	41	13,7
4	7.96	8.04	4,68	3.62	4.71	22,6	0.0
5	5.96	6.02	1,01	2.05	1.53	0.0	0.0
6	7.97	7.98	1,01	1.76	1.75	0.0	0.0
7	6.02	6.04	4,90	2.16	4.37	55,9	16,8
8	8.01	7.99	4,90	3.24	3.18	33,9	35,1

Tabla 15. Efecto de los factores estudiados sobre la remoción de hierro y manganeso en la Fe₂O₃- Zeolita a partir del acondicionamiento con FeCl₃ y FeSO₄.

FACTOR	Fe ₂ O ₃ -Zeolita			
	Efecto en la Remoción de Mn		Efecto en la Remoción de Fe	
	FeSO ₄	FeCl ₃	FeSO ₄	FeCl ₃
pH	9.38	0.48	1.15	-10.1
Concentración Hierro	13.18	-2.92	16.4	38.4
Concentración Manganeso	1.92	-5.42	9.56	6.6

De acuerdo con el efecto obtenido de los factores estudiados se apreció que estos no tienen una relevancia tan significativa como la obtenida para la remoción con la capa de dióxido de Manganeso. La remoción de manganeso por la zeolita recubierta con el óxido de hierro acondicionada a partir del cloruro férrico se vio afectada en mayor grado por la concentración del mismo presentando un máximo de remoción cuando la concentración estuvo en su nivel inferior. En el caso del óxido obtenido a partir del sulfato ferroso, la concentración de hierro es el factor de mayor influencia, seguido por el pH. El efecto del pH es debido a la característica de los óxidos de hierro de variar su capacidad de adsorción con la concentración de iones hidrógeno favoreciendo el intercambio de cationes entre la superficie y el medio. Esto se puede observar en los porcentajes de remoción, donde en el nivel inferior de pH se logró mayor remoción. El efecto no es tan marcado ya que como se mencionó anteriormente el rango de pH estudiado no permite diferenciar con mayor certeza este efecto.

De acuerdo a los resultados sobre el porcentaje de remoción de hierro y manganeso presentados hasta el momento se escogieron, para los posteriores estudios, la capa de óxido de manganeso preparada a partir del sulfato de manganeso y la capa de óxido de hierro acondicionada a partir del cloruro férrico.

3.6 DETERMINACIÓN DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN QUE FAVORECEN LA REMOCIÓN DE HIERRO Y MANGANESO

Se determinaron los efectos principales de los cinco factores estudiados. El estudio se llevó a cabo con zeolita recubierta de óxidos de hierro y manganeso con el fin de comparar la capacidad de adsorción de los dos tipos de medio acondicionados. En la tabla 16 se indican las condiciones de operación del sistema de filtración, en las tablas 17 y 18 se muestran los resultados de remoción de estos metales y en la tabla 19 se muestran los efectos de los factores en la remoción.

Tabla 16. Condiciones de Operación del sistema de filtración

SERIE	pH	Hierro (ppm)	Manganeso (ppm)	Caudal	Altura capa
1	6,53	1.46	0,207	1,84	40
2	7,97	1,009	0,232	0,86	25
3	6.46	3.47	0.546	0.82	40
4	7.43	3.14	0.472	1.84	25
5	6,7	1,009	2,317	1,84	25
6	7.67	1.14	2.499	0.82	40
7	6.01	4.75	2.820	0.82	25
8	8,7	1,528	0,634	1,84	40

Tabla 17. Porcentajes de remoción de hierro con los dos tipos de zeolita

SERIE	ppm Fe Efluente		%Remoción	
	MnO ₂ -Zeolita	Fe ₂ O ₃ -Zeolita	MnO ₂ -Zeolita	Fe ₂ O ₃ -Zeolita
1	1.43	1.20	2.05	17.8
2	1,009	0,868	0,00	14.0
3	0.33	0.47	90.5	86.5
4	3.69	> 5.00	0	0
5	1,009	1,009	0	0
6	0.11	0.18	90.4	84.2
7	0.17	1.35	96.4	71.6
8	1,434	0,962	6,2	37,0

Tabla 18. Porcentajes de remoción de manganeso con los dos tipos de zeolita acondicionada

SERIE	ppm Mn teórico	ppm Mn afluente	ppm Mn Efluente		%Remoción	
			MnO ₂ -Zeolita	Fe ₂ O ₃ -Zeolita	MnO ₂ -Zeolita	Fe ₂ O ₃ -Zeolita
1	0,5	0,207	0	0	100,0	100,0
2	0,5	0,232	0	0	100,0	100,0
3	0,5	0.546	0.002	0.027	99.5	95.1
4	0,5	0.472	0.176	0.324	62.7	31.4
5	3,0	2,317	1,463	1,195	36,9	48,4
6	3,0	2.499	0.077	0	96.9	100
7	3,0	2.820	0.373	1.708	86.8	39.4
8	3,0	0,634	0,171	0	73,0	100,0

Tabla 19. Efectos sobre la remoción de hierro y manganeso

Factor	EFECTO EN LA REMOCIÓN DE HIERRO		EFECTO EN LA REMOCIÓN DE MANGANESO	
	MnO ₂ -Zeolita	Fe ₂ O ₃ -Zeolita	MnO ₂ -Zeolita	Fe ₂ O ₃ -Zeolita
pH	-30,9	-14,0	2,4	12,1
Concentración Hierro	17,4	15,9	-3,0	-20,6
Concentración Manganeso	17,3	14,8	-17,2	-9,7
Caudal	-59,5	-46,5	-27,7	-13,7
Altura capa	31,0	38,8	20,8	44,0

Los efectos obtenidos para cada uno de los factores y presentados en la tabla 19, corresponden en cuanto a su magnitud (valor absoluto) a la relevancia del respectivo factor sobre el porcentaje de remoción de hierro y manganeso, y, en cuanto al signo, a la eficiencia de la remoción del nivel superior con respecto al nivel inferior, siendo el efecto positivo cuando se obtiene una remoción promedio mayor en el nivel superior del factor y en su defecto un efecto negativo cuando la remoción promedio es mayor en el nivel inferior del factor. Para los dos tipos de zeolita acondicionada, el efecto del nivel superior sobre el inferior (signo del efecto) para todos los factores es el mismo, aunque la relevancia en cuanto a la magnitud de cada efecto difiere para cada tipo de acondicionamiento.

