

## Remoción de Fe y Mn en aguas naturales por adsorción-oxidación sobre clinoptilolita

### Fe and Mn retention in natural water by adsorption-oxidation on clinoptilolite

Carolina Cuchimaque Lugo<sup>1</sup>, Luz Yolanda Vargas Fiallo<sup>1</sup>, Carlos Alberto Ríos Reyes<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup> Laboratorio de Consultas Industriales. Escuela de Química. Universidad Industrial de Santander. A.A 678. Bucaramanga, Colombia.

<sup>2</sup> Escuela de Geología. Universidad Industrial de Santander. A.A. 678. Bucaramanga, Colombia.

(Recibido el 29 de febrero de 2012. Aceptado el 18 de enero de 2013)

#### Resumen

En el presente trabajo de investigación se comprueba la eficiencia en la remoción de Fe y Mn de aguas naturales por el empleo de un medio adsorbente que consiste de zeolita natural (clinoptilolita), recubierta con  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{MnO}_2$  a partir de  $\text{FeCl}_3$  y  $\text{MnSO}_4$ , 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 se estudiaron las variables pH, concentraciones de Fe y Mn, 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 utilizaron concentraciones de 1,0-7,0 mg/L para Fe y de 0,5-3,0 mg/L para Mn, en un rango de pH de 6,0-8,0. La eficiencia de la remoción disminuye con el aumento en la concentración de Fe, especialmente a valores de pH altos (> 7,5), por la formación de precipitados de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  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  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  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.

----- *Palabras clave:* clinoptilolita,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{MnO}_2$ , experimental, hipoclorito de sodio, remoción

---

\* Autor de correspondencia: telefax: 57 + 7 + 634 34 57, correo electrónico: carios@uis.edu.co (C. Ríos)

### Abstract

In the present work of investigation the efficiency in the Fe and Mn removal of the natural water is verified by the use of adsorbent means that consist of natural zeolite (clinoptilolite), recovered with  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{MnO}_2$  starting from  $\text{FeCl}_3$  and  $\text{MnSO}_4$ , 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 the variable pH were studied, as well as the Fe and Mn concentrations, 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 of 1.0-7.0 mg/L for Fe and 0.5-3.0 mg/L for Mn were used, in a rank of pH of 6.0-8.0. The efficiency of the removal diminishes with the increase in the Fe concentration, especially to high values of pH ( $> 7.5$ ), by the formation of precipitated of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  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  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  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.

----- *Keywords:* clinoptilolite,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{MnO}_2$ , experimental, sodium hypochloride, removal

### Introducción

La presencia de Fe y Mn en el agua potable causa problemas estéticos, así como de operación y mantenimiento de los sistemas de abastecimiento [1-3]. Los precipitados de Fe y Mn depositados en el interior de las tuberías reducen su capacidad, ocasionando pérdidas de presión en la red de conducción. No se conocen efectos nocivos que estos elementos puedan causar en la salud. La Norma Colombiana según el decreto 475 de 1998 establece que los niveles permitidos para Fe y Mn en el agua potable son de 0,3 y 0,1 mg/L, respectivamente. El exceso de estos niveles generalmente resulta en agua, lavado y artefactos de plomería descolorado. Diferentes tecnologías han sido desarrolladas para la eliminación de metales pesados de sistemas acuáticos, las cuales incluyen precipitación química, intercambio iónico, adsorción, precipitación electroquímica, filtración por membranas, ósmosis inversa, extracción por solventes, electrodiálisis, sedimentación, flotación, fitoremediación, electrocoagu-

lación, extracción electrocinética, cementación, evaporación, dilución, floculación, extracción, y quelación [4-10]. No obstante, la adsorción ha sido el método preferido para remover metales pesados porque se considera como una técnica particularmente eficaz. Diferentes métodos fisicoquímicos de tratamiento se han utilizado desde los 50s para eliminar el hierro ferroso ( $\text{Fe}^{2+}$ ) soluble y el  $\text{Mn}^{2+}$  disuelto [11]. La remoción biológica de Fe y Mn por bacterias oxidantes ha desplazado los tratamientos fisicoquímicos convencionales, ya que no genera contaminación secundaria, no hay productos derivados químicamente potencialmente peligrosos y sin costes adicionales de química [12]. Actualmente, muchos científicos han estudiado los procesos biológicos para eliminar Fe y Mn del agua potable. Algunos de estos se han aplicado al proceso de aireación-sedimentación-biofiltración. Los sistemas de filtro se componen generalmente de dos secciones: en el primer filtro, sólo precipita Fe; en el segundo filtro, precipita Mn con Fe residual [13]. Por otra parte, diferentes materiales adsorbentes (carbón

activado, alúmina activada, resinas de intercambio iónico, zeolitas, minerales arcillosos y otros aluminosilicatos) han sido estudiados debido a su capacidad para remover metales pesados [14]. Clinoptilolita, vermiculita, turba, filtros lentos de arena y otros materiales naturales presentan alta capacidad de adsorción de metales pesados [15-17]. La clinoptilolita es la zeolita natural más abundante en la naturaleza con una alta capacidad de intercambio catiónico y una gran afinidad por metales en solución los cuales se incorporan en su estructura cristalina. El uso de esta como medio de filtración es una alternativa efectiva para la disminución de Fe y Mn en el agua natural, ya que actúa como soporte poroso sobre el que se obtiene una película adsorbente de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{MnO}_2$  que presentan alta capacidad para adsorber los cationes de dichos metales disueltos en agua. Aunque la clinoptilolita es un adsorbente con alta capacidad de adsorción de metales pesados, esta puede modificarse para sintetizar un adsorbente con mayor capacidad de retención [14]. El objetivo del presente estudio es la modificación de clinoptilolita por intercambio catiónico como de soporte de recubrimientos de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{MnO}_2$  para la remoción de Fe y Mn de aguas contaminadas y explicar el mecanismo de la remoción.

## **Materiales y métodos**

### ***Caracterización fisicoquímica de la zeolita***

El análisis de difracción de rayos X de la clinoptilolita se llevó a cabo en el Laboratorio de Química Estructural de la Escuela de Química de la Universidad Industrial de Santander, utilizando un difractómetro de polvo marca RIGAKU modelo D/MAX IIB, operando en geometría Bragg-Brentano con radiación Cu-K $\alpha$  (40 kV y 20 mA) y monocromador secundario. La colección de datos se realizó en el rango de  $2\theta = 2-70^\circ$ , con paso de muestreo de  $0.02^\circ$ . Los tratamientos químicos y térmicos realizados fueron: saturación con iones  $\text{K}^+$ , saturación con iones  $\text{Mg}^{2+}$ , calcinación a  $350^\circ\text{C}$  y  $550^\circ\text{C}$ , y solvatación con etilenglicol. La identificación de

fases minerales se realizó mediante el proceso de búsqueda por comparación (Search/Match) utilizando la base de datos cristalográfica Powder Diffraction File (PDF-2) del International Centre for Diffraction Data (ICDD). El análisis cuantitativo fue efectuado con el programa RIQAS versión 4,0 (MDI, Rietveld Quantitative Analysis and Whole Pattern Fitting, 2006) utilizando un 20% en peso de óxido de aluminio como estándar interno. La composición química de la zeolita se determinó en cuatro pasos: (1) fusión de zeolita a  $900^\circ\text{C}$  con  $\text{NaCO}_3$  y  $\text{KCO}_3$  para determinar K y Na, respectivamente, y Al, Ca, Mg y Fe; (2) ataque con HCl 1:1 de la muestra fundida hasta su disolución completa; (3) evaporación de la solución anterior hasta obtener una solución altamente viscosa, la cual luego se lavó y filtró para la determinación de  $\text{SiO}_2$  por calcinación; (4) aforo del filtrado a 250 mL para la determinación de metales por espectrofotometría de Absorción Atómica en un espectrofotómetro PERKIN ELMER del Laboratorio de Consultas Industriales de la Universidad Industrial de Santander. El análisis granulométrico de la muestra se realizó en el Laboratorio de Suelos y Pavimentos de la Escuela de Ingeniería Civil de la Universidad Industrial de Santander. Se realizó un tamizado por malla 30 ( $600\ \mu\text{m}$ ) para desechar la zeolita que pasó por esta malla y disminuir las considerables pérdidas de presión.

