



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
AMBIENTAL - AGUA

EVALUACIÓN DE TRES TRATAMIENTOS PARA LA REMOCIÓN DE HIERRO Y MANGANESO
PRESENTES EN EL AGUA SUBTERRÁNEA DEL ACUÍFERO ZONA METROPOLITANA DE LA
CIUDAD DE MÉXICO.

TESIS QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRA EN INGENIERÍA

PRESENTA:

I.Q. SOLEN MAGALY ROMERO BELTRÁN

TUTORA PRINCIPAL

Dra. Alma C. Chávez Mejía, Instituto de Ingeniería.

COMITÉ TUTORAL

Dra. Georgina Fernández Villagómez, Facultad de Ingeniería.

Dra. Petia Mijaylova Nacheva, Instituto Mexicano de Tecnología del Agua.



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dra. Ana Elisa Silva Martínez

Secretario: Dr. Ignacio Monje Ramírez

Vocal 1: Dra. Georgina Fernández Villagómez

Vocal 2: Dra. Petia Mijaylova Nacheva

Vocal 3: Dra. Alma C. Chávez Mejía

Lugar donde se realizó la tesis:

Laboratorio de Ingeniería Ambiental, Instituto de Ingeniería, UNAM.

Tutor de tesis:

Dra. Alma C. Chávez Mejía

Firma

El trabajo experimental fue realizado en el Laboratorio de Ingeniería Ambiental del Instituto de Ingeniería de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), que cuenta con certificado de conformidad otorgado por el organismo acreditado Certificación Mexicana, S.C., por haber implementado y mantener un Sistema de Gestión de la Calidad de conformidad con los requisitos de la norma internacional ISO 9001:2015

No. De Certificado CMX C SGC 155 2017, válido en el periodo del 09 de noviembre de 2017 al 09 de noviembre de 2020.



ÍNDICE

Resumen	13
Capítulo 1 Planteamiento del problema.....	15
1.1 Introducción.....	15
1.2 Definición del problema	18
1.3 Hipótesis	19
1.4 Objetivos.....	19
1.4.1 Objetivo general.....	19
1.4.2 Objetivos específicos.....	19
1.5 Alcances y limitaciones.....	20
Capítulo 2 Fundamentación teórica	22
2.1 Marco teórico.....	22
2.1.1 Situación del agua en México	22
2.1.2 Problemática en fuentes de abastecimiento por hierro y manganeso	25
2.1.2.1 Normatividad internacional	25
2.1.2.2 Concentraciones de hierro y manganeso reportadas en agua subterránea en diferentes países del mundo	26
2.1.2.3 Normatividad nacional.....	31
2.1.2.4 Concentraciones reportadas de hierro y manganeso en el agua subterránea en México	31
2.1.2.4.1 Concentraciones de hierro y manganeso reportadas en agua subterránea del acuífero zona metropolitana de la ciudad de México	32
2.1.3 Tratamientos para la remoción de hierro y manganeso	37
2.1.3.1 Tratamientos para la remoción de hierro	37
2.1.3.2 Tratamientos para la remoción de manganeso	47
2.1.3.3 Métodos para la remoción de hierro y manganeso	50
2.1.3.3.1 Oxidación-precipitación-filtración	50
2.1.3.3.2 Zeolitas/intercambio iónico.....	52

2.1.3.3.3	Filtración	56
2.1.3.3.4	Tecnología vyredox.....	57
2.1.3.3.5	Humedales.....	58
2.1.3.3.6	Electrocoagulación.....	59
2.1.3.3.7	Aireación.....	60
2.1.3.3.8	Procesos biológicos	61
2.1.3.3.9	Membranas.....	62
2.1.3.3.10	Óxidos de hierro	64
2.1.3.3.11	Adsorción.....	65
2.1.3.4	Cinéticas de adsorción	68
2.1.3.5	Isotermas de adsorción.....	69
2.1.3.5.1	Modelo de Langmuir	70
2.1.3.5.2	Modelo de Freundlich.....	71
2.1.4	Técnicas para la caracterización de materiales.....	72
2.1.4.1	Espectroscopia infrarroja (IR)	72
2.1.4.2	Microscopia electrónica de barrido (MEB).....	75
2.1.4.3	Difracción de rayos x (DRX)	76
2.1.4.4	Fluorescencia de rayos x (FRX)	77
Capítulo 3	Metodología	79
3.1	Caracterización de materiales.....	79
3.1.1	Morfología y composición química elemental	79
3.1.2	Identificación de enlaces químicos: Espectroscopia infrarroja (IR).....	81
3.1.2.1	Técnica de reflectancia totalmente atenuada (ATR)	81
3.2	Pruebas de adsorción en lote	82
3.2.1	Diseño experimental	87
3.3	Cálculos de isotermas de adsorción	88
3.4	Sistema en continuo: Adsorción en columna	89
Capítulo 4	Análisis de resultados	95

4.1	Caracterización de materiales	95
4.1.1	Morfología y composición química elemental	95
4.1.2	Identificación de enlaces químicos: Espectroscopia infrarroja (IR)	103
4.1.2.1	Técnica de reflectancia totalmente atenuada (ATR)	103
4.2	Pruebas en lote	107
4.2.1	Etapa 1: Efecto de la variación de masa	107
4.2.1.1	Hierro	107
4.2.1.2	Manganeso	110
4.2.1.3	Efecto de la variación de la masa en la disolución binaria	113
4.2.2	Etapa 2: Efecto de la variación del pH	117
4.2.2.1	Hierro	117
4.2.2.2	Manganeso	119
4.2.2.3	Efecto de la variación del pH en la disolución binaria	120
4.2.3	Etapa 3: Cinéticas de adsorción	123
4.2.4	Isotermas de adsorción	132
4.2.5	Sistemas en continuo: Adsorción en columna	136
Capítulo 5	Conclusiones	142
	Referencias	144
	Anexo 1	154
	Anexo 2	156
	Anexo 3	160

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1 Límites máximos permisibles de Fe y Mn para diferentes países. Fuente: Adaptado de OMS, 1995 y Marsidi et al., 2018.	26
Tabla 2.2 Concentraciones de Fe y Mn en diversos países del mundo. Fuente: Martínez, 1994	28
Tabla 2.3 Concentraciones reportadas para el Fe y Mn en estados de México. Fuente: Adaptado de petkova et al., 2000 y González et al., 2018.	32
Tabla 2.4 Valores reportados de hierro en pozos de Santa María yecahiuotl. Fuente: Becerril, 1991.	33
Tabla 2.5 Concentraciones reportadas de hierro y manganeso en pozos ubicados en la Alcaldía Iztapalapa. Fuente: Adaptado de SACMEX, 2018.	36
Tabla 2.6 Comparación de métodos para la remoción de Fe y Mn. Fuente: Adaptado de shalini y pragnesh, 2012.	39
Tabla 2.7 Métodos de remoción de hierro para diferentes casos de estudio. Fuente: Adaptado de Nitasha et al., 2017.	43
Tabla 2.8 Ventajas y desventajas de los métodos de remoción de hierro. Fuente: Adaptado de Nitasha et al., 2017	45
Tabla 2.9 Métodos de remoción de manganeso para diferentes casos de estudio. Fuente: Adaptado de Deepti et al., 2016.	49
Tabla 2.10 Características generales de las zeolitas. Fuede: Flanigen, 2008.	55
Tabla 2.11 Bandas principales de vibración en una zeolita sódica. Fuente: Delmás et al., 2009.	74
Tabla 3.1 Datos reportados de las concentraciones de Fe y Mn en fuentes subterráneas	83
Tabla 3.2 Concentraciones propuestas de Fe y Mn para el trabajo experimental	83
Tabla 3.3 Diseño experimental para la variación de masa de los medios	84
Tabla 3.4 Diseño experimental para la variación de pH	85
Tabla 3.5 Diseño experimental para la remoción de hierro y manganeso	88
Tabla 3.6 Cantidad de material por columna.....	89
Tabla 4.1 Composición química de zeolitas (% en peso).....	97
Tabla 4.2 Composición química de la arena verde (% en peso)	98
Tabla 4.3 Composición química de la magnetita (% en peso)	99

Tabla 4.4 Composición química promedio en % peso de la zeolita®, arena verde de manganeso y magnetita en este trabajo.....	100
Tabla 4.5 Condiciones experimentales para la remoción de hierro.....	107
Tabla 4.6 condiciones experimentales para la remoción de manganeso	110
Tabla 4.7 Condiciones experimentales para la solución binaria.....	113
Tabla 4.8 Condiciones experimentales para las cinéticas de adsorción	123
Tabla 4.9 Concentraciones de manganeso en las disoluciones de hierro	128
Tabla 4.10 Valores de los parámetros de los modelos para las isothermas de adsorción utilizadas	134
Tabla 4.11 Resultados obtenidos en la caracterización del agua de pozo antes y después del tratamiento en columnas	136

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Clasificación de métodos para la remoción de hierro. Fuente: Adaptado de Nitasha et al., 2017.....	41
Figura 2.2 Métodos para la remoción de manganeso. Fuente: Elaboración propia, adaptado de Deepti et al., 2016.	48
Figura 2.3 Tipos de intercambiadores iónicos en función de su grupo funcional. Fuente: Adaptado de Olvera - Velona, 2004.	53
Figura 2.4 Estructura de la magnetita (círculos negros representan al Fe^{2+} , círculos verdes Fe^{3+} y los círculos rojos representan al O^{2-}). Fuente: Bhateria y Singh, 2019....	64
Figura 2.5 Diagrama del mecanismo de sorción en una partícula porosa. Fuente: Metcalf y Eddy, 2003.....	66
Figura 2.6 Proceso de adsorción. Fuente: Wankat, 2008.....	67
Figura 2.7 Esquema de la fisorción. Fuente: Wankat, 2008.....	67
Figura 2.8 Esquema de la quimisorción. Fuente: Wankat, 2008.....	68
Figura 2.9 Espectro IR típico en el que se muestran las bandas características de algunos grupos típicos y en qué regiones aparecen. Fuente: Serrano, 2010.	74
Figura 2.10 a) zeolita natural b) zeolita del tipo clinoptilolita natural c) zeolita NaZSM-5 d) zeolita del tipo bentonita natural	75
Figura 3.1 Medios utilizados en el trabajo de investigación; a) M1: Zeolita®, b) M2: Arena verde de manganeso, c) M3: Magnetita	79
Figura 3.2 FE SEM JEOLJSM-7600F.....	80
Figura 3.3 Espectrofotómetro Termo Scientific	81
Figura 3.4 Espectro de fondo obtenido en las mediciones	82
Figura 3.5 Ajuste de valores de pH para las disoluciones de hierro y manganeso.....	86
Figura 3.6 Diagrama de la metodología para las pruebas de adsorción en lote (OCDE, 2020).	87
Figura 3.7 Pruebas en lote para cada uno de los medios utilizados	88
Figura 3.8 Sistema experimental de columnas	90
Figura 3.9 a) Sitio de muestreo; b) Muestra de agua del pozo; c) Medición de pH; d) Medición de turbiedad; e) Medición del color; f) SST y SDT; g) Alcalinidad; h) Digestión de COT Y DQO.....	92
Figura 3.10 Acondicionamiento del agua para las pruebas en columna.....	93
Figura 4.1 Análisis químico elemental en % peso del M1: zeolita®	95

Figura 4.2 Análisis químico elemental en % peso del M2: Arena verde.....	95
Figura 4.3 Análisis químico elemental en % peso de M3: Magnetita.....	96
Figura 4.4 Micrografías de la zeolita® a 1 µm, a) a x 10,000; b) a x 25,000 antes de la remoción de Fe y Mn y c) a x 10,000; d) a x 25,000 después de la remoción.....	101
Figura 4.5 Micrografías de la arena verde de manganeso a 1 µm, a) a x 10,000; b) a x 25,000 antes de la remoción de Fe y Mn y c) a x 10,000; d) a x 25,000 después de la remoción.....	102
Figura 4.6 Micrografías de la magnetita a 1 y 10 µm, a) a x 1,000; b) a x 5,000 antes de la remoción de Fe y Mn y c) a x 1,000; d) a x 5,000 después de la remoción.....	103
Figura 4.7 Espectro de IR de la zeolita® con una resolución de 8	105
Figura 4.8 Espectro de IR de la arena verde de manganeso con una resolución de 8	105
Figura 4.9 Espectro de IR de la magnetita con una resolución de 8	106
Figura 4.10 Espectros de IR para los tres medios con una resolución de 8.....	106

ÍNDICE DE GRÁFICAS

Gráfica 4.1 Porcentajes de remoción del hierro a diferentes masas de adsorbente .	108
Gráfica 4.2 Capacidad de adsorción de cada uno de los medios para el hierro	109
Gráfica 4.3 Porcentajes de remoción del manganeso a diferentes masas de adsorbentes	111
Gráfica 4.4 Capacidad de adsorción de cada uno de los medios para el manganeso	112
Gráfica 4.5 Concentración de manganeso para diferentes masas de adsorbente	112
Gráfica 4.6 Porcentajes de remoción para ambos cationes en disolución, zeolita® .	114
Gráfica 4.7 Porcentajes de remoción para ambos cationes en disolución, arena verde de manganeso	114
Gráfica 4.8 Porcentajes de remoción para ambos cationes en disolución, magnetita	115
Gráfica 4.9 Capacidad de adsorción para ambos cationes en la disolución binaria ..	116
Gráfica 4.10 Porcentajes de remoción para el hierro a valores de pH: 3, 6, 9 y 2.5 g de adsorbente	118
Gráfica 4.11 Capacidades de adsorción del hierro a valores de pH: 3, 6, 9 y 2.5 g de adsorbente	118
Gráfica 4.12 Porcentajes de remoción para el manganeso a valores de pH: 3, 6, 9 y 2.5 g de adsorbente	119
Gráfica 4.13 Capacidades de adsorción del manganeso a valores de pH: 3, 6 y 9	120
Gráfica 4.14 Porcentajes de remoción para los tres medios con la disolución binaria de Fe/Mn.....	121
Gráfica 4.15 Capacidad de adsorción para los tres medios con la disolución binaria de Fe/Mn.....	122
Gráfica 4.16 Porcentajes de remoción del hierro a diferentes concentraciones con el medio zeolita®	125
Gráfica 4.17 Porcentajes de remoción del manganeso a diferentes concentraciones con el medio zeolita®	126
Gráfica 4.18 Porcentajes de remoción del hierro a diferentes concentraciones con el medio arena verde.....	127
Gráfica 4.19 Porcentajes de remoción del manganeso a diferentes concentraciones con el medio arena verde	129

Gráfica 4.20 Porcentajes de remoción del hierro a diferentes concentraciones con el medio magnetita.....	130
Gráfica 4.21 Porcentajes de remoción del manganeso a diferentes concentraciones con el medio magnetita	131
Gráfica 4.22 Ajuste de la ecuación linealizada para la isoterma de Freundlich para el hierro.....	132
Gráfica 4.23 Ajuste de la ecuación linealizada para la isoterma de Langmuir tipo II para el hierro	132
Gráfica 4.24 Ajuste de la ecuación linealizada de la isoterma de Freundlich para el manganeso.....	133
Gráfica 4.25 Concentraciones de hierro en el periodo de operación de las columnas	140
Gráfica 4.26 Concentraciones de manganeso en el periodo de operación de las columnas.....	141

ÍNDICE DE MAPAS

Mapa 2.1 Localización del acuífero. Fuente. CONAGUA/SGT/GA/SIGA.	23
Mapa 3.1 Localización del pozo Agrícola Oriental 1 (reubicado). Fuente: Elaboración propia.....	91

RESUMEN

El objetivo de este trabajo fue comparar la remoción del hierro y manganeso presentes en agua subterránea del acuífero Zona Metropolitana de la Ciudad de México con tres materiales diferentes: zeolita[®], arena verde de manganeso y magnetita, con la finalidad de producir agua para uso doméstico que cumpla con los límites máximos permitidos de hierro y manganeso establecidos en la normatividad vigente (NOM-127-SSA1-1994). Para tal fin, se caracterizaron los materiales con microscopía electrónica de barrido y espectroscopia infrarroja para conocer su morfología, composición elemental y enlaces químicos presentes, también se determinaron las condiciones óptimas de masa de adsorbente (variación de 2.5, 5, 10 y 25 g) y pH de disolución (3, 6 y 9) mediante pruebas preliminares en lote. Las pruebas de adsorción se realizaron empleando 2.5 g de cada adsorbente en una disolución con un pH igual a 6 en 11 tiempos de contacto distintos (5, 10, 15 y 30 min y 1, 2, 4, 6, 8, 12 y 24 h) y tres concentraciones iniciales de hierro (0.7, 3.5 y 27 mg Fe/L) y manganeso (0.96, 3.3 y 50 mg Mn/L) a una temperatura constante de 21 ± 2 °C. El tiempo de equilibrio obtenido para los tres medios adsorbentes y los dos contaminantes fue de 30 minutos, las concentraciones de hierro alcanzadas al equilibrio utilizando zeolita[®] fueron de 0.25, 0.23 y 0.15 mg/L y de 0.4, 0.3 y 23 mg/L de manganeso. Utilizando magnetita como adsorbente las concentraciones finales fueron de 0.03, 0.14 y 0.24 mg/L de hierro y 0.6, 0.7 y 2.5 mg/L de manganeso. La arena verde reportó concentraciones finales de hierro de 0.04, 0.2 y 0.3 mg/L y de manganeso de 1.3, 3.5 y 53 mg/L, presentando desprendimiento de éste último desde el material hacia la disolución incrementando su concentración final. Se obtuvieron porcentajes de remoción para el hierro con la zeolita[®] > magnetita > arena verde de 99.3, 98.8 y 98.5% y capacidades de adsorción de 1.03, 1.01 y 0.98 mg/g. Para el caso del manganeso, se obtuvo un resultado similar, con porcentajes de remoción para la zeolita[®] > magnetita > arena verde de 88, 81 y 27.1% y 1.36, 1.16 y 0.18 mg/g.

Los valores de los parámetros de las isothermas de adsorción de cada material se calcularon por medio de isothermas basadas en los modelos teóricos de Freundlich y Langmuir (tipo I y II), la remoción de hierro y manganeso utilizando zeolita[®] tuvo la mejor correlación lineal con el modelo de Freundlich. En el caso de la magnetita el modelo que mejor se ajustó para la remoción de hierro fue la isoterma de Langmuir tipo II y la isoterma de Freundlich para la remoción de manganeso. Para la remoción

de hierro con arena verde el mejor ajuste fue el modelo de Langmuir tipo II y no se encontró ningún modelo para la adsorción de manganeso con este material debido al desprendimiento del mismo en ciertas condiciones. Las constantes de proporcionalidad para la adsorción del hierro y manganeso con la zeolita® con la isoterma de Freundlich fueron de 0.22 y 0.022 L/mg respectivamente. Para la adsorción del hierro, con arena verde y la isoterma de Langmuir tipo II, se obtuvo un valor de 0.101 L/mg. La adsorción del hierro con la magnetita y la isoterma de Langmuir tipo II, tuvo un valor de K de 0.28 L/mg y para el manganeso, la magnetita presentó un valor de 2.2×10^{-9} L/mg con la isoterma de Freundlich.

El material con el mejor porcentaje de remoción (99.3% de hierro y 88% de manganeso) y capacidad de adsorción (1.03 mg Fe/g y 1.36 mg Mn/g) fue la zeolita®, utilizando este material se realizaron pruebas en un sistema de columnas de flujo continuo con agua proveniente del pozo *Agrícola Oriental 1 (reubicado)*, localizado en la alcaldía de Iztapalapa. Estas pruebas se realizaron durante 32 días con un flujo promedio diario de 0.2 L/min, filtrando un total de 316.10 L, tanto el influente y efluente de este sistema se caracterizaron por medio de 15 parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad eléctrica, turbiedad, color_{aparente}, color_{verdadero}, alcalinidad_{Total}, dureza_{Total}, dureza al calcio, dureza al magnesio, sólidos suspendidos totales, sólidos disueltos totales, carbono orgánico total, demanda química de oxígeno, hierro y manganeso), en el influente el color verdadero (21.5 Pt-Co), la alcalinidad (515 mg/L), el hierro (0.78 mg/L) y el manganeso (1.90 mg/L) sobrepasaban el valor máximo permitido en la NOM-127-SSA1-1994.

El porcentaje de remoción de hierro y manganeso utilizando la zeolita® como medio adsorbente en el sistema de columnas fue de 85.5% para el hierro y de 95% para el manganeso hasta el primer ciclo de regeneración del material con CaCl₂. Para el segundo periodo de filtración en columnas el porcentaje de remoción de la zeolita® fue de 84.3% para el hierro y de 94.7% para el manganeso, en el tercer periodo estos porcentajes fueron de 80.5 y 88.8%, respectivamente. El medio adsorbente zeolita® se regeneró dos veces con CaCl₂, disminuyendo la capacidad de remoción del mismo para ambos contaminantes, sin embargo, las concentraciones de hierro en el efluente no rebasaron el valor límite establecido en la norma (0.3 mg/L), sólo cuando el medio ya se encontraba saturado. En el caso del manganeso, esta reducción en la capacidad de adsorción del medio debida a la pérdida de material y a la saturación del medio, se vio reflejada en el segundo y tercer ciclo, ya que los valores de las concentraciones en el efluente sobrepasaron el límite máximo permisible (0.15 mg/L).

Capítulo 1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

1.1 INTRODUCCIÓN

En la actualidad la humanidad enfrenta serios problemas en varios ámbitos; uno de ellos y de enorme importancia es el deterioro de los recursos naturales considerados hasta hace poco como renovables (SEMARNAT, 2014).

En las últimas décadas se observa un acelerado proceso de sobreexplotación de la mayoría de ellos; dentro de los más importantes destaca el recurso agua, cuyas fuentes de aprovechamiento, tanto superficial como subterránea, se deteriora constantemente, ocasionando la baja o escasa disponibilidad del recurso en muchas regiones del mundo (SEMARNAT, 2014).

De acuerdo con Toledo (2002) parte de este problema se debe al acelerado crecimiento de la población y su desigual distribución en el planeta, en efecto, cerca del 75 % de la población humana se concentra en países y regiones donde sólo existe el 20 % de la disponibilidad de agua.

El agua es esencial para la vida y todas las personas deben disponer de un suministro satisfactorio (suficiente, inócuo¹ y accesible). El acceso al agua potable es fundamental para la salud, uno de los derechos básicos y un componente de las políticas eficaces de protección de la salud, es una cuestión importante en materia de salud y desarrollo en los ámbitos nacional, regional y local (OMS, 2006).

La mejora del acceso al agua potable puede proporcionar beneficios tangibles para la salud (OMS, 2006).

Uno de los grandes desafíos hídricos que se enfrenta a nivel nacional, es dotar de los servicios de agua potable, alcantarillado y saneamiento a 133,642,291 habitantes, debido, por un lado, al crecimiento demográfico acelerado y por otro, a las dificultades técnicas, cada vez mayores, que conlleva hacerlo (CONAGUA, 2016).

La problemática del agua es un tema que ocupa actualmente un lugar en las agendas gubernamentales de los diferentes países, sobre todo en lugares dónde la

¹ De acuerdo con las Guías para la calidad del agua potable, que no ocasiona ningún riesgo significativo para la salud cuando se consume.

disponibilidad per cápita es muy baja considerada en el intervalo de 1001 – 2000 m³/hab/año (CONAGUA, 2014a). México no es la excepción, la problemática en la gestión integral de los recursos hídricos se hace, día a día, más crítico sobre todo en la calidad y disponibilidad de agua para consumo humano (Cervantes *et al.*, 2015).

Alrededor del 75% del territorio nacional registra una súper-expansión urbana, donde el agua subterránea representa la única o principal, la más simple e importante fuente de abastecimiento no sólo por las ventajas económicas que representa (relativas a su bajo costo, cantidad, calidad y a otras comparadas con los reservorios o embalses artificiales) para el desarrollo de ciudades medias y metrópolis competitivas sino porque más del 52.8% de la superficie total del país se define como árida y semiárida, presentando elevada evaporación potencial, escasa presencia de aguas superficiales permanentes y contaminación de éstas. En México el 75% (228 m³/s) de los usos urbanos de agua es de origen subterráneo (Romero, 2008).

El acceso al agua de buena calidad es uno de los factores más importantes para mejorar la salud de las personas, sin embargo, muchos de los problemas de salud pública se relacionan con la contaminación del recurso hídrico y los hábitos de higiene (RAIN, 2008).

Por ello, garantizar la seguridad del agua es una prioridad ya que de no ser así la comunidad queda expuesta al riesgo de brotes de enfermedades intestinales y otras enfermedades infecciosas. Es particularmente importante evitar los brotes de enfermedades transmitidas por el agua de consumo, dada su capacidad de infectar simultáneamente a un gran número de personas y, potencialmente a una gran proporción de la población (OMS, 2006).

