

**ESTUDIO DE ADSORCIÓN DE Fe (II) EN PIROLUSITA DE ORIGEN
COLOMBIANO PARA TRATAMIENTO DE AGUAS**

JHONNATHAN MACHADO INFANTE

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2015

**ESTUDIO DE ADSORCIÓN DE Fe (II) EN PIROLUSITA DE ORIGEN
COLOMBIANO PARA TRATAMIENTO DE AGUAS**

JHONNATHAN MACHADO INFANTE

**Trabajo de grado para optar por el título de
Ingeniero Químico**

Director

Martha Juliana Barajas Meneses

PhD. Química

Codirector

Gustavo Ramírez Caballero

Profesor Escuela de Ingeniería Química

Ing. Químico

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA
2015**

En honor a Dios Todopoderoso...

*Deléitate en el SEÑOR,
y él te concederá los deseos de tu corazón.*

*Entrega al SEÑOR todo lo que haces;
confía en él, y él te ayudará.*

Salmos 37: 4-5

Dedicado a:

*Mis Padres Efrén y Lidys, mis viejos queridos, la razón de
tanto esfuerzo y a mi abuela Marlene ejemplo de
constancia.*

AGRADECIMIENTOS

A Dios Todopoderoso por concederme lo que sin él habría sido imposible.

A mis padres Efrén Machado y Lidys Infante, quienes con grandes sacrificios pudieron darme la oportunidad que a ellos les fue negada.

A mis hermanos Carolina, Carlos, Ivonne y Efrén Eduardo, mi amigo, a mi tío Albeiro y a mi novia Yenny Quintero por su apoyo.

A la profesora Martha Barajas quien me guió en esta última y muy importante etapa de mi carrera.

A mis amigos que me acompañaron desde el bachillerato, Karen Contreras, Nolvis Villalba, Lina Castillejo, Everlis Sará, Luis Fernández y John Hinestroza.

A todas aquellas personas que han contribuido de alguna manera en este logro.

TABLA DE CONTENIDO

| | |
|--|----|
| INTRODUCCIÓN | 14 |
| 1. CONCEPTOS TEÓRICOS | 18 |
| 1.1. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN | 18 |
| 1.2. CINÉTICA DE ADSORCIÓN | 21 |
| 2. METODOLOGÍA | 22 |
| 2.1. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL | 22 |
| 2.1.1. Caracterización de Pirolusita | 22 |
| 2.1.2. Pretratamiento de las muestras de Pirolusita con NaClO y KMnO ₄ y caracterización | 23 |
| 2.1.3. Estudio del efecto de pH sobre la adsorción | 23 |
| 2.1.4. Estudio de la cinética de adsorción | 24 |
| 2.1.5. Estudios de distribución de Fe (II) en equilibrio | 24 |
| 2.2. EQUIPOS Y CALIBRACIÓN | 24 |
| 2.2.1. Equipo de espectrofotometría UV-visible | 25 |
| 2.2.2. pH-metro | 25 |
| 3. RESULTADOS Y ANÁLISIS | 26 |
| 3.1. CARACTERIZACIÓN DE LA PIROLUSITA | 26 |
| 3.1.1. Espectroscopía de Fluorescencia por Rayos X (XRF) | 26 |
| 3.1.2. Espectroscopía de Emisión Atómica por Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-AES) | 27 |

| | |
|---|----|
| 3.1.3. Granulometría | 28 |
| 3.1.4. Caracterización de las muestras después del tratamiento con kmno_4 y NaClO | 28 |
| 3.2. EFECTO DEL pH SOBRE LA ADSORCION | 29 |
| 3.3. CINÉTICA DE ADSORCIÓN DE Fe (II) | 30 |
| 3.4. ESTUDIOS DE DISTRIBUCIÓN DE Fe (II) EN EQUILIBRIO | 32 |
| 4. CONCLUSIONES | 34 |
| 5. RECOMENDACIONES | 35 |
| REFERENCIAS | 36 |
| BIBLIOGRAFÍA | 39 |
| ANEXOS | 42 |

LISTA DE TABLAS

| | |
|--|----|
| Tabla 1. Óxidos presentes en la Pirolusita | 26 |
| Tabla 2. Análisis Elemental de la Pirolusita | 27 |
| Tabla 3. Parámetros cinéticos de Pseudo-primer orden de adsorción de Fe(II) | 31 |
| Tabla 4. Parámetros cinéticos de Pseudo-segundo orden de adsorción de Fe(II) | 31 |
| Tabla 5. Parámetros de isothermas de adsorción de Langmuir y Freundlich | 33 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1. Isotherma Lineal | 18 |
| Figura 2. Isotherma Langmuir | 19 |
| Figura 3. Isothermas Freundlich | 20 |
| Figura 4. Diagrama de flujo con la metodología seguida en este trabajo | 22 |
| Figura 5. Espectros Raman de la Pirolusita | 29 |
| Figura 6. Efecto del pH sobre la adsorción | 29 |
| Figura 7. Perfil de adsorción de Fe (II) en el tiempo | 30 |

LISTA DE ANEXOS

| | |
|---|----|
| Anexo A. Norma Técnica Colombiana NTC 4754 | 42 |
| Anexo B. Calibración equipo UV-visible | 52 |
| Anexo C. Espectroscopía XRF e ICP-AES de ALS MINERALS de Colombia | 54 |
| Anexo D. Detalles de cinética de adsorción | 61 |
| Anexo E. Detalles de las isothermas de Langmuir y Freundlich | 64 |

RESUMEN

Título: ESTUDIO DE ADSORCIÓN DE Fe (II) EN PIROLUSITA DE ORIGEN COLOMBIANO PARA TRATAMIENTO DE AGUAS

Autor: JHONNATHAN MACHADO INFANTE*

Palabras clave: Adsorción de Fe (II), Pirolusita, Adsorción máxima, Cinética, Isothermas.

Pirolusita, un material con alto contenido de Dióxido de Manganeso, y ampliamente usado como adsorbente de Fe (II) en el tratamiento de aguas. Este mineral es extraído de las minas de Mallama, Nariño en Colombia. En este trabajo se estudió la Pirolusita de origen colombiano y se determinó la capacidad de adsorción de Fe (II) para el tratamiento de aguas. Su caracterización e identificación se hizo a través de Espectroscopía de Emisión Atómica por Plasma acoplado inductivamente (ICP-AES), y Espectroscopía de fluorescencia por rayos X (XRF). Para evaluar el efecto de diferentes pretratamientos, el mineral fue lavado con KMnO_4 y NaClO para activarlo y para retirar los compuestos depositados sobre la superficie de la pirolusita por efecto de exposición al ambiente y metales durante el proceso de pulverización del mineral y su transporte. La pirolusita modificada fue analizada a través de Espectroscopía Raman. Los estudios de equilibrio y cinética de adsorción demostraron que el mecanismo corresponde a la quimisorción puesto que los datos de equilibrio se adaptan muy bien a la isoterma de Langmuir y los datos de cinética fueron de pseudo-segundo orden. A las condiciones estudiadas se encontró que la capacidad de adsorción para la pirolusita tratada con KMnO_4 y NaClO fueron 59,209 y 51,279 mg/g respectivamente. El pH óptimo para la adsorción fue de 4. Se concluye que el mineral es una alternativa para ser usado en los procesos de tratamientos de agua ahorrando costos de importar materiales similares.

* Estudiante. Facultad de Ingenierías Físico-Químicas, Escuela de Ingeniería Química, Universidad Industrial de Santander, Colombia.

ABSTRACT

Title: STUDY OF ADSORPTION OF Fe (II) ON PYROLUSITE OF COLOMBIAN ORIGIN FOR WATER TREATMENT

Author: JHONNATHAN MACHADO INFANTE*

Keywords: adsorption of Fe (II), Pyrolusite, Maximum adsorption, Kinetics, Isotherms.

Pyrolusite is a material with high content of manganese dioxide, and it is widely used in the Fe (II) adsorption for water treatment. This ore is mined from Mallama, Nariño in Colombia. In this work Pyrolusite of Colombian origin was studied and its adsorption capacity of Fe (II) for the treatment of water was determined. Characterization and identification was made through atomic emission spectroscopy inductively coupled plasma (ICP-AES) spectroscopy and X-ray fluorescence (XRF). To evaluate the effect of different pre-treatments, the mineral was washed with NaOCl and KMnO₄ to activate and remove compounds deposited on the surface of pyrolusite as result of exposure to the environment and metals during the spraying and transporting process of the mineral. The modified pyrolusite was analyzed by Raman spectroscopy. The equilibrium and kinetic studies showed that adsorption corresponds to the chemisorption mechanism because the equilibrium data fit well to the Langmuir isotherm and kinetic data were of pseudo-second order. At the conditions studied was found that the adsorption capacity for pyrolusite treated with NaOCl and KMnO₄ were 59.209 and 51.279 mg/g respectively. The optimal pH for adsorption was 4. It is concluded that the mineral is an alternative for use in water treatment processes saving import costs of similar materials.

* Student. Faculty of Physical and Chemical Engineering, Chemical Engineering's School, Industrial University of Santander, Colombia.

INTRODUCCIÓN

El hierro es un elemento esencial en la nutrición. Se estima que el requerimiento mínimo diario de hierro depende de la edad y el sexo. Un rango promedio de la dosis diaria está entre 8 y 18 mg/ día [1]. Sin embargo el hierro es indeseable tanto en el agua potable como en la utilizada en industria causando problemas en la apariencia del agua y problemas operacionales. Por ejemplo, el hierro imparte un color rojo, amarillo o marrón en el agua, un sabor astringente y hasta turbiedad, dando la impresión de que el agua estuviera contaminada. Adicionalmente, el hierro puede promover el crecimiento de microorganismos que puede formar un biofilm maloliente [2], requiriendo altas dosis de cloro para la desinfección.

Además puesto que el hierro es el cuarto elemento más abundante y el segundo metal más abundante en la corteza de la tierra, es un constituyente muy común en el agua subterránea. Por lo tanto la remoción de hierro del agua es una principal preocupación para la mayoría de las compañías relacionadas con el agua. La American Water Works Association, AWWA ha sugerido una concentración límite de hierro de 0,05 mg/L para un agua de buena calidad mientras que la World Health Organization, WHO recomienda que la concentración del hierro en agua potable sea menor de 0,3 mg/L[3].

Es por tales motivos que hay muchos esfuerzos e investigaciones en la remoción de hierro del agua. Por ejemplo, en el año 2005 en Malasia, carbón activado granular (GAC) obtenido de la cáscara del coco macerado a 850 y 1000 μm fue usado para la remoción de Fe (II). Estudios preliminares demostraron que la adsorción de Fe (II) sobre GAC alcanza el equilibrio al cabo de 6 horas. Los datos experimentales se adaptaron mejor a una isoterma de Langmuir. La capacidad máxima de adsorción (q_m) correspondió a 3,601 mg de Fe (II) por g de GAC [4].

En el 2007 en Turquía, los efectos de pretratamientos de la clinoptilolita en la capacidad de adsorción de Fe (III) fueron evaluados. Los pretratamientos incluyeron lavados con $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ a 20°C (1), $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ a 70°C (2), HNO_3 a 20°C (3) y HNO_3 a 70°C (4). Los estudios de la zeolita sin ningún pretratamiento demuestran que la capacidad disminuye de 20 a 15 mg/g desde un pH de 3 a 5. La zeolita sin tratamiento y modificada con los tratamientos (1), (2) y (3) mostraron una capacidad similar de adsorción y más alta que el tratamiento (4). Los datos obtenidos de los estudios cinéticos se adaptaron mejor a una ecuación de pseudo-segundo orden. Los datos de equilibrio se adaptaron mejor al modelo Langmuir [5].

En el 2008 en Jordán, residuos de la oliva verde y negra después de la extracción del aceite fueron usados para la remoción de hierro después de ser lavada varias veces, secada y molida. Los estudios de eficiencia en la remoción de hierro se enfocaron a 28°C, 35°C y 45°C y a un pH entre 2 y 10. Se observó que un pH de 5 es un pH óptimo de la remoción. Los autores discutieron que a un pH mayor de 5, hay suficientes cargas negativas y el hidróxido de hierro podría empezar a precipitar. También se evidenció que la dosis óptima de adsorbente es de 5g/L a 28° C. Los datos experimentales se adaptaron bien a las isothermas de Langmuir, Freundlich y Dubinin-Kaganer-Radushkeich, aunque con Freundlich los coeficientes de correlación fueron levemente más altos. La capacidad máxima de adsorción q_m fue de 58.479, 45.249, y 39.370 mg/g a 28, 35 y 45°C, respectivamente. Los estudios termodinámicos demostraron la espontaneidad del proceso y los estudios cinéticos demostraron que la adsorción correspondía a un proceso de pseudo-segundo orden [6].