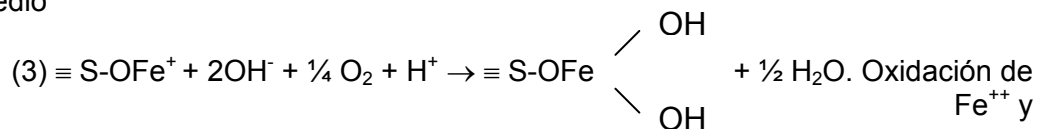
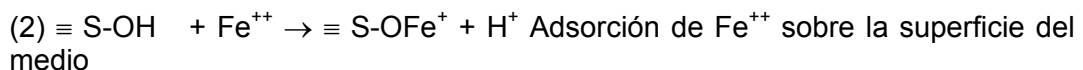
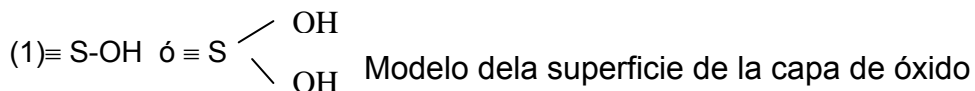
Para la MnO₂ – Zeolita, los factores de mayor y significativa relevancia en la remoción tanto de hierro como de manganeso, fué la altura de la capa de zeolita y el caudal del afluente. En la remoción de hierro la relevancia del efecto del caudal es significativamente mayor a los demás efectos, mientras que la altura de la capa y el pH ejerció un efecto semejante pero aún significativo. En su defecto, los efectos de la concentración de hierro y manganeso aunque siendo semejantes son de menor importancia en la remoción. Para la remoción de manganeso a diferencia de la remoción de hierro, el pH no ejerce influencia y se observa que el efecto de la concentración de manganeso en la remoción del mismo es mayor que el efecto de la concentración de hierro, viéndose favorecida cuando este factor está en su nivel inferior y un poco más cuando la concentración de hierro también es baja. Teniendo en cuenta ambos en conjunto, los porcentajes de remoción de hierro y manganeso, los experimentos que presentaron los mayores y eficientes porcentajes de remoción son los

correspondientes a las series 3, 6 y 7. De estos resultados se puede apreciar el efecto positivo para cada uno de los factores de mayor influencia en la remoción e incluso para los factores de menor relevancia. En consecuencia, la remoción de estos metales se ve favorecida en la aplicación de los niveles inferior del caudal, superior para la altura de la capa de zeolita y inferior para el pH. Así mismo, de estas series los mayores porcentajes de remoción de hierro se obtuvieron cuando la concentración de este se encuentra en el nivel superior y para el manganeso en su nivel inferior.

Para el caso de la Fe₂O₃ - Zeolita, de la misma manera que la MnO₂ – Zeolita, los efectos de mayor importancia en la remoción de hierro fué el caudal y la altura de la capa de zeolita y, al contrario, el pH ejerció menor influencia con un efecto semejante al de los otros factores. En la remoción de manganeso, el factor de mayor influencia fue la altura de la capa de zeolita y en segundo grado la concentración de hierro disminuyendo la remoción de manganeso a altas concentraciones de hierro, lo cual indicó la selectividad de la capa de óxido férrico hacia la adsorción de hierro a medida que aumentó la concentración de éste.

El proceso de precipitación depende principalmente del pH ya que el pH afecta la solubilidad de los precipitados formados por el hierro. La mayoría de metales precipitan a pH altos. Una característica del hidróxido férrico es que es soluble en medios ácidos e insoluble en medios básicos. De acuerdo a esto, el empleo de valores altos de pH (>8.0) causa la formación de flóculos de color marrón que precipitan posteriormente. La acumulación del precipitado formado causa aceleración en la saturación del medio y por tanto poca o nula remoción evitando la adsorción del hierro soluble sobre la capa de óxido. Cuando el precipitado se deposita se va acumulando y se desprende y son arrastrados por el agua, lo cual se refleja con el contenido de hierro en el efluente de la columna. Este fenómeno se observa especialmente en la serie 8 que corresponde a una alta concentración de hierro y además se trabajó a un pH de 8.7, lo que originó la rápida formación del precipitado férrico.

Un modelo que explica la adsorción de los cationes metálicos sobre la superficie de óxido es el siguiente:



La regeneración del medio permite que nuevos cationes de Fe^{+2} y Mn^{+2} se adsorban sobre la superficie del medio. Por tanto, se puede observar que los iones que determinan el potencial de la superficie de los óxidos hidratados es la concentración de iones hidroxilo (OH^-).

En las tablas 20 y 21 se muestran los parámetros fisicoquímicos evaluados tanto en el afluente como en el efluente de la columna de los tipos de zeolita acondicionada.

Tabla 20. Parámetros fisicoquímicos evaluados con la Fe₂O₃ – Zeolita

SERIE	pH	Color (UPC)		Turbiedad (NTU)		Alcalinidad (ppm CaCO ₃)		Dureza (ppm CaCO ₃)	
		Afluente	Efluente	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente
1	6,52	28	29	2.49	1.84	49.52	39.62	77.92	19.98
2	7,13	26	118	2.02	6.69	89,14	79,24	79,92	11,99
3	6,45	92	42	4.62	1.83	79.24	79.24	77.92	17.98
4	7.15	76	211	4.23	12.2	89.14	79.24	85.91	59.94
5	6,77	24	28	2.10	2.63	59,43	49,52	95,90	61,94
6	7.94	24	27	1.51	1.91	49.52	79.24	81.92	15.98
7	5.91	36	19	2.17	1.06	39.62	59.43	85.91	45.95
8	8,45	96	166	27.1	29.0	89.14	79.84	91.91	35.96

Tabla 21. Parámetros fisicoquímicos evaluados con la MnO₂ – Zeolita

SERIE	pH	Color (UPC)		Turbiedad (NTU)		Alcalinidad (ppm CaCO ₃)		Dureza (ppm CaCO ₃)	
		Afluente	Efluente	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente
1	6,7	28	29	2.49	1.97	49.52	39.62	77.92	11.99
2	7,64	26	43	2.02	2.80	89,14	89,14	79,92	7,99
3	6,72	92	58	4.62	2.64	79.24	79.24	77.92	5.99
4	7.38	76	177	4.23	9.99	89.14	79.24	85.91	67.93
5	6,69	24	27	2.10	2.50	59,43	49,52	95,90	59,94
6	7.87	24	7.87	1.51	0.58	49.52	79.24	81.92	19.98
7	6.06	36	6.06	2.17	0.62	39.62	59.43	85.91	29.97
8	8,51	96	274	27.1	59.6	89.14	79.84	91.91	41.96