Con lo que respecta a la contaminación del agua en específico con hierro (Fe) y manganeso (Mn), existen diversas regiones que cuentan con acuíferos contaminados con estos elementos, ya sea de origen antropogénico o por las características inherentes de la geología de la zona.

Lo anterior evidencia el riesgo para la población que depende de ella para su subsistencia. Dichas especies químicas derivan en la limitación de abastecimiento de agua. Por su parte, el hierro causa una coloración rojiza, taponamiento de bombas, tuberías y ranuras de rejillas, además de la aparición de bacterias que lo consumen y forman una biopelícula en tuberías y tanques que es rechazada por el consumidor. La presencia

de bacterias de hierro es indicada por sustancias limosas corrosivas, dentro de lugares de distribución, olor desagradable del agua bombeada, depósitos limosos y pegajosos que bloquean líneas de distribución principales y laterales. Por el otro, el manganeso en el agua potable acelera el crecimiento biológico en los sistemas de distribución, taponan tuberías, mancha la ropa y contribuye a los problemas de olor, color y sabor de la misma. Estos problemas son más fuertes y críticos en aguas subterráneas (CONAGUA, 2010).

Además de los problemas antes mencionados, estas dos especies químicas tienen efectos adversos para la salud. De acuerdo con la OMS (2011), la ingesta excesiva de hierro puede aumentar la absorción intestinal de este metal o causar acumulación en órganos como el hígado, páncreas y el corazón ocasionando hemocromatosis, causando daño hepático, artritis, problemas cardíacos y diabetes. Para el caso del manganeso este puede causar daños en el sistema respiratorio y en el sistema nervioso (William-Jonson *et al.*, 1999).

Debido a esto, es de suma importancia realizar estudios de la calidad del agua subterránea en los diversos sitios donde se sospecha que existe la presencia y verificar su concentración para cada caso, con el fin de determinar si el agua es segura en términos de dichos parámetros a evaluar, y a la par, establecer el proceso de potabilización que se requiere para su posterior aprovechamiento.

En zonas del Valle de México, particularmente en el acuífero Zona Metropolitana de la Ciudad de México de acuerdo a lo reportado por González *et al.* (2018), para el caso de hierro, la concentración promedio en el agua es de 0.19 mg/L. No obstante, el 7.81% de las muestras analizadas se reportan por arriba de los límites máximos permitidos de 0.3 mg/L, y se concentran en 51 pozos, de los cuales 16 están localizados en la alcaldía de Iztapalapa. Para el caso de los pozos ubicados en esta alcaldía, el hierro muestra un comportamiento variable a lo largo del año en los diversos pozos con tendencia a incrementar su valor a lo largo del tiempo. Para el caso del manganeso, se reportó una concentración promedio de 0.05 mg/L, donde el 6% de las muestras que no cumplieron con el valor establecido en la normatividad se concentran en 36 pozos, 13 de ellos ubicados en la Alcaldía Iztapalapa. El comportamiento de este elemento, es variable a lo largo del año, con tendencia a incrementar su valor a lo largo del tiempo, evidenciando que en algunos pozos no se hace un monitoreo continuo pese a que existen elementos para considerarlo como un parámetro de rutina. De hecho, es la Alcaldía Iztapalapa donde se ubican el mayor número de pozos en donde la concentración tanto de hierro como de

manganeso excede los límites máximos permitidos establecidos en la normatividad mexicana para agua potable.

Ante ello, el objetivo de este trabajo es comparar la remoción del hierro y manganeso presentes en el agua subterránea del acuífero Zona Metropolitana de la Ciudad de México mediante adsorción en: zeolita®, arena verde de manganeso y magnetita, optando así por la mejor opción como solución paliativa en zonas afectadas del mismo.

El presente trabajo se estructura en cinco capítulos; en el primero de ellos se presenta una breve descripción de la situación del agua en materia de calidad, disponibilidad y tratamiento, se describe el problema a tratar, la delimitación del mismo y los objetivos planteados, así como los alcances y limitaciones.

La teoría involucrada que sustenta la realización de este trabajo, los antecedentes que existen sobre el tema, así como la revisión y comparación con trabajos similares son presentadas en el segundo capítulo.

El tercer capítulo contiene la metodología planteada para la obtención de los resultados incluyendo las caracterizaciones de los materiales utilizados en los tratamientos de remoción seleccionados, experimentos de adsorción en lote y los experimentos en continuo.

El cuarto capítulo contiene el análisis de los resultados tanto de las caracterizaciones de los materiales utilizados en los tres tratamientos propuestos, las pruebas en lote, así como las pruebas en columna para la remoción de hierro y manganeso.

En el último de los capítulos se incluyen las conclusiones más sobresalientes resultado del trabajo a partir de los resultados obtenidos.

1.2 DEFINICIÓN DEL PROBLEMA

El agua interviene en todos los ámbitos de la vida social y económica de nuestra sociedad. Influye decisivamente en la calidad de vida de la población, pues su ausencia o mala calidad derivan en afectaciones a la salud y bienestar.

Los problemas para el abastecimiento de agua a pobladores de la Cuenca de México han sido una constante, agravándose especialmente en la Alcaldía Iztapalapa con la extracción intensiva del agua subterránea y el descenso de niveles piezométricos.

De acuerdo con Domínguez y colaboradores (2015), estiman que la extracción intensiva y los efectos asociados como el fracturamiento y la subsidencia, han influido en la variación de la composición del agua subterránea de algunas posiciones de la cuenca. Tal es el caso muy notorio, de la mala calidad del agua subterránea que procede de pozos ubicados en la Alcaldía Iztapalapa, que, de manera general, presenta concentraciones de hasta 0.64 y 0.96 mg/L de hierro y manganeso respectivamente, teniendo afectaciones en la calidad del agua en parámetros como turbiedad, coloración café pálida a muy intensa y mal olor, lo que imposibilita el consumo de manera confiable.

Es de gran importancia buscar alternativas para el tratamiento del agua subterránea proveniente de pozos, la cual es utilizada para el abastecimiento en zonas en donde hay presencia de los contaminantes hierro y manganeso.

1.3 HIPÓTESIS

Los medios adsorbentes zeolita®, arena verde de manganeso y magnetita remueven los iones de hierro y manganeso disueltos en muestras de agua subterránea, alcanzando una concentración final que cumple con el límite máximo permisible establecido en la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, salud ambiental, agua para uso y consumo humano para estos dos contaminantes.

1.4 OBJETIVOS

1.4.1 OBJETIVO GENERAL

Comparar la remoción del hierro y manganeso presentes en el agua subterránea del acuífero Zona Metropolitana de la Ciudad de México mediante tres tratamientos: zeolita®, arena verde de manganeso y magnetita.

1.4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar las características fisicoquímicas de los tres materiales que definan la morfología y composición química elemental mediante microscopía electrónica de barrido y espectroscopía infrarroja antes y después del tratamiento.
- Establecer las condiciones óptimas de las variables: masa del adsorbente y valor de pH de la disolución para la remoción de hierro y manganeso por medio de pruebas en lote.

- Determinar la capacidad de adsorción experimental, el tiempo y concentración de equilibrio para los tres adsorbentes por medio de cinéticas de adsorción mediante pruebas en lote.
- Obtener los valores de los parámetros de las isothermas de adsorción de la zeolita®, arena verde y magnetita mediante el ajuste de los datos de las pruebas experimentales a las isothermas de Freundlich y Langmuir tipo I y II.
- Evaluar el material más eficiente en las pruebas previas, utilizando sistemas en columnas alimentadas con el agua de un pozo localizado en la Alcaldía Iztapalapa.
- Determinar la capacidad de regeneración del adsorbente por medio de dos ciclos de retrolavado, empleando una disolución recomendada en la literatura (CaCl_2).

1.5 ALCANCES Y LIMITACIONES

En este trabajo se compara la remoción del hierro y manganeso presentes en muestras de agua subterránea de la Zona Metropolitana de la Ciudad de México por medio de tres tratamientos: zeolita®, arena verde de manganeso y magnetita.

Las pruebas experimentales se realizaron en sistemas lote para determinar los valores óptimos de los parámetros masa del adsorbente y valor de pH para la remoción. Los experimentos se llevaron a cabo a una sola temperatura ambiental (temperatura de laboratorio). Las concentraciones de hierro y manganeso con las que se trabajó en esta etapa experimental de tratamiento se obtuvieron a partir del promedio de concentraciones reportadas en trabajos o informes anteriores en agua subterránea de la Zona Metropolitana de la Ciudad de México.

La etapa experimental en lote se realizó con disoluciones de agua sintética, con agua tipo II (CE: <1 mS/cm, resistividad: >5 M Ω cm, 25°C, pH 6.5, COT: <30 mg/L) y disoluciones estándar de hierro y manganeso.

La capacidad de adsorción de la zeolita®, la arena verde de manganeso y la magnetita, se determinó mediante isothermas de adsorción ajustando los datos experimentales a los modelos matemáticos de Freundlich y Langmuir.

Los estudios en columna, se realizaron con el adsorbente con el que se obtuvieron los mejores porcentajes de remoción para hierro y manganeso a las condiciones óptimas

seleccionadas. El agua utilizada para el sistema en columna fue del pozo Agrícola Oriental 1 (reubicado), localizado al sur de la Alcaldía Iztapalapa, la experimentación se llevó a cabo con un flujo fijo con dos ciclos de regeneración del material por medio de una disolución de CaCl_2 1 M.

Este trabajo está enfocado en la comparación de tres tratamientos por medio de las eficiencias de remoción y capacidades de adsorción que presenta cada material, por ello, la comparación de los métodos en cuanto al análisis económico queda fuera del alcance de este trabajo.

Capítulo 2 FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA

2.1 MARCO TEÓRICO

2.1.1 SITUACIÓN DEL AGUA EN MÉXICO

En países en desarrollo como México, se enfrenta a una mayor competencia por el acceso al agua en las próximas décadas, debido al crecimiento demográfico, nuevos hábitos de vida y el desarrollo urbano e industrial sin una adecuada gestión.

En el ciclo hidrológico, una proporción importante de la precipitación pluvial regresa a la atmósfera en forma de evapotranspiración, mientras que el resto escurre por los ríos y arroyos delimitados por las cuencas, o bien se infiltra en los acuíferos (CONAGUA, 2014a).

Anualmente, México recibe alrededor de 1 489 000 millones de metros cúbicos de agua en forma de precipitación. Se estima que el 71.6% se evapotranspira y regresa a la atmósfera. El 22.2% escurre por ríos y arroyos, donde adicionalmente se tienen entradas y salidas con los países vecinos. El 6.2% restante se infiltra y recarga los acuíferos. Tomando en cuenta las entradas y salidas de agua con países vecinos, México cuenta con 471.5 mil millones de metros cúbicos de agua dulce renovable al año, a lo que se denomina también disponibilidad natural media (CONAGUA, 2014b).

En lo que se refiere al agua subterránea, de acuerdo con CONAGUA (2018) el país está compuesto por 653 acuíferos. La importancia del agua subterránea se manifiesta en la magnitud del volumen utilizado por los principales usuarios. Alrededor del 39.1% del volumen total concesionado para usos consuntivos² (34 380 millones de metros cúbicos por año al 2017), pertenece a este origen.

El mayor problema de esta fuente de abastecimiento es la extracción excesiva (se extrae más agua de la que se infiltra), hasta 2017 el número de acuíferos sin disponibilidad o en condición de déficit de acuerdo con la CONAGUA (2018) eran 205. Adicional a esto, en función de la relación extracción/recarga se define si los acuíferos se consideran sobreexplotados o no. Del 2001 a la fecha el número de acuíferos sobreexplotados ha

² De acuerdo con (CONAGUA, 2007) se han agrupado los usos del agua en cinco grandes grupos; cuatro de ellos corresponden a usos consuntivos, es decir agrícola, el abastecimiento público, la industria autoabastecida y las termoeléctricas.

oscilado entre 100 y 106 de un total de 653. Al 31 de diciembre de 2017 existían 105 acuíferos en esta condición, siendo parte de estos dos rubros el acuífero Zona Metropolitana de la Ciudad de México.

La importancia del agua subterránea en el abastecimiento para uso y consumo humano es indiscutible, pues gracias a ella muchas regiones del mundo han podido ser habitadas. Este es el caso de la Ciudad de México, en donde el abastecimiento por esta fuente es del 75%.

El acuífero Zona Metropolitana de la Ciudad de México se encuentra ubicado en el sur poniente de la Cuenca del Valle de México, ocupa el 17% de la superficie de la cuenca endorreica. Dentro del acuífero se consideran 14 alcaldías de la Ciudad de México³ y 7 municipios del Estado de México (Mapa 2.1). La Ciudad de México y su área conurbana dependen fundamentalmente para abastecimiento de agua potable del suministro del acuífero (CONAGUA, 2015).

La ciudad y el acuífero están separados, en su mayor parte por un acuitardo arcilloso, el espesor del acuitardo es de alrededor de 50 metros, el acuífero alcanza profundidades mayores a 800 metros; en él se encuentran pozos con profundidades que oscilan entre 100 y 400 m (CONAGUA, 2015).



MAPA 2.1 LOCALIZACIÓN DEL ACUÍFERO. FUENTE: CONAGUA/SGT/GA/SIGA.

³ Las Alcaldías de Milpa Alta y Tláhuac se consideran parte del acuífero Chalco-Amecameca (CONAGUA, 2018).

El agua subterránea en el acuífero es de vital importancia para el abastecimiento a la población, como se requiere que este recurso sea apto para consumo humano, el conocimiento de su calidad es un factor importante. Las principales reacciones que condicionan la evolución de la composición química del agua subterránea del acuífero son: mezcla de aguas entre diferentes miembros extremos inducida por el bombeo de pozos, intercambio iónico fijando calcio y magnesio en la matriz arcillosa del acuífero y liberando sodio y potasio al agua subterránea, procesos de oxidación-reducción que condicionan las concentraciones de sulfato, bicarbonato, nitrato, hierro, manganeso y posiblemente arsénico y la composición del suelo. El conocimiento de estas reacciones naturales permite diferenciar entre zonas de agua de mala calidad natural y zonas con efectos de contaminación antropogénica (Cardona y Hernández, 1995).

De acuerdo con Edmunds *et al.* (2002) la estratigrafía del acuífero Zona Metropolitana de la Ciudad de México es descrita como una potente secuencia de materiales volcánicos con una importante cobertura de sedimentos lacustres. Por lo anterior, la composición del agua subterránea estará asociada principalmente al tiempo de interacción con materiales volcánicos, debido a que el principal acuífero es el de tipo granular volcánico.

El riesgo al que se encuentra sometida el agua en el acuífero subyacente en función de elevados valores de la conductividad hidráulica en superficie, aunado a la existencia de bajos valores del gradiente hidráulico, evidencian zonas activas de flujo asociadas a la presencia de fracturas. Estos resultados tienen fuertes implicaciones sobre la vulnerabilidad a la contaminación del agua subterránea, una vez que las fracturas de la capa lacustre favorecen la migración de sustancias contaminantes desde la superficie del terreno hacia el acuífero del que se abastece la zona metropolitana. Para la zona de Iztapalapa, se han documentado una amplia red de fracturas alrededor de la Sierra de Santa Catarina, Cerro de la Estrella y del Peñón del Marqués (Domínguez *et al.*, 2015).

De acuerdo con Cardona y Hernández (1995), la región identificada como acuífero semiconfinado y la zona de Iztapalapa-Santa Catarina, continuará la evolución detectada en la calidad del agua bombeada por pozos de abastecimiento, comprometiendo así su calidad.

Ante ello, es de suma importancia la evaluación de la calidad del agua proveniente de esta fuente, así como de un tratamiento previo al abastecimiento del agua para consumo humano.

2.1.2 PROBLEMÁTICA EN FUENTES DE ABASTECIMIENTO POR HIERRO Y MANGANESO

2.1.2.1 NORMATIVIDAD INTERNACIONAL

En el ámbito internacional existen diferentes valores de concentraciones para el hierro y manganeso presentes en el agua potable dependiendo de cada país.

La Tabla 2.1 enumera los límites máximos permisibles para los estándares de descarga de Fe y Mn en el agua potable para países de América, Asia, Europa y los establecidos por la Organización Mundial para la Salud (OMS).

Los límites máximos permisibles varían de acuerdo al país, para el hierro no hay una variación tan grande en dichos valores fluctuando entre 0.2 a 0.3 mg/L, sin embargo, para el manganeso esta concentración varía desde 0.05 hasta 0.5 mg/L, variación que es más evidente en países europeos donde el valor es el más bajo (0.05 mg/L), sin embargo, Japón reglamenta este parámetro con un valor de 0.04 mg/L.

De acuerdo a la OMS (2006), en niveles por encima de 0.3 mg/L, el hierro mancha la ropa y los accesorios de fontanería por el uso de agua contaminada para lavado. Por lo general, no se aprecia ningún sabor en aguas con concentraciones de hierro menores que 0.3 mg/L, aunque pueden aparecer turbiedad y coloración.

La presencia de manganeso a concentraciones mayores que 0.1 mg/L en sistemas de abastecimiento de agua produce un sabor no deseable en bebidas, mancha la ropa lavada y los aparatos sanitarios. Al igual que sucede con el hierro, la presencia de manganeso en el agua de consumo puede dar lugar a la acumulación de depósitos en el sistema de distribución. Las concentraciones menores que 0.1 mg/L suelen ser aceptables para los consumidores. Incluso en una concentración de 0.2 mg/L, el manganeso formará con frecuencia una capa en las tuberías, que puede desprenderse en forma de precipitado negro (OMS, 2006). El valor de referencia basado en efectos sobre la salud para el manganeso es cuatro veces mayor que el mencionado umbral de aceptabilidad de 0.1 mg/L.

TABLA 2.1 LÍMITES MÁXIMOS PERMISIBLES DE FE Y MN PARA DIFERENTES PAÍSES. FUENTE: ADAPTADO DE OMS, 1995 Y MARSIDI ET AL., 2018.

CONTINENTE	PAÍS/ORGANIZACIÓN	Fe (mg/L)	Mn (mg/L)
América	Canadá	0.3	0.05
	Estados Unidos	0.3	0.05
	Brasil	0.3	0.1
	Paraguay	0.3	0.5
	Argentina	0.3	0.1
Asia	India	0.3	0.1
	Japón	0.3	0.04
	Corea	0.3	-
	Malasia	0.3	0.1
Europa	Francia	0.2	0.05
	Alemania	0.2	0.05
	Irlanda	0.2	0.05
	Italia	0.2	0.05
	España	0.2	0.05
	Países Bajos	0.2	0.05
	Reino Unido	0.2	0.05
	Dinamarca	0.2	0.05
Finlandia	0.2	0.05	
	OMS	0.3	0.4

2.1.2.2 CONCENTRACIONES DE HIERRO Y MANGANESO REPORTADAS EN AGUA SUBTERRÁNEA EN DIFERENTES PAÍSES DEL MUNDO

El agua subterránea fluye a través de rocas y suelo subsuperficial, por lo que ésta tiene la oportunidad de disolver sustancias. A pesar de que el suelo es un excelente mecanismo para filtrar las partículas, como las hojas, el suelo y los insectos, los compuestos químicos y gases disueltos todavía pueden estar presentes en concentraciones suficientemente grandes en el agua subterránea para causar problemas (Jusoh *et al.*, 2005).

El hierro y el manganeso son elementos metálicos comunes que se encuentran en la corteza terrestre, son componentes menores de la mayoría de los tipos de roca y también están presentes en los suelos debido a la intemperie y la deposición aérea. El

agua que se filtra a través del suelo y la roca, puede disolver minerales que contienen hierro y manganeso incorporándolos en medio acuoso (Martínez, 1994).

El Fe y Mn existen en diferentes estados de oxidación, pero las formas más frecuentes en el medio ambiente son Fe (II) y Mn (II) solubles cuando se reduce y Fe (III) y Mn (IV) insoluble cuando se oxida, formando precipitados. Estos iones metálicos están frecuentemente presentes en el agua de las fuentes subterráneas de abastecimiento (Homoncik, 2010).

Ocasionalmente, las tuberías de hierro también son una fuente de hierro en el agua. El agua que contiene dichos iones puede causar problemas de sabor, olor, color o turbiedad. El hierro y el manganeso presentes en el agua subterránea causarán una condición de color severo. Cuando se expone al aire, las aguas subterráneas con hierro disuelto y manganeso presentan precipitados y dejan el agua con un color marrón rojizo. Los problemas causados por el hierro y el manganeso son problemas estéticos, problemas de salud indirectos y problemas económicos (Jusoh *et al.*, 2005).

Existen evidencias de contaminación de agua subterránea con estos dos metales en países como Bangladesh, India, Pakistán, Afganistán, China, Myanmar, Vietnam Camboya, Argentina, Chile, México y Hungría (Martínez, 1994).

De acuerdo con Martínez (1994) las concentraciones reportadas en la mayoría de los países antes mencionados rebasan los límites establecidos por la OMS (0.3 y 0.4 mg/L para Fe y Mn respectivamente) con intervalos que van de 0.7- 10.15 mg/L para hierro y 1.5- 20.8 mg/L para manganeso.

Como se muestra en la Tabla 2.2, en países del Sur de Asia como Afganistán, India, Bangladesh y Pakistán se reportan concentraciones muy similares de hierro de aproximadamente 3 mg/L, para el caso del manganeso ocurre de manera similar, sin embargo, las concentraciones reportadas varían de 3.6 a 5.6 mg/L. En países de Asia del Este, como China se reportan concentraciones menores de ambos contaminantes (0.7 y 1.5 mg/L de Fe y Mn respectivamente), principalmente en regiones del sur de este país, a pesar de ello, las concentraciones reportadas rebasan por más del doble los límites establecidos por la OMS (0.3 y 0.4 mg/L para Fe y Mn respectivamente).

En Camboya, Vietnam y Myanmar, países del Sureste Asiático, las concentraciones reportadas tanto de hierro como de manganeso varían en cada uno de estos. Camboya y Vietnam reportan valores menores (alrededor de 2 y 3 mg/L de Fe y Mn)

en comparación con Vietnam, que reporta valores de 7.5 y 13.43 mg/L de hierro y manganeso respectivamente.

En países de América del Sur como Argentina y Chile, se reportan concentraciones de hierro de 2.58 y 10.15 mg/L, y de manganeso de 7.6 y 0.8 mg/L. En el caso de Argentina se reportan valores mayores de manganeso, caso contrario para Chile, donde el contaminante con mayor concentración reportada es de hierro. De acuerdo con Martínez (1994), la composición del suelo con la cual está en contacto el agua subterránea es un factor importante, por lo que la concentración de hierro y manganeso varía de acuerdo a cada región.

TABLA 2.2 CONCENTRACIONES DE FE Y MN EN DIVERSOS PAÍSES DEL MUNDO. FUENTE: MARTÍNEZ, 1994

PAÍS	Fe (mg/L)	Mn (mg/L)
Afganistán	3.54	5.6
Argentina	2.58	7.6
Bangladesh	3.8	3.6
Camboya	1.58	2.54
Chile	10.15	0.8
China	0.7	1.5
Hungría	1.65	3.54
India	3.24	4.87
Myanmar	2.03	3.05
Pakistán	3.11	4.56
Vietnam	7.5	13.45

En países como Escocia, el agua subterránea se usa cada vez más para el suministro de agua pública y privada, sin embargo cada vez hay más estudios que prueban que las concentraciones de Mn en muchos suministros de agua subterránea exceden el valor establecido en la normatividad escocesa para agua potable (0.05 mg/L). Homoncik *et al.* (2010) reportó de un total de 475 muestras de pozos locales del centro de Escocia, concentraciones altas de manganeso. La concentración máxima reportada fue de 1.9

mg/L, obteniendo así una concentración media de Mn de 0.52 mg/L, excediendo el límite escocés de agua potable para el 30% de las muestras.

El agua subterránea extraída del acuífero del Devónico Medio es la principal fuente de agua potable en el sur de Estonia. Las altas concentraciones de hierro y manganeso en las aguas subterráneas son los mayores problemas en esta región. De acuerdo con Hiiob y Karro (2012), se reportan concentraciones de hierro de hasta 16 mg/L, las cuales son causadas principalmente por un alto contenido de Fe^{2+} en el agua, lo que indica el predominio de condiciones reductoras en el acuífero. Para el caso del manganeso se reportan concentraciones de hasta 24 mg/L.