En el año 2011 en Irán, se estudió en el proceso de adsorción de Fe (II) usando quitosan deacetilado. Los datos obtenidos de los estudios de equilibrio de la adsorción fueron ajustados a los modelos de Langmuir, Freundlich y Langmuir-Freundlich siendo el último el que se adaptó mejor a los datos. La capacidad máxima de adsorción q_m fue de 49,40 mg/g. Los datos provenientes de los

experimentos cinéticos se adaptaron a ambos modelos de pseudo-primer y pseudo-segundo orden aunque el de primer orden fue levemente mejor [7].

En el año 2014 la ceniza de la cáscara de arroz fue evaluada como medio adsorbente para la remoción de hierro. La cascarilla de arroz fue molida y lavada con agua destilada. Después fue secada a 105 °C entre 5 y 6 horas. El tamaño de partícula seleccionado para los estudios fue entre 300 y 250 μm . Este material fue calentado en una mufla a 550°C hasta obtener ceniza. Para realizar los estudios de adsorción las muestras de cenizas producidas a partir de la cascarilla de arroz fueron agitadas por 5 horas en soluciones acuosas con concentración inicial variable de Hierro y Manganeseo. Se observa que a mayor concentración inicial, la capacidad de adsorción del material se incrementó, y que el material fue más selectivo para el Hierro que para el Manganeseo. El tiempo tomado antes de llegar al equilibrio fue de 100 minutos para el Manganeseo y 50 minutos para el Hierro. El estudio termodinámico demostró un proceso espontáneo con un ΔG negativo y un proceso exotérmico dado por un ΔH negativo. Los resultados de los estudios de equilibrio se adaptaron a los modelos de Freundlich, Langmuir, y Temkin, pero el mejor que se adaptó fue la isoterma de Freundlich. Los datos cinéticos demuestran que un pseudo-orden secundario se adapta mejor a los datos, siendo el proceso más rápido para Manganeseo que para el Hierro. La capacidad máxima de adsorción q_m fue de 66,66 mg/g [8].

Este trabajo está enfocado en la caracterización cinética y los procesos de equilibrio de los fenómenos de adsorción de Hierro en un mineral de Dióxido de Manganeseo, $\beta\text{-MnO}_2$ extraído de las minas localizadas en Mallama, Nariño. Este material está siendo comercializado por CCM Ingeniería actualmente. Este trabajo presenta un estudio con mucha aplicabilidad puesto que materiales adsorbentes de hierro basados en pirolusita deben ser importados, como los son Pirolox, Catalox, y Filox. Así que la razón de ser de este trabajo es demostrar las propiedades de adsorción de este mineral de origen colombiano en la remoción de

Fe (II), y su potencial para ser usado como una alternativa viable en el tratamiento de aguas.

Se demostró en este estudio que la pirolusita es un excelente adsorbente de Fe (II) cuando es tratada previamente con agentes oxidantes KMnO_4 y NaClO . Las capacidades máximas de adsorción en equilibrio fueron de 59,209 mg/g y 51,279 mg/g para la pirolusita tratada con KMnO_4 y NaClO , respectivamente.

1. CONCEPTOS TEÓRICOS

1.1. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

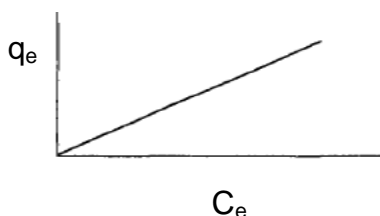
La distribución en el equilibrio de una sustancia química entre una fase sólida y una solución acuosa, es determinada por la concentración del soluto en la fase sólida y la concentración del soluto en solución. La relación entre esas concentraciones a una temperatura constante es comúnmente referida como la isoterma de adsorción.

Las isotermas exhiben una variedad de formas. El caso más simple es una en el cual la afinidad del adsorbato por el adsorbente permanece invariable sobre un amplio rango de concentración. Esta es llamada isoterma lineal o de Henry [9] (figura 1) dada por la expresión:

$$q_e = KC_e \quad (\text{ec. 1.1})$$

Donde q_e es la cantidad de soluto absorbido por unidad de peso de adsorbente (mg/g); C_e es la concentración de soluto (mg/L) en el equilibrio; K es una constante de interacción entre soluto y adsorbente.

Figura 1. Isoterma Lineal



La isoterma más común es la isoterma de Langmuir (figura 2) que a bajas concentraciones es lineal y es caracterizada por el coeficiente de distribución K_L . La isoterma de Langmuir predice la adsorción de una monocapa lineal a bajas densidades de adsorción y una máxima cobertura a concentraciones de soluto más altas.

La isoterma de Langmuir está dada por la expresión:

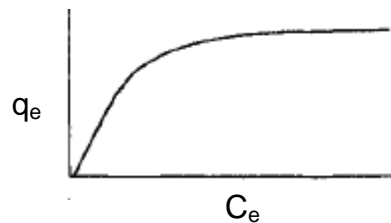
$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{(1 + K_L C_e)} \quad (\text{ec. 1.2})$$

Donde K_L es el coeficiente relacionado a la afinidad entre el adsorbente y el adsorbato (L/mg); q_m es la capacidad máxima de absorción determinado por el número de sitios de superficie reactiva en un sistema monocapa ideal (mg/g). La derivación de la ecuación de Langmuir está basada en una energía de adsorción constante e independiente de la densidad de adsorción, falta de interacción entre las especies adsorbidas y una cobertura basada en una sola capa. La forma lineal puede ser escrita como:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (\text{ec. 1.3})$$

Donde q_m y K_L son parámetros que pueden ser encontrados de la relación lineal de $\frac{C_e}{q_e}$ vs C_e [10].

Figura 2. Isotherma de Langmuir



La constante de equilibrio del modelo de isoterma de Langmuir se puede expresar en términos de un factor de separación adimensional (R_L). Este factor se utiliza para predecir la favorabilidad de proceso de adsorción. R_L está dado por:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (\text{ec. 1.4})$$

Donde C_0 es la concentración inicial de Fe (II) en la solución.

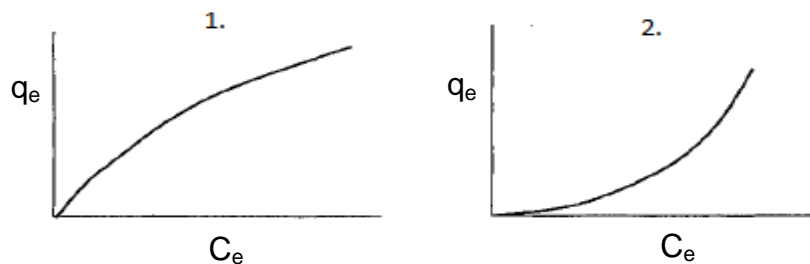
Estos valores de R_L indican la reversibilidad de la adsorción ya sea desfavorable ($R > 1$), lineal ($R = 1$), favorable ($0 < R < 1$) o irreversible ($R = 0$) [11].

La isoterma de Freundlich es compuesta por múltiples tipos de sitios de adsorción; es una isoterma que incluye una isoterma de Langmuir para cada tipo de sitio descrita de la siguiente forma:

$$q_e = K_F C_e^n \quad (\text{ec. 1.5})$$

Donde K_F y n son las constantes de Freundlich relacionadas con la interacción del adsorbente y el adsorbato y la distribución de fuerzas de enlace entre los sitios del adsorbente, respectivamente. El exponente es un índice de la diversidad de las energías libres asociadas con la adsorción del soluto por múltiples componentes. Cuando $n=1$, la isoterma es lineal y se dice que la energía de adsorción es constante con las concentraciones de adsorbato. Cuando $n < 1$ (Figura 3), la isoterma es cóncava y se dice que después de una adsorción inicial en la fase sólida, la energía libre disminuye, mientras que cuando $n > 1$ (Figura 3), la isoterma es convexa y se dice que después de una adsorción inicial, la energía libre se incrementa.

Figura 3. Isotermas Freundlich. 1) Cuando $n < 1$, 2) Cuando $n > 1$



La forma linealizada de la ecuación de Freundlich es:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (\text{ec. 1.6})$$

Donde K_F y n son encontrados a través de un ajuste lineal de $\log q_e$ vs $\log C_e$. [11]

1.2. CINÉTICA DE ADSORCIÓN

Los modelos cinéticos pueden ser usados para determinar la velocidad de adsorción de especies y el tiempo necesario para que el proceso alcance el equilibrio. El estudio de la cinética de adsorción permite una estimación del tipo de adsorción de especies en la superficie del adsorbente. La clase de cinética puede ser de pseudo-primer orden, pseudo-segundo orden y el modelo de difusión intrapartícula. El modelo de Lagergren (modelo pseudo-primer orden) describe la velocidad de adsorción dependiente de los sitios disponibles en el adsorbente [12]. Este modelo es descrito por la ecuación 1.7 y la forma lineal de esta ecuación está dada por la ecuación 1.8.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (ec. 1.7)$$

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.303} * t \quad (ec. 1.8)$$

Donde q_e es la capacidad de adsorción en equilibrio (mg/g), q_t es la capacidad de adsorción en el tiempo (mg/g), t es el tiempo en minutos, k_1 es el coeficiente de velocidad de primer orden (l/min)

El modelo de pseudo-segundo orden describe la velocidad de adsorción con sitios energéticamente heterogéneos en el adsorbente, y es considerado un modelo de quimisorción [5]. La ecuación del modelo se describe en la ec. 1.9 y su forma lineal en la ecuación ec. 1.10.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (ec. 1.9)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{k_2 q_e^2} \quad (ec. 1.10)$$

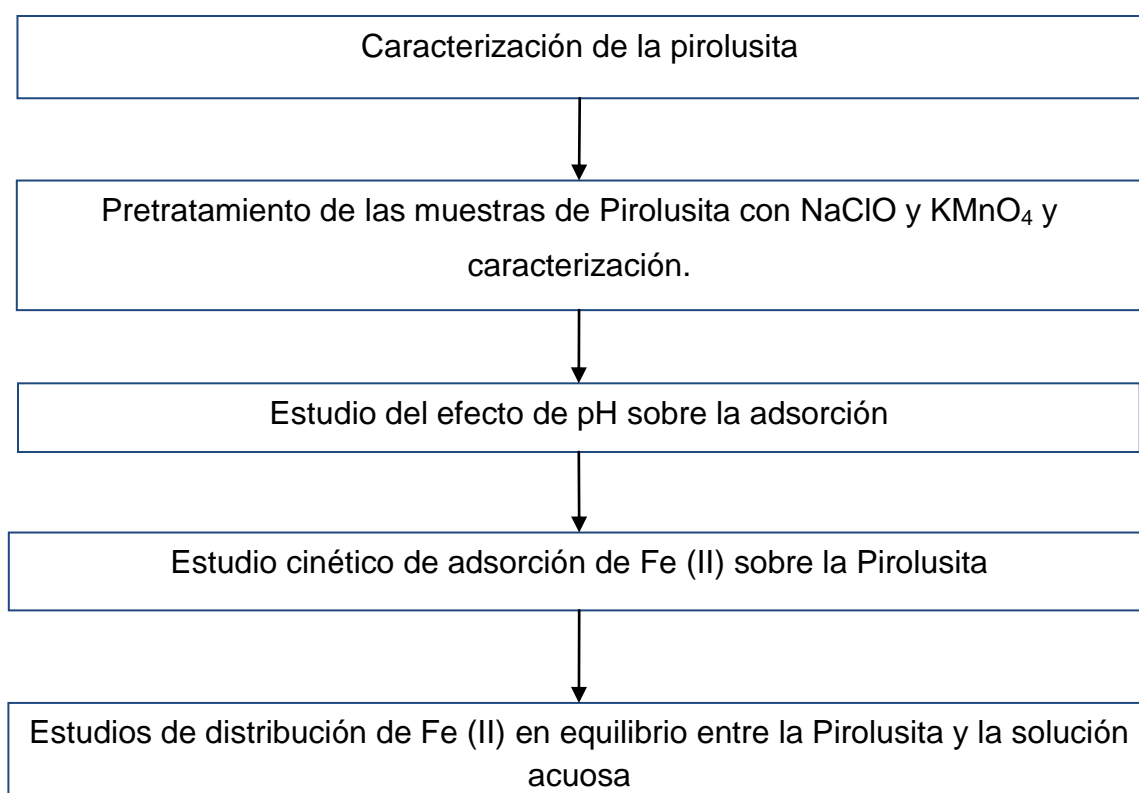
Donde q_e es la capacidad de adsorción en equilibrio (mg/g), q_t es la capacidad de adsorción en el tiempo (mg/g), t es el tiempo en minutos, k_2 es el coeficiente de velocidad de segundo orden (g/mg min) [13].