### ***Acondicionamiento de la zeolita***

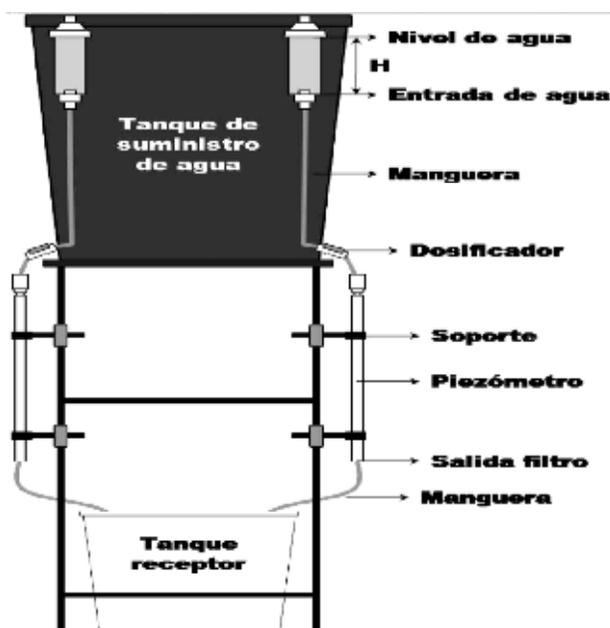
La cinética de remoción de metales fue evaluada por intercambio iónico. Se utilizaron para tal fin 10 g de clinoptilolita con una solución de NaCl en concentraciones 1M y 2M. La cinética de intercambio se llevó a cabo para determinar el tiempo de mayor intercambio de cationes Ca, K y Mg presentes en la estructura de la zeolita por iones  $\text{Na}^+$  en solución. Se utilizó una razón sólido:líquido de 1:3. La cantidad de metales intercambiados se determinó por Absorción Atómica. Una vez determinado el tiempo de intercambio adecuado, se colocó en intercambio 10 g de zeolita sódica con soluciones concentradas (1000 ppm) de sales de Fe y Mn con las cuales

se determinó cual presentaba mayor intercambio de iones  $\text{Na}^+$  por Fe y Mn. La cinética se llevó a cabo hasta obtener una concentración constante de Fe y Mn en el sobrenadante para determinar el tiempo adecuado de intercambio. Las sales seleccionadas ( $\text{Fe}(\text{SO}_4) \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  y  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) se utilizaron en el acondicionamiento de la zeolita para cubrirla con la respectiva capa de óxido. 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. Con el fin de evaluar la cinética de pH para evaluar la formación de la capa de oxidación, la zeolita fue intercambiada con soluciones de las sales estudiadas por el periodo de tiempo seleccionado. Para cada sal se utilizaron 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. Las zeolitas modificadas (Mn-Zeolita y Fe-Zeolita) se sumergieron en una solución de hipoclorito de sodio (1.500 ppm) para evaluar la evolución de la formación de las capas de óxido metálico por oxidación del Fe y Mn 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 Fe y Mn. La medición del pH se realizó con un pHmetro 8.314 HANNA.

### 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 [18]. 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 para 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 pos-

teriormente 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 caudal fue ajustado utilizando dosificadores de suero. Para garantizar un caudal constante en el afluente, se colocó un flotador de madera dentro del tanque de alimentación, el 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. La cantidad de Fe y Mn se ajustó con  $\text{FeSO}_4$  y  $\text{MnCl}_2$ . El ajuste del pH requirió del uso de cal y  $\text{HNO}_3$  diluido. La figura 1 muestra el modelo de filtración empleado.



**Figura 1** Montaje utilizado para el sistema de filtración y características físicas del tanque para suministro de agua y filtro

**Evaluación preliminar de la remoción de Fe y Mn por la zeolita recubierta con Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y MnO<sub>2</sub>**

Los parámetros que fueron evaluados fueron pH del agua y concentraciones de Fe y Mn. Con el propósito de evaluar el efecto de estos parámetros sobre la remoción de Fe y Mn se realizó un diseño experimental factorial (tabla 1) del tipo 2<sup>k</sup> [20]. Estos factores fueron evaluados a dos niveles, de esta forma, el número de experimentos para el diseño factorial está dado por 2<sup>n</sup> = 2<sup>3</sup> = 8 experimentos. Los experimentos constan de las

diferentes combinaciones de los niveles de los parámetros, siendo de primordial importancia aleatorizar los experimentos. El ensayo de remoción se realizó colocando 10 g de M-Zeolita (donde M corresponde a Fe ó Mn) 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 Fe y Mn. Las determinaciones de Fe y Mn se realizaron por el método de la 1-10-fenantrolina y de absorción atómica, respectivamente.

**Tabla 1** Diseño experimental factorial y factorial fraccionado

Parámetro	Diseño experimental factorial			Diseño experimental factorial fraccionado				
	pH	Concentración (ppm)		pH	Concentración (ppm)		Caudal afluyente (mL/s)	Altura capa de zeolita (cm)
		Fe	Mn		Fe	Mn		
Código	P	F	M	P	F	M	Q	E
Nivel Inferior	6,5	1,0	0,5	6,5	1,0	0,5	0,8	25
Nivel Superior	8,0	4,0	3,0	8,0	4,0	3,0	1,8	40
Serie 1	6,0	1,0	0,5	-	-	-	+	+
Serie 2	8,0	1,0	0,5	+	-	-	-	-
Serie 3	6,0	4,0	0,5	-	+	-	-	+
Serie 4	8,0	4,0	0,5	+	+	-	+	-
Serie 5	6,0	1,0	3,0	-	-	+	+	-
Serie 6	8,0	1,0	3,0	+	-	+	-	+
Serie 7	6,0	4,0	3,0	-	+	+	-	-
Serie 8	8,0	4,0	3,0	+	+	+	+	+

**Determinación de las condiciones de operación que favorecen la remoción de Fe y Mn**

El sistema de filtración se empezó a operar para evaluar los parámetros de pH, concentraciones de Fe y Mn, caudal del afluyente y altura de la capa de zeolita. Para elaborar un diseño factorial completo

de 2<sup>k</sup> [21] experimentos con cinco parámetros sería necesario elaborar 2<sup>5</sup> experimentos. No obstante, 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 (tabla

1) del tipo  $2^{k-2}$ . 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 Fe. De igual forma, antes de este tiempo los porcentajes eran menores. El diseño factorial fraccionado se construyó en dos pasos [20, 22 - 23]: (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 y concentraciones de Fe y Mn). (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. 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 Fe y Mn 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 los siguientes parámetros: pH, color, turbiedad, alcalinidad total y dureza, para evaluar su comportamiento en el proceso de filtración, los cuales fueron evaluados por los siguientes métodos: pH (Potenciométrico SM 4.500-H+ B); color (Espectrofotométrico SM 2.120 B); turbiedad (Nefelométrico SM 2130 B); alcalinidad total (Titrimétrico SM 2.320 B); dureza (Titrimétrico EDTA SM 2340 C).