Los parámetros color y turbiedad se vieron afectados principalmente por el grado de remoción de hierro, afectando la calidad del agua producida. En las series 2, 4,5 y 8 donde la remoción es poca ó nula para la MnO_2 – Zeolita se apreció un aumento excesivo en estos parámetros. Esto se debió a que el hierro precipitó por saturación del medio a causa de los valores de pH altos empleados y por tanto se arrastra hacia el efluente todo el óxido acumulado y al final del periodo de prueba de las tres horas el lecho se saturó impidiendo la filtración y/o adsorción del precipitado férrico formado. Se resalta el hecho de que para el caso de las series 4 y 5 donde la remoción de hierro es nula, el color y la turbiedad aumentan en mayor grado para la Fe_2O_3 – Zeolita, siendo un indicativo del mayor grado de saturación de este medio. Vale la pena mencionar el caso especial de la serie 8 donde se trabajó a un pH de 8.45, lo que causó precipitación desde el inicio de la prueba y consecuente saturación del medio. Esa saturación se observó con mayor influencia en la MnO_2 –Zeolita y lo cual se reflejó en el color y turbiedad del efluente, presentando los valores más altos de todas las series.

En todos los experimentos se presentó eliminación de dureza, especialmente en los ensayos donde la concentración de hierro y manganeso son bajas. Eso se debió a la competencia de los cationes calcio y magnesio por los sitios activos de adsorción (27).

La alcalinidad fue el factor que se mantuvo constante en todos los experimentos sin verse afectada por las condiciones de operación.

3.7 DETERMINACIÓN DE LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DEL LECHO FILTRANTE

En la tabla 22 se presentan las características de las muestras de agua natural empleada durante el periodo de evaluación así como las características del agua sintética preparada para el periodo final. La muestra 1 corresponde al agua de la fuente de la Quebrada Echock , la muestra 2 corresponde al agua de la salida del embalse la Honda y la muestra 3 corresponde al agua sintética.

Las características de la toma de muestra fueron las siguientes:

Muestra 1.

Fuente: QUEBRADA ECHOCK
Lugar: Rejillas captación Vereda Alto de Reinas
Municipio: Socorro (Santander)
Toma: Jaime Castro Murrillo.
Empresa: Unidad Servicios Públicos de Socorro

Muestra 2.

Fuente: Salida embalse la Honda

Lugar: Salida embalse toma profunda embalse al servicio del acueducto

Toma: Jaime Castro Murrillo.

Empresa: Unidad Servicios Públicos de Socorro

Tabla 22. Características del agua empleada en la determinación de la capacidad de adsorción del lecho filtrante.

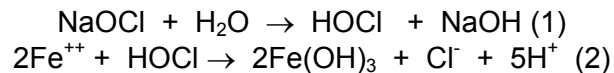
Parámetro	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3
pH (unidades de pH)	6.62	6.80	6.86
Color (UPC)	43	314	74
Turbiedad (NTU)	7.57	25	3.6
Conductividad (μS)	114.6	58.4	130
Dureza (ppm CaCO_3)	35.96	59.94	77.92
Alcalinidad (ppm CaCO_3)	49	70	49.52
Hierro (mg/L Fe)	1.75	6.7	3.29
Manganeso (mg/L Mn)	0.13	0.08	1.22

Se puede observar de las muestras de agua natural el alto contenido de hierro en la muestra 2 y el poco contenido de manganeso en las dos muestras. Estos valores se tomaron como base para la preparación de la muestra 3 con un contenido intermedio de hierro.

En las gráficas 6 y 7 se presenta el comportamiento de la remoción de hierro y manganeso, respectivamente, para los tres tipos de zeolita y en la tabla 23 se presenta el resultado del monitoreo de los parámetros fisicoquímicos, para los tres tipos de zeolita, en el efluente de la columna. En las figuras las divisiones corresponden al agua que se utilizó en dicho período y los puntos señalados con mayor tamaño para cada tipo de zeolita corresponden al tiempo en que se realizó el retrolavado, siendo a las 12 horas para la Fe_2O_3 – Zeolita y la Zeolita Virgen y a las 16 horas para la MnO_2 .