2. METODOLOGÍA

2.1. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

La Figura 4 presenta un diagrama de flujo del procedimiento seguido en este trabajo.

Figura 4. Diagrama de flujo con la metodología seguida en este trabajo.



2.1.1 Caracterización de Pirolusita. La pirolusita, utilizada en este trabajo, es extraída de una mina en Mallama-Nariño, y es comercializado por empresa CCM Ingeniería S.A. El material es altamente rico en dióxido de manganeso, MnO_2 , como es demostrado por los análisis de Espectroscopia de Emisión Atómica por Plasma acoplado inductivamente (ICP-AES) que fue usado para realizar el análisis elemental, y espectroscopia de fluorescencia por rayos X (XRF) que fue

usado para el análisis de óxidos. Estos análisis fueron llevados a cabo por ALS Minerals de Colombia. Adicionalmente se hicieron medidas de tamaño de partícula a través de tamices.

2.1.2 Pretratamiento de las muestras de pirolusita con NaClO Y KMnO₄ y caracterización. Para retirar posible contaminación sobre la superficie de la pirolusita por efecto de exposición al ambiente y metales durante el proceso de pulverización del mineral y su transporte, este material fue lavado bajo el siguiente procedimiento. Muestras diferentes fueron tratadas por separado con KMnO₄ 0.25M y NaClO al 1%v/v. Luego fueron enjuagadas con abundante agua destilada para retirar residuos de los químicos usados para el lavado. Posteriormente fueron sometidas a secado en un horno a 60 °C durante 24 horas para su activación. Las muestras de pirolusita lavadas con KMnO₄ y NaClO fueron identificadas como PiroIKMnO₄ y PiroINaClO, respectivamente. Muestras de pirolusita sin tratar y tratadas con los dos agentes oxidantes fueron caracterizadas a través de Espectroscopía Raman utilizando un láser de 532 nm y una potencia de 10 mW.

2.1.3 Estudio del efecto de pH sobre la adsorción. El estudio de pH se realizó para determinar el pH óptimo de adsorción de Fe (II) sobre la superficie de la pirolusita. Se preparó una solución de 100ppm de Fe (II) a partir de Sulfato Amónico Ferroso Hexahidratado ((NH₄)₂Fe(SO₄)₂·6H₂O) y se dispuso en 5 matraces de 100 ml previamente cargados con 0,015 g de PiroIKMnO₄. El pH de los matraces fue ajustado con ácido sulfúrico a valores de 2, 3, 4, 5, 6 y 7. Los matraces fueron sometidos a agitación durante 8 horas y 230 rpm en un Shaker Heidolph Unimax 2010. Las soluciones obtenidas después de filtración fueron sometidas a análisis de absorbancia UV-visible para medir la concentración de Fe (II) en la solución.

2.1.4 Estudio de la cinética de adsorción. El principal objetivo de los estudios cinéticos fue determinar el tiempo de contacto de equilibrio y cuál era el modelo cinético que mejor describía el fenómeno de adsorción. Para esto se puso en contacto 0,04 g del PiroIKMnO₄ en un matraz con 250 ml de solución de Fe (II) de 200 ppm a una temperatura de 23 °C con agitación constante de 230 rpm. La primera muestra se tomó 30 minutos después de iniciar la agitación y las siguientes cada 60 minutos, con un total de 8 muestras. Todas las muestras fueron analizadas en el espectrofotómetro UV-visible donde se obtuvo la concentración final de cada una de ellas. El comportamiento cinético se determinó siguiendo los modelos matemáticos propuestos en la sección 1.2. El procedimiento anterior fue repetido para PiroINaClO.

2.1.5 Estudios de distribución de Fe (II) en equilibrio. La distribución del Fe(II) entre las fases sólida y líquida es de gran importancia para tener una noción aproximada de como interactúa el Fe(II) con la Piroilusita y para la optimización del proceso de adsorción. En esta etapa se dispusieron en 5 matraces 0,015 g de PiroIKMnO₄ con 50 ml de solución de Fe(II) de concentración inicial 5, 10, 20, 40 y 60 ppm con pH=4 a 23°C y agitación constante de 230 rpm durante 8 horas. Todas las muestras fueron analizadas en el espectrofotómetro UV-vis donde se obtuvo la concentración final de cada una de ellas. Se repitió el procedimiento anterior pero esta vez para la muestra PiroINaClO. Para la descripción del equilibrio de Fe (II) separado entre las fases líquida y sólida, se emplearon los modelos de Langmuir y Freundlich propuestos en la sección 1.1.

2.2. EQUIPOS Y CALIBRACIÓN

Los equipos de medición utilizados durante la etapa de experimentación fueron calibrados para mayor confiabilidad de los resultados obtenidos en los mismos. A continuación se describe los equipos y su proceso de calibración.

2.2.1 Equipo de espectrofotometría UV-visible. El espectrofotómetro de UV-vis corresponde a un Spectroquant Pharo 300 de Merck. Para la calibración se preparó una solución madre de Fe(II) de 200 ppm a partir de la sal Sulfato Amónico Ferroso Hexahidratado ($(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). A partir de la dilución de esta solución madre se obtuvieron 5 soluciones patrón para calibrar el equipo. Este procedimiento se realizó siguiendo los métodos propuestos en la norma técnica colombiana NTC 4754, y el Method 3500-Fe D de la American Public Health Association, APHA (ver Anexo 1). Ambos métodos siguen los mismos parámetros con algunas modificaciones. Los resultados de calibración se presentan en el Anexo 2.

2.2.2 pH-metro. El pH-metro es un Schott Instruments, referencia Lab 850. Este equipo se calibró utilizando tres soluciones buffer de referencia de pH 4, 7 y 10.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

A continuación, se muestran los resultados obtenidos de los estudios dinámicos y de equilibrio para la adsorción de Fe (II) en PirolKMnO₄ y PirolNaClO como adsorbentes. Estos ensayos permitieron comparar la efectividad de los tratamientos previamente mencionados.

3.1. CARACTERIZACIÓN DE LA PIROLUSITA

3.1.1 Espectroscopía de Fluorescencia por Rayos X (XRF). El análisis de óxidos por Espectroscopía de Fluorescencia por Rayos X mostrado en la Tabla 1 destaca un alto porcentaje de Dióxido de Manganeso (MnO₂). Este óxido es el responsable de la oxidación del Fe(II) a Fe(III).

Tabla 1. Óxidos presentes en la Pirolusita

| Oxido | Porcentaje |
|--------------------------------|------------|
| SiO ₂ | 9,24 |
| Al ₂ O ₃ | 1,38 |
| Fe ₂ O ₃ | 1,47 |
| CaO | 0,28 |
| MgO | 0,05 |
| Na ₂ O | 0,06 |
| K ₂ O | 0,21 |
| Cr ₂ O ₃ | 0,01 |
| TiO ₂ | 0,02 |
| MnO ₂ | 82,87 |
| P ₂ O ₅ | 0,13 |
| SrO | 0,03 |
| BaO | 2,34 |

Fuente: ALS Minerals Colombia. (Anexo 3, muestra 3)

Este análisis demuestra que además de que el material presenta un contenido muy alto de dióxido de Manganeso, también presenta un contenido importante de

óxido de Silicio (9.24%). En una proporción menor están los óxidos de Bario, Aluminio y Hierro. (2.34, 1.38, 1.47%).

3.1.2 Espectroscopía de Emisión Atómica por Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-AES). El análisis elemental suministrado por ALS Minerals de Colombia es mostrado en la Tabla 2.

Tabla 2. Análisis Elemental de la Pirolusita

| Elemento | Concentración ppm | Elemento | Concentración ppm |
|----------|-------------------|----------|-------------------|
| Ag | 0,30 | Mn | >50000 |
| Al | <0,001 | Mo | 0,96 |
| As | 120,00 | Na | <0,001 |
| Au | <0,2 | Nb | 0,17 |
| B | <10 | Ni | 28,4 |
| Ba | >10000 | P | 500 |
| Bi | 0,48 | Pb | 3,5 |
| Ca | <0,001 | Rb | 4,5 |
| Cd | 1,60 | Re | <0,001 |
| Ce | 3,49 | S | <0,001 |
| Co | 20,40 | Sb | 17 |
| Cr | 1,00 | Sc | 2 |
| Cs | 0,44 | Sn | 0,2 |
| Cu | 390,00 | Sr | 360 |
| Fe | 0,001 | Ta | <0,01 |
| Ga | 7,57 | Te | 0,14 |
| Ge | 1,41 | Ti | <0,001 |
| Hf | 0,06 | Tl | 0,05 |
| Hg | 10,00 | U | 1,81 |
| In | 0,05 | V | 26 |
| K | <0,001 | W | 25,7 |
| La | 4,70 | Y | 16,35 |
| Li | 11.2 | Zn | 192 |
| Mg | <0,001 | Zr | 2 |

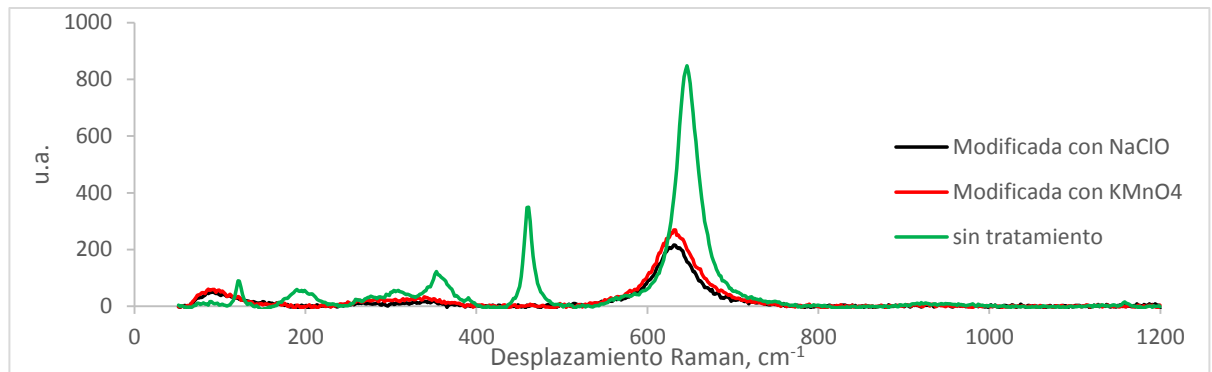
Fuente: ALS Minerals Colombia. (Anexo 3, muestra 3)

El análisis elemental soporta el análisis de óxidos que muestra que el contenido de Manganeso es el más alto con respecto a todos los demás elementos, con un contenido mayor de 50000 ppm, seguido por un contenido de Bario mayor de 10000 ppm.

3.1.3 Granulometría. El estudio de la granulometría de la Pirolusita mediante el uso de tamices estándar para ensayos mostró que el material es pasante de la malla N° 325 con un porcentaje de retención de aproximadamente 7%, lo que indica que aproximadamente el 93 % del material corresponde a un tamaño de partícula no mayor a 45 μm . Este resultado indica que el material fue finamente pulverizado lo que representa una mayor área expuesta para la adsorción.

3.1.4 Caracterización de las muestras después del tratamiento con kmno_4 y NaClO . Los estudios de Espectroscopía Raman demuestran que la banda observada en 646 cm^{-1} en la pirolusita sin tratamiento fue desplazada hacia 632 cm^{-1} después de que la pirolusita fue tratada con ambos agentes oxidantes. Ver Figura 5. La banda presente a 646 cm^{-1} corresponde a vibraciones de enlaces MnO [14]. Esta observación confirma que en la pirolusita el MnO presente se oxidó hacia MnO_2 . También se observa la desaparición del pico correspondiente a 461 cm^{-1} . Este pico puede ser relacionado con el Óxido de Silicio, SiO_2 presente [15]. La desaparición del SiO_2 puede ser debida a la formación de silicatos producidos por la oxidación que son solubles en agua.

Figura 5. Espectros Raman para pirolusita sin tratamiento, pirolusita tratada con NaClO y KMnO_4 .