#### ***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 Socorro (Santander). Las muestras de agua fueron suministradas por la unidad de servicios públicos de este municipio. Durante las primeras ocho

horas se utilizó agua de la fuente de la Quebrada Echock (M1) cuya muestra fue tomada en las rejillas de captación de la Vereda Alto de Reinas. Durante las siguientes ocho horas se utilizó agua proveniente de la salida del embalse la Honda (M2). Durante las últimas horas de operación se preparó agua sintética (M3) con características intermedias entre los dos tipos de agua natural empleada. Las pruebas se llevaron a cabo a una tasa de operación del agua en el afluente a razón de 5 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>h y una altura de la capa de zeolita de 40 cm de acuerdo con los resultados obtenidos en la selección de las condiciones de operación. Se realizó regeneración del medio aplicando hipoclorito de sodio en línea, 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). Las pruebas de remoción en continuo se realizaron con tres tipos de lecho filtrante; zeolita virgen, zeolita recubierta con MnO<sub>2</sub> y zeolita recubierta con Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, con las cuales se comparó la eficiencia de la técnica. El pH y las concentraciones de Fe y Mn 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.

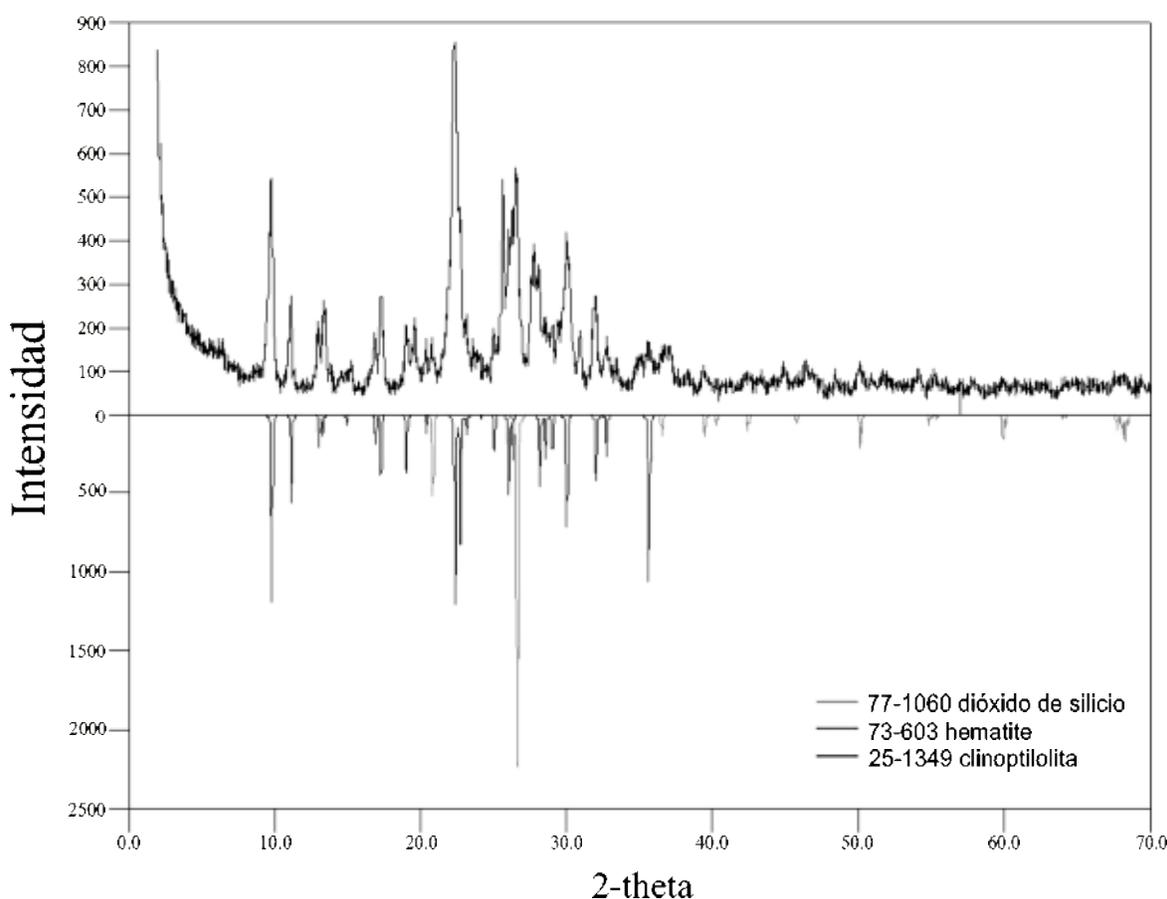
## **Resultados y discusión**

### ***Composición mineralógica y química y granulometría de la zeolita***

La identificación cualitativa por difracción de rayos X (figura 2) del tipo de zeolita utilizada revela que esta corresponde al tipo clinoptilolita, [(Na,K,Ca)<sub>6</sub>(Si,Al)<sub>36</sub>O<sub>72</sub>·20H<sub>2</sub>O] (PDF 25-1349), la cual puede identificarse con base en sus picos característicos en  $2\theta = 22,09^\circ$ ,  $27,60^\circ$  y  $30,80^\circ$ . Sin embargo, el patrón de difracción de

rayos X indica además la presencia de hematina,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (PDF 73-603) y dióxido de silicio,  $\text{SiO}_2$  (PDF 77-1060). La composición química de la clinoptilolita fue 75,97%  $\text{SiO}_2$ , 4,30%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , CaO 2,40%,  $\text{Na}_2\text{O}$  1,55%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0,97%,  $\text{K}_2\text{O}$  0,87%, MgO 0,37%, con una relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 17,7$ .

El análisis granulométrico del material filtrante muestra que este tiene un predominio de partículas con tamaño de grano de 0,84 (malla No. 20) y 0.42 (malla No. 40) mm, que corresponden al 55,65 y 34,39% del porcentaje total retenido en el tamiz correspondiente.

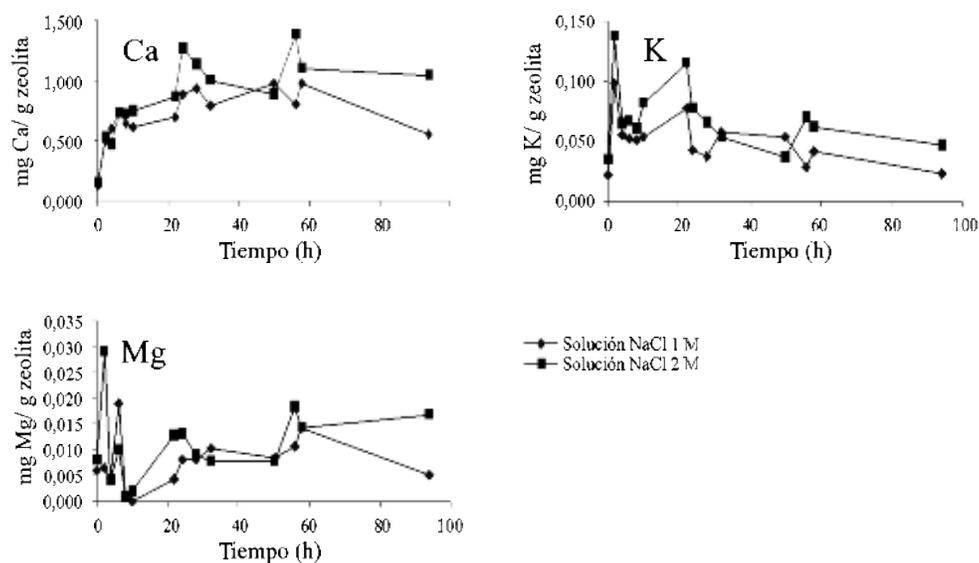


**Figura 2** Difractograma de rayos X para la clinoptilolita utilizada en la remoción de Fe y Mn

### **Acondicionamiento de la zeolita**

*Cinética de intercambio de Na.* En la figura 3 se muestra una comparación de la capacidad de intercambio de Ca, K y Mg de la zeolita virgen con dos concentraciones diferentes de iones  $\text{Na}^+$  en solución. Los resultados presentados corresponden a la cantidad de metal

intercambiado por gramo de zeolita en función del tiempo de intercambio. Estos resultados muestran que el aumento en la concentración de iones  $\text{Na}^+$  favoreció el proceso de intercambio iónico. El orden de capacidad de intercambio iónico fue:  $\text{Ca} > \text{K} > \text{Mg}$ . Este coincidió con el orden en el porcentaje de composición química de la zeol



**Figura 3** Cinética de intercambio de Ca, K y Mg con los iones Na<sup>+</sup> en solución

*Cinética de intercambio de Fe y Mn.* La cinética de intercambio realizada para seleccionar el tipo de sal de Fe y Mn 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 la tabla 2. Los datos presentados corresponden a la cantidad de metal intercambiado (mg) por cantidad de zeolita (g). En los resultados obtenidos para los dos tipos de zeolita, sódica y virgen, se

muestra que en ambos casos con las dos sales de Fe y Mn 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.