El acuífero del Delta del Nilo en Egipto se encuentra entre los mayores reservorios de agua subterránea del mundo. Uno de los principales problemas relacionados con el agua en Delta es el color rojizo causado por la presencia de hierro y manganeso. Estudios realizados por Salem, El-Awady y Amin (2012) en muestras recolectadas en el área de la Gobernación de Gharbia (área que representa la mayoría de las provincias del Delta) reportan concentraciones de hierro entre 0.1 y 1.33 mg/L, mientras que para el manganeso se reportan valores de 0.5 y 1.45 mg/L. Las concentraciones de hierro y manganeso en la mayoría de las muestras excedieron los valores límites establecidos por la Organización Mundial de la Salud y el Estándar Egipcio para el agua potable (0.3 y 0.5 mg/L; 0.3 y 0.1 mg/L de hierro y manganeso respectivamente). Los resultados muestran que las principales fuentes que causan la contaminación por hierro y manganeso provienen de productos químicos y fertilizantes utilizados en granjas de frutas, actividades petroquímicas e industriales, así como la composición del suelo que está en contacto con el agua subterránea.

De acuerdo con Quin *et al.* (2009), en el agua subterránea de ocho pozos profundos muestreados (perforados en un acuífero sobreexplotado formado en el siglo IV) en Harbin, China, se reportan concentraciones de hierro y manganeso de 6 a 8 mg/L y de 1.5 a 2.25 mg/L respectivamente, teniendo como principal problema una coloración marrón claro causando el rechazo de los consumidores.

Para el caso del hierro, de acuerdo con la Organización Mundial de la Salud (OMS, 2006), la presencia de este elemento no representa riesgo a la salud a las concentraciones observadas normalmente en el agua de consumo (<0.3 mg/L), sin embargo, la ingesta excesiva de hierro puede aumentar la absorción intestinal de este

metal o causar acumulación de éste en los órganos ocasionando hemocromatosis (OMS, 2011).

Para el caso del manganeso, diversos estudios en diferentes entornos ambientales han reportado asociaciones significativas entre la exposición a éste en los suministros de agua potable de fuentes subterráneas y los efectos adversos para la salud en las personas. Por ejemplo, Wasserman *et al.* (2006), identificaron una relación negativa significativa entre la concentración de Mn en el agua de pozo con concentraciones reportadas de 0.004 –3.91 mg/L y las medidas de la función intelectual en 142 niños de 10 años de edad en Araihasar, Bangladesh, donde hubo una diferencia notable en la función intelectual entre el grupo expuesto a concentraciones <0.2 mg/L y el grupo expuesto a concentraciones >1 mg/L.

La exposición a Mn asociada con el agua potable también fue significativamente relacionada con comportamientos hiperactivos en la escuela en un estudio de 46 niños en Quebec, quienes recibían agua en sus casas de uno de los dos pozos con diferentes concentraciones de Mn (pozo 1=0.61 mg/L y pozo 2=0.16 mg/L). Los resultados mostraron que los niños que recibían agua del pozo 1 mostraron una mayor concentración de Mn en el pelo que aquellos que recibían agua del pozo 2 (Bouchard *et al.*, 2007).

En adultos, la exposición a concentraciones elevadas de Mn en el agua potable se ha asociado con el manganismo, un trastorno similar al Parkinson. Un estudio en Grecia (Kondakis *et al.*, 1989), reportó que los síntomas neurológicos de la intoxicación crónica por Mn aumentan con la exposición a éste en los suministros de agua subterránea, el estudio se realizó en tres poblaciones de adultos con características sociales y dietéticas similares, las concentraciones de exposición variaron de 0.0036 a 2.3 mg/L.

En los estudios que realizaron Wasserman *et al.* (2006) y Kondakis *et al.* (1989) hubo evidencia de una relación dosis-respuesta entre la gravedad de los efectos neurotóxicos y la exposición a Mn en agua de pozo, lo que sugiere que la exposición a concentraciones de Mn mayores a 0.2 mg/L podría tener efectos adversos para la salud. En consecuencia, Bouchard *et al.* (2007) recomiendan que se requiere de más investigación para establecer límites máximos permisibles adecuados para el Mn en el agua potable.

2.1.2.3 NORMATIVIDAD NACIONAL

El Estado mexicano ha creado un marco jurídico que se encarga del establecimiento de normas de calidad que regulan los estándares mínimos de la misma, en lo que se refiere al agua para uso y consumo humano, la Secretaria de Salud expidió la Norma Oficial Mexicana nombrada a continuación:

Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, salud ambiental, agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamiento a que debe someterse el agua para su potabilización.

Esta Norma Oficial Mexicana establece los límites permisibles de calidad y los tratamientos de potabilización de agua para uso y consumo humano, que deben cumplir los sistemas de abastecimiento públicos y privados o cualquier persona física o moral que la distribuya, en todo el territorio nacional ya que su cumplimiento es de carácter obligatorio.

Para el caso de hierro y manganeso esta norma establece los valores de 0.3 y 0.15 mg/L respectivamente como límites máximos permisibles para agua de consumo humano.

2.1.2.4 CONCENTRACIONES REPORTADAS DE HIERRO Y MANGANESO EN EL AGUA SUBTERRÁNEA EN MÉXICO

Algunas de las fuentes de abastecimiento de agua subterránea en México presentan serios problemas de contaminación (DGCOH, 1998).

En México, el agua subterránea en estados como Veracruz, Guerrero, Chihuahua, Sinaloa, y el Estado de México, presentan una contaminación natural por hierro y manganeso. En algunos casos, la concentración de ambos elementos sobrepasa los niveles permitidos para consumo humano siendo de 0.3 y 0.15 mg/L respectivamente (Piña, 1997).

En la Tabla 2.3 se presentan concentraciones reportadas de hierro y manganeso en diferentes pozos de los estados de México. En estados al norte del país como Sonora se reportan concentraciones para el hierro por debajo del límite máximo permitido establecido en la normatividad mexicana (0.3 mg/L), sin embargo, las concentraciones reportadas para el manganeso están por arriba del valor establecido por la norma (0.15 mg/L) siendo hasta diez veces mayor que lo señalado. Para el caso de Nuevo León, ambos contaminantes reportan concentraciones que rebasan los límites establecidos, reportando concentraciones mayores de manganeso en comparación con el hierro.

En estados ubicados en el altiplano central de México, como el Estado de México, las concentraciones de hierro y manganeso varían de acuerdo a la región, para el Peñón de Texcoco las concentraciones reportadas de hierro no rebasan el límite máximo permisible, sin embargo, el valor promedio reportado para el acuífero Texcoco para este mismo contaminante es de 0.54 mg/L, concentración mayor de lo establecido en la norma. Para el caso del manganeso en ambos casos, las concentraciones reportadas rebasan el valor establecido en la normatividad mexicana. En Estados como Hidalgo y Puebla las concentraciones reportadas exceden los límites máximos permisibles para ambos contaminantes.

En estados al sur de México como Guerrero se reportan concentraciones del doble para el caso del hierro y de hasta nueve veces mayor para el manganeso de lo establecido en la norma.

TABLA 2.3 CONCENTRACIONES REPORTADAS PARA EL FE Y MN EN ESTADOS DE MÉXICO. FUENTE: ADAPTADO DE PETKOVA ET AL., 2000 Y GONZÁLEZ ET AL., 2018.

ESTADO	POZO/ACUÍFERO	Fe (mg/L)	Mn (mg/L)
Sonora	Guaymas, Pozo 1	< 0.1	1.3-1.45
Sonora	Guaymas, unión de los pozos	<0.05	0.44-0.56
Sonora	Navojoa, Pozo 14	<0.06	1.2-1.37
Veracruz	Pozo Vergel	0.33	0.39-0.54
Estado de México	Pozo 21, Peñón de Texcoco	<0.3	1.85-2.02
Estado de México	Acuífero Texcoco	0.54	0.46
Nuevo León	Linares, Pozo central	0.33	2.67-2.81
Hidalgo	Acuífero Cuautitlán-Pachuca	0.38	0.46
Puebla	Tehuacán, Pozo 1	0.32	0.54
Guerrero	Apango, Pozo principal	0.71	1.43
LMP (NOM 127 SSA1-1994)		0.3	0.15

2.1.2.4.1 CONCENTRACIONES DE HIERRO Y MANGANESO REPORTADAS EN AGUA SUBTERRÁNEA DEL ACUÍFERO ZONA METROPOLITANA DE LA CIUDAD DE MÉXICO

En zonas del acuífero Zona Metropolitana de la Ciudad de México, se han reportado concentraciones de hierro y manganeso que rebasan los límites máximos establecidos en la norma en pozos de extracción de agua para uso y consumo humano, particularmente en la zona oriente de la Ciudad (González *et al.*, 2018).

Becerril (1991), realizó un estudio que tuvo como objetivo evaluar la calidad del agua de los pozos localizados en el área de Santa Catarina Yecahuizotl. En esta área se encuentra una batería de catorce pozos, los cuales abastecen de agua potable a zonas de Tláhuac, Chalco, Santa Catarina, Los Reyes la Paz, San Miguel Teotongo y partes de Ciudad Nezahualcóyotl.

En este estudio se seleccionaron 10 pozos, realizando muestreos puntuales cada 15 o 20 días durante 14 meses. El período de muestreo abarcó de septiembre de 1987 a octubre de 1988, obteniéndose 18 muestreos, en cada muestreo se tomaron seis muestras de cada pozo y se les determinó 25 parámetros, incluyendo hierro total.

Los parámetros que se destacaron porque sus valores eran superiores a los establecidos en las normas para agua potable fueron nitrógeno en forma de nitratos, nitrógeno amoniacal, dureza total y hierro total.

Para 9 de los 10 pozos muestreados el hierro es el único metal pesado que supera el valor de la norma, se reportaron concentraciones máximas de 0.4 a 3.81 mg/L de hierro total. En la Tabla 2.4 se presentan los valores reportados para los 9 pozos con valores por encima de los límites establecidos en la normatividad.

TABLA 2.4 VALORES REPORTADOS DE HIERRO EN POZOS DE SANTA MARÍA YECAHIUZOTL. FUENTE: BECERRIL, 1991.

N° POZO	Fe (mg/L)	N° POZO	Fe (mg/L)
Pozo 1	0.4	Pozo 6	3.81
Pozo 2	0.83	Pozo 7	3.33
Pozo 3	1.13	Pozo 8	0.42
Pozo 4	1.41	Pozo 10	0.34
Pozo 5	1.0		

En estudios realizados en el Instituto de Geofísica de la UNAM, sobre las características del suelo, se determinó la presencia de hierro, pero en cantidades inferiores a las detectadas en los análisis, por lo que se supone que este metal puede provenir de contaminación antropogénica, ya que los lixiviados de los residuos depositados en el tiradero de Santa Catarina pueden llegar al acuífero a través del material volcánico de la Sierra del mismo nombre, que facilita su circulación (Becerril, 1991). De acuerdo con Domínguez *et al.* (2015), este es el caso de acuíferos en materiales geológicos fracturados, en el cual el riesgo es mayor debido al potencial de infiltración

relativamente rápido, sin oportunidad de retención de los componentes fisicoquímicos por parte del medio. Adicionalmente, la calidad del agua subterránea puede deteriorarse debido al bombeo intensivo que puede inducir el flujo de agua de mayor contenido iónico desde gran profundidad.

En estudio realizado por Domínguez-Mariani (1996) en muestras de agua tomadas de piezómetros de profundidad de 7 a 40 m en el acuitardo, reportó concentraciones de Fe^{2+} y Mn^{2+} de 1.28 – 1.84 mg/L y 0.17 – 0.25 mg/L respectivamente con presencia de condiciones reductoras. En el mismo estudio, la composición de agua subterránea a partir de dos pozos de la batería Santa Catarina reportó un intervalo de concentraciones de Fe^{2+} y Mn^{2+} de 0.09 – 0.14 mg/L y de 0.05 – 0.23 mg/L respectivamente. Estas concentraciones podrían asociarse a la influencia de agua residual infiltrada por fracturas en el acuitardo y debido a la composición del mismo.

Las concentraciones de Fe y Mn determinadas en un estudio en el agua subterránea en 2009 por el Sistema de Aguas de la Ciudad de México (SACMEX, 2009), tuvieron como intervalos 0.05 – 3.57mg/L y 0.019 – 3.32 mg/L, respectivamente. De acuerdo a los valores establecidos en la NOM 127-SSA1-1994 (0.3 mg/L para Fe y 0.15 mg/L para Mn), 7 de los 18 pozos muestreados reportaron valores por encima del valor de norma para Fe^{2+} y 8 pozos para el caso del Mn^{2+} . Los valores más altos se ubicaban al poniente del Cerro de la Estrella.

De acuerdo con lo anterior, la calidad del agua subterránea de la Alcaldía Iztapalapa se ha venido deteriorando, ubicándose fuera de los estándares marcados por la NOM-127-SSA1-1994.

En 2012 Domínguez *et al.* (2015), realizaron un estudio en donde se seleccionaron un total de 17 pozos de abastecimiento público en operación, distribuidos en la Alcaldía Iztapalapa a cargo del SACMEX. El muestreo se realizó en julio del 2012 y se determinaron 21 parámetros. Un factor determinante en la composición del agua de dicha alcaldía es el contenido de Fe^{2+} y Mn^{2+} que en algunos casos rebasan los límites establecidos para la NOM-127-SSA1-1994. El contenido de Fe^{2+} supera el valor normativo de 0.3 mg/L en tres de los pozos muestreados, mientras que, en el caso del valor máximo permisible para Mn^{2+} (0.15 mg/L) se tienen 8 pozos fuera de la norma referida.

Se reportaron diferentes comportamientos en las concentraciones de ambos iones. Concentraciones bajas de iones de Fe^{2+} y Mn^{2+} en Xochimilco y Peñón del Marqués, valores elevados de Mn^{2+} y bajos de Fe^{2+} en pozos ubicados al norte del Cerro de la Estrella probablemente asociados al agua de poro del acuitardo, valores altos de Fe^{2+} y bajos de Mn^{2+} en los pozos localizados en la Sierra de Santa Catarina que se asocian a fuentes antropogénicas desde superficie (Herndon *et al.*, 2011) o a la oxidación de efluentes domésticos que contienen materia orgánica (Goren, 2009) y valores altos en ambos parámetros, que ocurre en pozos ubicados en la planicie, lo que significa el efecto combinado de ambos procesos, tanto aportación del acuitardo como de fuentes antropogénicas.

Para el 2018 en la Ciudad de México para algunas zonas del acuífero Zona Metropolitana de la Ciudad de México, se han reportado concentraciones entre 0.189 y 26.7 mg/L para hierro y de 0.108 a 50 mg/L de manganeso en algunos pozos de extracción de agua potable, particularmente en la zona oriente de la Ciudad de México principalmente en las alcaldías Iztapalapa, Tláhuac y Xochimilco, (González *et al.*, 2018).

De acuerdo con González *et al.* (2018), para el caso de hierro, se determinó que la concentración promedio del agua es de 0.19 mg/L. No obstante, 7.81% de las muestras se reportan por arriba de los límites máximos permitidos de 0.3 mg/L y se concentra en 51 pozos localizados en las alcaldías Iztapalapa (16 pozos), Azcapotzalco y Tlalpan (7 pozos en cada una), Miguel Hidalgo (4 pozos), Gustavo A. Madero y Xochimilco (3 pozos en cada una), Álvaro Obregón, Benito Juárez, Coyoacán, Tláhuac (2 en cada una), Iztacalco (1 pozo). Para el caso de los pozos ubicados en la Alcaldía Iztapalapa, el hierro muestra un comportamiento variable a lo largo del año en los diversos pozos con tendencia a incrementar su valor a lo largo del tiempo.

Para el caso del manganeso se establece que el 94% de las muestras se encuentran por abajo del valor de norma (0.15 mg/L) determinando un valor promedio de 0.05 mg/L. El 6% de las muestras que no cumplieron se concentran en 36 pozos ubicados en las alcaldías: Iztapalapa (13 pozos), Azcapotzalco (7 pozos), Miguel Hidalgo y Xochimilco, (3 pozos), Gustavo A. Madero, Tláhuac, Venustiano A. Carranza (2 pozos), Benito Juárez, Cuauhtémoc, Iztacalco, Tlalpan (1 pozo). Para el caso de Iztapalapa es la alcaldía que presenta un mayor número de pozos con concentraciones altas de estos compuestos.

Existen evidencias de contaminación antropogénica, principalmente en los pozos de Iztapalapa y Tláhuac, donde se presentan altas concentraciones de Mn^{2+} y Fe^{2+} . El origen de este elemento también es geológico derivado de las capas de arcilla (ricas en Fe^{2+} y Mn^{2+}) del subsuelo. Estos elementos se incrementan cerca de la antigua zona de descarga en los alrededores del Lago de Texcoco donde además se incrementa la salinidad.

De acuerdo con el Reporte de resultados de la calidad del agua en pozos de la Alcaldía Iztapalapa del SACMEX para el mismo año (SACMEX, 2018), se reportan valores para 22 parámetros en 49 pozos, incluyendo hierro y manganeso total. Para el caso del Fe 10 de los 49 pozos muestreados reportaron valores por encima del valor de norma, 25 para el caso del Mn y 8 para ambos parámetros. En la Tabla 2.5 se muestran los pozos que presentaron valores por encima del límite máximo permisible tanto para el hierro como para el manganeso.

TABLA 2.5 CONCENTRACIONES REPORTADAS DE HIERRO Y MANGANESO EN POZOS UBICADOS EN LA ALCALDÍA IZTAPALAPA. FUENTE: ADAPTADO DE SACMEX, 2018.

POZO	FECHA DEL MUESTREO	Fe (mg/L)	Mn (mg/L)
Agrícola Oriental 1 (reubicado)	26/02/2018	0.801	1.914
Agrícola Oriental 5	17/12/2018	0.801	0.337
Agrícola Oriental 6	29/06/2018	0.553	0.410
Iztapalapa 6 (reubicado)	07/05/2018	0.423	0.279
Iztapalapa 8	04/04/2018	24.675	1.391
Panteón Civil 1	15/03/2018	13.070	0.290
Santa Catarina 3-A (reubicado)	09/03/2018	0.753	0.238
	12/03/2018	0.440	0.259
	16/04/2018	1.054	0.415
Unidad Modelo 3	19/02/2018	0.698	1.142
	28/05/2018	0.428	1.311

	03/09/2018	0.436	1.129
LMP (NOM 127 SSA1-1994)		0.3	0.15

Como se muestra en la Tabla anterior, la concentración máxima reportada para el hierro fue de 24.675 mg/L, valor similar al reportado por González *et al.* (2018). Sin embargo, para el caso del manganeso, el valor máximo reportado fue de 2.075 mg/L, pero se reportan un mayor número de pozos que rebasan el valor de norma en comparación a lo reportado por González *et al.* (2018).

Los problemas que se tienen con la extracción creciente, son continuos descensos del nivel más allá del nivel de bombeo e incremento de la mala calidad del agua subterránea, que ocasionan que cuando el agua de un pozo en particular no es recomendable para el abastecimiento, el SACMEX clausura el pozo. Este proceso se ha vuelto continuo en la alcaldía, lo que representa una significativa reducción de los volúmenes de agua dentro de los estándares recomendados para el suministro a la población. Por lo anterior, se han instalado sistemas de tratamiento del agua en cada pozo, cuyo número es creciente y en ocasiones es insuficiente para llegar a los límites máximos permitidos para agua potable (Domínguez *et al.*, 2015).

2.1.3 TRATAMIENTOS PARA LA REMOCIÓN DE HIERRO Y MANGANESO

2.1.3.1 TRATAMIENTOS PARA LA REMOCIÓN DE HIERRO

De acuerdo con Shalini y Pragnesh (2012), el hierro es uno de los metales más abundantes de la corteza terrestre. Esto se produce naturalmente en el agua en su forma soluble como hierro ferroso (hierro bivalente Fe^{2+}) o en su forma compleja como hierro férrico (hierro trivalente Fe^{3+}) en reacción con el ion hidróxido (OH^-) formando hidróxido férrico $Fe(OH)_3$.

La remoción de hierro es uno de los problemas presentes en la potabilización del agua. La presencia de este elemento en el agua involucra principalmente sabor, olor, efectos visuales, coloración en superficies (muebles y ropa) y la obstrucción en tuberías para el abastecimiento del agua. El exceso de hierro puede estar presente en el agua subterránea o puede ocurrir debido a la corrosión de las tuberías de hierro o a los residuos de coagulantes a base de hierro (Stegpniak *et al.*, 2008).

De acuerdo con Stegpniak *et al.* (2008), el agua subterránea contiene hierro debido al proceso de filtrado de la lluvia a través del suelo, rocas y minerales. A lo largo de su

descenso, el agua de lluvia recolecta hierro de estas fuentes y las deposita en el agua subterránea. La acidez del agua y el oxígeno disuelto juegan un papel importante en la cantidad de hierro recolectada. Una mayor acidez y niveles más altos de oxígeno disuelto conducen a una mayor corrosión, por lo cual es importante la remoción de este elemento presente en el agua subterránea.

De acuerdo con Shalini y Pragnesh (2012), existen varios métodos para la remoción del hierro utilizados en los procesos de potabilización del agua. Estos suelen ser inducidos por la precipitación de óxido de hierro/hidróxidos de hierro y, a menudo, implica la eliminación conjunta de impurezas orgánicas e inorgánicas debido a la fuerte capacidad de adsorción de los óxidos de hierro. Tales procesos son comercialmente significativos. Los precipitados de hierro son notoriamente gelatinosos, metaestables y difíciles de sedimentar y filtrar (Loan *et al.*, 2006).

Otros métodos reportados en la literatura para la remoción de hierro presente en el agua subterránea de acuerdo con Shalini y Pragnesh (2012) son: la electrocoagulación (EC), oxidación-filtración, oxidación, filtración (con diferentes tipos de medios filtrantes), intercambio iónico, ablandamiento, adsorción y procesos de membranas como la microfiltración (MF) y la nanofiltración (NF).

En la Tabla 2.6 se presenta un resumen de los principales métodos de remoción en cuanto a sus eficiencias y condiciones de operación. Procesos como la electrocoagulación presentan altas eficiencia de remoción de hasta 99%, sin embargo, presentan la desventaja del uso de electrodos que deben ser reemplazados regularmente, presentando costos adicionales en el tratamiento. El proceso con membranas también presenta altos porcentajes de remoción, debido a que este proceso es operado generalmente a altas presiones presenta altos costos de operación, además de los altos costos de las membranas que deben ser reemplazadas.

Los procesos como el intercambio iónico y la adsorción presentan una alternativa a los procesos antes mencionados, ya que tienen remociones altas (~90%), presentan la ventaja de poder ser regenerados a un bajo costo y son de fácil operación.

TABLA 2.6 COMPARACIÓN DE MÉTODOS PARA LA REMOCIÓN DE FE Y MN. FUENTE: ADAPTADO DE SHALINI Y PRAGNESH, 2012.

MÉTODO	EFICIENCIA DE REMOCIÓN (%)	CONDICIONES DE OPERACIÓN	COSTO	USOS	VENTAJAS	DESVENTAJAS
Electrocoagulación	95-99	Intensidad de corriente 0.01-0.04 A/m ² , pH ~7.5	Aprox. 6.05 US\$/m ³	Uso doméstico	Equipo simple y de fácil operación. Remoción de color, sabor y olor. Puede ser utilizada en áreas rurales, el sistema puede ser conectado a un panel solar para llevar a cabo el proceso.	Los electrodos de sacrificio se disuelven en corrientes de aguas residuales como resultado de la oxidación, y deben ser reemplazados regularmente.
Oxidación/ filtración	80-90	Intervalo de pH 7.5 a 8.5	Aprox. 4.05 US\$/m ³	Zonas rurales	El oxidante, oxida el Fe y Mn formando precipitados eliminando los iones metálicos del agua. Método de bajo costo cuando se utiliza oxígeno del ambiente como agente oxidante.	El oxidante es difícil de almacenar y transportar de manera segura y puede ser muy corrosivo para el sistema. El oxígeno del aire es un oxidante débil. Rápida colmatación del sistema por formación de precipitados.
Intercambio iónico	~ 90	Eficiente para agua que contiene menos de 25 mg/L de Fe/Mn disuelto	El costo depende del intercambiador utilizado	Para agua subterránea y superficial	Regeneración de resinas para su reutilización. Utilización de intercambiadores naturales de bajo costo.	Agotamiento del intercambiador. Se debe evitar la oxidación de los iones metálicos para que no haya precipitación y afectar la eficiencia del proceso.

Adsorción	84-92	Operado bajo condiciones anóxicas que suprimen la oxidación de Fe y Mn	Bajo costo	Útil para aguas superficiales	Ciclos de filtración más largos debido a que la pérdida de carga es más lenta. Mejor calidad del filtrado. Menor cantidad de agua de retrolavado.	Utilización de agentes para la desorción del contaminante y agua de retrolavado.
Filtración (carbón activado u otro material filtrante)	75-90	Material filtrante depende de la composición química y concentración del contaminante	Bajo costo	Usado en regiones municipales	Multifuncional y no es necesario agregar agentes químicos.	No puede reducir significativamente la contaminación bacteriana. Utilización de agua de retrolavado.
Procesos de membranas (MF,NF)	80-90	Procesos generalmente a altas presiones	Altos costos	Adaptable para uso doméstico	Puede controlar microorganismos patógenos como virus. Filtración por exclusión de tamaño. No necesita adicionarse agentes químicos.	UF, remoción parcial de los constituyentes inorgánicos disueltos como el Fe y Mn. Operación a altas presiones. Colmatación de membranas.
Biorremediación	70	La condición anaeróbica es más adecuada	Bajos costos	Uso para tratamiento de agua subterránea	Adición de cepas de microorganismos al medio para mejorar la degradación de contaminantes.	Metales pesados como el cadmio y plomo no son absorbidos o capturados fácilmente por los microorganismos.