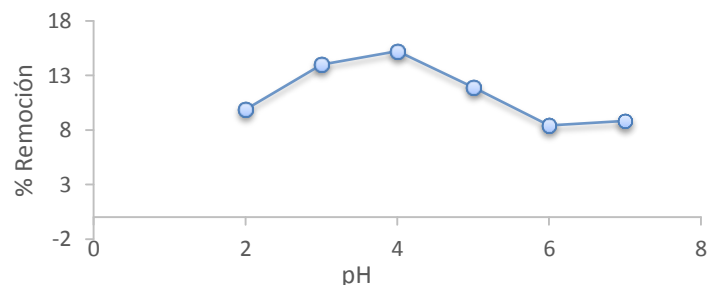


Fuente: Estudio realizado por Laboratorio de Espectroscopia UIS- PTG

3.2. EFECTO DEL pH SOBRE LA ADSORCIÓN

El efecto del pH de la solución en la adsorción de Fe (II) sobre pirolusita se muestra en la Figura 6. A pH 4 la adsorción de Fe(II) en pirolusita presenta un máximo. La adsorción de Fe (II) en pirolusita presenta un máximo en un pH de 4. Esto puede ser debido a que a pH por debajo de 4, donde hay una alta proporción de protones, se presenta una densidad de carga positiva alta en la superficie de la pirolusita lo que conlleva una alta repulsión electrostática entre el adsorbente y Fe (II), disminuyendo la eficiencia de la remoción. Al aumentar el pH, la densidad de carga positiva disminuye, aumentando la eficiencia de la remoción. Pero por encima de un pH de 4 se presenta la precipitación de hidróxidos de hierro lo que disminuye la eficiencia de adsorción [8].

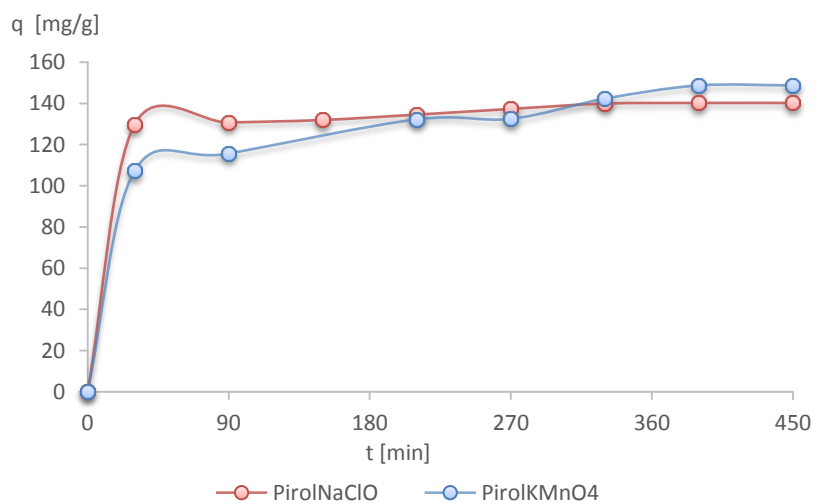
Figura 6. Efecto de pH sobre el porcentaje de remoción de Fe (II) en Pirolusita



3.3. CINÉTICA DE ADSORCIÓN DE Fe (II)

La Figura 7 muestra la relación entre la capacidad de adsorción de Fe (II) y el tiempo en PirolKMnO₄ y PirolNaClO para una concentración inicial de Fe (II) de 200 mg/L. La capacidad de adsorción en equilibrio (q_e) en PirolKMnO₄ fue de 148,745 mg/g, alcanzada transcurrido un tiempo de 6,5 horas. La absorción de equilibrio máxima (q_e) en PirolNaClO fue de 140,236 mg/g, siendo esta alcanzada transcurridos 390 minutos. También se observa que durante la primera media hora de contacto la absorción fue rápida pero después de este tiempo el proceso se hace más lento hasta alcanzar el punto de equilibrio. La rapidez inicial de adsorción se debe a que hay mayor cantidad de sitios inicialmente disponibles en la superficie del adsorbente (significa que la superficie esta insaturada), pero luego se ralentiza debido a la falta de disponibilidad de estos sitios ya ocupados en su mayoría y así el tiempo de contacto aumenta gradualmente hasta que se alcanza el equilibrio. También se observa una leve diferencia en la capacidad de adsorción de PirolKMnO₄ frente a PirolNaClO.

Figura 7. Perfil de adsorción de Fe (II) en el tiempo.



Los modelos matemáticos aplicados para describir la cinética de adsorción se describen en la sección 1.2. Los resultados obtenidos al aplicar los modelos de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden se muestran en las Tablas 3 y 4 respectivamente. Mediante la revisión de los parámetros de ajuste lineal para cada modelo se puede observar que los resultados obtenidos con el modelo de pseudo-segundo orden son más cercanos a los experimentales, evidenciando esto que la cinética de adsorción de Fe (II) en pirolusita se ajusta a un modelo de pseudo-segundo orden.

Tabla 3. Parámetros cinéticos de Pseudo-primer orden de adsorción de Fe (II)

| Adsorbente | $q_{e (exp)}$ (mg/g) | Pseudo-Primer orden | | |
|------------|-------------------------|------------------------|--------|--------|
| | | $q_{e (Teor.)}$ (mg/g) | K_1 | r^2 |
| PirolKMnO4 | 148,745 | 53,543 | 0,0055 | 0,9143 |
| PirolNaClO | 140,236 | 25,556 | 0,0104 | 0,7378 |

Tabla 4. Parámetros cinéticos de Pseudo-segundo orden de adsorción de Fe (II)

| Adsorbente | $q_{e (exp)}$ (mg/g) | Pseudo-Segundo orden | | |
|------------|-------------------------|------------------------|--------|--------|
| | | $q_{e (Teor.)}$ (mg/g) | K_2 | r^2 |
| PirolKMnO4 | 148,745 | 151,515 | 0,0004 | 0,9892 |
| PirolNaClO | 140,236 | 142,857 | 0,0009 | 0,9993 |

Los estudios de los modelos cineticos de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden pueden verse en mayor detalle en el anexo 4.

3.4. ESTUDIOS DE DISTRIBUCIÓN DE Fe (II) EN EQUILIBRIO

Se utilizaron los modelos de adsorción de equilibrio de Langmuir y Freundlich para la descripción cuantitativa de la adsorción de Fe (II). La ecuación de Langmuir para describir la adsorción en su forma lineal es la ecuación ec. 1.3, y la forma de la ecuación lineal de Freundlich se describe en la ecuación ec. 1.6.

Se calcularon las constantes y coeficientes de correlación para las isotermas de adsorción de Fe(II) y los resultados presentados la Tabla 5. Los coeficientes de correlación r^2 del modelo de Langmuir para PirolKMnO₄, PirolNaClO y pirolusita sin tratamiento fueron 0.999, 0.993 y 0.977 respectivamente, mientras que los coeficientes de correlación del modelo de Freundlich para los mismos adsorbentes fueron de 0.823, 0.848 y 0.588 respectivamente (ver Anexo 5). Estos resultados permitieron concluir que el proceso de equilibrio se describe mejor por el modelo de Langmuir lo que indica la adsorción de una monocapa.

La Tabla 5 muestra la capacidad máxima de remoción q_m para cada pretratamiento y la muestra sin tratar. PirolKMnO₄ presenta una q_m de 59,209 mg/g, PirolNaClO tiene q_m de 51,279 mg/g y la muestra sin tratar cuyo q_m fue de 0,233 mg/g. La capacidad máxima de remoción q_m es un parámetro teórico del modelo de Langmuir y es constante bajo condiciones determinadas de experimentación. A través de este estudio se evidenció la favorabilidad del proceso de adsorción para la pirolusita modificada, PirolKMnO₄ y PirolNaClO. Estos materiales presentaron mayor capacidad de adsorción que la pirolusita sin tratamiento. Esto en gran medida debido a que el proceso de lavado remueve impurezas en la superficie de la pirolusita y a su vez la acción oxidante del KMnO₄ y del NaClO promueve la reacción de oxidación de óxido de manganeso MnO a dióxido de manganeso MnO₂. El MnO se presente quizás por efecto de exposición de la pirolusita a agentes reductores en el ambiente y durante los procesos de pulverización, transporte y manipulación de la misma. También, y al igual que el estudio cinético, se obtuvo mejor resultado de remoción para PirolKMnO₄

comparado con el de PirolNaClO aunque ambos resultados no distan en gran proporción.

Los valores de R_L , el factor de separación adimensional, obtenido mediante la ecuación ec.2.3 se muestra en la Tabla 5. Los valores de R_L están en el rango de 0-1, indicando que la adsorción de Fe(II) en pirolusita es favorable.

Tabla 5. Parámetros de isotermas de adsorción de Langmuir y Freundlich

| Adsorbente | Parámetros Modelo Langmuir | | | RL | Parámetros Modelo Freundlich | |
|-------------|----------------------------|-------|-------|-------|------------------------------|-------|
| | q_m (mg/g) | KL | r^2 | | Kf | r^2 |
| PirolKMnO4 | 59,209 | 1,238 | 0,999 | 0,013 | 29,799 | 0,823 |
| PirolNaClO | 51,279 | 0,682 | 0,993 | 0,024 | 23,812 | 0,848 |
| Pirolusita* | 0,233 | 0,776 | 0,977 | 0,061 | 0,113 | 0,588 |

Condiciones: pH 4; T 296 ± 2 K; 230 rpm; tiempo de contacto 8 horas

*Esta es una muestra de Pirolusita sin pretratamiento, pH=2

4. CONCLUSIONES

- El material estudiado corresponde a un material con excelentes propiedades de adsorción de Fe (II) y es una alternativa viable para ser usado en tratamientos de agua. Este material es de origen Colombiano lo que ahorraría costos de importar materiales patentados del mismo tipo como Pirolox, Catalox, y Filox entre otros.
- La pirolusita utilizada en este trabajo debió ser tratada a través de lavados con agentes oxidantes como KMnO_4 o NaClO para favorecer el proceso de adsorción de Fe (II) en tratamiento de aguas.
- Las muestras de pirolusita tratadas con KMnO_4 y NaClO presentan capacidades de adsorción de Fe (II) de 59.209 mg/g y 51.279 mg/g, respectivamente. Estas capacidades de adsorción están en el mismo rango de otros materiales que han mostrado excelentes propiedades de adsorción.
- Los estudios de adsorción en equilibrio permiten concluir que la Pirolusita presenta afinidad por el Fe (II) y que su adsorción se realiza en un solo tipo de sitio sobre la pirolusita formando una monocapa que puede atribuirse a una quimisorción para este caso en particular.

5. RECOMENDACIONES

Para seguir con el propósito de tratamiento de aguas usando Pirolusita como adsorbente de Fe (II) y otros iones presentes en el agua, se recomienda realizar estudios de adsorción en fase continua y un análisis económico de una tecnología basada en este principio. Estos estudios permitirán establecer la viabilidad de implementar un sistema de adsorción de Fe (II) basado en filtros de Pirolusita de origen colombiano frente a tecnologías ya existentes para remover Fe (II) del agua potable.

REFERENCIAS

- [1] BENITO PEINADO, Pedro José, *et al.* Alimentación y Deporte en personas mayores. En: Alimentación y nutrición en la vida activa: ejercicio físico y deporte. Madrid: el autor, 2014. p. 711-714.

- [2] VERA BRITO, Nancy. Alternativas de potabilización para el agua que abastecerá a la ampliación del Aeropuerto Internacional de ciudad de México. Trabajo de grado Ingeniero Civil. México D.F.: Instituto Politécnico Nacional, 2007. 105 p.

- [3] SHARMA, Saroj Kumar. Adsorptive Iron Removal from Groundwater. Lisse: Swets & Zeitlinger B.V., 2001. 200 p. ISBN 90 5410 430 9.

- [4] JUSOH, Ahmad bin, *et al.* Study on the removal of iron and manganese in groundwater by granular activated carbon. En: Desalination. Noviembre, 2005. vol. 182, p. 347–353.

- [5] ÖZTAŞ, N. A.; KARABAKAN, A. and TOPAL, Ö. Removal of Fe(III) ion from aqueous solution by adsorption on raw and treated clinoptilolite samples. En: Microporous Mesoporous Mater. 2008. vol. 111, p. 200–205.

- [6] AL-ANBER, Zaid Ahmed and AL-ANBER, Mohammed. Thermodynamics and Kinetic Studies of Iron(III) Adsorption by Olive Cake in a Batch System. En: J. Mex. Chem. Soc. Agosto, 2008. vol. 52, p. 108–115.