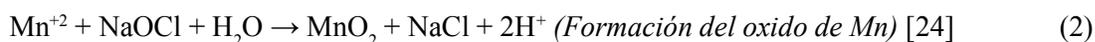
**Tabla 2** Cinética de intercambio de Fe y Mn a partir de la zeolita sódica y virgen

		Zeolita sódica						Zeolita virgen							
Sal	Tiempo	mg Ca/	mg K/	mg Na/	mg Mg/	mg Fe/	mg Mn/	Sal	Tiempo	mg Ca/	mg K/	mg Na/	mg Mg/	mg Fe/	mg Mn/
	(h)	g Zeolita	g Zeolita	g Zeolita	g Zeolita	g Zeolita	g Zeolita		(h)	g Zeolita					
FeSO <sub>4</sub>	2	1,56	0,32	10,46	0,10	1,03	0,00	2	0,54	0,45	8,72	0,00	1,80	0,00	
	4	0,73	0,16	12,90	0,01	1,47	0,00	4	4,55	0,16	12,55	0,24	2,35	0,00	
	6	0,25	0,09	12,90	0,00	1,91	0,00	6	3,69	0,16	1,68	0,00	2,50	0,00	
	8	1,30	0,26	14,30	0,10	1,62	0,00	8	0,44	0,42	1,59	0,00	1,71	0,00	

<b>Zeolita sódica</b>								<b>Zeolita virgen</b>							
<b>Sal</b>	<b>Tiempo</b>	<b>mg Ca/</b>	<b>mg K/</b>	<b>mg Na/</b>	<b>mg Mg/</b>	<b>mg Fe/</b>	<b>mg Mn/</b>	<b>Sal</b>	<b>Tiempo</b>	<b>mg Ca/</b>	<b>mg K/</b>	<b>mg Na/</b>	<b>mg Mg/</b>	<b>mg Fe/</b>	<b>mg Mn/</b>
	<b>(h)</b>	<b>g Zeolita</b>		<b>(h)</b>	<b>g Zeolita</b>										
<b>MnSO<sub>4</sub></b>	2	1,27	0,60	27,03	0,07	0,00	1,35	<b>MnSO<sub>4</sub></b>	2	1,27	0,60	27,03	0,07	0,00	1,78
	4	1,20	0,71	12,55	0,07	0,00	1,35		4	0,00	0,10	1,22	0,00	0,00	1,93
	6	1,20	0,26	12,55	0,10	0,00	1,93		6	0,06	0,19	1,47	0,00	0,00	1,75
	8	0,82	0,29	13,25	0,06	0,00	1,97		8	0,25	0,35	1,54	0,00	0,00	1,56
<b>FeCl<sub>3</sub></b>	2	1,97	1,09	12,90	0,10	2,46	0,00	<b>FeCl<sub>3</sub></b>	2	1,07	0,44	3,74	0,01	2,21	0,00
	4	3,02	3,33	9,76	0,14	2,65	0,00		4	0,06	0,19	19,88	0,00	2,79	0,00
	6	0,06	0,13	5,58	0,01	2,54	0,00		6	0,15	0,19	1,39	0,00	2,50	0,00
	8	0,54	0,23	12,55	0,05	2,49	0,00		8	0,25	0,32	1,44	0,00	2,25	0,00
<b>MnCl<sub>2</sub></b>	2	1,11	0,93	13,95	0,08	0,00	0,32	<b>MnCl<sub>2</sub></b>	2	0,44	1,12	20,92	0,00	0,00	0,32
	4	1,11	0,93	13,95	0,08	0,00	0,64		4	0,15	0,13	8,37	0,00	0,00	1,64
	6	0,15	0,13	8,37	0,00	0,00	0,85		6	0,44	0,16	1,76	0,00	0,00	1,78
	8	0,44	0,16	1,76	0,00	0,00	1,14		8	0,06	0,93	1,81	0,17	0,00	1,62

Cinética de formación de la capa de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y MnO<sub>2</sub>. La oxidación de Fe y Mn retenidos en la

superficie de la zeolita por el hipoclorito de sodio procede según las reacciones (1) y (2):

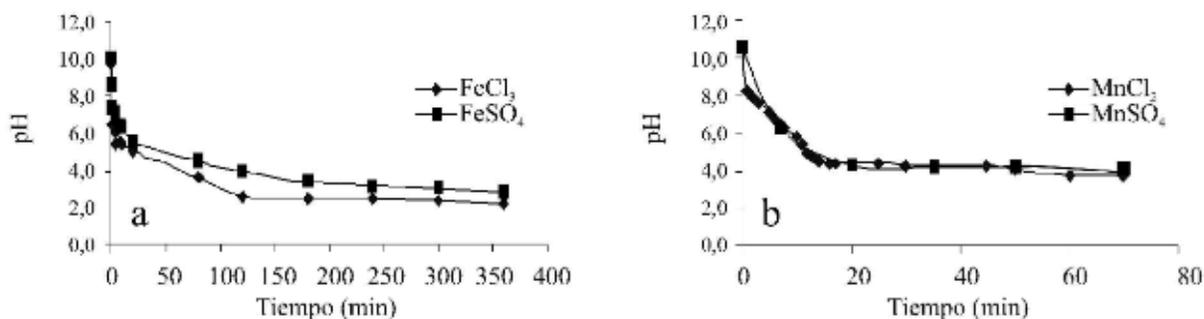


La relación estequiométrica para la oxidación del Fe y Mn es de 1.334 g NaOCl /g Fe<sup>2+</sup> y 1.357 g NaOCl / g Mn<sup>2+</sup>, respectivamente. El progreso de la formación de la capa de los Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y MnO<sub>2</sub> se siguió mediante el monitoreo del pH, el cual es un indicativo de la formación del respectivo óxido por la liberación de iones H<sup>+</sup> en la reacción de oxidación. En la figura 4 se muestra la cinética de formación de la capa de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y MnO<sub>2</sub>, respectivamente, sobre la superficie de la zeolita intercambiada con FeCl<sub>3</sub> y FeSO<sub>4</sub> para la cubierta de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y, MnCl<sub>2</sub> y MnSO<sub>4</sub> para la cubierta de

MnO<sub>2</sub>. La capa de MnO<sub>2</sub> formada fue de color marrón-negro. Durante la formación de la capa de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se observó una rápida disminución del pH durante los primeros veinte minutos, pero a diferencia de la formación de la capa de MnO<sub>2</sub>, a partir de este tiempo el pH empezó a decaer lentamente y solo después de aproximadamente dos horas empezó a estabilizarse. La película de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtenida sobre la superficie de la zeolita fue de color pardo-amarrillo. De otra parte, la formación de la capa de MnO<sub>2</sub> ocurrió más rápidamente con relación a lo que ocurre con

el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 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, indicando

la terminación de la reacción de oxidación. La formación de la capa de  $\text{MnO}_2$  se puede visualizar por la aparición de una película de color marrón oscuro sobre la superficie de la zeolita.



**Figura 4** Cinética de pH en la formación de las capas de óxidos de (a) Fe y (b) Mn

### **Descripción física del sistema de filtración**

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 3,5 %, 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 Fe

y Mn 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  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . 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.