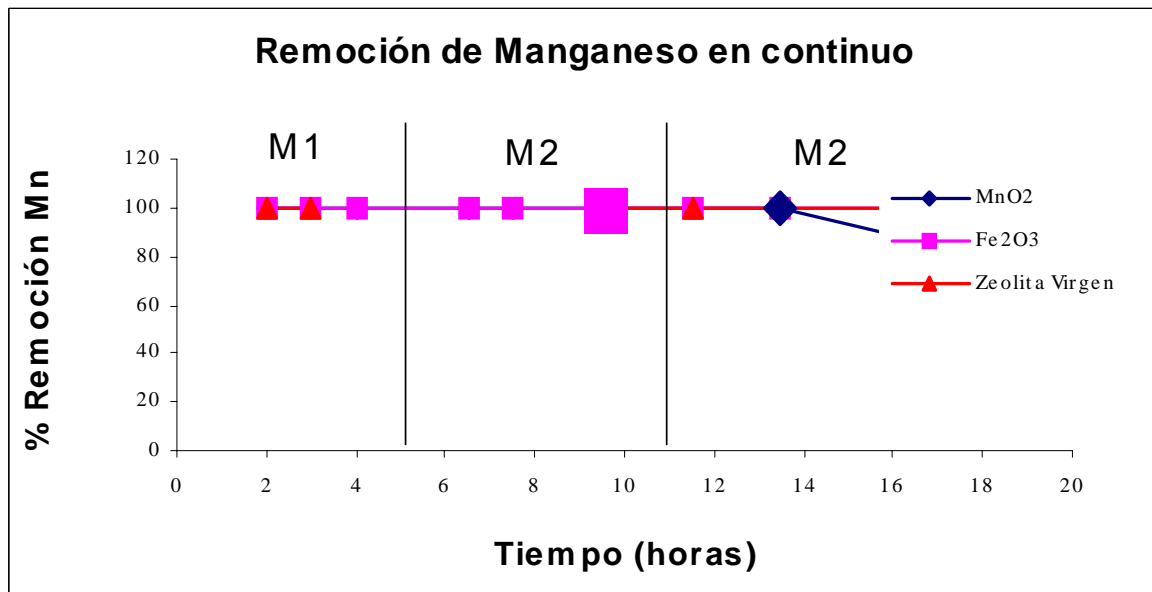
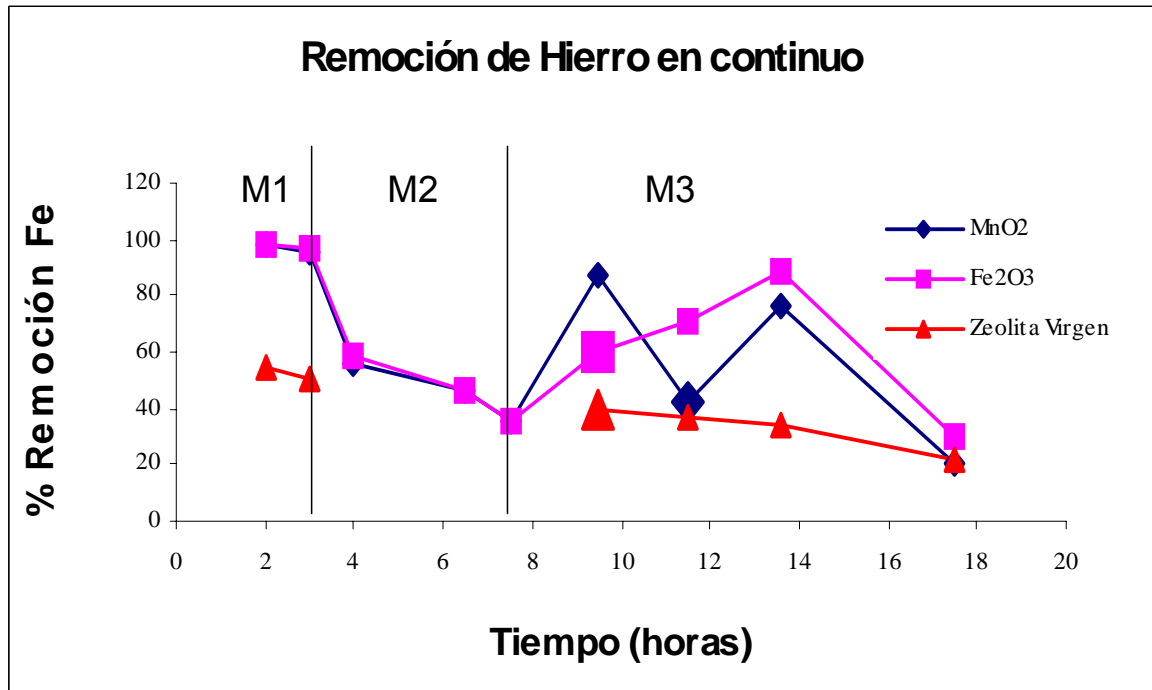
La zeolita virgen no fue evaluada en el segundo periodo debido a que como en el primer periodo los porcentajes de remoción de hierro eran inferiores con respecto a las zeolitas acondicionadas, no se justificó la necesidad de continuar con esta prueba (el agua natural que se gastaría en esta prueba hubiera acortado la duración de este periodo de evaluación), debido a que en el siguiente periodo se trataría una concentración de hierro mucho mayor y pues era de esperar que la remoción por parte de esta fuera muy limitada o nula, para comparar eficiencia de las diferentes zeolitas. Sin embargo, se evaluó en el tercer periodo por la disponibilidad de agua ya que esta fue la preparada en el laboratorio. De acuerdo a esto, en realidad la zeolita virgen se evaluó durante 13 horas.

El hipoclorito de sodio se empezó a aplicar a las dos horas de operación. La ventaja de aplicar este oxidante en línea es que se efectúa al mismo tiempo el proceso de desinfección del agua al garantizar un residual de cloro entre 0.5 y 1.5 mg/L, el cual es el rango recomendado por el decreto 475 de 1998. en contacto con el agua el hipoclorito de sodio produce el ácido hipocloroso (HOCl), el cual funciona como agente oxidante del hierro. La reacción que implica la oxidación del hierro es la siguiente:



La remoción de hierro depende de la oxidación de estas formas de Fe^{++} para obtener Fe^{+++} como hidróxido férrico $\text{Fe}(\text{OH})_3$, insoluble y el cual precipita en un rango de pH de 7-10.

Gráfica 6. Remoción de Hierro por los tres tipos de zeolita evaluados.



Gráfica 7. Remoción de Manganeso por los tres tipos de zeolita evaluados.

Nota: M1 y M2 corresponden a las muestras de aguas naturales señaladas en la metodología correspondiente a este numeral.

Tabla 23. Parámetros fisicoquímicos en el efluente de la columna

Tiempo (h)	pH			Color (UPC)			Turbiedad (NTU)			Alcalinidad (ppm CaCO ₃)			Dureza (ppm CaCO ₃)		
	MnO ₂ - Zeolita	Fe ₂ O ₃ - Zeolita	Zeolita Virgen	MnO ₂ - Zeolita	Fe ₂ O ₃ - Zeolita	Zeolita Virgen	MnO ₂ - Zeolita	Fe ₂ O ₃ - Zeolita	Zeolita Virgen	MnO ₂ - Zeolita	Fe ₂ O ₃ - Zeolita	Zeolita Virgen	MnO ₂ - Zeolita	Fe ₂ O ₃ - Zeolita	Zeolita Virgen
2	7.50	7.80	8.15	17	74	343	3.15	18.8	133	69.3	59.4	69.3	5.99	4.00	9.99
4	6.94	7.37	----	172	165	----	17.5	13.6	----	69.3	69.3	----	19.98	9.99	----
6,5	7.19	7.62	----	206	210	----	15	16.4	----	49.5	59.4	----	5.99	7.99	----
7,5	7.07	7.69	----	239	274	----	18.8	16.2	----	59.4	59.4	----	5.99	5.99	----
9,5	7.22	7.44	7.64	20	91	55	1.57	13.3	4.45	59.4	49.5	59.4	5.99	7.99	5.99
11,5	7.13	7.20	7.48	54	23	57	4.54	1.68	3.88	59.4	59.4	49.5	9.99	4.00	4.00
13,5	7.53	7.69	7.60	54	20	36	5.21	1.46	2.10	59.4	59.4	69.3	15.98	0.0	0.0
17,5	7.30	7.46	7.65	71	50	45	4.07	2.64	4.3	69.3	59.4	59.4	25.97	0.0	0.0