- [7] RADNIA, Hamideh; GHOREYSHI, Ali Asghar and YOUNESI, Habibollah. Isotherm and Kinetics of Fe(II) Adsorption onto Chitosan in a Batch Process. En: Iran. J. Energy & Environment. 2011. vol. 2, no. 3, p. 250–257.
- [8] ADEKOLA, F. A.; HODONOU, D. S. and ADEGOKE, H. Thermodynamic and kinetic studies of biosorption of iron and manganese from aqueous medium using rice husk ash. En: Appl Water Sci. 2014. Artículo Original, 12 p.
- [9] ALVAREZ ALCALDE, Maria. Estructuras Supramoleculares Generadas por Derivados de Ácidos Biliares y Ciclodextrinas. Tesis de Doctorado. Santiago de Compostela: Universidad de Santiago de Compostela. Facultad de Ciencias, 2007. 416 p.
- [10] HUBBARD, Arthur T. Adsorption of Heavy Metals Ions on Soil Surfaces and Similar Substances. En: Encyclopedia of Surface and Colloid Science. New York: el autor, CRC Press, 2002. p. 394–395.
- [11] ALI KHAN RAO, Razaqat; ALI KHAN, Moonis and HAMEED, B. H. Sorption/desorption studies on some natural minerals for the removal of toxic organic pollutants from aqueous solution. En: Chem. Eng. J. 2009. vol. 152, p. 421–427.
- [12] GARCÍA VILLEGAS, Victor R. *et al.* Estudio de la Cinética de Biosorción de Iones de Plomo en Pectina Reticulada Proveniente de Cáscaras de Cítricos. En: Rev Soc Quím Perú. Julio, 2011. vol. 77, no. 3, p. 173–181.
- [13] YUH-SHAN, Ho. Review of second-order models for adsorption systems. En: Journal of Hazardous Materials. Agosto, 2006. vol. 136, p. 681–689.

- [14] JULIEN, C. *et al.* Raman spectra of birnessite manganese dioxides. En: Solid State Ionics. 2003. vol. 159, p. 345-356.
- [15] HOLDER, J. M. *et al.* Raman spectroscopy of pigments and oxalates in situ within epilithic lichens: *Acarospora* from the Antarctic and Mediterranean. En: New Phytol. 2000. vol. 145, p. 271-280.

BIBLIOGRAFÍA

ADEKOLA, F. A.; HODONOU, D. S. and ADEGOKE, H. Thermodynamic and kinetic studies of biosorption of iron and manganese from aqueous medium using rice husk ash. En: Appl Water Sci. 2014. Artículo Original, 12 p.

AL-ANBER, Zaid Ahmed and AL-ANBER, Mohammed. Thermodynamics and Kinetic Studies of Iron(III) Adsorption by Olive Cake in a Batch System. En: J. Mex. Chem. Soc. Agosto, 2008. vol. 52, p. 108–115.

ALI KHAN RAO, Razaqat; ALI KHAN, Moonis and HAMEED, B. H. Sorption/desorption studies on some natural minerals for the removal of toxic organic pollutants from aqueous solution. En: Chem. Eng. J. 2009. vol. 152, p. 421–427.

ALVAREZ ALCALDE, Maria. Estructuras Supramoleculares Generadas por Derivados de Ácidos Biliares y Ciclodextrinas. Tesis de Doctorado. Santiago de Compostela: Universidad de Santiago de Compostela. Facultad de Ciencias, 2007. 416 p.

BENITO PEINADO, Pedro José, *et al.* Alimentación y Deporte en personas mayores. En: Alimentación y nutrición en la vida activa: ejercicio físico y deporte. Madrid: el autor, 2014. p. 711-714.

GARCÍA VILLEGAS, Victor R. *et al.* Estudio de la Cinética de Biosorción de Iones de Plomo en Pectina Reticulada Proveniente de Cáscaras de Cítricos. En: Rev Soc Quím Perú. Julio, 2011. vol. 77, no. 3, p. 173–181.

HOLDER, J. M. *et al.* Raman spectroscopy of pigments and oxalates in situ within epilithic lichens: *Acarospora* from the Antarctic and Mediterranean. En: New Phytol. 2000. vol. 145, p. 271-280.

HUBBARD, Arthur T. Adsorption of Heavy Metals Ions on Soil Surfaces and Similar Substances. En: Encyclopedia of Surface and Colloid Science. New York: el autor, CRC Press, 2002. p. 394–395.

JULIEN, C. *et al.* Raman spectra of birnessite manganese dioxides. En: Solid State Ionics. 2003. vol. 159, p. 345-356.

JUSOH, Ahmad bin, *et al.* Study on the removal of iron and manganese in groundwater by granular activated carbon. En: Desalination. Noviembre, 2005. vol. 182, p. 347–353.

ÖZTAŞ, N. A.; KARABAKAN, A. and TOPAL, Ö. Removal of Fe(III) ion from aqueous solution by adsorption on raw and treated clinoptilolite samples. En: Microporous Mesoporous Mater. 2008. vol. 111, p. 200–205.

RADNIA, Hamideh; GHOREYSHI, Ali Asghar and YOUNESI, Habibollah. Isotherm and Kinetics of Fe(II) Adsorption onto Chitosan in a Batch Process. En: Iran. J. Energy & Environment. 2011. vol. 2, no. 3, p. 250–257.

SHARMA, Saroj Kumar. Adsorptive Iron Removal from Groundwater. Lisse: Swets & Zeitlinger B.V., 2001. 200 p. ISBN 90 5410 430 9.

VERA BRITO, Nancy. Alternativas de potabilización para el agua que abastecerá a la ampliación del Aeropuerto Internacional de ciudad de México. Trabajo de grado Ingeniero Civil. México D.F.: Instituto Politécnico Nacional, 2007. 105 p.

YUH-SHAN, Ho. Review of second-order models for adsorption systems. En: Journal of Hazardous Materials. Agosto, 2006. vol. 136, p. 681–689.

ANEXOS

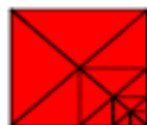
Anexo A. Norma Técnica Colombiana NTC 4754

**NORMA TÉCNICA
COLOMBIANA**

**NTC
4754**

2000-01-19

**CALIDAD DEL AGUA.
DETERMINACIÓN DE HIERRO (MÉTODO DE LA
FENANTROLINA)**



MINISTERIO DE DESARROLLO ECONÓMICO

E: WATER QUALITY. DETERMINATION OF IRON
(PHENANTHROLINE METHOD)

CORRESPONDENCIA:

DESCRIPTORES: agua; análisis químico; determinación
de hierro.

I.C.S.: 13.060.50

Editada por el Instituto Colombiano de Normas Técnicas y Certificación (ICONTEC)
Apartado 14237 Bogotá, D.C. - Tel. 6078888 - Fax 2221435

Prohibida su reproducción

NORMA TÉCNICA COLOMBIANA NTC 4754

CALIDAD DEL AGUA.

DETERMINACIÓN DE HIERRO (MÉTODO DE LA FENANTROLINA)

1. OBJETO

Esta norma establece el método colorimétrico para determinar el contenido de hierro en agua, empleando 1,10 – fenantrolina.

2. PRINCIPIO DEL MÉTODO

Se lleva el hierro a solución, se reduce al estado ferroso mediante ebullición con ácido e hidroxilamina y se trata con 1,10 - fenantrolina a un valor de pH de 3,2 a 3,3. Tres moléculas de fenantrolina producen la quelación de cada átomo de hierro ferroso para formar un complejo anaranjado-rojo. La solución coloreada sigue la ley de Beer; su intensidad es independiente del pH desde 3 hasta 9. Un pH entre 2,9 y 3,5 asegura el rápido desarrollo del color en presencia de un exceso de fenantrolina. Los patrones de color son estables por lo menos durante 6 meses.

3. INTERFERENCIAS

Entre las sustancias que interfieren están los agentes oxidantes fuertes, el cianuro, nitrito y los fosfatos (polifosfatos más que ortofosfatos), cromo, cinc en concentraciones que superen 10 veces la del hierro, cobalto y cobre en cantidades que excedan de 5 mg/l y níquel que exceda de 2 mg/l. El bismuto, cadmio, mercurio, molibdato y plata precipitan la fenantrolina. La ebullición inicial con ácido convierte los polifosfatos en ortofosfato y retira el cianuro y el nitrito que, de otra manera, crearían interferencia. La adición de hidroxilamina en exceso elimina errores causados por concentraciones excesivas de reactivos altamente ionizantes. En presencia de iones metálicos que interfieran se usa un mayor exceso de fenantrolina para reemplazar la que formó un complejo por los metales

que interfieren. Cuando hay presencia de concentraciones excesivas de iones metálicos que interfieran, se puede emplear el método de extracción.

Ante cantidades evidentes de color o materia orgánica puede ser necesario evaporar la muestra, incinerar el residuo y redissolver en ácido. La incineración se puede llevar a cabo en crisoles de sílice, porcelana o platino que hayan sido hervidos por varias horas en HCl 6N. La presencia de cantidades excesivas de materia orgánica puede requerir digestión antes de emplear el procedimiento de extracción.

4. LÍMITE DE DETECCIÓN

Las concentraciones totales o disueltas de hierro tan bajas como 10 mg/l se pueden determinar con un espectrofotómetro empleando celdas con una longitud de 5 cm o más. Se debe correr un blanco durante todo el procedimiento para permitir la corrección.

5. EQUIPOS Y MATERIALES

5.1 EQUIPO COLORIMÉTRICO

Se requiere uno de los siguientes:

5.1.1 Espectrofotómetro. Para uso a 510 nm, con una celda de 1 cm o más.

5.1.2 Fotómetro de filtro. Con una celda de 1 cm o más y equipado con un filtro verde que tenga una transmitancia máxima cercana a 510 nm.

5.1.3 Tubos de Nessler. Largos, de 100 ml.

5.2 OBJETOS DE VIDRIO LAVADOS EN ÁCIDO

Se lavan todos los objetos de vidrio con ácido clorhídrico (HCl) y antes de usarlos se enjuagan con agua grado reactivo para retirar los depósitos de óxido de hierro.

5.3 EMBUDOS DE SEPARACIÓN

De 125 ml, con llaves y tapones de vidrio esmerilado o tetrafluoretileno.

6. REACTIVOS

Se usan reactivos bajos en hierro. Tanto en la preparación de patrones y soluciones como en el procedimiento se usa agua grado reactivo. Los reactivos se almacenan en frascos con tapón de vidrio. Las soluciones de HCl y acetato de amonio son estables indefinidamente si se tapan bien ajustadas. La hidroxilamina, fenantrolina y solución de partida de hierro son estables por varios meses. Las soluciones patrón de hierro no son estables; se preparan diariamente, según sea necesario, diluyendo la solución de partida. Los patrones visuales en tubos de nessler son estables por varios meses si están sellados y protegidos de la luz.

6.1 Ácido clorhídrico, HCl, concentrado, que contenga menos de 0,5 ppm de hierro.

6.2 Solución de hidroxilamina: se disuelven 10 g de $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ en 100 ml de agua.

6.3 Solución reguladora de acetato de amonio: se disuelven 250 g de $\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ en 150 ml de agua. Se adicionan 700 ml de ácido acético concentrado (glacial). Debido a que incluso un $\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ de buen grado contiene una cantidad significativa de hierro, se preparan nuevos patrones de referencia con cada preparación de solución reguladora.

6.4 Solución de acetato de sodio: se disuelven 200 g de $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en 800 ml de agua.

6.5 Solución de fenantrolina: se disuelven 100 mg de 1,10-monohidrato de fenantrolina, $C_{12}H_8N_2 \cdot H_2O$, en 100 ml de agua agitanto y calentando a 80 °C. No se lleva a ebullición. La solución se desecha si se oscurece. El calentamiento no es necesario si se adicionan 2 gotas de HCl concentrado al agua.

Nota. Un ml de este reactivo es suficiente para una cantidad no mayor que 100 mg de Fe.

6.6 Permanganato de potasio, 0,1 M: se disuelven 0,316 g de $KMnO_4$ en agua grado reactivo y se diluye hasta 100 ml.

6.7 Solución de partida de hierro: se usa metal (6.7.1) o sal (6.7.2) para preparar la solución de partida.

6.7.1 Para preparar la solución se usa alambre de hierro electrolítico o “alambre de hierro para normalizar”. Si es necesario, se limpia el alambre con papel de lija fino para retirar cualquier revestimiento de óxido y producir una superficie brillante. Se pesan 200,0 mg de alambre y se colocan en un balón volumétrico de 1 000 ml. Se disuelven en 20 ml de ácido sulfúrico 6N y se diluye hasta la marca con agua; 1,00 ml = 200 mg de Fe.

6.7.2 Si se prefiere el sulfato ferroso de amonio se adicionan lentamente 20 ml de H_2SO_4 concentrado a 50 ml de agua y se disuelven 1,404 g de $Fe(NH_4)_3(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$. Se adiciona permanganato de potasio ($KMnO_4$) 0,1 M dejándolo caer por las paredes del recipiente hasta que persista un color rosa pálido. Se diluye hasta 1000ml con agua y se mezcla; 1,00 ml = 200 mg de Fe.

6.8 Soluciones patrón de hierro: se preparan diariamente para uso.

6.8.1 Con una pipeta se transfieren 50,00 ml de solución de partida a un balón volumétrico de 1 000 ml y se diluye hasta la marca con agua. 1,00 ml = 10,0 mg de Fe.