### **Evaluación de la remoción de Fe y Mn**

Evaluación preliminar de la remoción de Fe y Mn por la zeolita recubierta con  $\text{MnO}_2$ . En la tabla 3 se muestran las condiciones en las que se realizó la remoción de Fe y Mn a partir de la zeolita recubierta con  $\text{MnO}_2$ , la cual fue acondicionada a partir de las sales  $\text{MnSO}_4$  y  $\text{MnCl}_2$  para el intercambio de Mn y posterior oxidación con hipoclorito de sodio.

**Tabla 3** Remoción de Mn y Fe por zeolita recubierta con MnO<sub>2</sub> preparada a partir de MnSO<sub>4</sub> y MnCl<sub>2</sub> (arriba) y con Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparada a partir de FeCl<sub>3</sub> y FeSO<sub>4</sub> (abajo)

Serie	pH sobrenadante		%Remoción Mn		pH sobrenadante		%Remoción Fe	
	MnO <sub>2</sub> -Zeolita (MnSO <sub>4</sub> )	MnO <sub>2</sub> -Zeolita (MnCl <sub>2</sub> )	MnO <sub>2</sub> -Zeolita (MnSO <sub>4</sub> )	MnO <sub>2</sub> -Zeolita (MnCl <sub>2</sub> )	MnO <sub>2</sub> -Zeolita (MnSO <sub>4</sub> )	MnO <sub>2</sub> -Zeolita (MnCl <sub>2</sub> )	MnO <sub>2</sub> -Zeolita (MnSO <sub>4</sub> )	MnO <sub>2</sub> -Zeolita (MnCl <sub>2</sub> )
1	5,99	6,01	0,0	0,0	5,99	6,01	0,0	0,0
2	7,95	8,06	0,0	0,0	7,95	8,06	0,0	0,0
3	6,01	6,06	0,0	0,0	6,01	6,06	48,3	49,8
4	8,00	8,03	0,0	0,0	8,00	8,03	55,1	39,5
5	6,05	6,08	51,4	49,5	6,05	6,08	0,0	0,0
6	8,04	7,99	53,3	38,3	8,04	7,99	0,0	0,0
7	6,00	6,04	30,9	0,9	6,00	6,04	49,6	41,0
8	8,03	8,08	7,9	7,9	8,03	8,08	50,8	39,6

Serie	pH sobrenadante		%Remoción Mn		pH sobrenadante		%Remoción Fe	
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Zeolita (FeCl <sub>3</sub> )	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Zeolita (FeSO <sub>4</sub> )	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Zeolita (FeCl <sub>3</sub> )	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Zeolita (FeSO <sub>4</sub> )	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Zeolita (FeCl <sub>3</sub> )	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Zeolita (FeSO <sub>4</sub> )	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Zeolita (FeCl <sub>3</sub> )	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Zeolita (FeSO <sub>4</sub> )
1	5,99	5,97	100,0	64,9	5,99	5,97	0,0	0,0
2	8,03	7,92	100,0	100,0	8,03	7,92	0,0	0,0
3	5,98	6,05	100,0	100,0	5,98	6,05	41,0	13,7
4	7,96	8,04	100,0	100,0	7,96	8,04	22,6	0,0
5	5,96	6,02	100,0	85,1	5,96	6,02	0,0	0,0
6	7,97	7,98	95,0	92,4	7,97	7,98	0,0	0,0
7	6,02	6,04	88,2	100,0	6,02	6,04	55,9	16,8
8	8,01	7,99	95,1	95,1	8,01	7,99	33,9	35,1

En la tabla 4 se muestran los efectos de los tres factores estudiados sobre la remoción de Fe y Mn a través de la capa de MnO<sub>2</sub>.

**Tabla 4** Efectos de los factores estudiados sobre la remoción de Fe y Mn en la  $MnO_2$ -Zeolita a partir del acondicionamiento con  $MnSO_4$  y  $MnCl_2$  (arriba) y en la  $Fe_2O_3$ -Zeolita a partir del acondicionamiento con  $FeCl_3$  y  $FeSO_4$  (abajo)

Factor	$MnO_2$ -Zeolita				Factor	$Fe_2O_3$ -Zeolita			
	Efecto en la remoción de Mn		Efecto en la remoción de Fe			Efecto en la remoción de Mn		Efecto en la remoción de Fe	
	$MnSO_4$	$MnCl_2$	$MnSO_4$	$MnCl_2$		$FeSO_4$	$FeCl_3$	$FeSO_4$	$FeCl_3$
pH	-5,28	-1,05	2,00	-2,92	pH	9,38	0,48	1,15	-10,10
[Fe]	-16,48	-19,75	50,95	42,48	[Fe]	13,18	-2,92	16,40	38,40
[Mn]	35,90	24,15	-0,75	-2,18	[Mn]	1,92	-5,42	9,56	6,60

El efecto de un cambio en el nivel de cada factor sobre la remoción Fe y Mn se determinó usando la ecuación (3):

$$Ef = (\sum Ri) \text{ nivel superior}/4 - (\sum Ri) \text{ nivel inferior}/4 \quad [24] \quad (3)$$

donde,  $R_i$  es la respuesta de la serie  $i$ .

De estos resultados se observó que en la remoción de Mn el factor que más influyó es la concentración de Mn y por el contrario el pH no ejerció un efecto significativo. A bajas concentraciones de Mn no hay remoción del mismo. Como se puede apreciar a bajas concentraciones de Mn se apreció un aumento en la concentración del mismo en el sobrenadante. Una razón que explica este fenómeno es la desorción de Mn de la capa formada. La concentración de Fe también ejerce un efecto significativo en la remoción de Mn, desfavoreciendo la remoción cuando aumenta la concentración de Fe. En la remoción de Fe se observó que el único factor relevante en la remoción es la concentración de Fe en solución en donde a bajas concentraciones de Fe no ocurrió remoción. Una razón que puede explicar la ausencia de remoción de Fe y Mn 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.

Evaluación preliminar de la remoción de Fe y Mn por la zeolita recubierta con  $Fe_2O_3$ . En la tabla 3 se muestran las condiciones en las que se realizó la remoción de Fe y Mn a partir de la zeolita recubierta con  $Fe_2O_3$ , la cual fue acondicionada a partir de las sales  $FeCl_3$  y  $FeSO_4$  para el intercambio de Fe y posterior oxidación con hipoclorito de sodio. En la tabla 4 se muestran los efectos de los tres factores estudiados sobre la remoción de Fe y Mn a través de la capa de  $Fe_2O_3$ . 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  $MnO_2$ . La remoción de Mn por la zeolita recubierta con el  $Fe_2O_3$

acondicionada a partir del  $\text{FeCl}_3$  fue 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  $\text{FeSO}_4$ , la concentración de Fe es el factor de mayor influencia, seguido por el pH. El efecto del pH es debido a la característica del  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  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. Con base en los resultados sobre el porcentaje de remoción de Fe y Mn presentados hasta el momento se escogieron, para los posteriores estudios, la capa de  $\text{MnO}_2$  preparada a partir del  $\text{MnSO}_4$  y la capa de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  acondicionada a partir del  $\text{FeCl}_3$ .

Determinación de las condiciones de operación que favorecen la remoción de Fe y Mn. Se determinaron los efectos principales de los cinco factores estudiados. El estudio se llevó a cabo con zeolita recubierta de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{MnO}_2$  con el fin de comparar la capacidad de adsorción de los dos tipos de medio acondicionados. En la tabla 5 se indican las condiciones de operación del sistema de filtración, en la tabla 6 se muestran los resultados de remoción de estos metales y en la tabla 7 se muestran los efectos de los factores en la remoción. Los efectos obtenidos para cada uno de los factores corresponden en cuanto a su magnitud (valor absoluto) a la relevancia del respectivo factor sobre el porcentaje de remoción de Fe y Mn, 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.