De los resultados obtenidos en prueba de remoción de hierro y manganeso en continuo se pudo verificar claramente la influencia de la cantidad de hierro en el afluente. En el primer periodo en el cual se evaluó el agua de la fuente de la Quebrada Echock, cuya concentración de hierro corresponde a 1.75 mg/L, se obtuvo un alto porcentaje de remoción de hierro. En el segundo periodo que correspondió a un alto contenido de hierro (Embalse la Honda), el porcentaje de remoción disminuyó considerablemente. Posteriormente, en el último periodo en el cual se disminuyó la concentración de hierro con respecto al periodo anterior pero es mayor a la del primer periodo, el porcentaje de remoción aumentó aún teniendo en cuenta que empezó a aumentar la pérdida de presión lo que indicaba que el medio se estaba saturando. La saturación se presentó primero en las zeolitas virgen y la recubierta con óxido de hierro. Por esto se realizó el retrolavado de estos filtros a las 9.5 horas de operación, mientras que para la MnO_2 – Zeolita se realizó a las 11.5 horas de operación. Después de realizado el retrolavado, como era de esperar, hubo un aumento en el porcentaje de remoción aunque fue menor que los porcentajes de remoción en el primer periodo de evaluación. Esto se debió a que a pesar de haber realizado retrolavado la capacidad de adsorción del lecho disminuyó y por tanto los porcentajes de remoción disminuyeron.

Durante los dos primeros periodos, con los dos tipos de zeolita se obtuvo una capacidad de adsorción muy similar. Al iniciar el tercer periodo se apreció una diferencia entre las dos. La MnO_2 – Zeolita aumenta en mayor grado el porcentaje de remoción de hierro con respecto a la Fe_2O_3 – Zeolita. Esto se debió a la saturación de la Fe_2O_3 – Zeolita ocasionada en el periodo anterior. Comparando los porcentajes de remoción para cada una después del retrolavado se observó que no hay diferencia significativa entre las dos capas. Con los dos tipos de zeolita se obtuvieron porcentajes de remoción semejantes, siendo la única diferencia que la Fe_2O_3 – Zeolita es un poco más susceptible a saturarse con un alto contenido de hierro. Además, se observó la eficiencia de las zeolitas recubiertas con el respectivo óxido con respecto a la zeolita virgen, con la cual se presentó bajos porcentajes de remoción a pesar de que no fue evaluada en el periodo que se trató con alto contenido de hierro.

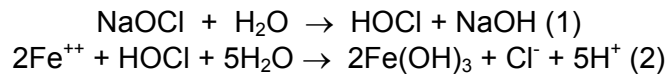
Se observó nuevamente la remoción de color y turbiedad, lo cual es proporcional a la remoción de hierro y como ya se señaló anteriormente, este parámetro es un indicativo de la saturación del medio.

Con la Fe_2O_3 se presentó mayor remoción de dureza que con las otras dos zeolitas, aunque la diferencia no es tan marcada.

Durante las pruebas la tendencia general fue a aumentar el pH esto se debió a la formación del precipitado férrico ($Fe(OH)_3$).

El uso de hipoclorito de sodio como oxidante cumple dos funciones, primero oxida los iones hierro y manganeso que se depositan sobre la superficie de la capa de óxido, regenerando así su capacidad de adsorción y asegura la remoción continua de estos metales, y segundo garantiza la desinfección del agua al obtener un residual de cloro libre de 0.5-1.5 mg/L, el cual garantiza la

calidad bacteriológica del agua. Al obtener un residual de cloro en el efluente se garantiza que se ha suministrado la cantidad requerida de cloro necesaria para la oxidación. La dosis de hipoclorito debe ser controlada ya que al aplicar dosis que generen un residual mayor al rango permitido puede traer consecuencias desfavorables en el agua como la formación de trihalometanos. En el proceso de oxidación, el hipoclorito de sodio al contacto con el agua produce ácido hipocloroso (HOCl) que es el que funciona como agente oxidante del hierro y manganeso. La reacción que se sigue en la oxidación del hierro es la siguiente:



CONCLUSIONES

- El Calcio es el metal que presenta mayor capacidad de intercambio con respecto a los demás cationes intercambiables presentes en la estructura de la zeolita, así como también el aumento en la concentración de iones Sodio en solución favorecen el intercambio de dichos cationes.
- El proceso de adsorción de hierro y manganeso se ve favorecido por el empleo de zeolita acondicionada con las capas de óxido de hierro y manganeso a partir de las sales FeCl_3 y MnSO_4 , respectivamente.
- La altura de la capa de zeolita así como el caudal son los factores que ejercen mayor influencia en la remoción de hierro y manganeso, especialmente cuando se tiene alto contenido de estos metales para efectuar remoción. La remoción aumenta cuando se disminuye el caudal y cuando se aumenta la altura de la capa de zeolita.
- El empleo de valores elevados de pH (> 8.0), principalmente cuando la concentración de hierro a tratar es alta, reduce la corrida de los filtros por la formación de precipitado de óxido férrico causando saturación del medio filtrante.
- La remoción de manganeso no se ve afectada cuando la cantidad a tratar se encuentra alrededor de 1 mg/L. Cuando se tratan concentraciones mayores entra a influir la concentración de hierro, y aún más cuando se emplea la zeolita recubierta con óxido de hierro, teniendo en cuenta que como ya se había mencionado, el caudal y la altura de la capa favorecen o desfavorecen, de acuerdo a los valores empleados, la remoción.
- Los parámetros fisicoquímicos color y turbiedad reflejan la calidad de la remoción principalmente de hierro. Cuando se presenta precipitación de hierro se obtienen medidas de color mayores a 100 UPC.
- Junto a la remoción de hierro y manganeso se da la remoción de dureza siendo proporcional la remoción de estos parámetros. es decir, a medida que aumenta la remoción de estos metales, aumenta la remoción de dureza.
- La alcalinidad es el único parámetro que se mantiene estable durante el proceso de filtración debido a que los iones (aniones) que originan la alcalinidad no compiten con los sitios de adsorción en la superficie de la capa de óxido, confirmando el carácter negativo de la carga superficial negativa para favorecer la adsorción de cationes.
- La remoción de hierro y manganeso se ve levemente favorecida con el empleo de la capa de óxido de manganeso, añadiendo el hecho de con

esta capa se obtuvo mayor resistencia a la saturación en el estudio de remoción en continuo.

- La capacidad de adsorción disminuye con el tiempo a pesar de realizar retrolavados cuando se presenta la saturación del medio.