6.8.2 Con una pipeta se transfieren 5,00 ml de solución de partida a un balón volumétrico de 1000 ml y se completa a volumen con agua; 1,00 ml = 1,00 mg de Fe.

6.9 Éter diisopropílico o isopropileter: ADVERTENCIA: los éteres pueden formar peróxidos explosivos; se deben ensayar antes de usarlos.

6. PROCEDIMIENTO

7.1 HIERRO TOTAL

Se mezcla la muestra perfectamente y se miden 50,0 ml en un erlenmeyer de 125 ml. Si el volumen de muestra contiene más de 200 mg de Fe se usa una porción más pequeña medida con exactitud y se diluye hasta 50,0 ml. Se adicionan 2 ml de HCl concentrado y 1 ml de solución de $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$. Se adicionan unas pocas perlas de ebullición y se calienta hasta ebullición. Para asegurar la disolución de todo el hierro se continúa la ebullición hasta que el volumen se reduzca a 15 ml ó 20 ml. (Si la muestra se incinera el residuo se recoge sobre 2 ml de HCl concentrado y 5 ml de agua). Se enfría a temperatura ambiente y se transfiere a un balón volumétrico o tubo de nessler de 100 ml. Se adicionan 10 ml de solución reguladora de $\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ y 4 ml de solución de fenantrolina y se diluye hasta la marca con agua. Se mezcla perfectamente y se deja un mínimo de 10 min para el máximo desarrollo del color.

7.2 HIERRO DISUELTO

Inmediatamente después de recoger la muestra se pasa a través de un filtro de membrana de 0,45 mm a un balón vacío que contenga 1 ml de HCl concentrado por 100 ml de muestra. Se analiza el filtrado para determinar el hierro total disuelto (véase el numeral 6.1) y/o hierro ferroso disuelto (véase el numeral 6.3). (Este procedimiento también se puede usar en el laboratorio si se toma en cuenta que la

exposición normal de la muestra al aire durante el embarque puede producir precipitación del hierro).

7.3 HIERRO FERROSO

El hierro ferroso se determina en el sitio de muestreo debido a la posibilidad de cambio con el tiempo en la proporción ferroso-férrico en las soluciones ácidas. Para determinar el hierro ferroso solamente, se acidifica una muestra separada con 2 ml de HCl concentrado por 100 ml de muestra al momento de recogerla. Se llena el frasco directamente de la fuente de muestreo y se coloca el tapón. Inmediatamente se retira una porción de 50 ml de muestra acidificada y se adicionan 20 ml de solución de fenantrolina y 10 ml de $\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ agitando vigorosamente. Se diluye hasta 100 ml y se mide la intensidad del color después de 5 min o 10 min. No se debe exponer a la luz solar. (El desarrollo del color es rápido en presencia de un exceso de fenantrolina. El volumen indicado de fenantrolina es adecuado para menos de 50 mg de hierro total; si se encuentran presentes cantidades mayores, se usa un volumen correspondientemente mayor de fenatrolina o un reactivo más concentrado).

El hierro férrico se calcula sustrayendo el hierro ferroso del hierro total.

7.4 MEDICIÓN DEL COLOR

Se prepara una serie de patrones transfiriendo con una pipeta los volúmenes exactos calculados de soluciones patrón de hierro (se usa la solución descrita en el numeral 6.8.2 para medir porciones de 1mg a 10 mg) en erlenmeyers de 125 ml, diluyendo hasta 50 ml mediante la adición de volúmenes medidos de agua y llevando a cabo los pasos indicados en el numeral 7.1, empezando con la transferencia a un balón volumétrico o tubo de nessler de 100 ml.

Para hacer comparaciones visuales se prepara un conjunto de por lo menos 10 patrones, con un contenido de Fe que oscile entre 1 mg y 100 mg en el volumen final de 100 ml. Los colores se comparan en tubos de nessler largos de 100 ml.

Cuando se hacen mediciones fotométricas se usa la Tabla 1 como una guía aproximada para seleccionar la celda de luz apropiada a 510 nm. Se leen los patrones contra agua con absorbancia cero y se traza una curva de calibración, incluyendo un blanco (véase el numeral 6.3).

Si las muestras son coloreadas o turbias se somete un segundo conjunto de muestras a todos los pasos del procedimiento sin adicionar fenantrolina. Se traducen las lecturas observadas del fotómetro a valores de hierro mediante la curva de calibración. Este procedimiento no permite la compensación de los iones que interfieren.

7.5 Muestras que contienen interferencias orgánicas: se digieren las muestras que contienen cantidades importantes de sustancias orgánicas de acuerdo con las instrucciones que se dan en Standar Method 3030G o 3030H.

7.5.1 Si se ha preparado una muestra digerida de acuerdo con las instrucciones indicadas en el Método 3030G o H, con una pipeta se transfieren 10,0 ml u otra porción conveniente que contenga de 20 mg a 500 mg de Fe, a un embudo de separación de 125 ml. Si el volumen tomado es menor de 10 ml se adiciona agua para obtener 10 ml. Se adicionan 15 ml de HCl concentrado al embudo, para obtener un volumen acuoso de 10 ml o, si la porción tomada fue mayor que 10,0 ml, se adicionan 1,5 ml de HCl concentrado por ml de muestra. Se mezcla, se enfría y se procede con lo indicado en el numeral 7.5.3, más adelante.

7.5.2 Para preparar una muestra con el único fin de determinar el hierro, se mide un volumen adecuado que contenga de 20 mg a 500 mg de Fe y se somete a todo el procedimiento de digestión descrito en el método 3030G o 3030H. Sin embargo,

se usa solamente 5 ml de H_2SO_4 o HClO_4 y se omite el H_2O_2 . Cuando se ha completado la digestión, se enfría, se diluye con 10 ml de agua, se calienta casi hasta la ebullición para disolver las sales solubles y, si la muestra está turbia aún, se pasa por un filtro de fibra de vidrio, vidrio sinterizado o porcelana, lavando con 2 ml a 3 ml de agua. Se transfiere cuantitativamente el filtrado o solución clara a un balón volumétrico de 25 ml y se completan 25 ml con agua. Se vacía el balón en un embudo de separación de 125 ml, se enjuaga con 5 ml de HCl concentrado y se adiciona al embudo. Se añaden 25 ml de HCl concentrado medidos con el mismo balón. Se mezcla y se enfría a temperatura ambiente.

7.5.3 Se extrae el hierro de la solución de HCl en el embudo de separación por 30 s con 25 ml de éter isopropílico (véase ADVERTENCIA). Se pasa la capa inferior de ácido a un segundo embudo de separación. Se extrae la solución ácida nuevamente con 25 ml de éter isopropílico, se drena la capa de ácido a un recipiente limpio adecuado y se adiciona la capa de éter al que está en el primer embudo. La persistencia de un color amarillo en la solución de HCl después de tres extracciones no significa la separación incompleta de hierro debido a que el cobre, que no se extrae, da un color amarillo similar. Se agitan los extractos de éter combinados con 25 ml de agua para volver el hierro a su estado acuoso y se transfiere la capa inferior acuosa a un balón volumétrico de 100 ml. Se repite la extracción con una segunda porción de 25 ml de agua, que se adiciona al primer extracto acuoso. Se desecha la capa de éter.

7.5.4 Se adiciona 1 ml de solución de $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$, 10 ml de solución de fenantrolina y 10 ml de $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$. Se diluye hasta 100 ml con agua, se mezcla completamente y se deja en reposo por 10 min como mínimo. Se mide la absorbancia a 510 nm con una celda de absorción de 5 cm para cantidades de hierro menores que 100 mg o una celda de 1 cm para cantidades de 100 mg a 500 mg. Como referencia se usa agua o un blanco de muestra que se prepara sometiendo cantidades especificadas de ácidos a todo el proceso analítico. Si se usa agua como referencia, se corrige la absorbancia de la muestra sustrayendo la

absorbancia de un blanco de muestra. Los microgramos de hierro en la muestra se determinan a partir de la absorbancia (corregida, si es necesario) por referencia a la curva de calibración preparada utilizando un rango adecuado de patrones de hierro que contengan las mismas cantidades de fenantrolina, hidroxilamina y acetato de sodio que la muestra.

Anexo B. Calibración equipo UV-visible

Tabla 1. Datos de Calibración equipo UV-visible

| Muestra | C _{Fe(II)} [ppm] | Absorbancia Promedio (Abs) |
|---------|------------------------------|----------------------------------|
| 1 | 0 | 0,007 |
| 2 | 1 | 0,201 |
| 3 | 2 | 0,415 |
| 4 | 3 | 0,605 |
| 5 | 4 | 0,824 |
| 6 | 5 | 1,022 |

Los datos de absorbancia y concentración se ajustaron a una línea recta (figura 1), como resultado la ecuación de calibración del equipo UV-visible es de la siguiente forma:

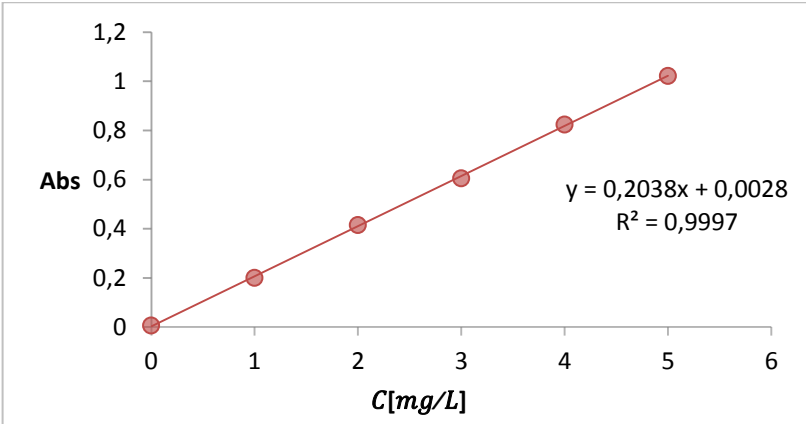
$$Abs = 0,0027619 + 0,203828 * C_{[mg/L]} \quad (A2.1)$$

Donde *Abs* es la absorbancia promedio y $C_{[mg/L]}$ es la concentración de Fe(II) en mg/L.

En función de la absorbancia es más práctico para calcular la concentración de las muestras de ensayos posteriores.

$$C_{[mg/L]} = \frac{Abs - 0,0027619}{0,203828} \quad (A2.2)$$

Figura 1. Recta de Calibración UV-visible



ALS Colombia Ltda.

Carrera 48 B No. 99, Sur - 59
Bodega San Bartolomé, Bodega 3
Medellin ANTIOQUIA
Phone: +57 4 306 9122 www.alsglobal.com



To: CCM INGENIERIA S.A.
CRA 100 NO 5- 169 OFC. 7238
CC UNICENTRO
CALI VALLE DEL CAUCA

Page: 1
Total # Pages: 2 (A - E)
Plus Appendix Pages
Finalized Date: 5- SEP- 2014
Account: MICA

CERTIFICATE MD14128165

Project: MINERAL DE MANGANESO

This report is for 2 Rock samples submitted to our lab in Medellin, ANTIOQUIA, Colombia on 26-AUG-2014.

The following have access to data associated with this certificate:

ENRIQUEZ JEINMY

| ALS CODE | DESCRIPTION |
|----------|---------------------------------|
| WEI-21 | Received Sample Weight |
| LOC-24 | Pulp Login - Rcd w/o Barcode |
| HOM-01 | Homogenize by light pulverizing |

| ALS CODE | DESCRIPTION | INSTRUMENT |
|----------|---------------------------|------------|
| ME-CRA05 | H2O/LOI by TGA furnace | TGA |
| ME-MS41 | 51 anal. agua regia ICPMS | XRF |
| ME-XRF06 | Whole Rock Package - XRF | WST-SIM |
| OA-CRA06 | LOI for ME-XRF06 | |

To: CCM INGENIERIA S.A.
ATTN: ENRIQUEZ JEINMY
CRA 100 NO 5- 169 OFC. 7238
CC UNICENTRO
CALI VALLE DEL CAUCA

Signature:

Rene Mariani, Laboratory Manager, Peru

This is the Final Report and supersedes any preliminary report with this certificate number. Results apply to samples as submitted. All pages of this report have been checked and approved for release.
***** See Appendix Page for comments regarding this certificate *****

Anexo C.
Espectroscopía XRF e ICP-AES de Als Minerals Colombia.

ALS Colombia Ltda.