**Tabla 5** Condiciones de operación del sistema de filtración

<i>Serie</i>	<i>pH</i>	<i>Fe (ppm)</i>	<i>Mn (ppm)</i>	<i>Caudal</i>	<i>Altura capa (cm)</i>
1	6,53	1,460	0,207	1,84	40
2	7,97	1,009	0,232	0,86	25
3	6,46	3,470	0,546	0,82	40
4	7,43	3,140	0,472	1,84	25
5	6,70	1,009	2,317	1,84	25
6	7,67	1,140	2,499	0,82	40
7	6,01	4,750	2,820	0,82	25
8	8,70	1,528	0,634	1,84	40

**Tabla 6** Porcentajes de remoción de Fe y Mn con los dos tipos de zeolita acondicionada

<i>Serie</i>	<i>Fe (ppm) efluente</i>		<i>% remoción Fe</i>		<i>Mn (ppm) efluente</i>		<i>% remoción Mn</i>	
	<i>MnO<sub>2</sub>- Zeolita</i>	<i>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- Zeolita</i>	<i>MnO<sub>2</sub>- Zeolita</i>	<i>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- Zeolita</i>	<i>MnO<sub>2</sub>- Zeolita</i>	<i>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- Zeolita</i>	<i>MnO<sub>2</sub>- Zeolita</i>	<i>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- Zeolita</i>
1	1,430	1,200	2,1	17,8	0,000	0,000	100,0	100,0
2	1,009	0,868	0,0	14,0	0,000	0,000	100,0	100,0
3	0,330	0,470	90,5	86,5	0,002	0,027	99,5	95,1
4	3,690	> 5,000	0,0	0,0	0,176	0,324	62,7	31,4

Serie	Fe (ppm) efluente		% remoción Fe		Mn (ppm) efluente		% remoción Mn	
	MnO <sub>2</sub> -	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -	MnO <sub>2</sub> -	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -	MnO <sub>2</sub> -	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -	MnO <sub>2</sub> -	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -
	Zeolita	Zeolita	Zeolita	Zeolita	Zeolita	Zeolita	Zeolita	Zeolita
5	1,009	1,009	0,0	0,0	1,463	1,195	36,9	48,4
6	0,110	0,180	90,4	84,2	0,077	0,000	96,9	100,0
7	0,170	1,350	96,4	71,6	0,373	1,708	86,8	39,4
8	1,434	0,962	6,2	37,0	0,171	0,000	73,0	100,0

Tabla 7 Efectos sobre la remoción de Fe y Mn

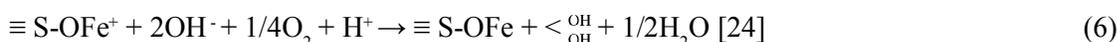
Factor	Efecto en la remoción de Fe		Efecto en la remoción de Mn	
	MnO <sub>2</sub> -Zeolita	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Zeolita	MnO <sub>2</sub> -Zeolita	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Zeolita
<b>pH</b>	-30,9	-14,0	2,4	12,1
<b>Concentración de Fe</b>	17,4	15,9	-3,0	-20,6
<b>Concentración de Mn</b>	17,3	14,8	-17,2	-9,7
<b>Caudal</b>	-59,5	-46,5	-27,7	-13,7
<b>Altura capa (cm)</b>	31,0	38,8	20,8	44,0

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 MnO<sub>2</sub>-Zeolita, los factores de mayor y significativa relevancia en la remoción tanto de Fe como de Mn, fue la altura de la capa de zeolita y el caudal del afluente. En la remoción de Fe 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 Fe y Mn aunque siendo semejantes son de menor importancia en la remoción. Para la remoción de Mn a diferencia de la remoción de Fe, el pH no ejerce influencia y se observa que el efecto de la concentración de Mn en la remoción del mismo es mayor que el efecto de la concentración de Fe, viéndose favorecida cuando este factor está en su nivel inferior y un poco más cuando la

concentración de Fe también es baja. Teniendo en cuenta ambos en conjunto, los porcentajes de remoción de Fe y Mn, 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 Fe se obtuvieron cuando la concentración de este se encuentra en el nivel superior y para el Mn en su nivel inferior. Para el caso de la Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Zeolita, de la misma manera que la MnO<sub>2</sub>-Zeolita, los efectos de mayor importancia en la remoción de Fe 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 Mn, el factor de mayor influencia fue la altura de la capa de zeolita y en segundo grado la concentración de Fe disminuyendo la remoción de Mn a altas concentraciones de Fe, lo cual indicó la selectividad de la capa de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hacia la adsorción de Fe 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 Fe. 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 flocúlos 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 Fe 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 Fe en el efluente de la columna. Este fenómeno se observa especialmente en la serie 8 que corresponde a una alta concentración de Fe y además se trabajó a un pH de 8,7, lo que originó la rápida formación del precipitado férrico. Las reacciones (4)-(6) resumen el modelo que explica la adsorción de los cationes metálicos sobre la superficie de óxido.



La regeneración del medio permite que nuevos cationes de Fe<sup>2+</sup> y Mn<sup>2+</sup> 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<sup>-</sup>). En la tabla 8 se muestran los parámetros fisicoquímicos evaluados tanto en el afluente como en el efluente de la columna de los tipos de zeolita acondicionada.

**Tabla 8** Parámetros fisicoquímicos evaluados con Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Zeolita y MnO<sub>2</sub>-Zeolita

<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Zeolita</b>									
<b>Serie</b>	<b>pH</b>	<b>Color (UPC)</b>		<b>Turbiedad (NTU)</b>		<b>Alcalinidad (ppm CaCO3)</b>		<b>Dureza (ppm CaCO3)</b>	
		<b>Afluente</b>	<b>Efluente</b>	<b>Afluente</b>	<b>Efluente</b>	<b>Afluente</b>	<b>Efluente</b>	<b>Afluente</b>	<b>Efluente</b>
1	6,52	28,0	29,0	2,49	1,84	49,52	39,62	77,92	19,98
2	7,13	26,0	118,0	2,02	6,69	89,14	79,24	79,92	11,99
3	6,45	92,0	42,0	4,62	1,83	79,24	79,24	77,92	17,98
4	7,15	76,0	211,0	4,23	12,20	89,14	79,24	85,91	59,94
5	6,77	24,0	28,0	2,10	2,63	59,43	49,52	95,90	61,94
6	7,94	24,0	27,0	1,51	1,91	49,52	79,24	81,92	15,98
7	5,91	36,0	19,0	2,17	1,06	39,62	59,43	85,91	45,95
8	8,45	96,0	166,0	27,10	29,00	89,14	79,84	91,91	35,96

<i>MnO<sub>2</sub> – Zeolita</i>									
Serie	pH	Color (UPC)		Turbiedad (NTU)		Alcalinidad (ppm CaCO <sub>3</sub> )		Dureza (ppm CaCO <sub>3</sub> )	
		Afluente	Efluente	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente
1	6,70	28,0	29,0	2,490	1,970	49,52	39,62	77,92	11,99
2	7,64	26,0	43,0	2,020	2,800	89,14	89,14	79,92	7,99
3	6,72	92,0	58,0	4,620	2,640	79,24	79,24	77,92	5,99
4	7,38	76,0	177,0	4,230	9,990	89,14	79,24	85,91	67,93
5	6,69	24,0	27,0	2,100	2,500	59,43	49,52	95,9	59,94
6	7,87	24,0	7,9	1,510	0,580	49,52	79,24	81,92	19,98
7	6,06	36,0	6,1	2,170	0,620	39,62	59,43	85,91	29,97
8	8,51	96,0	274,0	27,100	59,600	89,14	79,84	91,91	41,96

Los parámetros color y turbiedad se vieron afectados principalmente por el grado de remoción de Fe, afectando la calidad del agua producida. En las series 2, 4, 5 y 8 donde la remoción es poca ó nula para la MnO<sub>2</sub>-Zeolita se apreció un aumento excesivo en estos parámetros. Esto se debió a que el Fe 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 Fe es nula, el color y la turbiedad aumentan en mayor grado para la Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-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<sub>2</sub>-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 Fe y Mn son bajas. Eso se explica como consecuencia de la competencia de los cationes calcio y magnesio por los sitios activos de adsorción [25]. La alcalinidad fue el factor que se mantuvo constante

en todos los experimentos sin verse afectada por las condiciones de operación.