RECOMENDACIONES

- Evaluar el efecto del tamaño de grano sobre la remoción de los metales estudiados, cuya influencia estaría en que a mayor tamaño de grano menor área superficial neta menor que si empleara un tamaño de grano menor. Desde este punto de vista favorecería el empleo de tamaño de grano menor. El aspecto negativo de los tamaños de grano reducidos es la pérdida de presión generada a través del lecho filtrante.
- Evaluar un proceso diferente para la formación de las capas de óxido, como puede ser precipitación por evaporación de soluciones de las sales de hierro y manganeso, y si de esta forma con la capa de óxido obtenida se aumentara la selectividad hacia los metales de interés para la remoción eliminando así la competencia con los cationes que causan la dureza.
- Evaluar el uso de antracita sobre la capa de zeolita cuando se traten altas concentraciones de hierro ya que este material puede servir para retener los precipitados de hierro y así evitar la aceleración en la saturación del lecho de la zeolita permitiendo mayor corrida de los filtros.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

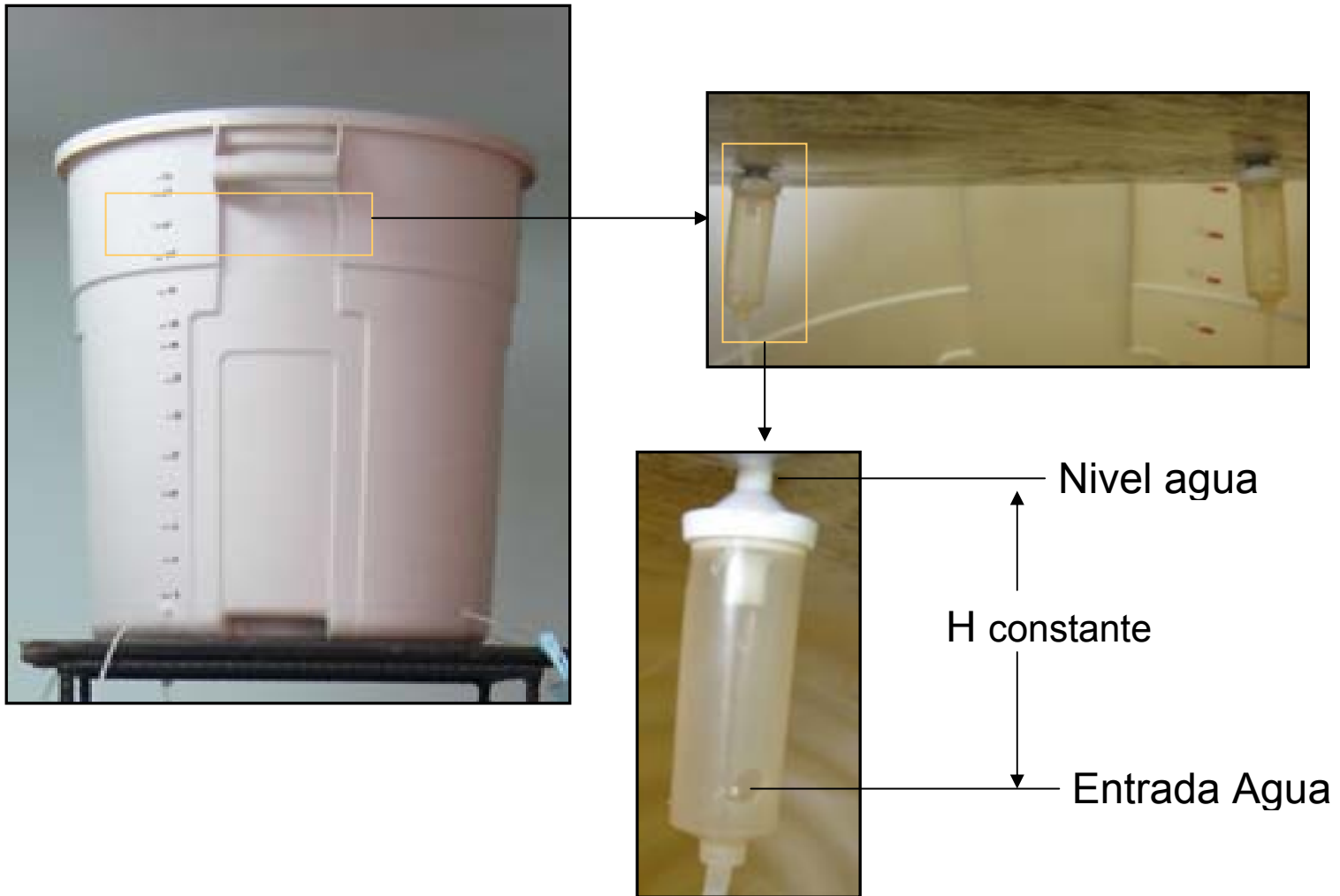
1. ALONSO G, Manuel G; ARNAUD V, Maria del Rosario y ROJAS C, Raúl. Tratamiento alternativo para la remoción de hierro en agua de abastecimiento municipal. *Hig. Sanid. Ambient.* **2004**. V4. p98-105. [http://www.ugr.es/~dpto_prev/Hig.Sanid.Ambient.4.98-105%20\(2004\).pdf](http://www.ugr.es/~dpto_prev/Hig.Sanid.Ambient.4.98-105%20(2004).pdf)
2. ARMBRUSTER, Thomas. Clinoptilolite: Heulandite. Applications and basic research. Zeolites and Mesoporous Materials at the Dawn of the 21st Century. **2001**. Elsevier Science B.V. p13-21. <http://www.zeolite-products.com/documents/Clinoptilolite.pdf>
3. BOSH, Pedro y SCHIFTER, Isaac. Qué es una zeolita?. http://omega.ilce.edu.mx:3000/sites/ciencia/volumen1/ciencia2/55/htm/sec_3.html
4. BOX, George, HUNTER, William y HUNTER, J Stuart. Estadística para investigadores. Reverté. México
5. BRECK, D. W. Zeolite: Molecular Sieves. Malavar. Jhon Wiley: **1974**.
6. CLESCERI, Lenore; GREENBERG, Arnold E y EATON, Andrew. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. APHA, AWWA, WEF. 20th Ed. Washintong: **1998**
7. ESTUPIÑAN, Arnoldo; SARMIENTO, Diego y BELALCÁZAR, Ana M. Remoción de cobre y níquel por intercambio catiónico con una zeolita natural. *Revista Colombiana de Química*. **1998**. V27, No1, p31-39.
8. GADDE, R Rao and LAITINEN, Herbert A. Studies of heavy adsorption by hidrous iron and manganese oxides. *Analytical Chemistry*. **1974**. V46 No. 13. p2022-2026.
9. GUTIÉRREZ, José C. Estudio de la transformación catalítica de α -terpineol y limoneno sobre zeolitas HZSM5 y clinoptilolita. *Tesis de grado*. **1997**. Escuela de Química. Bucaramanga. p19-29.
10. GUTIERREZ P, Humberto y SALAZAR, Román de la Vara. Análisis y Diseño de Experimentos. Mc-Graw Hill. **2003**. Capítulo 6.
11. INTRODUCCIÓN. p13-19. http://www.tdx.cesca.es/TESIS_UPC/AVAILABLE/TDX-0429102-082155/03CAPITULO1.pdf
12. HUERTA D, Miguel Ángel. Oxihidróxidos de hierro y manganeso. *Geoquímica de Sedimentos*. Instituto de Investigaciones oceanológicas. www.ens.uabc.mx/iio/persogeo.htm