Los métodos fisicoquímicos como la precipitación química, oxidación química, tratamiento electroquímico, filtración y tecnología de membranas han sido usados ampliamente para remover estos iones metálicos. Estos procesos pueden ser inefectivos, requieren de altas inversiones económicas y generación de residuos de tratamiento especial (Volesky, 1990). Por ello es evidente pensar en un proceso que sea eficiente y a un costo razonable para la remoción de éstos.

De acuerdo con Nitasha *et al.* (2017), recientemente, una gran cantidad de técnicas han sido adaptadas para la remoción de hierro en diferentes tipos de fuentes de agua. Estos métodos pueden ser clasificados en 4 categorías diferentes: métodos convencionales, métodos biológicos, métodos de tecnología basada en membranas y métodos basados en nanotecnología (Figura 2.1).

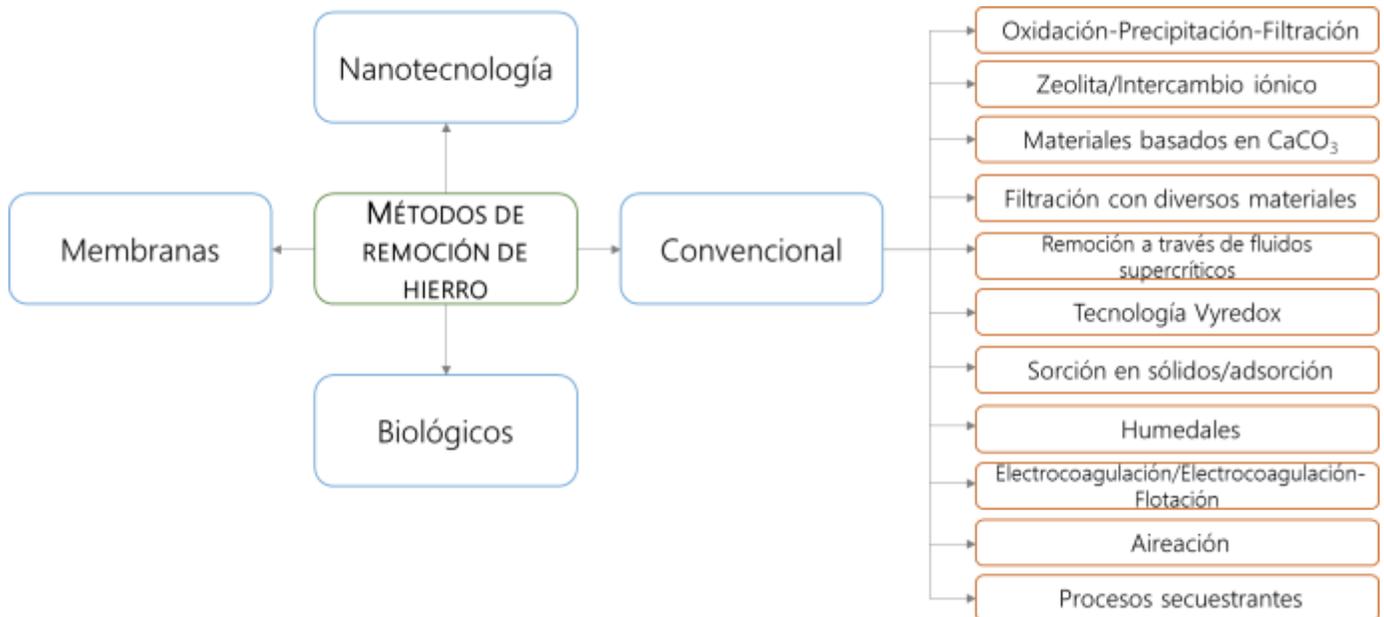


FIGURA 2.1 CLASIFICACIÓN DE MÉTODOS PARA LA REMOCIÓN DE HIERRO.

FUENTE: ADAPTADO DE NITASHA ET AL., 2017.

Las técnicas convencionales incluyen 11 diferentes métodos, los cuales presentan diferentes eficiencias de remoción, así como ventajas y desventajas.

En la Tabla 2.7 se muestran los métodos para la remoción de hierro para distintas fuentes de agua, los intervalos de concentración, parámetros considerados en la experimentación, así como las eficiencias de remoción reportadas.

De acuerdo con la Tabla, el tratamiento de oxidación, precipitación y filtración se han utilizado en fuentes de agua subterránea, con oxidantes como el permanganato de potasio y el hipoclorito de sodio, los parámetros a considerar en este tipo de tratamiento son el pH, la concentración y tipo de oxidante, obteniendo eficiencias de remoción de hasta 95% a un pH de 7.5. Para el caso del intercambio iónico, experimentos realizados con zeolitas naturales muestran un menor porcentaje de remoción (70%) en comparación con las resinas artificiales (80%), sin embargo, los resultados obtenidos son favorables debido a las altas concentraciones iniciales con las que se trabajaron en dichos experimentos. Los parámetros a considerar en este tratamiento son principalmente el tiempo de contacto, pH de la disolución, temperatura, cantidad y tipo de material, parámetros que también son considerados en métodos como la adsorción.

En general, los métodos que presentan altas eficiencias de remoción (de 95 hasta 99%) son: la oxidación, filtración, fluidos supercríticos, adsorción electrocoagulación, aireación, biológicos y procesos con membranas, en comparación con los métodos como: la Tecnología Vyredox, humedales y los procesos secuestrantes que reportan eficiencias de remoción de 3.12, 70 y 66% respectivamente.

TABLA 2.7 MÉTODOS DE REMOCIÓN DE HIERRO PARA DIFERENTES CASOS DE ESTUDIO. FUENTE: ADAPTADO DE NITASHA ET AL., 2017.

MÉTODO	TIPO DE FUENTE	MATERIAL USADO	CONCENTRACIÓN DE HIERRO (mg/L)		pH	PARÁMETROS	EFICIENCIA DE REMOCIÓN	REFERENCIA
			INICIAL	FINAL				
Oxidación- Precipitación- Filtración	Asub	NaOCl	0.65	0.008	6-9	pH, conc. Oxidante. Conc. Oxidante y agente coagulante.	88% 90-95%	Kan <i>et al.</i> , 2012. Bordoloi <i>et al.</i> , 2013.
	Asub	KMnO ₄	0.3-5	<0.1	7-7.5			
Zeolita/Intercambio iónico	AR	Resina	300	60	5	Tiempo de contacto, pH. Tiempo de contacto, cantidad de adsorbente, Temperatura.	80% 70%	Bulai y Cioanca, 2011. Al-Anber, 2008.
	ASin	Zeolita Natural	1000	300	-			
Materiales de CaCO ₃	Asub	Cal/Concreto	50	<0.3	6.9	Vol. poro, altura columna. Tamaño de poro de los materiales.	99% 98%	Wang <i>et al.</i> , 2013. Wang <i>et al.</i> , 2013.
	Asub	Cal/Dolomita /Concreto	50	<0.1	6.8			
Filtración	Asub	Arena	1.14	0.112	6.8-	Altura filtro, medio filtrante. Tiempo de corrida. pH, tasa de filtración, temperatura, medio filtrante.	90% 98% -	El-Naggar, 2010. Nemade <i>et al.</i> , 2008. Bong-Yeon, 2005.
	Asub	Filtro de suelo	5-10	0.06-	7.6			
	ASup	Filtro de arena aireado	-	0.1 1-1.5	7-7.4 6-6.8			
Fluido supercrítico	ADes	TTA	10	0.2	3	Agente quelante, tiempo de extracción.	98%	Yazdi y Beckman, 1996.
Tecnología Vyredox	Asub	Oxidación por aireación	3-5	-	-	Número de ciclos de inyección, tiempo de inyección.	3.12%	Osuna <i>et al.</i> , 1988
Adsorción	AR	Bentonita	100	2	3	Conc. Inicial Fe. Tipo de adsorbente, tiempo de operación. Posición de la cama filtrante, tipo de adsorbente.	98% >90% 99%	Tahir y Rauf, 2004. Modin <i>et al.</i> , 2011. Dalai <i>et al.</i> , 2015.
	Asub	CAG	3.1	-	7.2-9			
	AR	CA-CA y CA-B	100	1	-			
Humedales	AR	Humedal aerobio	3	<0.3	-	Tipo de agua residual. Punto de muestreo.	40-80% 74.1%	Johnson y Younger, 2006. Khan <i>et al.</i> , 2009.
	AR		2		-			

MÉTODO	TIPO DE FUENTE	MATERIAL USADO	CONCENTRACIÓN DE HIERRO (mg/L)		pH	PARÁMETROS	EFICIENCIA DE REMOCIÓN	REFERENCIA
			INICIAL	FINAL				
		Humedal construido		0.07-0.027				
Electrocoagulación	APot	Electrodos de Aluminio	25	0.25	7	Intensidad de corriente, distancia de electrodos.	99.2%	Ghosh <i>et al.</i> , 2008.
Aireación	ASub ASub	Planta piloto Reactor "Airlift"	0.98-2.45 12.5	<0.3 <0.3	7-8 7.3	Altura del medio filtrante. Tiempo de residencia, pH, flujo de aire, conc. Inicial de Fe.	70-90% 97%	Stembal <i>et al.</i> , 2005. El Azher <i>et al.</i> , 2008.
Procesos secuestrantes	ASub	Agentes secuestrantes	-	-	7-8	Dosis del agente.	66%	Volpe, 2012.
Biológicos	APot	Biofiltro	5	0.2	8	Co-precipitación con Mn y NH ₃ .	96%	Gouzinis <i>et al.</i> , 1998.
Membranas	ASub ASub	Membranas de MF Membranas de UF	10 15	<0.5 <0.2	8 6-8	Intensidad de mezclado. Tiempo, OD en el agua subterránea.	95% 98%	Lin <i>et al.</i> , 2013. Du <i>et al.</i> , 2017.
Nanotecnología	AR	Nanotubos de carbón/ nano partículas de óxido de hierro	10-20	0.11-0.22	8.2	pH, dosis de adsorbente	98.97%	Alimohammadi <i>et al.</i> , 2017.

ASub: Agua subterránea; AR: Agua residual; ASin: Agua sintética; ASup: Agua Superficial; ADes: Agua desionizada; APot: Agua potable; TTA: Thenoyltrifluoroacetato; CAG: Carbón activado granular; CA-CA: Carbón activado a base de cáscaras de arroz; CA-B: Carbón activado a base de bagazo de caña de azúcar; MF: Microfiltración; UF: Ultrafiltración.

En la Tabla 2.8 se muestran las principales ventajas y desventajas de los métodos convencionales, así como de los tres antes mencionados: por membranas, biológicos y de nanotecnología.

Como se observa en la Tabla, existen diversas ventajas y desventajas para los diferentes métodos de remoción del hierro. Aquellos que presentan una alta remoción regularmente están asociados a altos costos, como es el caso de las membranas o de la nanotecnología. Esta última también se encarece debido a que es necesario utilizar otro proceso para la separación del nanomaterial del agua. Para el caso de los métodos con bajos costos, algunos presentan bajas eficiencias de remoción (humedales y procesos secuestrantes).

Al elegir el método de remoción, es importante tomar en cuenta factores como: costo del proceso o del material, así como la disponibilidad del mismo en la región, condiciones de operación y las características del sitio donde se pretende implementar el tratamiento, ya que en ocasiones no se cuenta con las condiciones o el personal capacitado para la operación del mismo. Estos son factores importantes que definen el éxito o fracaso del método de remoción a implementar.

TABLA 2.8 VENTAJAS Y DESVENTAJAS DE LOS MÉTODOS DE REMOCIÓN DE HIERRO. FUENTE: ADAPTADO DE NITASHA ET AL., 2017

MÉTODO	VENTAJAS	DESVENTAJAS	COSTO
Oxidación- Precipitación- Filtración	-Operación simple. -El oxidante usado mata las bacterias que causan enfermedades.	-Corrosión en partes del sistema por el oxidante. -Dificultad de transporte y almacenaje del oxidante.	Bajo (~4US\$/m ³)
Zeolita/Intercambio iónico	-Efectiva remoción de hierro orgánico. -Puede ser utilizada después de la regeneración.	-Remoción sólo para cantidades pequeñas. -Taponamiento por la oxidación. -Necesitan retrolavados.	Bajo (0.2US\$/barril)
Materiales de CaCO ₃	-No efecto de la temperatura y tasa del flujo. -Eficiencias de remoción altas.	-Reduce la eficiencia en presencia de co-cationes, materia orgánica natural y bajo pH.	Bajo
Filtración	-Tasa altas. -No necesita compuestos químicos.	-Reduce la eficiencia altas temperaturas -Necesitan retrolavados	Bajo

	-Efectivos para la remoción de agentes patógenos.	-Inefectivo para la remoción de Fe inorgánico.	
Fluido supercrítico	-La remoción aumenta con forme aumenta el tiempo de contacto ente el agente quelante y el hierro.	-Proceso complejo. -Alto costo de los reactivos.	Alto
Tecnología Vyredox	-Sin uso de reactivos.	-Bajas eficiencias de remoción. -Riesgo de bloqueo.	Alto
Adsorción	-Bajo costo. -Operación simple. - Sin uso de compuestos químicos.	-Inefectivo para la remoción de patógenos. -Reduce la eficiencia en presencia de co-cationes.	Bajo
Humedales	-Sin uso de químicos -Incrementa la eficiencia con altas tasas de flujo. -Combinación con otros métodos.	-Bajas eficiencias de remoción. -Ineficientes para la remoción en aguas con altas concentraciones de Fe -Requieren terrenos grandes para su instalación.	Bajo
Electrocoagulación	-Equipo simple. -Fácil operación. -Altas eficiencias de remoción.	-Reemplazo regular de los electrodos. -Ineficiente a bajos pH. - Requiere altas densidades de corriente.	Bajo (~0.2US\$/m ³)
Aireación	-No necesita compuestos químicos. -Buen mezclado. -Altas tasas de transferencia de masa.	-Altos tiempos de residencia. -Alta inversión de capital.	Bajo
Procesos secuestrantes	-Fácil operación. -No produce residuos.	-Bajas eficiencias. -Reduce la eficiencia en presencia de alcalinidad y dureza. -Baja eficiencia en el proceso en presencia de agentes oxidantes como el cloro.	Bajo
Biológicos	-Alta selectividad para diferentes cepas de bacterias. -Altas eficiencias. -Bojo costo, no necesita compuestos químicos.	-Adecuado sólo para pH 7 -Requiere largos periodos de adaptación. -Pérdida de cepas en los lavados de los filtros.	Bajo
Membranas	-Procesos automatizados. -Alta selectividad. -Alta eficiencia.	-Ensuciamiento de la membrana. -Reduce la eficiencia después de varios ciclos de operación.	Alto

Nanotecnología	<ul style="list-style-type: none"> -Alta selectividad. -Altas eficiencias. -Gran área superficial. -Alta especificidad debido a la química de superficie de los nanotubos. 	<ul style="list-style-type: none"> -Toxicidad por medio de las nanopartículas. -Dificultad en la remoción en el agua debido al tamaño de la nanoescala. 	Alto
----------------	--	---	------

Por lo antes mencionado, es importante buscar y comparar métodos de bajo costo con altas eficiencias de remoción como es el caso de la filtración, la adsorción o el intercambio iónico, los cuales son también de fácil operación.

2.1.3.2 TRATAMIENTOS PARA LA REMOCIÓN DE MANGANESO

De acuerdo con Deepti *et al.* (2016), el manganeso, es un metal de color gris rojizo, el cual, es el doceavo elemento más abundante en la corteza terrestre, con una concentración estimada de 0.095%. El manganeso puede estar presente en el agua en su forma soluble como Mn^{2+} y Mn^{7+} , y en su forma insoluble Mn^{4+} .

La presencia de Mn^{2+} en el agua, puede causar un sabor indeseable, coloración en los muebles sanitarios y en la ropa. Cuando éste está presente en el agua potable, puede conducir a su bioacumulación (Patnaik, 2002).

Existen diferentes métodos, que se han aplicado a lo largo del tiempo para la remoción de manganeso en agua, de acuerdo con Deepti *et al.* (2016), estas técnicas son: precipitación, coagulación/floculación, intercambio iónico, oxidación-filtración, operaciones electroquímicas, operaciones biológicas, adsorción y procesos de membrana (Figura 2.2).

En la Figura 2.2 se muestran los métodos utilizados para la remoción de manganeso, donde se encuentra el método de la precipitación el cual se lleva a cabo por medio de reacciones con hidróxidos para formar hidróxido de manganeso, con carbonatos formando carbonato de manganeso o por medio de procesos oxidativos mediante un oxidante para formar óxidos de manganeso, todos estos insolubles en agua. Al implementar este método, es necesario la utilización de un segundo método como la filtración para remover los precipitados generados.

Entre los métodos para la remoción de manganeso también se encuentran la coagulación-floculación, intercambio iónico, la electrocoagulación, oxidación-filtración y procesos con membranas. Todos estos también utilizados en la remoción del hierro.

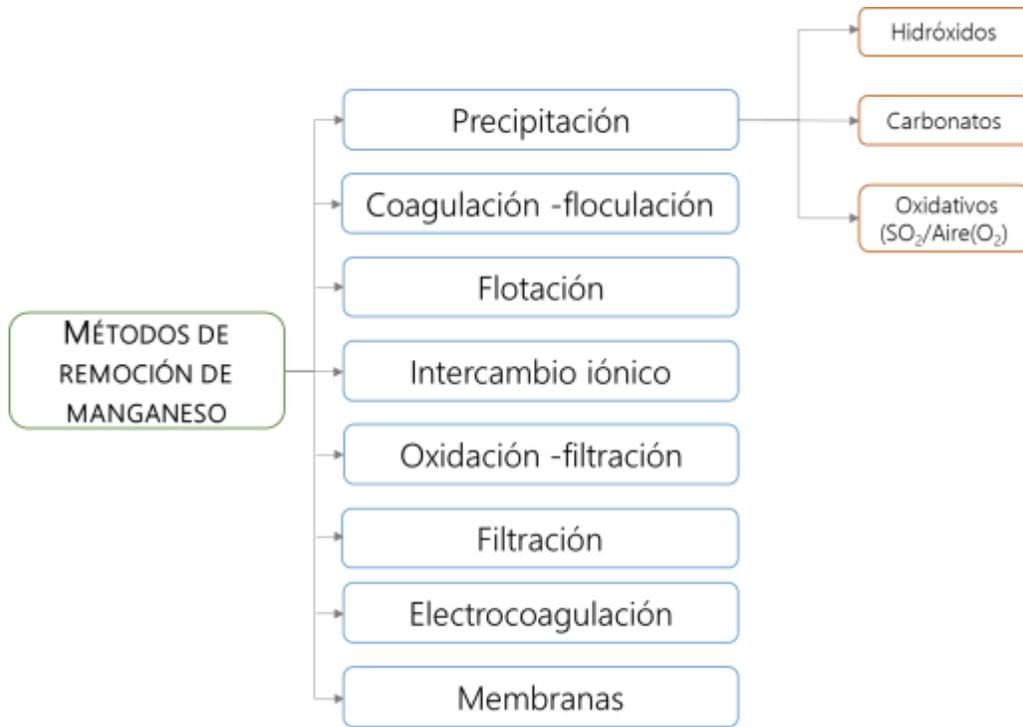


FIGURA 2.2 MÉTODOS PARA LA REMOCIÓN DE MANGANESO.

FUENTE: ELABORACIÓN PROPIA, ADAPTADO DE DEEPTI ET AL., 2016.

En la Tabla 2.9 se muestra una revisión de trabajos realizados en este campo hasta la fecha, por la cual se puede concluir sobre las técnicas más eficientes, para la remoción de los iones de manganeso. Los métodos de remoción que reportan altas eficiencias de remoción (de 96 hasta 100%) son: la flotación, precipitación con hidróxido de sodio y carbonato de sodio, coagulación-floculación, adsorción y procesos de membranas. De los métodos anteriores, la flotación, precipitación y coagulación-floculación, tienen como desventaja la generación de lodos, presentando costos adicionales para la disposición de los mismos o de su tratamiento. En comparación, métodos como la adsorción y la oxidación-filtración presentan de igual manera altos porcentajes de remoción, con la ventaja de no generar lodos y con la opción de regeneración del medio a través de regenerantes o retrolavados, presentan bajos costos y son de fácil operación. De acuerdo con Goher *et al.* (2015) muchos adsorbentes naturales de bajo costo, presentan bajas eficiencias de remoción, por lo que es necesario realizar pruebas experimentales para conocer las condiciones óptimas para alcanzar la remoción deseada.

TABLA 2.9 MÉTODOS DE REMOCIÓN DE MANGANESO PARA DIFERENTES CASOS DE ESTUDIO. FUENTE: ADAPTADO DE DEEPTI ET AL., 2016.

MÉTODO	pH	CONCENTRACIÓN DE Mn (II) (mg/L)		EFICIENCIA DE REMOCIÓN	COMENTARIO	REFERENCIA	VENTAJAS	DESVENTAJAS
		INICIAL	FINAL					
Flotación	8-12	5.5	1.5	96%	Precipitación por flotación.	Gregory <i>et al.</i> , 1980.	Operación simple, bajo costo, método ampliamente utilizado	Generación de lodos, costos adicionales para la disposición de lodos, requiere de valores altos de pH, no apropiado para concentraciones bajas del metal.
Precipitación con NaOH	8.2	1791	534	71.4%	Solución sintética.	Zhang y Cheng, 2010.	Mejora de la estabilidad y sedimentación de los lodos.	Generación de lodos, costos adicionales para la disposición de lodos.
	9	1791	10	99.5%	Solución sintética.	Zhang y Cheng, 2010.		
Precipitación con Na ₂ CO ₃	9.5	1764	1	99.9%	Solución sintética.	Zhang y Cheng, 2010.	Bajos costos de operación, alta selectividad.	Altos costos de mantenimiento, altos costos de capital.
Coagulación-floculación	11	1085	1.8	99.83%	AlCl ₃ como coagulante con KMnO ₄ como ayuda de coagulante.	Charemtanyarak, 1999.	Bajo costo, bajo consumo de energía, fácil operación.	Generación de lodos, costos adicionales para la disposición de lodos.
Oxidación-filtración	NA	0.5-1.45	0.05	96%	NaOCl como oxidante, remoción simultánea de Fe: 92%. Agua subterránea, KMnO ₄ como oxidante, Remoción de Fe: 37.2%	Salema <i>et al.</i> , 2012.	Método mayormente utilizado, bajo costo, no requiere de electricidad.	Dificultades para el transporte y almacenaje del oxidante, desgaste de partes del sistema debido a la corrosión.
	8	NA	NA	30.6%		Phatai <i>et al.</i> , 2014.		
Adsorción	7	2	NA	79.05%	Adsorción con carbón activado granular. Zeolita, T= 25 ± °C, Tiempo: 60 min. Dosis: 5-15 g/L.	Goher <i>et al.</i> , 2015.	Bajo costo, altos porcentajes de remoción, regeneración de adsorbentes.	Muchos adsorbentes naturales de bajo costo, presentan bajas eficiencias de remoción, no recomendable para altas concentraciones del metal.
	2-6	12-24	NA	97%		Esfandiar <i>et al.</i> , 2014.		
Membranas	9.3	0.5	NA	>95%	Microfiltración (MF), membrana de polietileno.	Han <i>et al.</i> , 2007.	Alta eficiencia, no requiere de compuestos químicos, compacto, no produce lodos, simple automatización.	Altos costos de operación, bajo flujo de permeado, ensuciamiento de la membrana.
	4-9	1.0	NA	100%	Ultrafiltración (UF), polímero mejorado.	Teng <i>et al.</i> , 2001.		

NA: No aplica.

2.1.3.3 MÉTODOS PARA LA REMOCIÓN DE HIERRO Y MANGANESO

2.1.3.3.1 OXIDACIÓN-PRECIPITACIÓN-FILTRACIÓN

La oxidación del hierro y manganeso soluble a su forma insoluble, resulta en un precipitado por la presencia de estos metales en el agua, usualmente presentes en agua subterránea. El precipitado resultante es removido a través de un proceso de filtración. Esta es una de las técnicas convencionales más usadas para la remoción de ambos metales.