Carrera 48 B No. 99, Sur - 59
 Bodega San Bartolomé, Bodega 3
 Medellín - ANTIOQUIA
 Phone: +57 4 306 9122 www.alsglobal.com

To: CCM INGENIERIA S.A.
 CRA 100 NO 5- 169 OFC. 7238
 CC UNICENTRO
 CALI VALLE DEL CAUCA

Page: 2 - A
 Total # Pages: 2 (A - E)
 Plus Appendix Pages
 Finalized Date: 5-SEP-2014
 Account: MICA

Project: MINERAL DE MANGANESO



CERTIFICATE OF ANALYSIS MD14128165

| Method Analyte Units LOR | WEI-21 Record Wt. Kg | ME-MS41 Ag ppm | ME-MS41 Al % | ME-MS41 As ppm | ME-MS41 Au ppm | ME-MS41 B ppm | ME-MS41 Ba ppm | ME-MS41 Be ppm | ME-MS41 Bi ppm | ME-MS41 Ca % | ME-MS41 Cd ppm | ME-MS41 Ce ppm | ME-MS41 Co ppm | ME-MS41 Cr ppm | ME-MS41 Cs ppm |
|--------------------------|----------------------|----------------|--------------|----------------|----------------|---------------|----------------|----------------|----------------|--------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| MINERAL MANGANESO_03 | 0.18 | 0.30 | 0.49 | 120.0 | -0.2 | <10 | >10000 | 1.91 | 0.48 | 0.12 | 1.60 | 3.49 | 20.4 | 1 | 0.44 |
| MINERAL MANGANESO_04 | 0.10 | 1.22 | 0.71 | 91.6 | -0.2 | <10 | >10000 | 2.25 | 0.55 | 0.19 | 1.61 | 3.32 | 16.7 | <1 | 0.52 |

***** See Appendix Page for comments regarding this certificate *****



ALS Colombia Ltda.
 Carrera 48 B No. 99, Sur - 59
 Bodega San Bartolomé, Bodega 3
 Medellín, ANTIOQUIA
 Phone: +57 4 306 9122 www.alsglobal.com

To: CCM INGENIERIA S.A.
 CRA 100 NO 5- 169 OFC. 723B
 CC UNICENTRO
 CALI VALLE DEL CAUCA

Page: 2 - B
 Total # Pages: 2 (A - E)
 Plus Appendix Pages
 Finalized Date: 5- SEP- 2014
 Account: MICA

Project: MINERAL DE MANGANESO

CERTIFICATE OF ANALYSIS MD14128165

| Method Analyte Units LOR | ME-MS41 | ME-MS41 | ME-MS41 | ME-MS41 | ME-MS41 | ME-MS41 | ME-MS41 | ME-MS41 | ME-MS41 | ME-MS41 | ME-MS41 | ME-MS41 | ME-MS41 | ME-MS41 | ME-MS41 |
|--------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Sample Description | Cu | Fe | Ca | Ce | Hf | Hg | In | K | La | Li | Mg | Mo | Mo | Nb | Na |
| | ppm | % | ppm | ppm | ppm | ppm | ppm | % | ppm | ppm | % | ppm | ppm | ppm | % |
| MINERAL MANGANESO_03 | 390 | 0.68 | 7.57 | 1.41 | 0.06 | 10.00 | 0.045 | 0.17 | 4.7 | 11.2 | -0.01 | >50000 | 0.96 | 0.17 | 0.09 |
| MINERAL MANGANESO_04 | 900 | 0.75 | 7.99 | 1.36 | 0.07 | 4.06 | 0.046 | 0.18 | 4.7 | 18.1 | -0.01 | >50000 | 1.02 | 0.17 | 0.09 |

***** See Appendix Page for comments regarding this certificate *****



ALS Colombia Ltda.
 Carrera 48 B No. 99, Sur - 59
 Bodega San Bartolomé, Bodega 3
 Medellín ANTIIOQUIA
 Phone: +57 4 306 9122 www.alsglobal.com

To: CCM INGENIERIA S.A.
 CRA 100 NO 5- 169 OFC. 7238
 CC UNICENTRO
 CALI VALLE DEL CAUCA

Page: 2 - C
 Total # Pages: 2 (A - E)
 Plus Appendix Pages
 Finalized Date: 5-SEP-2014
 Account: MICA

Project: MINERAL DE MANGANESO

CERTIFICATE OF ANALYSIS MD14128165

| Method Analyte Units LOR | ME-MS41 Ni ppm 0.2 | ME-MS41 P ppm 1.0 | ME-MS41 Pb ppm 0.2 | ME-MS41 Rb ppm 0.1 | ME-MS41 Re ppm 0.001 | ME-MS41 S % 0.01 | ME-MS41 Sb ppm 0.05 | ME-MS41 Sc ppm 0.1 | ME-MS41 Se ppm 0.2 | ME-MS41 Sn ppm 0.2 | ME-MS41 Sr ppm 0.2 | ME-MS41 Ta ppm 0.01 | ME-MS41 Te ppm 0.01 | ME-MS41 Th ppm 0.2 | ME-MS41 Ti % 0.005 |
|--------------------------|--------------------|-------------------|--------------------|--------------------|----------------------|------------------|---------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|---------------------|---------------------|--------------------|--------------------|
| MINERAL MANGANESO_03 | 28.4 | 500 | 3.5 | 4.5 | <0.001 | <0.01 | 17.00 | 2.0 | 0.4 | 0.2 | 360 | -0.01 | 0.14 | -0.2 | 0.011 |
| MINERAL MANGANESO_04 | 35.6 | 550 | 3.3 | 4.8 | <0.001 | <0.01 | 12.95 | 2.6 | 0.5 | 0.4 | 369 | 0.01 | 0.49 | -0.2 | 0.013 |

***** See Appendix Page for comments regarding this certificate *****



ALS Colombia Ltda.
 Carrera 48 B No. 99, Sur - 59
 Bodega San Bartolomé, Bodega 3
 Medellín ANTIOQUIA
 Phone: + 57 4 306 9122 www.alsglobal.com

To: CCM INGENIERIA S.A.
 CRA 100 NO 5- 169 OFC. 723B
 CC UNICENTRO
 CALI VALLE DEL CAUCA

Page: 2 - E
 Total # Pages: 2 (A - E)
 Plus Appendix Pages
 Finalized Date: 5- SEP- 2014
 Account: MICA

Project: MINERAL DE MANGANESO

CERTIFICATE OF ANALYSIS MD14128165

| Method Analyte Units LOR | ME-XRF06 TIO2 % | ME-XRF06 MnO % | ME-XRF06 P2O5 % | ME-XRF06 SiO2 % | ME-XRF06 BaO % | ME-XRF06 LOI % | ME-XRF06 Total % | ME-XRF06 MnO2(cal) % | ME-CRA05 Moisture % |
|--------------------------|-----------------|----------------|-----------------|-----------------|----------------|----------------|------------------|----------------------|---------------------|
| MINERAL MANGANESO_03 | 0.02 | 67.62 | 0.130 | 0.03 | 2.34 | 12.85 | 95.50 | 82.87 | 1.12 |
| MINERAL MANGANESO_04 | 0.03 | 64.86 | 0.140 | 0.04 | 2.63 | 12.85 | 95.56 | 79.48 | 1.38 |

***** See Appendix Page for comments regarding this certificate *****



ALS Colombia Ltda.
 Carrera 48 B No. 99, Sur - 59
 Bodega San Bartolomé, Bodega 3
 Medellín, ANTIOQUIA
 Phone: +57 4 306 9122 www.alsglobal.com

To: CCM INGENIERIA S.A.
 CRA 100 NO 5- 169 OFC. 723B
 CC UNICENTRO
 CALI VALLE DEL CAUCA

Page: Appendix 1
 Total # Appendix Pages: 1
 Finalized Date: 5- SEP- 2014
 Account: MICA

Project: MINERAL DE MANGANESO

CERTIFICATE OF ANALYSIS MD14128165

CERTIFICATE COMMENTS

ANALYTICAL COMMENTS

Gold determinations by this method are semi-quantitative due to the small sample weight used (0.5g).

ME- MS41

LABORATORY ADDRESSES

Processed at ALS Lima located at Calle 1 LT- 1A Mz- D, esq. Calle A, Urb. Industrial Bocanegra Callao 01, Lima, Peru.

ME- GRA05

ME- XRF06

OA- GRA06

Processed at ALS Medellín located at Carrera 48 B No. 99, Sur - 59, Bodega San Bartolomé, Bodega 3, Medellín, ANTIOQUIA, Colombia.

HOM- 01

LOG- 24

WEI- 21

Anexo D. Detalles de cinética de adsorción.

Las tablas 1 y 2 muestran los datos y resultados correspondientes al estudio de la cinética de adsorción de Fe (II) en PiroIKMnO₄ y PiroINaClO.

Tabla 1. Cinética en PiroIKMnO₄

| Nº muestra | Tiempo transcurrido [min] | Absorbancia Promedio | C _d [mg/L] | C _t [mg/L] | C ₀ - C _t [mg/L] | q _t [mg/g] | Log [q _e -q _t] | t/q _t |
|------------|---------------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|--|-----------------------|---------------------------------------|------------------|
| 1 | 30 | 1,866 | 9,142 | 182,849 | 17,151 | 107,196 | 1,619 | 0,280 |
| 2 | 90 | 1,853 | 9,075 | 181,499 | 18,501 | 115,629 | 1,520 | 0,778 |
| 3 | 150 | 1,795 | 8,795 | 175,894 | 24,106 | 150,661 | - | 0,996 |
| 4 | 210 | 1,8254 | 8,942 | 178,838 | 21,162 | 132,263 | 1,217 | 1,588 |
| 5 | 270 | 1,825 | 8,940 | 178,801 | 21,199 | 132,493 | 1,211 | 2,038 |
| 6 | 330 | 1,809 | 8,862 | 177,231 | 22,769 | 142,306 | 0,809 | 2,319 |
| 7 | 390 | 1,799 | 8,810 | 176,201 | 23,799 | 148,745 | - | 2,622 |
| 8 | 450 | 1,799 | 8,810 | 176,201 | 23,799 | 148,745 | - | 3,025 |

Tabla 2. Cinética en PiroINaClO

| Nº muestra | Tiempo transcurrido [min] | Absorbancia Promedio | C _d [mg/L] | C _t [mg/L] | C ₀ - C _t [mg/L] | q _t [mg/g] | Log [q _e -q _t] | t/q _t |
|------------|---------------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|--|-----------------------|---------------------------------------|------------------|
| 1 | 30 | 1,830 | 8,962 | 179,243 | 20,757 | 129,734 | 1,021 | 0,231 |
| 2 | 90 | 1,828 | 8,954 | 179,083 | 20,917 | 130,730 | 0,978 | 0,688 |
| 3 | 150 | 1,826 | 8,944 | 178,887 | 21,113 | 131,957 | 0,918 | 1,137 |
| 4 | 210 | 1,822 | 8,923 | 178,470 | 21,530 | 134,563 | 0,754 | 1,561 |
| 5 | 270 | 1,817 | 8,901 | 178,028 | 21,972 | 137,323 | 0,464 | 1,966 |
| 6 | 330 | 1,813 | 8,881 | 177,611 | 22,389 | 139,929 | -0,513 | 2,358 |
| 7 | 390 | 1,812 | 8,878 | 177,562 | 22,438 | 140,236 | - | 2,781 |
| 8 | 450 | 1,812 | 8,878 | 177,562 | 22,438 | 140,236 | - | 3,209 |

Las muestras en las tablas 1 y 2 tenían un volumen de 5 ml cada una. El valor de la columna C_d hace referencia a la concentración de Fe(II), para cada muestra diluida a 100 ml (Se prepara de la misma manera que las muestras para calibración del equipo UV-visible descrita en los anexos 1 y 2) calculado con la ecuación (A2.2) del Anexo 2, mientras que C_t es el valor de concentración de Fe(II) en el tiempo de la muestra sin dilución partiendo de la expresión:

$$V_1 * C_1 = V_2 * C_2 \quad (\text{A4.1})$$

Donde V hace referencia al volumen y C a la concentración, y los subíndices 1 y 2 hacen referencia al estado inicial y final respectivamente de la dilución de una solución acuosa. En este caso la ecuación (A4.1) es:

$$5ml * C_t = 100ml * C_d \quad (\text{A4.2})$$

Así la expresión para el cálculo de C_t es:

$$C_t = \frac{100ml * C_d}{5ml} \quad (\text{A4.3})$$

$C_0 - C_t$ es la concentración de Fe(II) removida en cada muestra; q_t es la cantidad de Fe(II) removida en el tiempo por gramo de adsorbente en cada muestra, calculada mediante la expresión:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) * V}{W} \quad (\text{A4.4})$$

Donde V es el volumen total de la solución en litros y W es la masa de adsorbente en gramos.