13. KOVATCHEVA N, Valeria; NIKOLOVA, Nina y MARINOV, Marin. Investigation the adsorption properties of the natural adsorbents zeolite and bentonita towards copper ions. *Annual of the University of Mining and Geology*. **2002**. V44-45, No2, p93-97. http://annual.mgu.bg/2002/en/mtf_en/dokladi_pdf/VKovacheva_a.pdf
14. KUEHL, Robert. Diseño de Experimentos. Principios Estadísticos para el diseño y análisis de Investigadores. Thomson. 2ª ed. México: **2000**.
15. MAUBERT, M; RICO, E; TORRES, M; et al. Zeolitas naturales del estado de sonora. Contribución a su caracterización.
16. METALEROS. Metalurgia de minerales no metálicos. Zeolitas. **2004**. <http://www.monografias.com/trabajos/zeolitas/zeolitas.shtml>
17. PATOCZKA, Jurek; JOHNSON, Russell y SCHERI, Jhon. Trace heavy metals removal with ferric chloride. **1998**. <http://www.hatchmott.com/documents/adobe/TRACEHEAVYMETALS.pdf>
18. PETKOVA, Verguinia; ILIEV, Mintcho y RIVERA, Maria L. Estudio piloto para la remoción de hierro y manganeso en las fuentes de abastecimiento de México. *Ingeniería Hidráulica en México*. **1999**. V14, No2, p27-38.
19. PETKOVA, Verguinia. Uso de zeolitas naturales en la remoción de manganeso. *Ingeniería Hidráulica en México*. **1997**. V12, No3, p41-48.
20. PODE, Rodica; BURTICA, Georgeta; HERMAN, Sidonia; et. al. New materials based on natural zeolites used in the filtration of underground water. Romania. <http://www.ichmt.org/abstracts/MFTP-2000/abstracts/47.pdf>
21. POST, Jeffrey E. Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance. *Geology, Mineralogy, and Human Welfare*. **1999**. V96, No7, p3447-3454.
22. POWELL. Fabrication & Manufacturing Inc. Procedimiento Analítico para la determinación de Hipoclorito de Sodio. P1-12
23. RIVERA, Maria L. y PIÑA, Martín. Tratamiento de agua para remoción de arsénico mediante adsorción sobre zeolita natural acondicionada. *Instituto Mexicano de Tecnología del Agua*. **2002**. <http://www.cepis.ops-oms.org/bvsair/e/repindex/repindex85/vleh/fulltext/ea/R.html>

24. RUIZ, A; LEWIS, Dewi; RUBAYO, Jesús; et al. Aluminum Distribution in Low Si/Al Zeolites: Dehydrated Na-Clinoptilolite. *Journal Physical Chemistry B*. **1998**. Habana, Cuba. V102. p8417-8425.
25. SASKATCHEWAN ENVIRONMENT. Introduction to iron and manganese removal. **2003**.
http://www.se.gov.sk.ca/environment/protection/water/EPB223_Introduction_Iron_%20Manganese.pdf
26. UNIONES - APQ108C. Química del estado sólido.
http://www.fisicanet.com.ar/quimica/q1ap02/apq1_08c_Estado_Solido.html
27. UNIVERSIDAD NACIONAL DEL NORDESTE. *Comunicaciones Científicas y Tecnológicas* 2005.
www.unne.edu.ar/Web/cyt/com2005/7-Tecnologia/T-092.pdf
28. VOGES, Lloyd Emil; BENJAMIN, Mark M and CHANG, Yujung. Use of Iron Oxides to enhance metal removal in cross flow microfiltration. *Journal or Environmental Engineering*. Mayo **2001**. p411-419.
29. WILSON, Ambert; PARROTT, Kathleen and BLAKE, Ross. Iron and Manganese in household Water. *Household Water Quality*. Virginia Corporation Extension. **1999**. www.ext.rt.edu/pubs/housing/356-478/356-478.pdf