El proceso de oxidación tanto del hierro (de Fe^{2+} a Fe^{3+}) y del manganeso (de Mn^{2+} a Mn^{4+}), es un proceso simple, el cual involucra el uso de un oxidante. De acuerdo con Nitasha *et al.* (2017), los oxidantes generalmente utilizados son:

1. Hipoclorito de sodio.
2. Permanganato de potasio
3. Peróxido de hidrógeno
4. Cloro
5. Ozono
6. Dióxido de cloro

La base de este proceso es la transferencia de electrones de las especies tanto del hierro como del manganeso presente en el agua, hacia el agente oxidante.

Después de la conversión a Fe^{3+} estos iones reaccionan con los iones hidroxilos para formar hidróxido de hierro ($\text{Fe}(\text{OH})_3$), compuesto insoluble que precipita. Para el caso del manganeso la especie Mn^{2+} transfiere electrones al oxidante para convertirse en la especie Mn^{4+} , la cual reacciona con el oxígeno para formar dióxido de manganeso (MnO_2), compuesto que precipita.

La selección del oxidante para el tratamiento depende del costo de éste y de la cantidad de agua que va a ser tratada (Nitasha *et al.*, 2017).

De acuerdo con Kan *et al.* (2012), el cloro es un oxidante usualmente utilizado para la remoción del hierro en el tratamiento del agua. De acuerdo al autor antes mencionado, se realizó un estudio preliminar en agua subterránea, para la evaluación de la remoción de hierro mediante oxidación con cloro y microfiltración. Inicialmente, el hierro contenido en la muestra de agua fue oxidado utilizando hipoclorito de sodio (NaOCl) seguido de microfiltración. La forma oxidada e insoluble de hierro presente en la

membrana utilizada para la microfiltración se estudió utilizando un contador de partículas.

Para investigar el efecto de la dosis de oxidante, el pH y el tiempo de reacción para la remoción del Fe, se utilizó la prueba de jarras. La concentración inicial de hierro en el agua fue de 0.65 mg/L, la concentración final obtenida después de la oxidación y de la filtración fue de 0.08 mg/L en un intervalo de pH de 6-9. La eficiencia de remoción de hierro del proceso aumentó con el incremento del pH y concentración del oxidante.

Además del cloro, el permanganato de potasio (KMnO_4) también se ha utilizado para la remoción del hierro. Sin embargo, el costo y las posibilidades de coloración rosa en los sistemas de agua debido al KMnO_4 limitan su uso a gran escala (Robinson, 1998). En un estudio realizado por Bordoloi *et al.* (2013), en Assam, India, se utilizó KMnO_4 para la remoción de hierro del agua subterránea a través del proceso de oxidación a un pH óptimo. Inicialmente, el acondicionamiento del pH se realizó utilizando bicarbonato de sodio (NaHCO_3), seguido de oxidación y precipitación de los iones ferrosos. La concentración inicial en el agua subterránea fue de 0.3 a 5 mg/L, que se redujo a menos de 0.1 mg/L después de la oxidación con KMnO_4 seguido de filtración. El pH final para el estudio estaba en el intervalo de 7 a 7.5.

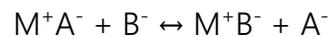
El KMnO_4 de igual manera se ha utilizado como oxidante para precipitar Mn^{2+} , por medio de este método se han logrado alcanzar porcentajes de remoción de hasta el 96% en agua subterránea (Menard y Demopoulos, 2007; Nishimura y Umetsu, 2001). De acuerdo con Salem *et al.* (2012), este método se ha utilizado para tratar agua subterránea del Distrito Delta, Egipto. Además, otros casos de estudio reportan la remoción del ion Mn^{2+} del agua subterránea por oxidación con KMnO_4 seguido de microfiltración (Ellis *et al.*, 2000) u oxidación seguida de floculación, sedimentación y filtración obteniendo porcentajes de remoción de Mn^{2+} del 95% (Roccaro *et al.*, 2007).

En un estudio realizado por Phatai *et al.* (2014), se utilizó agua subterránea sintética para la remoción de Mn^{2+} por oxidación usando permanganato de potasio. Además, estudiaron el efecto de parámetros como dosis del oxidante, presencia de co-iones (Ca^{2+} , Mg^{2+}) y adición de alumbre en la remoción de Mn^{2+} y Fe^{2+} . La eliminación parcial de Mn^{2+} usando la aireación en un sistema simple y uno dual fue del 30.6% y del 37.2% respectivamente. Para reducir la concentración de Mn^{2+} por debajo de su nivel de contaminación máxima, se requirió una dosis mínima de oxidante de 0.603 mg/L de KMnO_4 .

2.1.3.3.2 ZEOLITAS/INTERCAMBIO IÓNICO

El proceso de intercambiar iones, ya sea catiónico o aniónico, entre dos disoluciones electrolíticas es llamado intercambio iónico. Este proceso es útil para la separación y remoción en disoluciones que contiene iones disueltos (Shkolnikov *et al.*, 2012).

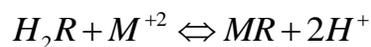
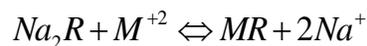
Es una operación de separación basada en la transferencia de material fluido a través de una base sólida. El proceso implica la transferencia de uno o más iones de la fase fluida al sólido, por intercambio de iones de la misma carga que se encuentran unidos por fuerzas electrostáticas a grupos funcionales. La reacción de intercambio iónico de forma general se puede representar como:



Donde M^+A^- representa el sólido, B^- el ion a intercambiar en la disolución (contaminante), M^+B^- el sólido una vez ocurrido el intercambio iónico y A^- la disolución con el ion intercambiado por la zeolita

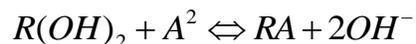
Los intercambiadores iónicos pueden ser de tipo catiónico cuando intercambian iones cargados positivamente (cationes) o intercambiadores aniónicos que intercambian partículas cargadas negativamente (aniones).

Los intercambiadores catiónicos separan los cationes de una disolución, intercambiándolos generalmente por iones sodio (ciclo del sodio) o por iones hidrógeno (ciclo del hidrógeno). A continuación, se muestran las reacciones para ambos casos:



Donde R indica la zeolita o resina y M^{+2} representa el catión (Cu^{+2} , Fe^{+2} , Ni^{+2} , Ca^{+2} , Mn^{+2} , Mg^{+2}).

Por otro lado, los intercambiadores aniónicos separan aniones de una solución intercambiándolos por iones hidróxido, la separación viene representada por la siguiente ecuación:



Donde A^2 representa el anión, de esta forma aniones tales como SO_4^{2-} , CrO_4^{2-} se eliminan de la solución. La regeneración se hace después de la ruptura, normalmente precedida por lavado a contracorriente. Los regenerantes normalmente utilizados son hidróxido de sodio y amonio (con concentraciones normales de regeneración del 5-10% en peso) para el caso de los intercambiadores aniónicos y para el caso de los intercambiadores catiónicos se requiere de un ácido fuerte como es el ácido sulfúrico o clorhídrico o soluciones de cloruro de sodio.

Los intercambiadores iónicos a su vez se dividen de acuerdo a su grupo funcional, ya sea en ácidos fuertes o débiles para el caso de los intercambiadores catiónicos o en bases fuertes y débiles para los aniónicos. En la Figura 2.3 se muestra un esquema de esta categorización.

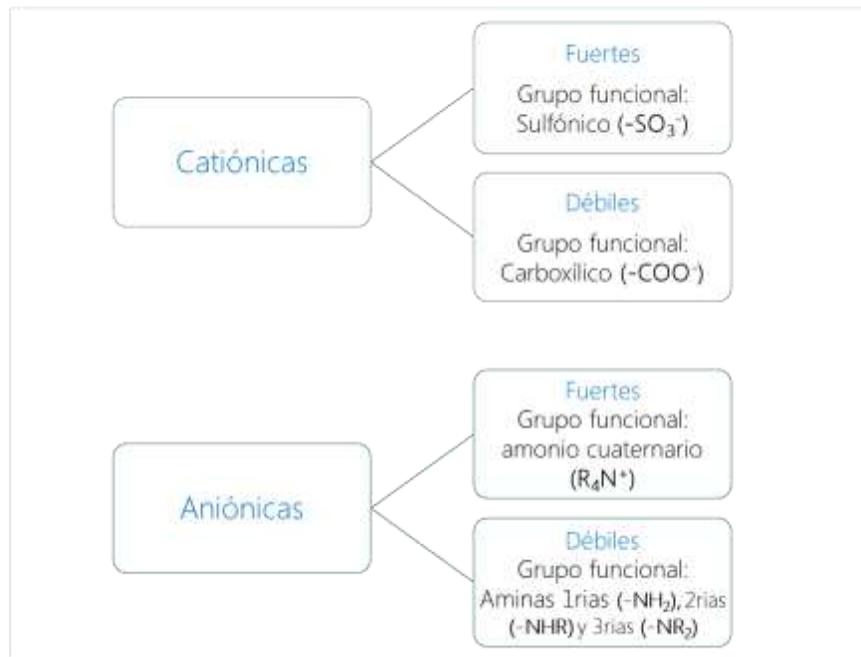


FIGURA 2.3 TIPOS DE INTERCAMBIADORES IÓNICOS EN FUNCIÓN DE SU GRUPO FUNCIONAL. FUENTE: ADAPTADO DE OLVERA - VELONA, 2004.

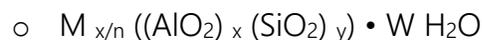
De acuerdo con Colin-Cruz (2008), existen diversos factores que afectan la eficiencia del proceso tales como:

- Afinidad de la resina por un ion en particular
- pH de la solución si el grupo activo tiene carácter ácido o básico
- Concentración de los iones
- Temperatura

- e) Velocidad de la transferencia
- f) Proceso estequiométrico

Los intercambiadores iónicos como las zeolitas, juegan un papel importante en el proceso. Durante éste, el ion presente en el intercambiador (zeolita) es remplazado por el ion que se desea remover presente en el agua. Las zeolitas son aluminosilicatos muy cristalinos, tridimensionales que están constituidas de canales y cavidades de dimensiones moleculares. Una característica distintiva de las zeolitas deshidratadas, en su desempeño como adsorbentes microporosos, es la presencia tanto en sus canales como en sus cavidades de cationes (M^+) compensatorios de la excesiva carga negativa de su esqueleto aluminosilícico. Las interacciones de las moléculas adsorbidas con los centros de adsorción en zeolitas, que convencionalmente se llaman interacciones electrostáticas, se añaden a las interacciones provenientes de las fuerzas de dispersión, conduciendo de esa forma la existencia de una considerable energía de adsorción en los substratos zeolíticos. Las zeolitas presentan una estructura cristalina formada por la combinación tridimensional de tetraedros. Consisten en un armazón de tetraedros de $[SiO_4]^{4-}$ y $[AlO_4]^{5-}$ conectado el uno al otro en las esquinas por medio de átomos de oxígeno (Olguín, 2010). Al unirse un tetraedro con otros se forman redes tridimensionales en las que iones y moléculas son separados de acuerdo a su tamaño molecular. Por lo anterior las zeolitas son conocidas como mallas o tamices moleculares (Guerra, 2001). Las estructuras típicas de las zeolitas son: atómicas, tetraédrica y cristalina.

La fórmula estructural de las zeolitas está basada en una celda unitaria cristalográfica y puede ser representada por:



Donde n es la valencia del catión M^{n+} , W es el número de moléculas de H_2O por celda unitaria, x e y son el número total de tetraedros por celda unitaria; la relación y/x puede adquirir valores distintos dependiendo del tipo de zeolita y representar un comportamiento característico del material. Un ejemplo de zeolita es la Clinoptilolita la cual está representada por:



La relación de Si/Al es un factor con el cual se determinan las propiedades fisicoquímicas de estos sólidos. De acuerdo con la regla empírica denominada regla de

Lowestein, dos átomos de Al coordinados tetraédricos no pueden ocupar posiciones adyacentes en una red cristalina. En consecuencia, la mínima relación Si/Al sería aquella que corresponde a una situación en la que se alternan perfectamente los átomos de aluminio con los de silicio dando como resultado una estructura de relación Si/Al = 1 (Díaz, 2002). Los cationes M^{n+} se alojan en el interior de los canales y cavidades de los canales de la estructura y compensan la carga negativa introducida por las especies $[\text{SiO}_4]^{4-}$ y $[\text{AlO}_4]^{5-}$ y pueden ser monovalentes (Na^+ , K^+ , H^+), divalentes (Mg^{2+} , Ca^{2+}), o trivalentes.

De acuerdo con Flanigen (2008), las zeolitas se clasifican principalmente en dos diferentes criterios:

- a) En función de su origen
- b) En función de su contenido de aluminio o silicio

En función de su origen se clasifican en naturales y sintéticas. Las naturales son las que existen en la corteza terrestre y se formaron mediante fenómenos naturales. Las sintéticas son las producidas artificialmente en el laboratorio.

En función del contenido de aluminio o silicio se clasifican en alto, medio y bajo contenido de Al o Si.

Las características de las zeolitas dependen esencialmente de la estructura y de la composición química de éstas. En la Tabla 2.10 se muestran algunas características generales de las zeolitas.

TABLA 2.10 CARACTERÍSTICAS GENERALES DE LAS ZEOLITAS. FUENTE: FLANIGEN, 2008.

PROPIEDAD	VALOR
Diámetro de poro	2 a 12 Å
Diámetro de cavidades	6 a 12 Å
Superficie interna	500-1000 m ² /g
Capacidad de intercambio catiónico	0 a 650 meq/100g
Capacidad de adsorción	<0.35 cm ³ /g
Estabilidad térmica	Desde 200°C hasta más de 1000°C

El proceso se considera adecuado para la remoción de iones metálicos. El proceso es simple eficaz e implica una fácil recuperación de metales intercambiados en las aguas

a tratar (Dabrowski *et al.*, 2004). Las ventajas del proceso de intercambio iónico sobre otras técnicas son: bajo costo de operación, fácil manejo, bajo consumo de compuestos químicos y recuperación de componentes a través de la regeneración de resinas y zeolitas (Bulai y Cioanca, 2011; Abel-Ghani *et al.*, 2007).

La técnica es ampliamente utilizada para la remoción de hierro y manganeso del agua. En un estudio, se utilizó la resina Purolite S930 para la remoción de hierro del agua. El estudio mostró que el máximo porcentaje de remoción de hierro, se encontró a pH 5. También se observó que a medida que aumentaba la concentración inicial de hierro, la eficiencia del proceso disminuyó hasta el 80%. Esto se debe a que una alta concentración inicial del ion metálico reduce la capacidad de intercambio de las resinas (Bulai y Cioanca, 2011).

La zeolita natural jordana (JNZ) también se ha utilizado como un intercambiador y material sorbente para la eliminación de manganeso del agua. Se estudiaron factores como el tiempo de contacto, concentración inicial de hierro, cantidad de adsorbente y la temperatura en la eficiencia de remoción de manganeso. La zeolita mostró una eficacia máxima de remoción de manganeso a 30 °C, dosis de 40 g/L del adsorbente con un tamaño de partícula de 45 mm. El tiempo de contacto fue en un intervalo de 1–150 min. Sin embargo, se logró el equilibrio de sorción entre 1 y 2.5 h (Al-Anber, 2008).

2.1.3.3.3 FILTRACIÓN

La filtración es un tratamiento físico, donde se llevan a cabo mecanismos de remoción como la adsorción y la sedimentación por gravedad (Deepti *et al.*, 2016). La filtración remueve eficazmente la mayoría de las partículas de precipitado metálico que no se sedimentan.

En general, la oxidación de manganeso es más difícil que la oxidación de hierro porque la velocidad de reacción es más lenta. Existen diferentes medios de filtración para la eliminación de hierro y manganeso, que incluyen arena verde de manganeso, arena, grava, carbón activado y carbones derivados de materiales como cascaras de arroz, coco, bagazo de caña, etc. (Shalini y Pragnesh, 2012).

La arena verde de manganeso es el medio más usado para la remoción de hierro y manganeso mediante filtración a presión. La arena verde es un material procesado que consiste en granos nodulares del mineral de zeolita glauconita. El material está

recubierto con óxido de manganeso. Las propiedades de intercambio iónico de la glauconita facilitan la unión del recubrimiento. Este tratamiento les da a los medios un efecto catalítico que permite reacciones de oxidación-reducción necesarias para la eliminación del hierro y manganeso (Shalini y Pragnesh, 2012).

Este recubrimiento se mantiene a través de una alimentación continua o intermitente de permanganato de potasio. En este tipo de filtración, el KMnO_4 , se utiliza para precipitar el Fe/Mn. También se puede usar cloro o aireación. El KMnO_4 se puede agregar de forma continua (a una concentración muy diluida) o en una forma más concentrada en el momento del lavado a contracorriente (modo discontinuo). Para este tipo de filtración, el pH debe ser superior a 7 como mínimo, y preferiblemente por encima de 7.5 para asegurar la precipitación total de Fe/ Mn (Lessard *et al.*, 1999).

Cuando la concentración es alta, se recomienda un pH superior a 8. Si el pH es bajo, puede ser necesaria una bomba de alimentación química para elevar el pH. A veces se instala un tanque de contacto/detención para permitir más tiempo para que el oxígeno y los contaminantes de Fe/Mn produzcan un óxido considerable (Ellis *et al.*, 2000).

La filtración de arena verde es efectiva para niveles muy altos de Fe/Mn. Cuando el nivel de manganeso es alto, alimentar con una solución diluida de cloro puede mejorar la remoción de manganeso. El KMnO_4 , cloro o la aireación elimina también el olor a sulfuro de hidrógeno (Lessard *et al.*, 1999).

Piispanen *et al.* (2010), utilizaron arena verde de manganeso para tratar el agua subterránea y obtuvieron porcentajes de remoción de hasta 91% para la remoción del Mn^{2+} . Aziz y Smith (1996), filtraron a través de un medio grueso de bajo costo como la piedra caliza, los cuales obtuvieron porcentajes de remoción del 95% en comparación con la grava (60%), ladrillo triturado (82%) o sin adición de medios (menos del 15%). Pacini *et al.* (2005), estudiaron el rendimiento de la tecnología de filtro de desbaste de flujo ascendente en un proceso de tratamiento biológico. Obtuvieron una eficiencia de remoción del 95% de Mn^{2+} sin el uso de agentes químicos y en condiciones de pH neutro.

2.1.3.3.4 TECNOLOGÍA VYREDOX

La tecnología Vyredox implica la remoción *in situ* de hierro y manganeso de aguas subterráneas (Hallberg y Martinell, 1976).

El método implica la oxidación de la forma soluble de hierro y manganeso en sus formas insolubles, antes de que el agua se saque del pozo. El proceso de oxidación se logra inyectando agua aireada u oxigenada en el acuífero (Osuna *et al.*, 1988).

De acuerdo con Osuna *et al.* (1988), se desarrolló un modelo numérico para la extracción *in situ* de hierro y manganeso del agua subterránea. El agua rica en oxígeno es inyectada en el agua proveniente de pozos del acuífero. Este paso fue crítico para la remoción eficiente de hierro y manganeso del agua subterránea.

Para el proceso, los pozos de inyección se colocaron cerca del pozo de suministro. Este proceso se monitoreó principalmente para la remoción del hierro. Después de inyectar agua aireada con el agua subterránea en el acuífero, la bacteria del hierro comenzó a crecer en el sistema. Estas bacterias convirtieron el Fe^{2+} soluble en la forma de hierro Fe^{3+} insoluble. El pozo de suministro se dejó durante 6–14 h después de inyectar agua oxigenada. Después de este período, el agua se extrajo del pozo de producción, que exhibía niveles reducidos de hierro en comparación con los del agua subterránea.

La eficiencia del proceso se calculó por la relación de la cantidad de agua extraída del pozo de producción con la cantidad de agua inyectada inicialmente. El agua en el pozo de producción indicó una reducción de una décima parte en la cantidad de hierro de su concentración inicial en el agua subterránea. En este estudio, se encontró que la eficiencia para la eliminación de hierro fue de 3.12 mg/L.

Un estudio similar realizado por Appelo *et al.* (1999), reveló que aumentar la concentración de oxidante en el agua inyectada no afecta la precipitación de hierro, si está presente en concentraciones más bajas en el agua subterránea.

2.1.3.3.5 HUMEDALES

Los desarrollos en la industria minera han desencadenado la llegada de diferentes tipos de humedales para el drenaje ácido y ferruginoso de minas (Younger *et al.*, 2002). Estos sistemas de humedales ahora se han utilizado como procesos bien establecidos para el tratamiento de aguas residuales de diferentes fuentes. Estos sistemas también se han utilizado para el tratamiento conjunto de aguas de minas y efluentes de aguas residuales (Younger *et al.*, 1993).

La posibilidad de desarrollar sinergias durante este tratamiento conjunto es una posible ventaja de la técnica: por ejemplo, la remoción de fósforo y del hierro del agua, puede ocurrir a través de la precipitación de sólidos de fosfato férrico (Dobbie *et al.*, 2009).

Estos sistemas de humedales se han utilizado ampliamente para eliminar el hierro de los efluentes y el agua de la mina. Un estudio en Whittle Colliery, Reino Unido, utilizó un sistema de tratamiento de humedales para la eliminación de hierro. Las muestras de agua se tomaron de la región del humedal durante 24 h y el efecto de los organismos fotosintéticos en la remoción de metales fue estudiado. El proceso mostró una eficiencia de remoción del 98% para el hierro. La precipitación de hierro en sus hidróxidos fue el principal proceso de remoción en las áreas proximales del humedal (extensiones iniciales del humedal), mientras que la remoción biótica del metal tuvo importancia en las áreas distales del sistema, teniendo concentraciones más bajas de hierro (Batty *et al.*, 2008).

También se desarrolló un sistema de humedales aeróbicos en Inglaterra para el tratamiento conjunto de aguas de minas contaminadas. El agua de la mina tenía aproximadamente 3 mg/L de contenido de hierro. El efecto sinérgico de los sólidos suspendidos del agua residual para formar flóculos de hierro con el hierro que ingresa del agua de la mina fue responsable de la eliminación del hierro después del tratamiento. El tratamiento conjunto mostró una eficiencia de remoción de hierro del 40–80% del agua de la mina (Johnson y Younger, 2006).

Se han realizado estudios en humedales con flujo horizontal para la eliminación de hierro en aguas ácidas. Durante el tratamiento, el pH del agua ácida se mantuvo a 2, con una concentración inicial de hierro de 97.3 mg/L. Se utilizaron dos tipos diferentes de medios (zeolita y piedra caliza) para reducir el contenido de hierro. La zeolita mostró una mayor eficiencia de remoción de hierro del 96.1%, en comparación con la piedra caliza con 87.3% (Allende *et al.*, 2014).

2.1.3.3.6 ELECTROCOAGULACIÓN

La electrocoagulación (EC) es un método para desestabilizar los contaminantes disueltos o suspendidos presentes en el agua mediante la aplicación de corriente eléctrica en el agua a tratar. El contaminante se elimina del agua debido a la neutralización de su carga eléctrica (Mollah *et al.*, 2001). La técnica ha sido ampliamente utilizada para la remoción de diversos contaminantes del agua. Entre las ventajas del proceso se encuentran: menor producción de lodos, no se utilizan productos químicos y fácil operación (Rajeshwar e Ibanez, 1997). La técnica a menudo se combina con electroflotación y se denomina proceso de electrocoagulación/flotación (ECF). Tanto la EC como la ECF se han utilizado ampliamente para la remoción del hierro y manganeso de los sistemas acuosos.

Se han empleado electrodos de aluminio durante el proceso de la CE para la remoción de estos iones metálicos en agua potable. Los complejos de hidróxido de aluminio amorfo formados durante el proceso mostraron alta capacidad de sorción. El proceso de remoción de hierro y manganeso implicó la oxidación de estas especies de su forma soluble a su forma insoluble, seguido de la remoción de éstos por los complejos de hidróxido de aluminio y óxidos de manganeso, mediante adsorción y precipitación. La concentración inicial de hierro fue de 25 mg/L. La técnica mostró una eficiencia de remoción de hierro del 99.2% al final de 35 minutos de operación. Se observó que la remoción de hierro aumentó al aumentar la densidad de corriente (Ghosh *et al.*, 2008).

La técnica también ha utilizado electrodos de magnesio y hierro galvanizado (como ánodo y cátodo respectivamente) para la remoción de hierro en agua potable. La máxima eficiencia de remoción de hierro fue de 98.4%, el proceso se realizó a pH 6 y densidad de corriente de 0.06 A dm^{-2} .

Se utilizaron modelos de isotermas de Langmuir y Freundlich para la evaluación de la capacidad de adsorción. La adsorción fue espontánea, endotérmica y siguió una cinética de segundo orden (Vasudevan *et al.*, 2009).