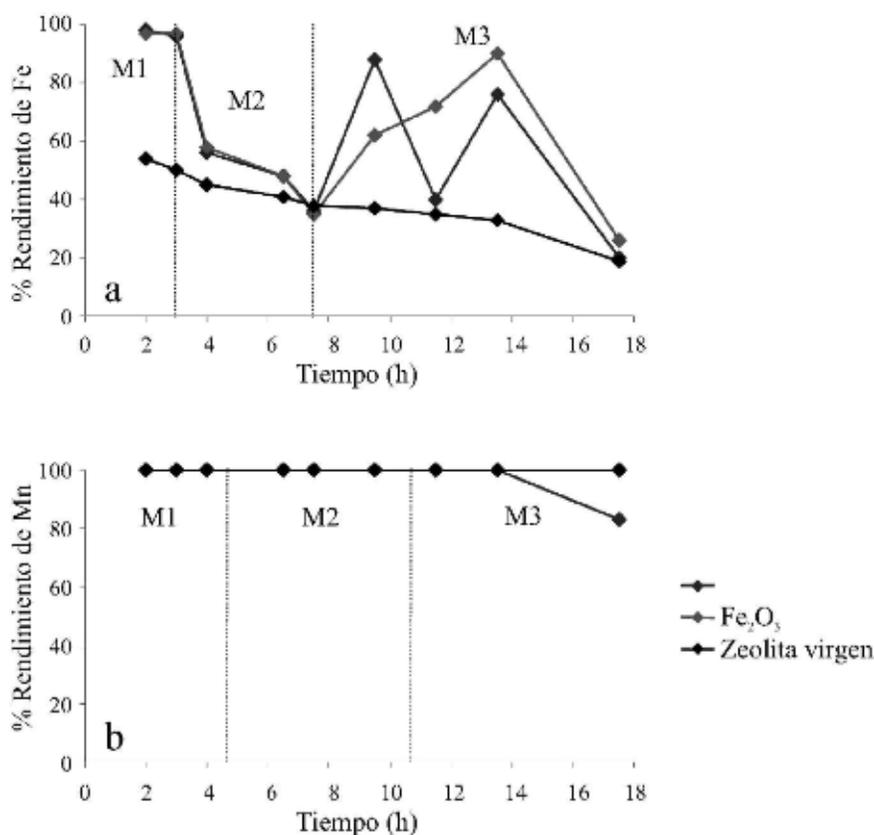
Determinación de la capacidad de adsorción del lecho filtrante. En la tabla 9 se presentan las características de las muestras de agua natural empleada durante el periodo de evaluación así como las características del agua sintética preparada para el periodo final. Se puede observar de las muestras de agua natural el alto contenido de Fe en la muestra 2 y el poco contenido de Mn en las dos muestras. Estos valores se tomaron como base para la preparación de la muestra 3 con un contenido intermedio de Fe.

**Tabla 9** Características del agua en la determinación de la capacidad de adsorción de la zeolita

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	25,00	3,60
Conductividad (µS)	114,6	58,4	130,0
Dureza (ppm CaCO <sub>3</sub> )	35,96	59,94	77,92
Alcalinidad (ppm CaCO <sub>3</sub> )	49,00	70,00	49,52
Hierro (mg/L Fe)	1,75	6,70	3,29
Manganeso (mg/L Mn)	0,13	0,08	1,22

En la figura 5 se presenta el comportamiento de la remoción de Fe y Mn, respectivamente, para los tres tipos de zeolita y en la tabla 10 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  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Zeolita y la zeolita virgen y a las 16 horas para la  $\text{MnO}_2$ . La zeolita virgen no fue evaluada en el segundo periodo debido a que como en el primer periodo los porcentajes de remoción de Fe 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

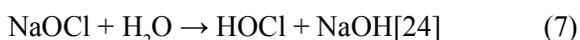
evaluación), debido a que en el siguiente periodo se trataría una concentración de Fe mucho mayor y pues era de esperar que la remoción por parte de esta fuera muy limitada o nula, para comparar eficiencia de las diferentes zeolitas. Sin embargo, se evaluó en el tercer periodo por la disponibilidad de 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 ( $\text{HOCl}$ ), a través de la reacción (7), el cual funciona como agente oxidante del Fe.



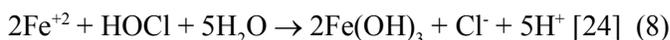
**Figura 5** Remoción de (a) Fe y (b)  $\text{MnO}_2$  por los tres tipos de zeolita evaluados

Tabla 10 Parámetros fisicoquímicos en el efluente de la columna

Tiempo (h)	pH			Color (UPC)			Turbiedad (NTU)			Alcalinidad (ppm CaCO <sub>3</sub> )			Dureza (ppm CaCO <sub>3</sub> )		
	MnO <sub>2</sub> -Zeolita	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Zeolita	Zeolita Virgen	MnO <sub>2</sub> -Zeolita	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Zeolita	Zeolita Virgen	MnO <sub>2</sub> -Zeolita	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Zeolita	Zeolita Virgen	MnO <sub>2</sub> -Zeolita	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Zeolita	Zeolita Virgen	MnO <sub>2</sub> -Zeolita	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Zeolita	Zeolita Virgen
2	7,50	7,80	8,15	17	74	343	3,15	18,80	133,00	69,30	59,40	69,30	5,99	4,00	9,99
4	6,94	7,37	---	172	165	---	17,50	13,60	---	69,30	69,30	---	19,98	9,99	---
6,5	7,19	7,62	---	206	210	---	15,00	16,40	---	49,50	59,40	---	5,99	7,99	---
7,5	7,07	7,69	---	239	274	---	18,80	16,20	---	59,40	59,40	---	5,99	5,99	---
9,5	7,22	7,44	7,64	20	91	55	1,57	13,30	4,45	59,40	49,50	59,40	5,99	7,99	5,99
11,5	7,13	7,20	7,48	54	23	57	4,54	1,68	3,88	59,40	59,40	49,50	9,99	4,00	4,00
13,5	7,53	7,69	7,60	54	20	36	5,21	1,46	2,10	59,40	59,40	69,30	15,98	0,00	0,00
17,5	7,30	7,46	7,65	71	50	45	4,07	2,64	4,30	69,30	59,40	59,40	25,97	0,00	0,00



La reacción (8) implica la oxidación del Fe de la siguiente manera:



La remoción de Fe depende de la oxidación de estas formas de Fe<sup>2+</sup> para obtener Fe<sup>3+</sup> como hidróxido férrico Fe(OH)<sub>3</sub>, insoluble y el cual precipita en un rango de pH de 7-10. De los resultados obtenidos en prueba de remoción de Fe y Mn en continuo se pudo verificar claramente la influencia de la cantidad de Fe en el afluente. En el primer periodo en el cual se evaluó el agua de la fuente de la Quebrada Echock, cuya concentración de Fe corresponde a 1,75 mg/L, se obtuvo un alto porcentaje de remoción de Fe. En el segundo periodo que correspondió a un alto contenido de Fe (Embalse La Honda), el porcentaje de remoción disminuyó considerablemente. Posteriormente, en el último periodo en el cual se disminuyó la concentración de Fe 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 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Por esto se realizó el retrolavado de estos filtros a las 9,5 horas de operación, mientras que para la MnO<sub>2</sub>-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  $\text{MnO}_2$ -Zeolita aumenta en mayor grado el porcentaje de remoción de Fe con respecto a la  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Zeolita. Esto se debió a la saturación de la  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -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  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Zeolita es un poco más susceptible a saturarse con un alto contenido de Fe. 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 Fe. Se observó nuevamente la remoción de color y turbiedad, lo cual es proporcional a la remoción de Fe y como ya se señaló anteriormente, este parámetro es un indicativo de la saturación del medio. Con la  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  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 ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ). El uso de hipoclorito de sodio como oxidante cumple dos funciones, primero oxida los iones Fe y Mn 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 ( $\text{HOCl}$ ) que es el que funciona como agente oxidante del Fe y Mn. La reacción que se sigue en la oxidación

del Fe es la indicada por las ecuaciones (7) y (8) indicadas arriba.