ANEXOS

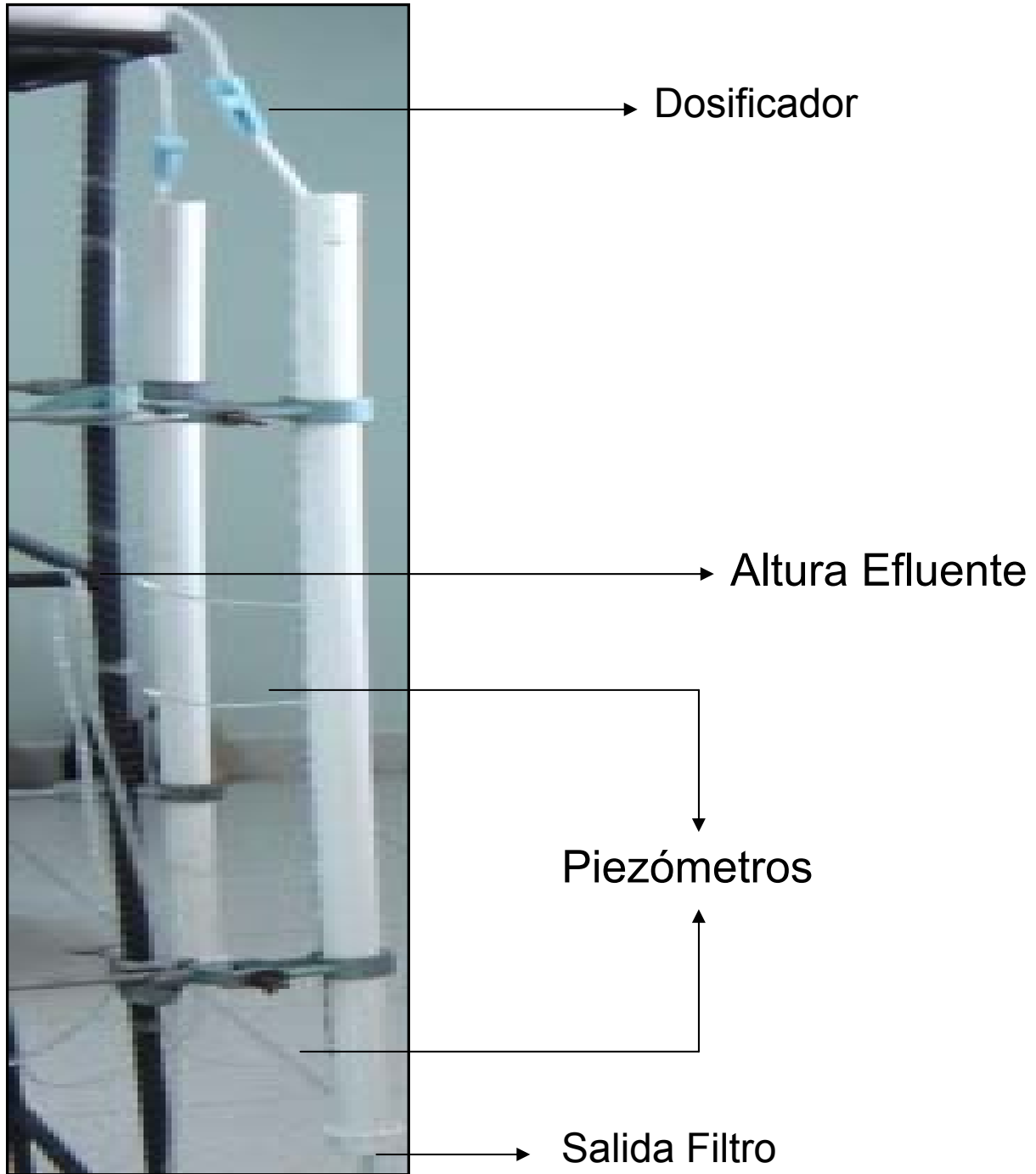
Anexo I. Tanque para el suministro de agua



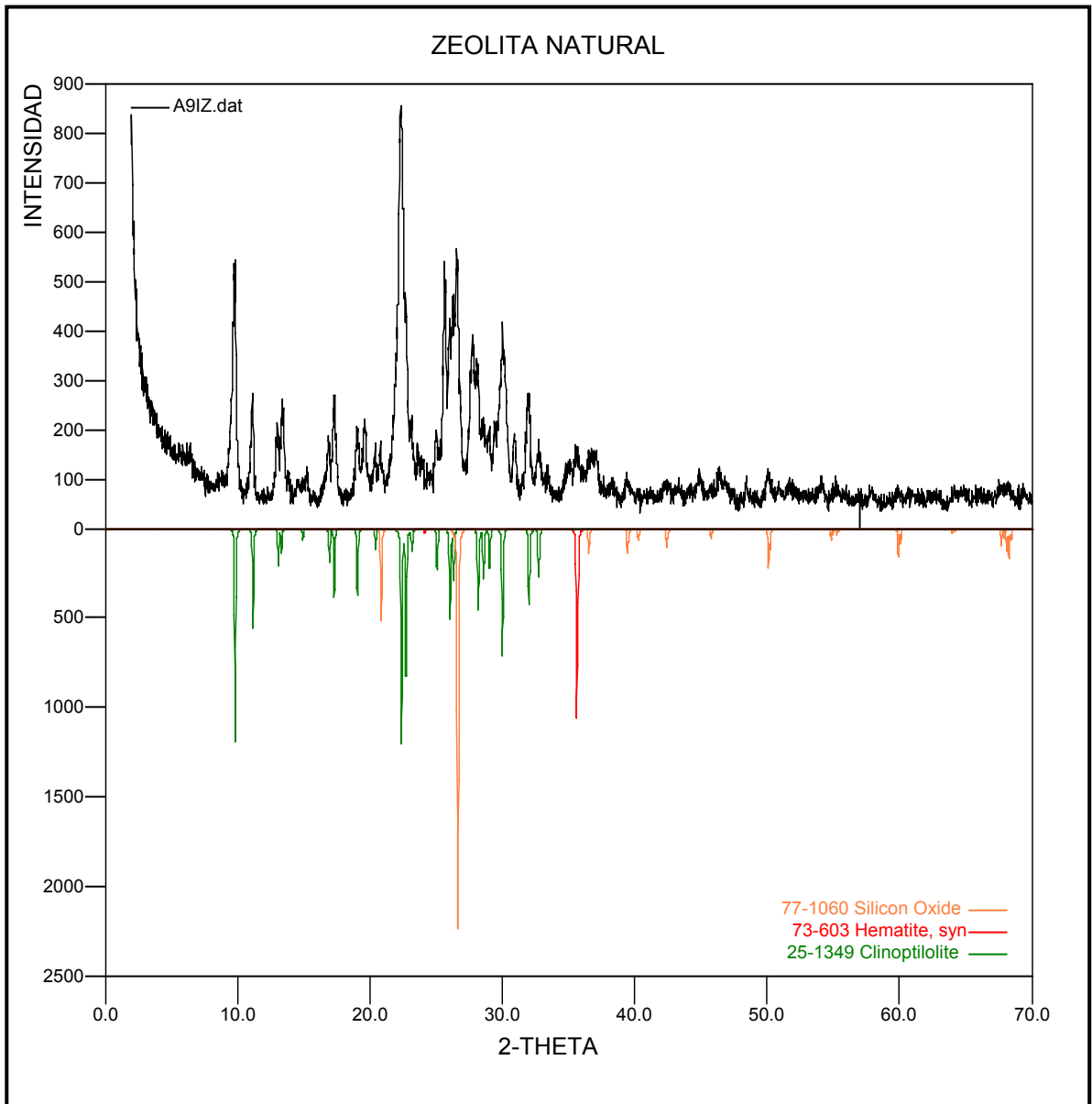
Anexo II. Montaje utilizado para el sistema de filtración



Anexo IIA. Características Físicas del Filtro



Anexo III. Difractograma obtenido por Difracción de Rayos X para la Zeolita tipo Clinoptilolita utilizada en la remoción de hierro y manganeso



Anexo IV. Zeolita Virgen, MnO_2 – Zeolita y Fe_2O_3 - Zeolita

ZEOLITA VIRGEN



MnO_2 – ZEOLITA



Fe_2O_3 - ZEOLITA