En un estudio reciente, se utilizó un reactor de columna de flujo (FCR) para la electrocoagulación del agua potable para eliminar el hierro. El proceso EC basado en FCR redujo la concentración de hierro de 20 mg/L a 0.3 mg/L a pH 6 en un tiempo de 20 min. La combinación de FCR con EC ayudó a reducir el uso de dispositivos de aireación y agitación comúnmente utilizados durante las operaciones de EC, debido a la excelente mezcla y aireación de agua dentro del FCR. El proceso se llevó a cabo a un costo operativo bajo (Hashim *et al.*, 2017).

2.1.3.3.7 AIREACIÓN

La aireación es el método por el cual se introduce oxígeno o aire (rico en oxígeno) en los sistemas de agua para la eliminación de iones metálicos. Se han realizado varios estudios para eliminar el hierro del agua utilizando esta técnica.

La oxidación del hierro ferroso y del ion manganeso (Fe^{2+} , Mn^{2+}) a hierro férrico y manganeso (IV) (Fe^{3+} , Mn^{4+}), conduce a la precipitación de hierro y manganeso en el agua, que es el mecanismo básico detrás de su remoción (Appelo *et al.*, 1999).

La aireación se usa generalmente para remover el hierro de aguas que tienen concentraciones de hierro superiores a 5 mg/L. El proceso ayuda a reducir el costo de la remoción de hierro al evitar el uso de productos químicos (Tang *et al.*, 2014).

Un estudio realizado en el norte de Croacia incluyó esta técnica para la remoción de hierro presente en el agua subterránea. El estudio se realizó a escala de planta piloto. Se utilizaron cuatro plantas piloto diferentes con sistemas de aireación variable en 4 ciudades diferentes de Croacia. Se usó arena de cuarzo que tenía una capa de MnO_2 y una biopelícula de microorganismos como medio filtrante.

La concentración de oxígeno en agua aireada varió de 8 a 17 mg/L de O_2 . La concentración de hierro en el agua subterránea de estas ciudades estuvo en el intervalo de 0.98–2.45 mg/L. Después del tratamiento, las concentraciones finales de hierro cayeron por debajo del estándar de agua potable (0.3 mg/L) a la profundidad del medio filtrante de 0.8 m (Stembal *et al.*, 2005).

2.1.3.3.8 PROCESOS BIOLÓGICOS

Las estrategias biológicas, generalmente denominadas bioremediación, implican la utilización de microorganismos para eliminar diferentes tipos de contaminantes del agua. Las bacterias que oxidan el hierro y manganeso, comúnmente denominadas bacterias oxidantes, tienen el potencial de remover ambos iones metálicos de varios tipos de fuentes de agua. Estos microorganismos oxidan biológicamente el hierro y manganeso (Fe^{2+} y Mn^{2+}) a sus formas insolubles (Fe^{3+} y Mn^{4+}) removiéndolo del agua (Miller *et al.*, 2012).

Algunas de las bacterias oxidantes de hierro comúnmente utilizadas para la remoción del hierro del agua incluyen *Leptothrix sp.*, *Flavobacterium sp.*, *Gallionella sp.*, *Sphaerotilus sp.* y *Siderocapsa sp.* (Miller *et al.*, 2012). Para el caso del manganeso se han utilizado bacterias como *la Leptothrix discophora sp-6* (Burger *et al.*, 2008).

El proceso es simple y no implica el uso de productos químicos como oxidantes, reduciendo así el costo operativo para el proceso. Estos microorganismos se cultivan en los biofiltros, que luego se utilizan para eliminar el hierro y manganeso del agua. Sin embargo, es necesario la adaptación de los microorganismos al inicio en el biofiltro lo cual puede tomar largos periodos y la eficiencia de remoción puede disminuir debido a la pérdida de éstos durante el lavado, estos son los principales inconvenientes del tratamiento biológico (Wang *et al.*, 2016).

Diversos trabajos de investigación han empleado filtros de goteo para tratar el agua biológicamente con el fin de eliminar el hierro. Un grupo de investigadores removió el hierro del agua potable mediante su oxidación biológica. El estudio investigó el efecto de la presencia de amoníaco y manganeso en la remoción de hierro por el filtro de goteo. Se observó que tanto el amoníaco como el manganeso no afectan la remoción de hierro del agua potable con este filtro. La concentración inicial de hierro en la alimentación fue de 5 mg/L, que se redujo a 0.2 mg/L después de la oxidación biológica en el filtro de goteo. También se observó que la presencia de hierro afecta negativamente la remoción de manganeso y amoníaco del agua (Gouzinis *et al.*, 1998).

En otro estudio, se probó un filtro de goteo construido a escala piloto para remover el hierro del agua potable. La oxidación biológica y fisicoquímica fue la fuerza impulsora detrás de la remoción del hierro. La concentración de hierro en la alimentación varió de 1 a 4 mg/L y el sistema funcionó continuamente a 14 °C. Al aumentar el caudal volumétrico de 1000 a 3000 mL/min, se observó que la eficiencia en la remoción fisicoquímica se reduce del 93 al 80%.

El filtro de goteo biológico también se usa para la remoción del Mn^{2+} del agua potable. En un estudio realizado por Gouziniz *et al.* (1998), se obtuvo una remoción del 94% causada por la oxidación biológica y química. Esto aumenta la eficiencia del filtro en aproximadamente un 6% y reduce la profundidad de filtro requerida en aproximadamente un 40%. En el filtro biológico aireado (BAF), para remover simultáneamente el amoníaco y el manganeso, para el pretratamiento del agua potable, se utiliza un cultivo mixto de bacterias heterotróficas. Se observó por primera vez que el sistema BAF podía bio-oxidar simultáneamente microcontaminantes, amoníaco y manganeso. Burger *et al.* (2008), utilizaron biofiltros inoculados con *Leptothrix discophora* sp-6 y biopelícula mixta indígena y lograron una eliminación del 90% de Mn^{2+} .

2.1.3.3.9 MEMBRANAS

La tecnología de membranas es una tecnología ampliamente aceptada para obtener diferentes tipos de calidades de agua, provenientes de diferentes fuentes de agua como son el agua superficial, agua de pozo, agua salobre, agua de mar y agua residual (Bodzek *et al.*, 2011).

En la filtración por membrana, se pasa un caudal a través de una membrana semipermeable. El tamaño de los poros en la membrana determina la permeabilidad

de la membrana. Esta depende del tipo de contaminante que se desea remover. Debe calcularse cuidadosamente para rechazar partículas indeseables, y el tamaño de la membrana debe diseñarse para una eficiencia operativa óptima. El resultado es una corriente limpia y filtrada en un lado de la membrana (filtrado), con el soluto removido en el otro lado (rechazo). La microfiltración, la ultrafiltración, la nanofiltración, la ósmosis inversa y la electrodiálisis son los tipos de técnicas de filtración por membrana, las cuales reciben su nombre de acuerdo al tamaño de poro que presenten (Bodzek *et al.*, 2011).

La elección del proceso de membrana adecuado depende del tamaño de los contaminantes que se desea remover del agua. Dado que el tamaño de los poros en las membranas utilizadas para la ultrafiltración y la microfiltración son mayores que los iones metálicos, los iones deben tratarse previamente con tensoactivos y polímeros hidrófilos para aumentar su tamaño. El hierro y manganeso presentes en el sistema de agua también se han removido utilizando diferentes técnicas basadas en tecnología de membrana (Peng *et al.*, 2015).

Los sistemas de ultrafiltración (UF) han sido utilizados por un grupo de investigadores para la remoción de hierro del agua de un lago. La concentración inicial de hierro en el agua de alimentación fue de 1 mg/L. La máxima eficiencia de remoción de hierro fue del 98% y se obtuvo a pH 7.1. El mecanismo de remoción de hierro implicó la formación de partículas de hidróxido de hierro poco solubles debido a la oxidación del ion metálico con el oxígeno disuelto presente en el agua. El proceso de UF sin salida mostró una mejor eficiencia de eliminación de hierro (90-98%) que la UF de flujo cruzado (65-85%) (Choo *et al.*, 2005).

Choo *et al.* (2005), investigó la remoción de varios niveles de manganeso junto con dosis de cloro del agua del lago usando diferentes sistemas de UF junto con un paso de precloración en línea. En particular, el ensuciamiento de la membrana, causado por partículas oxidadas de hierro y manganeso, se evaluó en profundidad con la visualización de las superficies de la membrana. Para el agua de alimentación que contenía 0.5 mg/L de Mn^{2+} , sólo se obtuvieron porcentajes de remoción de manganeso insignificantes en ausencia de cloro, pero con una dosis de cloro, la eficiencia de remoción de manganeso aumentó notablemente. Alcanzó más del 80% (correspondiente a menos de 0.1 mg/L Mn^{2+}) a una dosis de cloro de 3 mg/L. Además, el manganeso oxidado es más responsable del ensuciamiento de la membrana durante

la UF con cloración. Este fenómeno estaba relacionado con la cinética del manganeso, oxidación y la depositación de partículas oxidadas dentro de los poros durante el lavado a contracorriente, en lugar de su acumulación en la parte superior de la capa de piel de la membrana.

2.1.3.3.10 ÓXIDOS DE HIERRO

De acuerdo con Bobirica *et al.* (2019), los óxidos de hierro como la magnetita (Fe_3O_4) han ganado una reciente y creciente atención debido a sus propiedades químicas únicas resultantes de los diferentes estados de oxidación del hierro. La simplicidad con la que se preparan estas nanopartículas y la estabilidad que proporcionan también son aspectos importantes que han contribuido a la popularidad de estos materiales. Estos tienen la capacidad de adsorber especies químicas a través de mecanismos físicos y químicos. Los óxidos de hierro presentan una alta capacidad para adsorber los cationes disueltos presentes en el agua subterránea (Cuchimaque *et al.*, 2013).

La magnetita difiere de la mayoría de los otros óxidos de hierro ya que contiene hierro divalente y trivalente. Tiene una estructura cristalina cúbica y su configuración espinal inversa tiene una disposición cúbica compactada de iones de óxido, en donde los iones Fe^{2+} residen en la mitad de los sitios octaédricos y el Fe^{3+} se dividen uniformemente en los sitios octaédricos sobrantes y los sitios tetraédricos (Bhateria y Singh, 2019). En la Figura 2.4 se muestra la estructura y arreglo cristalino de la magnetita.

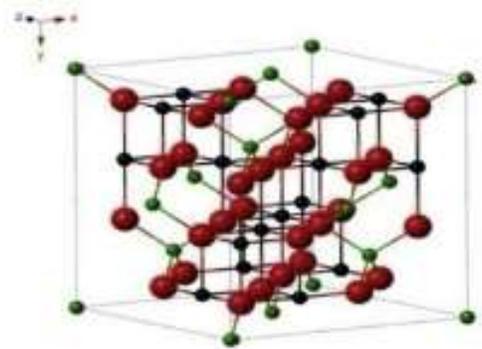


FIGURA 2.4 ESTRUCTURA DE LA MAGNETITA (CÍRCULOS NEGROS REPRESENTAN AL Fe^{2+} , CÍRCULOS VERDES Fe^{3+} Y LOS CÍRCULOS ROJOS REPRESENTAN AL O^{2-}). FUENTE: BHATERIA Y SINGH, 2019.

Estudios recientemente realizados por Bobirica *et al.* (2019), para la remoción de hierro y manganeso en agua subterránea, demuestran una alta tasa de adsorción al comienzo del proceso, atribuida a la existencia de una gran cantidad de sitios de adsorción en la superficie del adsorbente al inicio de éste. Se pudo observar que tanto para la remoción

del hierro como del manganeso se alcanzó el equilibrio después de aproximadamente 10 minutos, alcanzando así una remoción de más del 95% para ambos contaminantes. En términos de capacidad de adsorción (correspondiente a los 60 minutos de contacto), Fe_3O_4 tiene una capacidad de adsorción para manganeso de 1.91 mg/g y de 2.03 mg/g para el ion de hierro.

En otro estudio realizado por Cuchimaque *et al.* (2013) se utilizaron valores de concentraciones de 1 - 7 mg/L para Fe y de 0.5 - 3 mg/L para Mn, en un intervalo de pH de 6 - 8. La eficiencia de la remoción disminuye con el aumento en la concentración de Fe y Mn, especialmente a valores de pH altos (> 7.5), por la formación de precipitados de Fe_2O_3 y MnO_2 . La remoción de Mn no se ve afectada cuando la cantidad a tratar se encuentra alrededor de 1 mg/L. Se obtuvieron eficiencias de remoción máximas del 96.4% y 88.6% para el Fe y Mn respectivamente. En dicho estudio se obtuvo una capacidad de adsorción máxima de 1.5 mg/g para el hierro y de 0.9 mg/g para el manganeso en un tiempo de contacto de 2 h.

2.1.3.3.11 ADSORCIÓN

La sorción es el proceso mediante el cual, las moléculas denominadas sorbatos, presentes en solución, se adhieren a la superficie de un sólido denominado sorbente, esto es a través de fuerzas físicas, químicas o una combinación de ambas. La desorción de una molécula sorbida, involucra remover el sorbato y, simultáneamente, restablecer la capacidad de sorción original del sorbente (Slejko, 1985; Calvet 1989). La sorción incluye todos los fenómenos de superficie activa tales como la adsorción, precipitación, intercambio iónico tamizado molecular y absorción.

El mecanismo de sorción comprende cuatro etapas de acuerdo con Metcalf y Eddy (2003). A continuación, se hace una descripción más detallada de estas:

1. Transferencia del soluto desde el seno de la fase líquida hacia la película líquida que rodea el sorbente, esta transferencia se lleva a cabo por difusión y/o convección.
2. Transferencia del soluto a través de la película líquida hacia la superficie del sorbente, caracterizada por el coeficiente de transferencia de masa global externa (K_f), parámetro inversamente proporcional a la resistencia ejercida por la película externa a la transferencia de masa.
3. Difusión del soluto en el sorbente bajo los efectos del gradiente de concentración. Esta difusión puede hacerse en estado libre, en el líquido intraparticular, el

coeficiente de difusión porosa (D_p) caracteriza esta migración; o en estado combinado, de un sitio de sorción a otro adyacente, el coeficiente superficial (D_s) es específico de esta etapa y corresponde a la difusión a lo largo de la superficie del poro sorbente. Algunos autores no establecen diferencia entre estos coeficientes y los agrupan como uno solo.

4. Sorción. Este fenómeno corresponde al sistema de más baja energía y se caracteriza por las interacciones soluto-soporte que pueden ser de dos tipos: la sorción física (fisorción) que se basa en las fuerzas intermoleculares débiles (Van der Waals o electrostática), cuyos efectos son reversibles, y la sorción química (quimisorción) que se basa en las fuerzas de naturaleza covalente con efectos casi siempre irreversibles. La existencia de tales enlaces supone la presencia de sitios reactivos. Siempre intervienen simultáneamente los dos fenómenos, pero la fisorción parece ser el mecanismo preponderante (Figura 2.5).

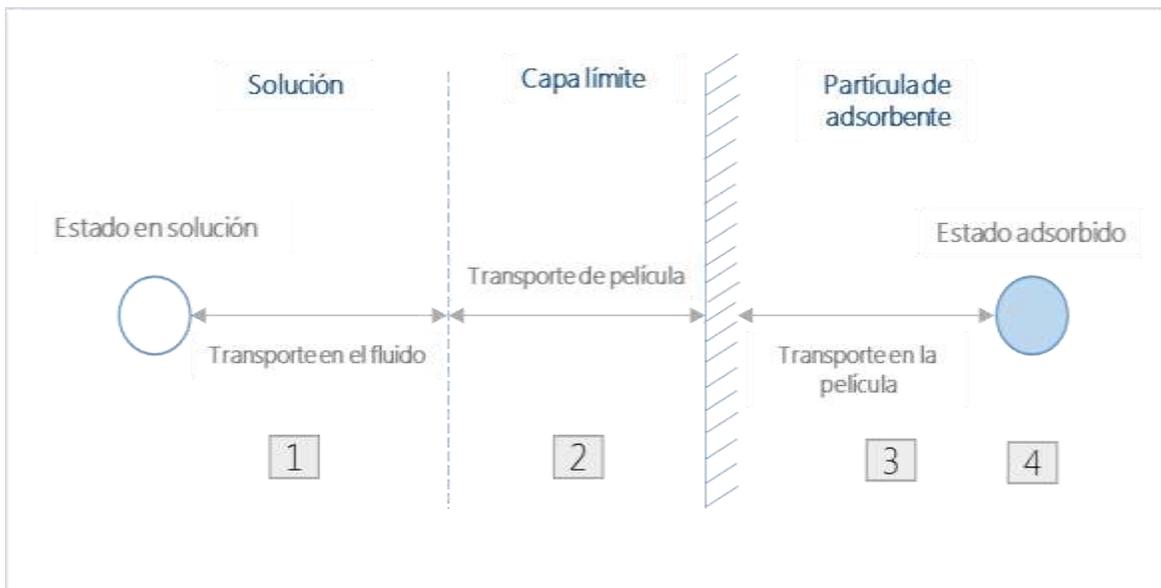


FIGURA 2.5 DIAGRAMA DEL MECANISMO DE SORCIÓN EN UNA PARTÍCULA POROSA. FUENTE: METCALF Y EDDY, 2003.

En general, las etapas se efectúan en serie. El proceso de sorción depende de la naturaleza y la estructura del sorbente, de las propiedades fisicoquímicas del sorbato y del medio en el cual la sorción debe efectuarse (Metcalf y Eddy, 2003). El medio puede intervenir modificando las propiedades fisicoquímicas del sorbente (solubilidad, carga superficial, carácter hidrofóbico/hidrofílico entre otros), y la accesibilidad a los sitios de sorción por recubrimiento de la superficie externa del sorbente, o bien,

introduciendo compuestos susceptibles de entrar en competencia con el contaminante del cual se busca su eliminación.

La sorción es un término general que engloba la adsorción y desorción. La adsorción es un proceso físico, químico o de intercambio iónico, por el cual átomos, iones o moléculas son retenidos en la superficie de un material, implica la concentración de uno o más componentes de un gas o un líquido en la superficie de un sólido (Figura 2.6).



FIGURA 2.6 PROCESO DE ADSORCIÓN. FUENTE: WANKAT, 2008.

El sólido se denomina adsorbente y las moléculas adsorbidas en la superficie del sólido, con mayor concentración que en la fase fluida, se conocen como adsorbato. La adsorción se establece debido a las fuerzas de atracción entre las moléculas de fluido y la superficie sólida (Wankat, 2008).

La adsorción física (fisisorción) ocurre cuando las fuerzas son de tipo Van der Waals, resultado de interacciones intermoleculares débiles entre el sólido y el fluido. Es una reacción reversible, rápida, hay formación de multicapas y el adsorbato conserva su identidad. La energía de adsorción en fisisorción es muy inferior a la que se implica en un enlace químico, y por tanto la reversibilidad del proceso se obtiene (desorción), sometiendo al sistema a un calentamiento o bien a vacío, de forma que se disminuya la presión del adsorbato. En la Figura 2.7 se muestra dicho proceso.

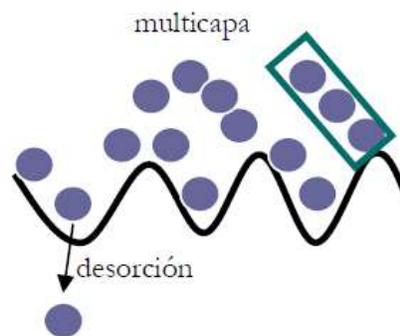


FIGURA 2.7 ESQUEMA DE LA FISISORCIÓN. FUENTE: WANKAT, 2008.

La adsorción química (quimisorción) ocurre cuando se forman enlaces químicos entre las moléculas de fluido y la superficie adsorbente. Normalmente, la quimisorción provoca la adsorción de una monocapa sobre la superficie adsorbente, es un proceso lento e irreversible (Wankat, 2008). El esquema de proceso se muestra en la Figura 2.8.

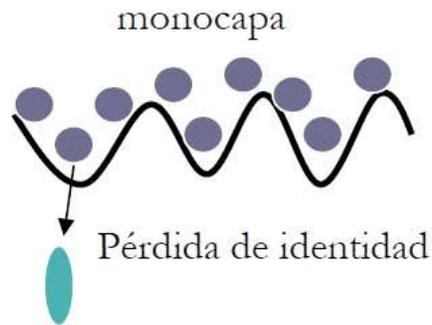


FIGURA 2.8 ESQUEMA DE LA QUIMISORCIÓN. FUENTE: WANKAT, 2008.

De acuerdo a Wankat (2008), los principales factores que afectan la adsorción son:

- Cantidad del adsorbente (g)
- Área superficial del adsorbente (m^2/g)
- Concentración de adsorbato (mg/L)
- Temperatura
- pH
- Naturaleza del adsorbente, adsorbato y disolvente

2.1.3.4 CINÉTICAS DE ADSORCIÓN

El principal interés en la cinética de adsorción es determinar los parámetros del modelo cinético que represente mejor el proceso de adsorción estudiado, además de establecer el tiempo requerido para alcanzar el equilibrio, a partir de los datos experimentales. Existen modelos cinéticos para entender el comportamiento del adsorbente tales como pseudo primer orden y pseudo segundo orden. El diseño, estudio, análisis, operación y control cinético del proceso de adsorción es ampliamente utilizado para la determinación del modelo cinético a fin de explicar el mecanismo de eliminación de contaminantes en el medio ambiente (Azizian, 2004).

Los modelos cinéticos de pseudo primer y segundo orden han sido aplicados para distintos sistemas de adsorción que utilizan distintos adsorbentes tales como la biomasa microbiana, residuos agrícolas, carbones activados, entre otros. El modelo

propuesto por Lagergren (1898) se representa de acuerdo a las siguientes ecuaciones para un modelo de pseudo primer orden (Ho y McKay, 1999a; 2000).

$$\frac{dq}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (1)$$

La ecuación 1 es integrada para los límites de 0 a t, obteniéndose la ecuación 2.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (2)$$

donde:

k_1 = Constante de velocidad de pseudo primer orden (1/min)

q_e = Capacidad de adsorción en el equilibrio (mg/g)

q_t = Capacidad de adsorción a cualquier tiempo (mg/g)

En la ecuación 3 se presenta el modelo cinético de pseudo segundo orden propuesto por Blanchard *et al.* (1984):

$$\frac{dq}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (3)$$

Separando los diferenciales de la ecuación 3 e integrando para los límites $q=0$ a $q=q_e$ y $t=0$ a $t=t$ se obtiene la ecuación 4.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_1 q_e^2} + \frac{1}{q_e} \quad (4)$$

Donde:

k_2 = Constante de velocidad de pseudo segundo orden (g/mg · min)

q_e = Cantidad de colorante adsorbida en el equilibrio (mg/g)

q_t = Cantidad del contaminante adsorbido a cualquier tiempo (mg/g)

2.1.3.5 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

La capacidad del adsorbente para remover contaminantes se evalúa a través de isotermas de adsorción. Los experimentos consisten en poner en contacto una masa conocida del intercambiador/adsorbente con una serie de disoluciones a concentraciones crecientes del

material a remover (Fe y Mn) y se establece un equilibrio entre la concentración de este material adsorbida y la concentración del mismo que permanece en solución. La capacidad de adsorción se evalúa con la ecuación 5.

$$q_e = V \frac{(C_0 - C_f)}{m} \quad (5)$$

donde:

q_e = Cantidad de adsorbato adsorbido en el equilibrio (mg/g)

V = Volumen (L)

C_0 = Concentración inicial de la disolución (mg/L)

C_f = Concentración final de la disolución (mg/L)

m = masa del adsorbente (g)

La relación entre la cantidad de contaminante adsorbido y la concentración de la disolución en el equilibrio a una temperatura constante se denomina isoterma de adsorción.

Existen diferentes modelos matemáticos que han sido utilizados para representar el proceso de adsorción, mediante la elaboración de una isoterma, los dos modelos más utilizados son Langmuir y Freundlich. Estos modelos utilizan parámetros que evalúan la naturaleza de la adsorción y sirven para poder comparar el rendimiento del proceso de adsorción (Aksu, 2005).