Log [q_e-q_t] y **t/q_t** son valores calculados para la utilización de las ecuaciones 1.8 y 1.10 del capítulo 1. Donde **q_e** es la cantidad de Fe(II) removida cuando el proceso de adsorción alcanza el equilibrio y **t** es el tiempo en minutos.

La figura 1 muestra el ajuste de los datos de cinética a un modelo de pseudo-primer orden, y la figura 2 muestra el ajuste al modelo de pseudo-segundo orden.

Figura 1. Cinética de pseudo-primer orden.

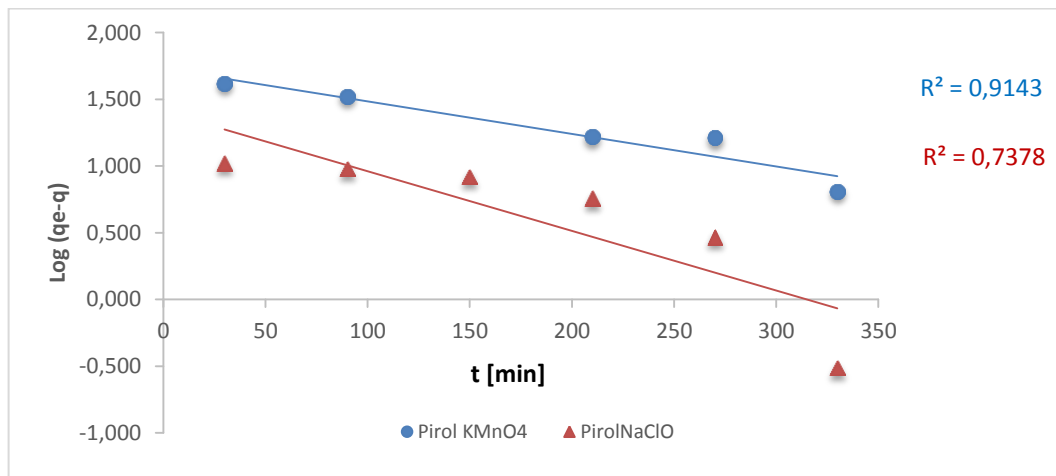
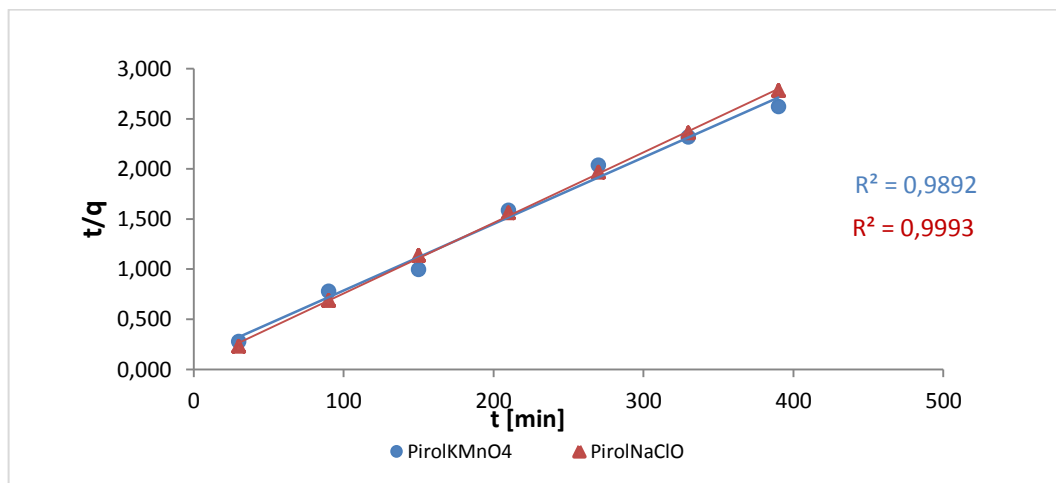


Figura 2. Cinética de pseudo-segundo orden.



Anexo E. Detalles de las isotermas de Langmuir y Freundlich.

Las tablas 1, 2 y 3 muestran los datos y resultados correspondientes al estudio de adsorción de Fe (II) en PirolKMnO₄, PirolNaClO y pirolusita sin tratamiento hasta alcanzar el equilibrio.

Tabla 1. Equilibrio de adsorción en PirolKMnO₄

| Nº muestra | C ₀ [mg/L] | Absorbancia Promedio | C _d [mg/L] | C _e [mg/L] | q _e [mg/g] | C _e /q _e [g/L] | Log q _e | Log C _e | R _L |
|------------|-----------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|--------------------------------------|--------------------|--------------------|----------------|
| 1 | 5 | 0,007 | 0,021 | 0,214 | 15,953 | 0,013 | 1,203 | -0,669 | 0,139 |
| 2 | 10 | 0,009 | 0,032 | 0,318 | 32,272 | 0,010 | 1,509 | -0,497 | 0,075 |
| 3 | 20 | 0,130 | 0,624 | 6,236 | 45,879 | 0,136 | 1,662 | 0,795 | 0,039 |
| 4 | 40 | 0,466 | 2,270 | 22,702 | 57,659 | 0,394 | 1,761 | 1,356 | 0,020 |
| 5 | 60 | 0,870 | 4,255 | 42,554 | 58,155 | 0,732 | 1,765 | 1,629 | 0,013 |

Tabla 2. Equilibrio de adsorción en PirolNaClO.

| Nº muestra | C ₀ [mg/L] | Absorbancia Promedio | C _d [mg/L] | C _e [mg/L] | q _e [mg/g] | C _e /q _e [g/L] | Log q _e | Log C _e | R _L |
|------------|-----------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|--------------------------------------|--------------------|--------------------|----------------|
| 1 | 5 | 0,011 | 0,039 | 0,392 | 15,360 | 0,026 | 1,186 | -0,407 | 0,227 |
| 2 | 10 | 0,022 | 0,095 | 0,950 | 30,167 | 0,031 | 1,480 | -0,022 | 0,128 |
| 3 | 20 | 0,157 | 0,756 | 7,561 | 41,464 | 0,182 | 1,618 | 0,879 | 0,068 |
| 4 | 40 | 0,546 | 2,667 | 26,670 | 44,433 | 0,600 | 1,648 | 1,426 | 0,035 |
| 5 | 60 | 0,911 | 4,457 | 44,565 | 51,450 | 0,866 | 1,711 | 1,649 | 0,024 |

Tabla 3. Equilibrio de adsorción en Pirolusita sin tratamiento.

| Nº muestra | C ₀ [mg/L] | Absorbancia Promedio | C _d [mg/L] | C _e [mg/L] | q _e [mg/g] | C _e /q _e [g/L] | Log q _e | Log C _e | R _L |
|------------|-----------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|--------------------------------------|--------------------|--------------------|----------------|
| 1 | 3 | 0,043 | 0,196 | 1,956 | 0,104 | 18,728 | -0,981 | 0,291 | 0,328 |
| 2 | 5 | 0,064 | 0,301 | 3,011 | 0,199 | 15,132 | -0,701 | 0,479 | 0,227 |
| 3 | 10 | 0,166 | 0,799 | 7,990 | 0,201 | 39,756 | -0,697 | 0,903 | 0,128 |
| 4 | 15 | 0,261 | 1,268 | 12,676 | 0,232 | 54,530 | -0,634 | 1,103 | 0,089 |
| 5 | 20 | 0,368 | 1,792 | 17,919 | 0,208 | 86,102 | -0,682 | 1,253 | 0,068 |

Las muestras en las tablas 1, 2 y 3 tenían un volumen de 10 ml cada una. El valor de la columna C_d hace referencia a la concentración de Fe (II), para cada muestra diluida a 100 ml (Se prepara de la misma manera que las muestras para calibración del equipo UV-visible descrita en los anexos 1 y 2) calculado con la ecuación (A2.2) del Anexo 2; C_e es el valor de concentración de Fe (II), cuando el proceso de adsorción llega a su equilibrio, obtenido a través de la ecuación de dilución de una solución como sigue:

$$C_e = \frac{100ml * C_d}{10ml} \quad (A5.1)$$

q_e es la cantidad de Fe(II) removida por gramo de adsorbente en cada muestra cuando se alcanza el equilibrio de adsorción, calculada mediante la expresión:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) * V}{W} \quad (A5.2)$$

Donde V es el volumen total de la solución en litros y W es la masa de adsorbente en gramos.

C_e/q_e es calculado para realizar el ajuste de los datos a la isoterma de Langmuir; **Log q_e y Log C_e** son valores calculados para hacer el ajuste lineal correspondiente a las isotermas de Freundlich; y R_L es el factor de separación de Langmuir expresado en el capítulo 1.

Se realizó el ajuste a las isotermas de Langmuir y Freundlich con los datos de las tablas 1, 2 y 3. La figura 1 muestra el ajuste de la isoterma de Langmuir para los

adsorbentes PiroIKMnO_4 y PiroINaClO , y la figura 2 muestra el ajuste de la isoterma Langmuir para PiroLusita sin tratamiento.

Figura 1. Isotermas de Langmuir para PiroIKMnO_4 y PiroINaClO .

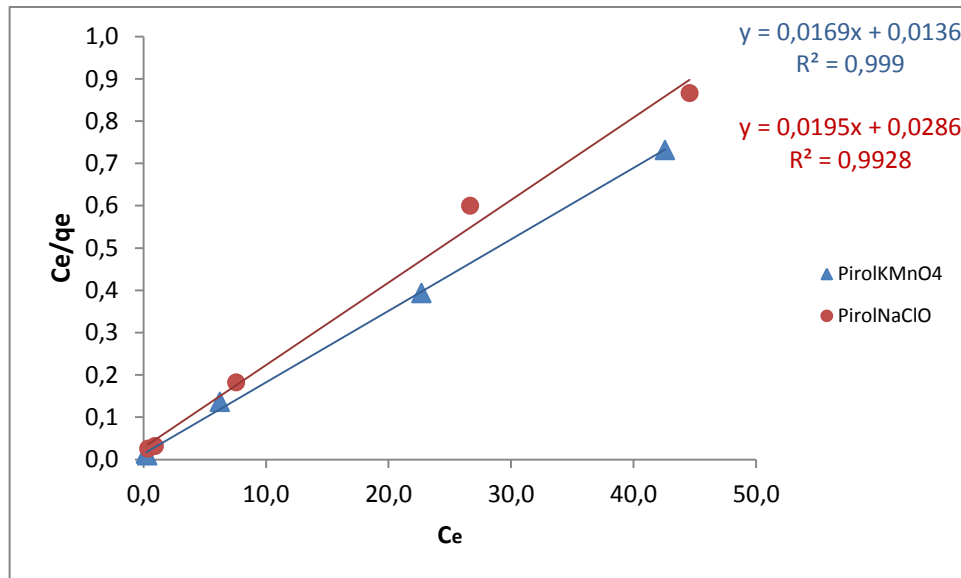
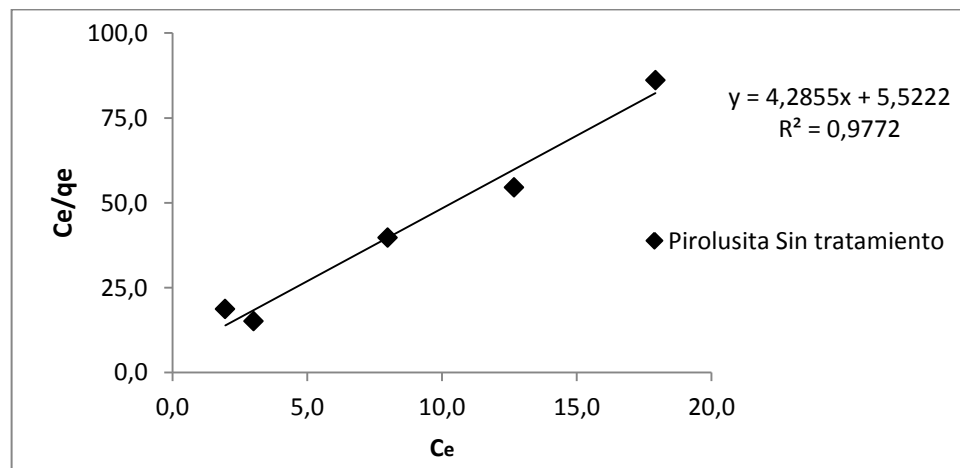


Figura 2. Isoterma de Langmuir para PiroLusita sin tratamiento.



En la figura 3 se presenta el ajuste a la isoterma de Freundlich para los adsorbentes PiroIKMnO_4 , PiroINaClO y PiroLusita sin tratamiento.

Figura 3. Isotherma de Freundlich para PirolKMnO₄, PirolNaClO y Pirolusita sin tratamiento.