## Conclusiones

El  $\text{Ca}^{2+}$  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  $\text{Na}^+$  en solución favorecen el intercambio de dichos cationes. El proceso de adsorción de Fe y Mn se ve favorecido por el empleo de zeolita acondicionada con las capas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{MnO}_2$  a partir de las sales  $\text{FeCl}_3$  y  $\text{MnSO}_4$ , respectivamente. La altura de la capa de zeolita así como el caudal son los factores que ejercen mayor influencia en la remoción de Fe y Mn, 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 Fe a tratar es alta, reduce la corrida de los filtros por la formación de precipitado de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  causando saturación del medio filtrante. La remoción de Mn 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 Fe, y aún más cuando se emplea la zeolita recubierta con  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 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 Fe. Cuando se presenta precipitación de Fe se obtienen medidas de color mayores a 100 UPC. Junto a la remoción de Fe y Mn 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 Fe y Mn se ve levemente favorecida con el empleo de la capa de MnO<sub>2</sub>, 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. Es importante evaluar un proceso diferente para la formación de las capas de óxido, como puede ser precipitación por evaporación de soluciones de las sales de Fe y Mn, 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. Finalmente, es recomendable evaluar el uso de antracita sobre la capa de zeolita cuando se traten altas concentraciones de Fe ya que este material puede servir para retener los precipitados de Fe y así evitar la aceleración en la saturación del lecho de la zeolita permitiendo mayor corrida de los filtros.

### Agradecimientos

Los autores expresan su agradecimiento al Laboratorio Químico de Consultas Industriales de la Universidad Industrial de Santander y todo su personal por su apoyo y colaboración para el desarrollo del trabajo experimental. Los autores también agradecen a los evaluadores anónimos por la lectura crítica del artículo, así como a las demás personas y entidades por el soporte brindado.

### Referencias

1. S. Sharma, B. Petrusevski, J. Schippers. "Biological iron removal from groundwater: a review". *Journal of Water Supply: Research and Technology – Aqua*. Vol. 4. 2005. pp. 239-246.
2. *Problemas del agua potable: El hierro y el manganeso*. Disponible en <http://texaswater.tamu.edu/resources/factsheets/15451sironandman.pdf>. Consultado el 8 Agosto 2011.
3. S. Qina, F. Ma, P. Huang, J. Yang. "Fe (II) and Mn (II) removal from drilled well water: A case study from a biological treatment unit in Harbin". *Desalination*. Vol. 245. 2009. pp. 183-193.
4. A. Ito, T. Umita, J. Aizawa, T. Takachi, K. Morinaga. "Removal of heavy metals from anaerobically digested sewage sludge by a new chemical method using ferric sulfate". *Water Research*. Vol. 34. 2000. pp. 751-758.
5. D. Mohan, S. Chander. "Single component and multi-component adsorption of metal ions by activated carbons". *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. Vol. 177. 2001. pp. 183-196.
6. J. Lakatos, S. Brown, C. Snape. "Coals as sorbents for the removal and reduction of hexavalent chromium from aqueous waste streams". *Fuel*. Vol. 81. 2002. pp. 691-698.
7. S. Babel, T. Kurniawan. "Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review". *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 97. 2003. pp. 219-243.
8. E. Erdem, N. Karapinar, R. Donat. "The removal of heavy metal cations by natural zeolites". *Journal of Colloid and Interface Science*. Vol. 280. 2004. pp. 309-314.
9. D. Mohan, C. Pittman. "Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water". *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 137. 2006. pp. 762-811.
10. B. Sancey, G. Trunfio, J. Charles, J. Minary, S. Gavaille, P. Badot, G. Crini. "Heavy metal removal from industrial effluents by sorption on cross-linked starch: Chemical study and impact on watertoxicity". *Journal of Environmental Management*. Vol. 92. 2011. pp. 765-772.
11. *Manganese greensand*. Disponible en <http://www.inversand.com/maggreen.htm>. Consultada el 28 Julio 2011.

12. H. Gallard, U. Gunten. "Chlorination of natural organic matter: kinetics of chlorination and of THM formation". *Water Research*. Vol. 36. 2002. pp. 65-74.
13. E. Sogaard, R. Medenwaldt, J. Abraham-Peskir. "Conditions and rates of biotic and abiotic iron precipitation in selected Danish fresh water plants and microscopic analysis of precipitate morphology". *Water Research*. Vol. 10. 2000. pp. 2675-2682.
14. M. Doula. "Removal of Mn<sup>2+</sup> ions from drinking water by using clinoptilolite and a clinoptilolite-Fe oxide system". *Water Research*. Vol. 40. 2006. pp. 3167-3176.
15. M. Doula, A. Ioannou. "The effect of electrolyte anion on Cu adsorption-desorption by Clinoptilolite". *Microporous and Mesoporous Materials*. Vol. 58. 2003. pp. 115-130.
16. V. Inglezakis, M. Loizidou, H. Grigoropoulou. "Equilibrium and kinetic ion exchange studies of Pb<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup> and Cu<sup>2+</sup> on natural clinoptilolite". *Water Research*. Vol. 36. 2002. pp. 2784-2792.
17. L. Bosco, R. Jimenez, W. Carvalho. "Removal of toxic metals from wastewater by Brazilian natural scolecite". *Journal of Colloid and Interface Science*. Vol. 281. 2005. pp. 424-431.
18. J. Patoczka, R. Johnson, J. Scheri. *Trace heavy metals removal with ferric chloride*. Water Environment Federation, Waste Technical Conference, Nashville. TN. 1998. <http://www.patoczka.net/Jurek%20Pages/Papers/Trace%20HeMe%20Removal%20with%20Ferric.pdf>. Consultada el 18 Junio 2010.
19. V. Petkova "Uso de zeolitas naturales en la remoción de Mn". *Ingeniería Hidráulica en México*. Vol. 12. 1997. pp. 41-48.
20. G. Box, W. Hunter, J. Hunter. *Estadística para Investigadores*. "Diseño, Innovación y Descubrimiento". Ed. Reverté, México. 2008. pp. 639.
21. J. Ferré. "El diseño factorial completo 2k". *Técnicas de Laboratorio*. Vol. 292. 2004. pp. 430-434.
22. H. Gutiérrez-Pulido, R. De la Vara-Salazar. *Análisis y Diseño de Experimentos*. Ed. Mc-Graw Hill. México. 2003. pp. 563.
23. R. Kuehl. *Diseño de Experimentos. Principios Estadísticos para el Diseño y Análisis de Investigadores*. Ed. Thomson Learning. México. 2000. pp. 680.
24. C. Cuchimaque. *Remoción de hierro y manganeso en aguas naturales por adsorción-oxidación sobre zeolita natural tipo clinoptilolita*. Tesis de pregrado. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga, Colombia. 2006. pp. 63.
25. B. Jackson, P. Lasier, W. Miller, P. Winger. "Effects of Calcium, Magnesium, and Sodium on Alleviating Cadmium Toxicity to *Hyaella azteca*". *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. Vol. 64. 2000. pp. 279-286.