2.1.3.5.1 MODELO DE LANGMUIR

El modelo de Langmuir propone que el proceso de adsorción se lleva a cabo en una monocapa y que la superficie del adsorbente tiene un número finito de sitios de captura del adsorbato. Este modelo es aplicado para explicar la adsorción en superficies homogéneas. La ecuación del modelo de Langmuir se encuentra representada en la ecuación 6.

$$q_e = \frac{K b C_e}{1 + K C_e} \quad (6)$$

donde:

q_e = Capacidad de adsorción en el equilibrio (mg/g)

K = Afinidad que presenta el adsorbente por el contaminante o fuerza de unión adsorbente-adsorbato (L/mg)

b = Capacidad máxima de adsorción (mg/g)

C_e = Concentración en el equilibrio (mg/L)

Este modelo matemático puede ser representado en dos formas lineales para obtener los parámetros de la isoterma usando los datos experimentales. La primera forma lineal (ecuación 7), representa a una isoterma tipo I, las cuales alcanzan un valor máximo de adsorción sin flexiones y son características de adsorbentes con microporosidad.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K b} + \frac{C_e}{b} \quad (7)$$

La segunda forma lineal (ecuación 8), representa una isoterma de tipo II, estas isotermas son características de adsorción en superficies abiertas con formación de múltiples capas.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{b} + \frac{1}{K b C_e} \quad (8)$$

2.1.3.5.2 MODELO DE FREUNDLICH

El modelo de Freundlich no asume que la superficie es homogénea, ni limita la adsorción a una monocapa, por lo que es aplicado a superficies heterogéneas y la adsorción se puede dar en varias capas. La ecuación del modelo de Freundlich se expresa de la siguiente forma:

$$q_e = K C_e^{1/n} \quad (9)$$

donde:

q_e = Capacidad de adsorción en el equilibrio (mg/g)

C_e = Concentración en el equilibrio (mg/L)

K = Constante de proporcionalidad (L/mg)

n = Afinidad que representa el adsorbente por el contaminante

La ecuación 9 representa la ecuación de Freundlich linealizada, y se utiliza para obtener los parámetros de las isothermas para el análisis de los datos experimentales.

$$\ln q_e = \frac{1}{n} \ln(C_e) + \ln(K) \quad (10)$$

2.1.4 TÉCNICAS PARA LA CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES

2.1.4.1 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (IR)

La espectrometría infrarroja es una técnica que mide la absorción de la radiación en un intervalo de longitudes de onda, cuando ésta pasa a través de una capa delgada de la sustancia de interés. La espectrometría infrarroja es un ensayo de identificación por excelencia siendo capaz de distinguir sustancias con diferencias estructurales. De las tres regiones de infrarrojo (cercano, medio y lejano), la región comprendida entre 4000 y 400 cm^{-1} (medio) es la más empleada para fines de identificación (Piqué, 2012).

Los espectrofotómetros utilizados para la obtención del infrarrojo medio y cercano consisten de una fuente de luz, monocromador o interferómetro y detector, los cuales permiten la obtención de espectros en la región comprendida entre 780 y 25000 nm (12800 a 400 cm^{-1}). Actualmente los espectrofotómetros de infrarrojo utilizan un interferómetro en lugar de un monocromador; la radiación policromática incide sobre la muestra y los espectros son obtenidos en el dominio de la frecuencia con ayuda de la transformada de Fourier (Piqué, 2012).

Esta técnica se basa en el hecho de que los enlaces químicos de las sustancias tienen frecuencias de vibración específicas, que corresponden a los niveles de energía de la molécula. Estas frecuencias dependen de la forma de la superficie de energía potencial de la molécula, la geometría molecular y las masas atómicas.

Al realizar mediciones en una muestra, se transmite un rayo monocromo de luz infrarroja a través de la muestra y se registra la cantidad de energía absorbida, si esta operación se repite en un intervalo de longitud de onda (por lo general entre 4000 y 400 cm^{-1}) se puede construir un espectro (Alomar y Fuchslocher, 2007).

Esta técnica funciona casi exclusivamente en enlaces covalentes y se pueden generar espectros bien resueltos con muestras de una sustancia de gran pureza. Sin embargo, la técnica se utiliza habitualmente para la identificación de mezclas complejas.

Cada banda en un espectro corresponde con un movimiento de vibración de un enlace específico dentro de la molécula; el espectro constituye a la huella dactilar del

compuesto. Cada compuesto tiene un comportamiento único frente a un haz de infrarrojo (Alomar y Fuchslocher, 2007).

En la Figura 2.9 se ilustra un espectro IR típico (en transmitancia) en el que se muestran las bandas características de algunos grupos típicos y en que regiones aparecen. De acuerdo con Serrano (2010), en el IR medio se suele estudiar cuatro zonas:

1. Región de vibración de extensión X-H ($4000-2500\text{ cm}^{-1}$). Esta absorción corresponde a la extensión de enlaces con hidrógeno (alcoholes, aminas y enlaces C-H), y no se ve muy afectada por el resto de la molécula por lo que las bandas son bastante constantes en esa zona. El estiramiento O-H produce una banda ancha en el rango $3700-3600\text{ cm}^{-1}$, que probablemente es una de las más dominantes y características entre las absorciones de grupos funcionales. Si hay humedad en la muestra, absorciones anchas debidas a las vibraciones OH en torno a 3500 y 1400 cm^{-1} ocultan la existencia de otras posibles bandas en esas zonas.
2. Región del triple enlace ($2500-2000\text{ cm}^{-1}$). En esta región absorbe un número muy limitado de compuestos, de modo que su presencia se hace fácilmente evidente ($-C\equiv N$, $C\equiv O$, $-C\equiv C-$, $-N\equiv C-$).
3. Región del doble enlace ($2000-1550\text{ cm}^{-1}$). Las bandas principales se deben al grupo carbonilo $C=O$ ($1830-1650\text{ cm}^{-1}$) y al doble enlace $C=C$, siendo la primera mucho más intensa que la segunda y una de las más fáciles de reconocer en el espectro. Otras bandas en esta zona son la $C=N$ y la flexión de aminas y alcoholes.
4. Región de huella dactilar ($1500-600\text{ cm}^{-1}$). En esta región del espectro pequeñas diferencias en la estructura y la constitución de una molécula dan por resultado cambios importantes en la distribución de los picos de absorción. Como consecuencia, la correspondencia de dos espectros en esta región constituye una prueba de su identidad. Muchos enlaces sencillos absorben en esta región y se produce una fuerte interacción entre enlaces vecinos. Debido a su complejidad, es muy difícil interpretar de forma exacta el espectro en esta región (a diferencia de las anteriores), pero es esta complejidad y singularidad la que permite la utilidad de identificación como "huella dactilar".

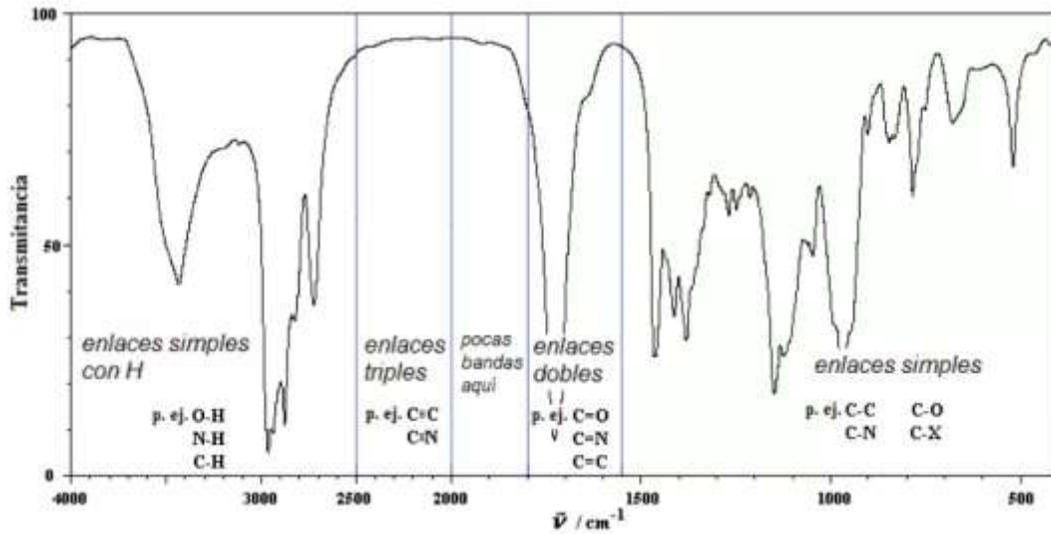


FIGURA 2.9 ESPECTRO IR TÍPICO EN EL QUE SE MUESTRAN LAS BANDAS CARACTERÍSTICAS DE ALGUNOS GRUPOS TÍPICOS Y EN QUÉ REGIONES APARECEN. FUENTE: SERRANO, 2010.

En la Tabla 2.11 se muestran las bandas principales de vibración en el espectro IR de una zeolita sódica, correspondientes a los grupos funcionales característicos.

TABLA 2.11 BANDAS PRINCIPALES DE VIBRACIÓN EN UNA ZEOLITA SÓDICA. FUENTE: DELMÁS ET AL., 2009.

V (cm^{-1})	GRUPO	VIBRACIÓN
1232	Doble anillo de 5 miembros	Estiramiento asimétrico externo
1101	Si-O-T	Estiramiento asimétrico interno
793	Si-O	Estiramiento simétrico externo
546	Doble anillo de 5 miembros	Estiramiento simétrico externo
450	T-O	Flexión interna del SiO_4 y del AlO_4

En la Figura 2.10 se muestran espectros infrarrojos para diferentes tipos de zeolitas a manera de ejemplos (Montes *et al.*, 2015; Delmás, 2009; Largo, 2013).

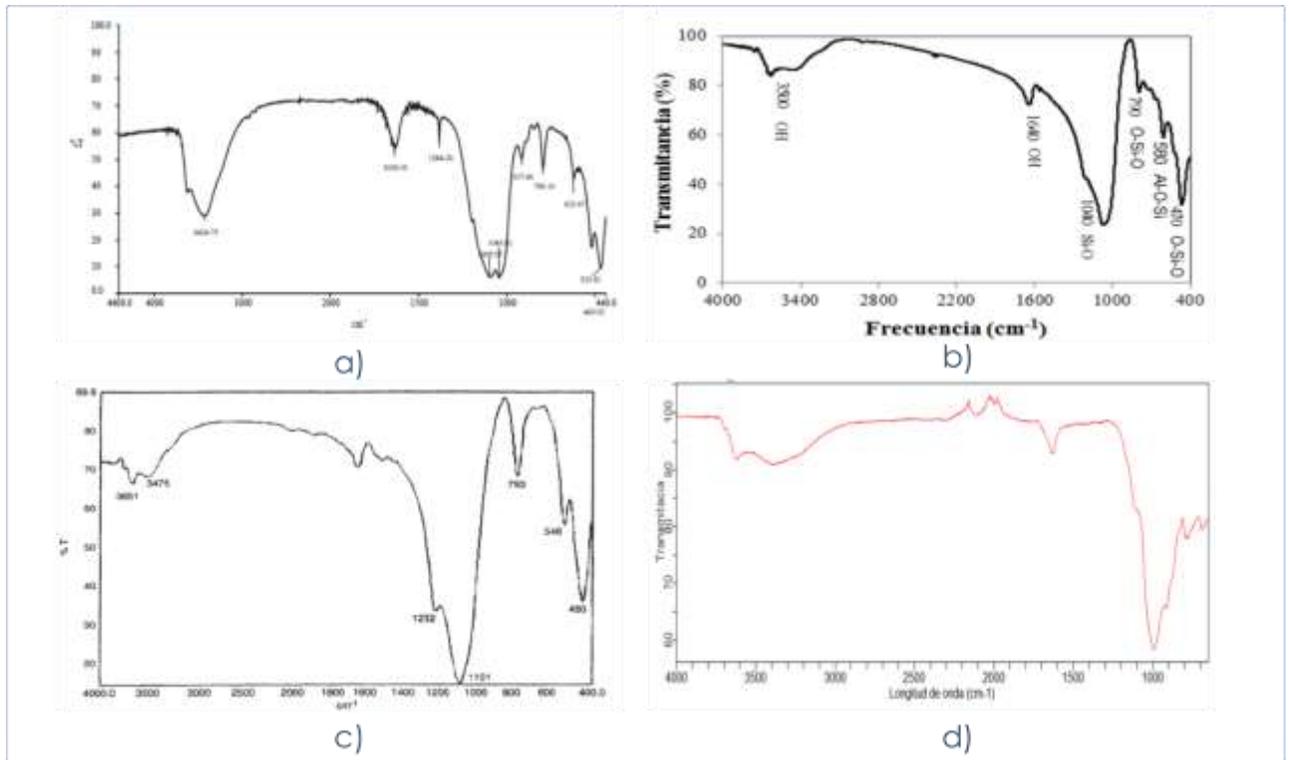


FIGURA 2.10 a) ZEOLITA NATURAL b) ZEOLITA DEL TIPO CLINOPTILOLITA NATURAL c) ZEOLITA NaZSM-5 d) ZEOLITA DEL TIPO BENTONITA NATURAL

2.1.4.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)

La microscopía electrónica de barrido es utilizada como una técnica en el estudio y análisis de la morfología de los materiales, así como para realizar análisis químicos de los mismos (Cao *et al.*, 2008). Con la microscopía electrónica de barrido es posible observar y analizar superficies, determinar morfología, además de obtener información de relieve, textura, tamaño y forma de grano (Mauricio, 2010).

Un microscopio electrónico de barrido, es un instrumento que consiste en una columna electrón-óptica, sistema de vacío y electrónica. Proporciona aumentos desde 25x hasta 1000000x con un nm de resolución, lo que permite observar la morfología fina de nanoestructuras. Estos tipos de microscopios generalmente combinan dos tecnologías: una columna electrónica con detectores dentro del lente objetivo y un cañón de emisión de campo térmico.

El funcionamiento del microscopio electrónico de barrido, se basa en el barrido de la superficie de un espécimen, usando un haz de electrones cuyo diámetro es disminuido por medio de lentes electromagnéticas. Después el haz de electrones interactúa con

la muestra generando varios tipos de señales (electrones secundarios, electrones retrodispersados, electrones Auger, rayos x característicos, catodoluminiscencia, entre otros) que son colectadas por un detector específico para cada una de ellas y que producen un determinado tipo de información, por ejemplo, los electrones secundarios dan información del relieve de la muestra (Faraldos, 2011).

En general cualquier material sólido libre de aceite y agua puede ser observado en un microscopio electrónico de barrido, el requisito fundamental es que la muestra sea conductora y si no lo es, debe ser acondicionada con una película delgada de material conductor (plata, oro, grafito o platino).

La información principal que se puede obtener es: observación de la topografía superficial, determinación de tamaño de micropartículas, composición química (por elemento) puntual, lineal y por mapeo (Cao *et al.*, 2008).

2.1.4.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

De acuerdo con Faraldos (2011), la difracción de rayos X es utilizada para la identificación de fases cristalinas. Una fase cristalina dada, siempre produce un patrón de difracción característico, esté en estado puro o como constituyente de una mezcla. Este hecho es la base para el uso de la difracción como método de análisis químico. La difracción de rayos X es uno de los fenómenos físicos que se produce al interaccionar un haz de rayos X de una determinada longitud de onda, con una sustancia cristalina. La difracción de rayos X se basa en la dispersión coherente del haz de rayos X por parte de la materia (se mantiene la longitud de onda de la radiación) y en la interferencia constructiva de las ondas que están en fase sólida y que se dispersan en determinadas direcciones del espacio.

El fenómeno de la difracción puede describirse con la Ley de Bragg, que predice la dirección en la que se da la interferencia constructiva entre haces de rayos X dispersados coherentemente por un cristal:

$$n \lambda = 2 d \operatorname{sen} \theta$$

Los métodos de análisis cuantitativos basados en la difracción de rayos X pueden clasificarse en dos grandes grupos: métodos que emplean picos seleccionados y métodos que utilizan todo el difractograma. Dentro de los métodos basados en picos seleccionados se encuentra el método de difracción-absorción el cual se basa en la relación de intensidades de un pico en la fase pura y en la mezcla. Requiere el

conocimiento de los coeficientes de absorción de la fase pura y de la mezcla, si no se conocen es posible preparar una curva de calibración. En el método de la adición estándar en la mezcla debe existir una fase de referencia con un pico no traslapado con ningún pico de la fase a analizar. En el método del estándar interno la intensidad integrada de un pico de la fase analizada se compara con la intensidad de un pico de una fase añadida en proporciones conocidas. El material usado como estándar debe cumplir una serie de requisitos: químicamente estable, sin picos solapados con la fase analizada, sin orientación preferente, etc. Dentro de los métodos que utilizan todo el difractograma se encuentran el método de descomposición del difractograma. Éste se basa en la separación del difractograma en los difractogramas individuales de cada componente de la mezcla, una vez separados se asignan las áreas integradas a cada componente y se aplican las metodologías anteriores. En el método de Rietveld se considera el difractograma total como la suma de los patrones individuales de cada fase y se extrae la información sin separar en componentes. Es necesario conocer la estructura cristalina de las fases componentes y se minimiza la diferencia entre el difractograma experimental y el calculado. La información cuantitativa de cada fase se obtiene de los valores de los factores de escala.

2.1.4.4 FLUORESCENCIA DE RAYOS X (FRX)

La fluorescencia de rayos X es una técnica que permite identificar un gran número de elementos químicos. Logra alcanzar límites de detección de hasta 0.002% (20 ppm). De acuerdo con Faraldos (2011) es una técnica analítica que se puede utilizar para determinar la composición química de una amplia variedad de tipos de muestras, entre los que se encuentran sólidos, líquidos, lodos y polvos sueltos. La fluorescencia de rayos X también se utiliza para determinar el espesor y la composición de capas y recubrimientos. Ésta puede analizar elementos desde berilio (Be) hasta uranio (U) en gamas de concentración de un 100% a niveles sub-ppm.

Es una técnica consistente que combina alta precisión y exactitud con preparación fácil y rápida de muestras. Se puede automatizar fácilmente para su uso en entornos industriales de alto rendimiento; además, proporciona información cualitativa y cuantitativa de una muestra. La combinación sencilla de esta información cualitativa y cuantitativa también permite un análisis de detección rápido (semicuantitativo).

La fluorescencia de rayos X es un método de emisión atómica, similar en este sentido a la espectroscopia de emisión óptica (OES), al plasma de acoplamiento inductivo (ICP)

y al análisis de activación de neutrones (espectroscopia gamma). Estos métodos permiten medir la longitud de onda y la intensidad de la "luz" (rayos X en este caso) emitida por átomos energizados en la muestra. En FRX, la irradiación por un haz de rayos X primario procedente de un tubo de rayos X provoca la emisión de rayos X fluorescentes con energías discretas características de los elementos presentes en la muestra.

La tecnología que se utiliza para la separación (dispersión), la identificación y la medición de la intensidad del espectro de fluorescencia de rayos X de una muestra da lugar a dos tipos principales de espectrómetros: sistemas de dispersión de longitud de onda (WDXRF) y de dispersión de energía (EDXRF).

Capítulo 3 METODOLOGÍA

Este apartado presenta la metodología empleada para la presente investigación, así como sus consideraciones, intervalos de trabajo, tipos de tratamiento, técnicas de determinación y diseño experimental de las pruebas.

El primer material propuesto fue una zeolita, que es utilizada en el tratamiento del agua para el consumo humano en una planta potabilizadora ubicada en la Alcaldía Iztapalapa en la Ciudad de México, llamada en este trabajo zeolita®, como segundo material propuesto se utilizó arena verde de manganeso y como tercero, se utilizaron óxidos de hierro como magnetita. En la Figura 3.1 se muestran los medios utilizados en esta investigación.

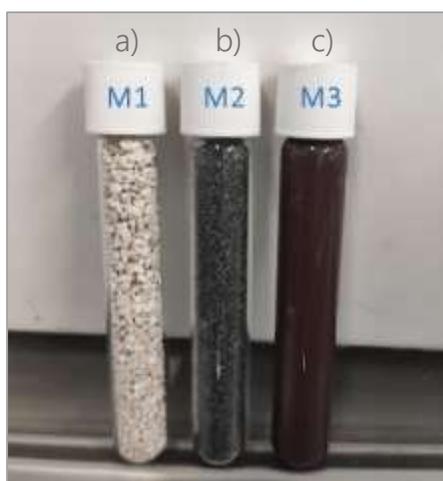


FIGURA 3.1 MEDIOS UTILIZADOS EN EL TRABAJO DE INVESTIGACIÓN; a) M1: ZEOLITA®, b) M2: ARENA VERDE DE MANGANESO, c) M3: MAGNETITA

Se realizó la caracterización de los tres materiales a utilizar, la zeolita®, la arena verde de manganeso y la magnetita, por medio de dos técnicas: microscopía electrónica de barrido y espectroscopia infrarroja.

3.1 CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES

3.1.1 MORFOLOGÍA Y COMPOSICIÓN QUÍMICA ELEMENTAL

Este análisis se realizó por medio de la técnica de microscopía electrónica de barrido (MEB), en el microscopio de emisión de campo (FE SEM), el cual es un instrumento que consiste de una columna electrón – óptica, sistema de vacío y electrónica. Proporciona dos imágenes: una de la muestra con apariencia tridimensional, conocida como

micrografía, con aumentos desde 25x hasta 1, 000, 000x y hasta 1 nm de resolución, lo que permite observar la morfología fina de nanoestructuras y otra que captura un espectro de elementos, es decir, un análisis químico elemental de la muestra.

El microscopio utilizado es de la marca JEOL, modelo JSM-7600F, el cual combina dos tecnologías: una columna electrónica con detectores dentro del lente objetivo y un cañón de emisión de campo térmico.

Ambas tecnologías juntas producen ultra alta resolución, un amplio intervalo de corrientes del haz de electrones (desde 1 pA hasta 200 nA) y voltajes de aceleración desde 0.1 kV hasta 30 kV. La fuente de electrones es un emisor de ZrO/W, que se calienta hasta aproximadamente 1600 °C. En la Figura 3.2 se muestra el microscopio utilizado y descrito anteriormente.



FIGURA 3.2 FE SEM JEOLJSM-7600F

Para la lectura, las muestras se acondicionaron dejándolas en un desecador al vacío durante 24 h, tiempo en el cual se observó una muestra libre de humedad.

Posteriormente, se colocó una pequeña cantidad de la muestra en un porta-muestras y se colocó en el microscopio. Se realizaron 11 análisis en diferentes zonas de cada uno de los medios, considerando diferentes magnificaciones para las micrografías, así como un barrido elemental de las muestras.

3.1.2 IDENTIFICACIÓN DE ENLACES QUÍMICOS: ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (IR)

3.1.2.1 TÉCNICA DE REFLECTANCIA TOTALMENTE ATENUADA (ATR)

Esta técnica utiliza el accesorio ATR, el cual tiene un cristal de diamante que tiene cortes para generar el fenómeno de reflectancia, sirve para muestras con concentraciones que se encuentran arriba del 1% en membranas, polvos, líquidos o semisólidos. El espectrofotómetro utilizado es de la marca Thermo Scientific, modelo NICOLET 6700 FT-IR con número de serie APW1200392. La Figura 3.3 muestra el equipo antes mencionado con el accesorio ATR.



FIGURA 3.3 ESPECTROFOTÓMETRO TERMO SCIENTIFIC

Las muestras se acondicionaron mediante una pulverización, con un mortero de porcelana y pistilo con capacidad de 120 mL y un diámetro interno de 85 mm, se colocaron en un desecador al vacío por 24 h, con la finalidad de eliminarles la humedad, dado que el agua es el solvente menos indicado para trabajar en infrarrojo ya que interfiere en las mediciones.

Posteriormente se corrió un espectro de fondo (*background*), el cual mide la respuesta del espectrofotómetro sin muestra, al excluir este espectro de la muestra se eliminan los efectos causados por el instrumento y las condiciones atmosféricas (humedad del aire y CO₂), así los picos en el espectro final son debidos solamente a los compuestos presentes en la muestra. En la Figura 3.4 se muestra un típico espectro de fondo en el infrarrojo medio, intervalo en el que se trabajó.

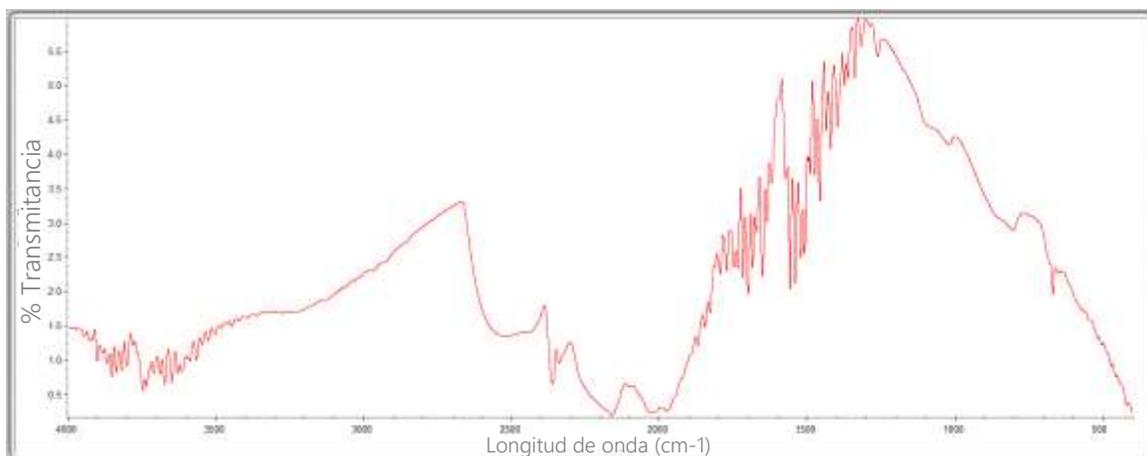


FIGURA 3.4 ESPECTRO DE FONDO OBTENIDO EN LAS MEDICIONES

Se definieron algunos parámetros de análisis como número de barridos en la muestra (número de scans) los cuales pueden ser 8, 16, 32 ó 64. Para este trabajo se seleccionó 32 para todas las mediciones de los tres medios, debido a que, al incrementar el número de barridos también aumenta el tiempo de análisis de las muestras. Como formato final del espectro (% de transmitancia o absorbancia) se seleccionó % de transmitancia y por último se seleccionó la resolución, ésta puede ser en un intervalo de 0.125 – 32. Se trabajó con resoluciones de 2, 4 y 8, seleccionando una resolución de 8 para la presentación de los resultados, debido a que a esta resolución se presentaron un menor número de bandas irrelevantes, lo que ayudó a una mejor visualización de las bandas características más representativas en el espectro.

Una vez fijados los parámetros, se colocó la muestra sobre el orificio del cristal, posteriormente se bajó el tornillo con punta hasta el tope para asegurar el correcto contacto de la muestra y se corrió la medición obteniendo el espectro para cada valor de parámetro fijado.

3.2 PRUEBAS DE ADSORCIÓN EN LOTE

De acuerdo con el análisis de la información recopilada de estudios realizados de las concentraciones de hierro y manganeso en el agua subterránea del acuífero Zona Metropolitana de la Ciudad de México, se encontró información relevante principalmente en la zona de la Alcaldía Iztapalapa, en términos de la cantidad de datos disponibles y en cuanto a concentraciones mayores a la norma de agua potable. En la Tabla 3.1 se muestra una recopilación de la información de dichos estudios.

TABLA 3.1 DATOS REPORTADOS DE LAS CONCENTRACIONES DE FE Y MN EN FUENTES SUBTERRÁNEAS

NÚMERO DE POZOS	INTERVALO Fe (mg/L)	INTERVALO Mn (mg/L)	REFERENCIA
18	0.05-3.57	0.019-3.32	(SACMEX, 2009)
17	0.004-0.64	0.003-0.96	(Domínguez <i>et al.</i> , 2015)
49	0.030-24.675	0.030-1.914	(SACMEX, 2018)
18 Fe 13 Mn	0.189-26.7	0.180-50.0	(González <i>et al.</i> , 2018)

De acuerdo a los valores reportados anteriormente, se eligieron tres concentraciones de trabajo para cada contaminante, tomando en cuenta el valor máximo reportado en cada caso. En la Tabla 3.2 se muestran las concentraciones propuestas para el trabajo experimental.

TABLA 3.2 CONCENTRACIONES PROPUESTAS DE FE Y MN PARA EL TRABAJO EXPERIMENTAL

VARIABLE	CONCENTRACIÓN DE Fe (mg/L)	CONCENTRACIÓN DE Mn (mg/L)
C1	0.64	0.96
C2	3.57	3.32
C3	26.70	50.00

Debido a que las concentraciones reportadas por SACMEX (2018) y González *et al.* (2018) de hierro son similares, se decidió tomar el valor más alto, en este caso el reportado por el último autor. Para el caso del manganeso el valor reportado por González *et al.* (2018) es mucho mayor que el reportado por SACMEX (2018), por lo que se decidió tomar el valor más alto (50 mg/L).

Las pruebas de adsorción en lote se llevaron a cabo en tres etapas, de acuerdo con lo establecido por la OCDE 2000. En la primera y segunda parte se determinaron las condiciones óptimas de las variables: masa del absorbente y valor de pH de la

disolución. En la tercera, con las condiciones resultantes de las dos primeras etapas, se determinó el tiempo de contacto en el cual se llegó a la concentración de equilibrio⁴.

Para las dos primeras etapas se utilizó una sola concentración tanto de hierro como de manganeso, la cual se propone realizando el promedio de los máximos reportados en los estudios anteriormente reportados. Dando como resultado:

- Concentración de Fe: 10 mg/L
- Concentración de Mn: 18 mg/L

Para la primera etapa, se realizaron disoluciones sintéticas de hierro y manganeso (Fe=10 mg/L; Mn= 18 mg/L) a partir de disoluciones estándar, con un pH inicial de 3.5 y 3.3 respectivamente. Se varió la dosis del adsorbente, se pesaron valores de masa de 2.5, 5, 10 y 25 g de los tres medios a estudiar. Se agregaron 100 mL de disolución sintética (Fe, Mn y disolución con ambos metales) en matraces Erlenmeyer de 250 mL. Los matraces se colocaron en una agitadora orbital de la marca Barnstead|Lab-Line E-Class con una agitación constante de 150 rpm a temperatura ambiente (temperatura laboratorio $T= 21\pm 2$ °C) por un tiempo de contacto de 4 h. Una vez cumplido el tiempo, se tomó una alícuota de 10 mL de cada matraz, la cual se pasó por un filtro de fibra de vidrio de 1.5 μm para eliminar los residuos del material adsorbente de la muestra y realizar las lecturas de las concentraciones finales de hierro y manganeso. Los experimentos se realizaron por duplicado.

En la Tabla 3.3 se muestra a modo de resumen el número de muestras realizadas en cada experimento, tanto para la disolución de hierro, manganeso y la disolución combinada con ambos contaminantes.

TABLA 3.3 DISEÑO EXPERIMENTAL PARA LA VARIACIÓN DE MASA DE LOS MEDIOS

MEDIO	MASA DEL MEDIO (g)			
	P1=2.5	P2=5	P3=10	P4=25
M1	M1P1R1	M1P2R1	M1P3R1	M1P4R1
(Zeolita®)	M1P1R2	M1P2R2	M1P3R2	M1P4R2

⁴ Cuando la variación de concentraciones en determinado tiempo ya no es significativa, se dice que el sistema ha llegado a un pseudo equilibrio. Para fines prácticos, en esta investigación se llamará a este punto concentración de equilibrio.

M2 (Arena verde)	M2P1R1	M2P2R1	M2P3R1	M2P4R1
	M2P1R2	M2P2R2	M2P3R2	M2P4R2
M3 (Magnetita)	M3P1R1	M3P2R1	M3P3R1	M3P4R1
	M3P1R2	M3P2R2	M3P3R2	M3P4R2

En la segunda etapa se realizaron disoluciones con las mismas concentraciones que en la primera etapa, las cuales se ajustaron a los valores de pH seleccionados (3, 6 y 9) con NaOH 1.0 M y NaOH 0.1 M, se agregaron 100 mL de las disoluciones sintéticas en matraces Erlenmeyer de 250 mL, se colocaron en la agitadora orbital por un periodo de 4 h, a 150 rpm y una temperatura de 21 ± 2 °C. Se tomaron alícuotas de 10 mL, se filtraron y posteriormente se realizaron las lecturas de las concentraciones finales de hierro y manganeso, de igual manera los experimentos se realizaron por duplicado.

En la Tabla 3.4 se muestra a modo de resumen el número de muestras realizadas tanto para las disoluciones de hierro, manganeso y la disolución combinada con ambos contaminantes.

TABLA 3.4 DISEÑO EXPERIMENTAL PARA LA VARIACIÓN DE pH

MEDIO	VALOR DE pH		
	pH1=3	pH2=6	pH3=9
M1 (Zeolita®)	M1pH1R1	M1pH2R1	M1pH3R1
	M1pH1R2	M1pH2R2	M1pH3R2
M2 (Arena verde)	M2pH1R1	M2pH2R1	M2pH3R1
	M2pH1R2	M2pH2R2	M2pH3R2
M3 (Magnetita)	M3pH1R1	M3pH2R1	M3pH3R1
	M3pH1R2	M3pH2R2	M3pH3R2

En la Figura 3.5 se muestra el acondicionamiento de las disoluciones sintéticas de hierro y manganeso a los diferentes valores de pH seleccionados.

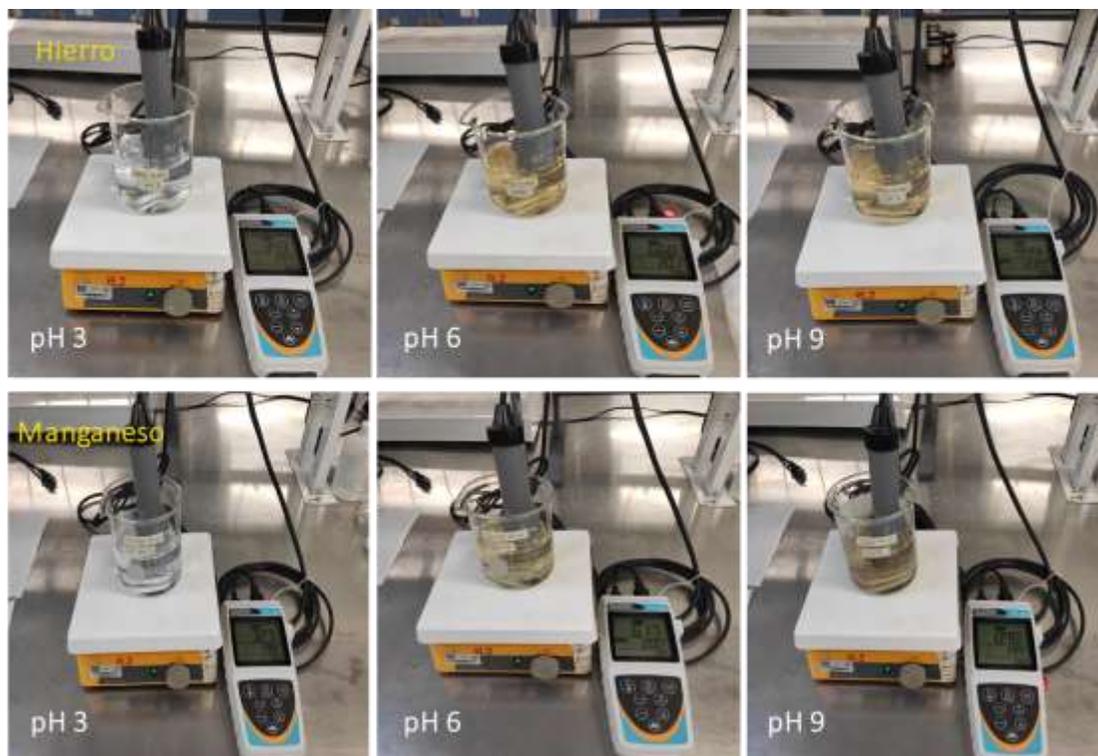


FIGURA 3.5 AJUSTE DE VALORES DE pH PARA LAS DISOLUCIONES DE HIERRO Y MANGANESO

Para la tercera etapa se utilizaron las tres concentraciones propuestas (véase Tabla 3.2) para ambos contaminantes. Se fijaron los parámetros de masa del absorbente y pH de la disolución, se agregaron 100 mL de las disoluciones sintéticas en matraces Erlenmeyer de 250 mL con agitación de 150 rpm a temperatura constante de 21 ± 2 °C.

Se seleccionaron 11 tiempos de contacto (5, 10, 15 y 30 min y 1, 2, 4, 6, 8, 12 y 24h), en cada tiempo establecido, se tomó una alícuota de muestra de cada matraz⁵. Las muestras tomadas se filtraron previo a la medición de la concentración final de hierro y manganeso. Los experimentos se llevaron a cabo por triplicado.

El siguiente diagrama (Figura 3.6) resume la metodología para las pruebas de adsorción en lote de este estudio.

⁵ Teniendo en cuenta que la alícuota no debía ser mayor al 10% del volumen total de la disolución.

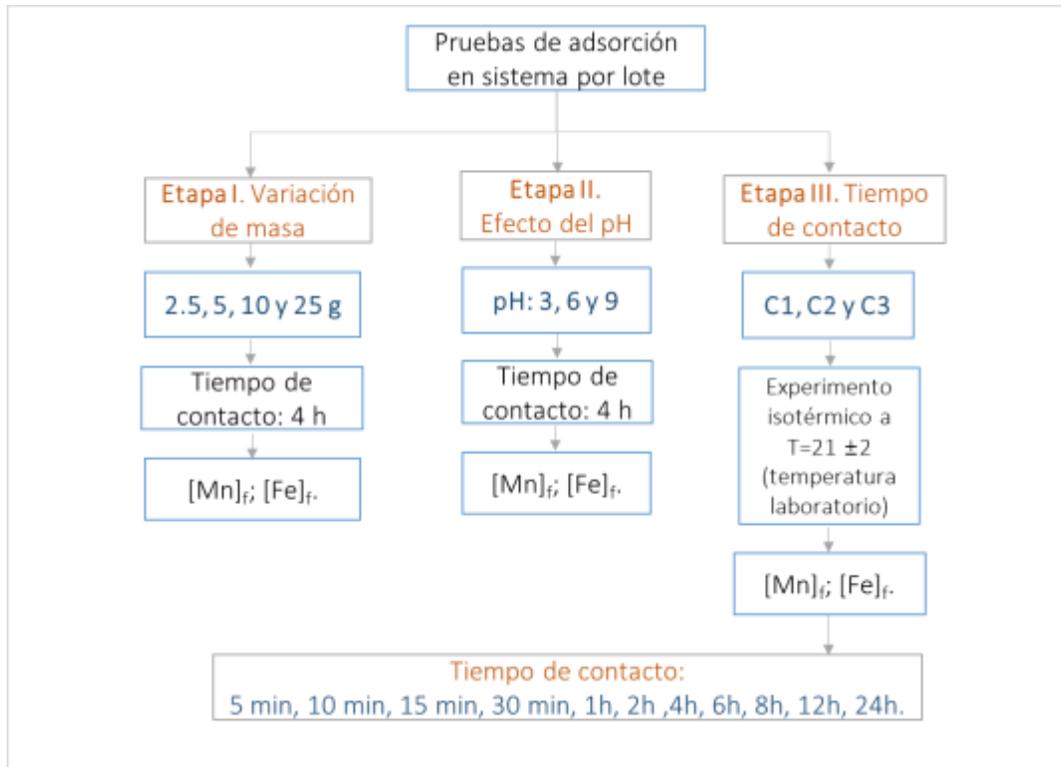


FIGURA 3.6 DIAGRAMA DE LA METODOLOGÍA PARA LAS PRUEBAS DE ADSORCIÓN EN LOTE (OCDE, 2020).

La determinación de la concentración de hierro total se realizó mediante kits HACH, por medio del método FerroVer 10249, para intervalos de concentración de 0.02 a 3.0, 1.0 a 30 y 10 a 300 mg/L Fe. De igual manera, la determinación de la concentración de manganeso se realizó mediante kits HACH, por medio del método de oxidación periódica 8034, con un intervalo de detección de 0.10 a 20 mg/L de Mn. El anexo 1 detalla la metodología seguida para ambos métodos.

3.2.1 DISEÑO EXPERIMENTAL

La tercera etapa se realizó con las condiciones óptimas descritas en las dos etapas anteriores. De acuerdo con Montgomery (2004), el diseño experimental propuesto es un modelo factorial 3^2 , el cual consiste de dos factores: medios y concentración (hierro y manganeso); con tres niveles para cada factor: M1, M2, M3 para los medios y C1, C2, C3 para las concentraciones, considerando tres repeticiones. Se asumieron tres niveles considerando dos factores, generando así 9 tratamientos (Tabla 3.5). El número de experimentos a efectuar se calcularon con base a la ecuación: $N = 3^k$

Donde k es el número de factores o variables a evaluar:

1.- 2 factores x 3 niveles x 3 repetición = 18 experimentos

- 2.- 18 experimentos x 3 materiales = 54 experimentos
- 3.- 54 experimentos x 2 contaminante = 108 experimentos totales

El factor respuesta fue la **concentración final** de cada contaminante, a cada intervalo de tiempo establecido para cada medio.

TABLA 3.5 DISEÑO EXPERIMENTAL PARA LA REMOCIÓN DE HIERRO Y MANGANESO

MEDIO	CONCENTRACIONES		
	C1 (0.64 mg/L Fe) (0.96 mg/L Mn)	C2 (3.57 mg/L Fe) (3.32 mg/L Mn)	C3 (26.7 mg/L Fe) (50 mg/L Mn)
M1 (Zeolita®)	M1C1R1	M1C2R1	M1C3R1
	M1C1R2	M1C2R2	M1C3R2
M2 (Arena verde)	M2C1R1	M2C2R1	M2C3R1
	M2C1R2	M2C2R2	M2C3R2
M3 (Magnetita)	M3C1R1	M3C2R1	M3C3R1
	M3C1R2	M3C2R2	M3C3R2



FIGURA 3.7 PRUEBAS EN LOTE PARA CADA UNO DE LOS MEDIOS UTILIZADOS

3.3 CÁLCULOS DE ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

Los resultados obtenidos de la etapa 2: variación de pH y 3: variación del tiempo se ajustaron a los modelos teóricos de Freundlich y Langmuir tipo I y II, con las ecuaciones (7), (8) y (10) descrita en la sección 2.1.3.5 Isotermas de adsorción. De los cuatro puntos utilizados en este ajuste, tres corresponden a los resultados de la etapa 3 (pH 6, T= 21°C ± 2, t_{eq}=30 min) y uno de la etapa 2, pues a pesar de tener un objetivo diferente

las condiciones experimentales fueron las mismas (pH 6, $T = 21^{\circ}\text{C} \pm 2$, $t_{\text{eq}} = 30$ min), lo que permitió incluirlo en el ajuste. Por ello, las concentraciones iniciales utilizadas para el cálculo de las isothermas de adsorción fueron de 0.64, 3.57, 10 y 26.7 mg/L de hierro y de 0.96, 3.32, 18 y 50 mg/L de Mn.

El modelo teórico con mejor ajuste a los datos experimentales para cada caso fue elegido a partir del criterio del coeficiente de correlación lineal (R^2).

3.4 SISTEMA EN CONTINUO: ADSORCIÓN EN COLUMNA

El análisis en continuo permite evaluar el comportamiento del sistema, el tiempo de servicio de la columna, la regeneración del material y su posible aplicación en fuentes de abastecimiento de agua.

La experimentación se realizó a escala piloto, en el Laboratorio de Ingeniería Ambiental (LIA) del Instituto de ingeniería, UNAM. Se utilizó un modelo físico de columnas de borosilicato, con una altura de 36.5 cm, diámetro externo e interno de 4 cm y 2.6 cm respectivamente. Se utilizaron tres columnas experimentales, realizando así la experimentación por triplicado (R1, R2 y R3).

De acuerdo con los resultados obtenidos en las pruebas de adsorción en lote, las columnas se empacaron con el medio filtrante zeolita®. El empacado se realizó utilizando el procedimiento propuesto por Smith y Hegazy (2006), el cual consiste en llenar progresivamente las columnas con una masa conocida de adsorbente (4.0 g) en intervalos de 1 cm y compactar el material con un pistón de material inerte. La altura total de material empacado fue de 31 cm, con un espacio de borde libre del 15% (5.5 cm) para la expansión del mismo. En la Tabla 3.6 se muestra la masa total de zeolita® para cada columna empacada.

TABLA 3.6 CANTIDAD DE MATERIAL POR COLUMNA

COLUMNA	MASA TOTAL DE ZEOLITA® (g)
R1	124.0026
R2	124.0012
R3	124.0033

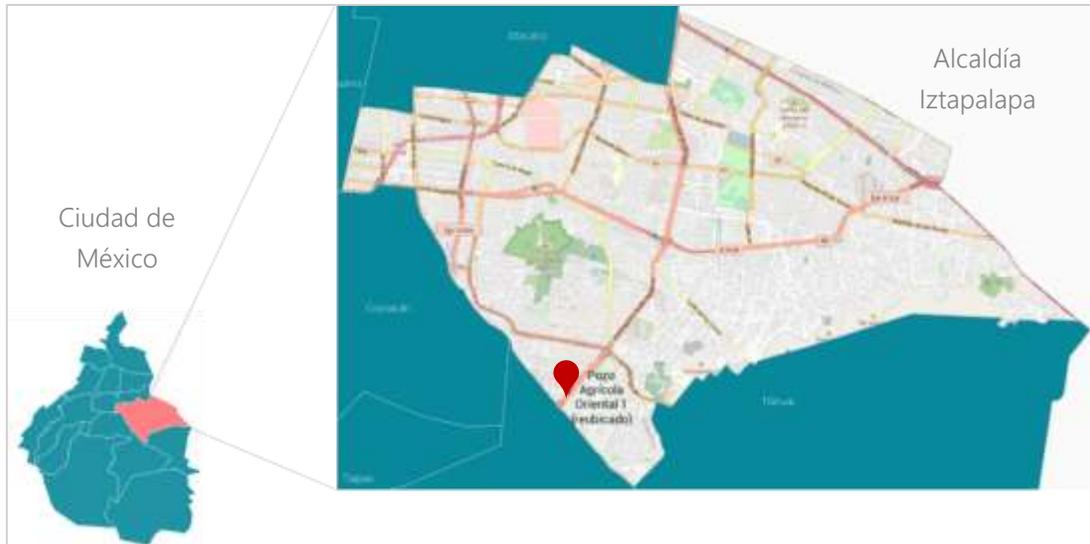
Las columnas fueron alimentadas con flujo descendente debido a que el retrolavado se realizó por flujo ascendente obteniendo el espacio disponible para la expansión del lecho. El flujo de operación promedio fue de 0.2 L/min y tiempo de retención hidráulica (TRH) de 50 minutos, mediante una bomba peristáltica de cinco canales, lo cual permitió alimentar las tres columnas al mismo tiempo. En la Figura 3.8 se muestra el montaje del sistema.



FIGURA 3.8 SISTEMA EXPERIMENTAL DE COLUMNAS

Las columnas fueron alimentadas con agua proveniente del pozo Agrícola Oriental 1 (reubicado), localizado en Anillo Periférico esquina Calle 21, Colonia José López Portillo, Alcaldía Iztapalapa, con coordenadas geográficas: latitud 19°18'28"N y longitud 99°05'05"O. En el Mapa 3.1 se muestra la ubicación del pozo con las coordenadas antes mencionadas.

De acuerdo con las concentraciones de hierro y manganeso reportadas por SACMEX (2018) en pozos ubicados en la Alcaldía Iztapalapa, se seleccionó el pozo Agrícola Oriental 1 (reubicado), debido a que era el que mayor concentración de manganeso reportaba (1.914 mg/L), además de tener relación del doble con respecto a la concentración del hierro, situación que se presenta en la mayoría de los casos reportados.



MAPA 3.1 LOCALIZACIÓN DEL POZO AGRÍCOLA ORIENTAL 1 (REUBICADO). FUENTE: ELABORACIÓN PROPIA.

El agua de pozo recolectada, se caracterizó antes y después de pasar por el sistema de adsorción en columnas, para determinar las características físicas, químicas y biológicas del agua, así como las concentraciones de los constituyentes de la misma (Metcalf y Eddy, 2003), los parámetros considerados se muestran a continuación.

Se realizaron cuatro muestreos para la recolección del agua del pozo y se caracterizó el agua a la salida de cada una de las tres columnas, una vez a la semana por medio de una muestra compuesta resultante del mezclado de cinco muestras simples que se tomaron después de cada corrida (una vez al día después de 50 minutos de operación).

- pH
- Conductividad eléctrica
- Turbiedad
- Color aparente
- Color verdadero
- Alcalinidad Total
- Dureza Total
- Dureza al Calcio
- Dureza al Magnesio
- Sólidos suspendidos totales (SST)
- Sólidos disueltos totales (SDT)
- Carbono orgánico total (COT)
- Demanda química de oxígeno (DQO Total)
- Hierro
- Manganeso

La determinación del pH y la conductividad eléctrica se realizó mediante el multiparámetro de la marca OAKTON PC 450. La medición de la turbiedad se realizó con el turbidímetro de la marca HACH 2100N. El color aparente y verdadero se midieron por medio del método estándar de Platino-Cobalto 8025 (HACH, 2003).

La alcalinidad se determinó por el método volumétrico de acuerdo a la Norma Mexicana NMX-AA-036-SCFI-2001 y al método 2320 del manual *Standard Methods for the Examination of water and wastewater* (APHA, 1998).

La determinación de la dureza total y la dureza de calcio se realizó mediante el método volumétrico de acuerdo a la Norma Mexicana NMX-AA-072-SCFI-2001 y al método 3500 y 3500 (Ca), (APHA, 1998). La dureza debido al magnesio se calculó a partir de la diferencia entre la dureza total y la de calcio.

Tanto los sólidos suspendidos totales como los sólidos disueltos totales se determinaron por el método gravimétrico establecido en la Norma Mexicana NMX-AA-034-SCFI-2001.

Los parámetros de COT y DQO_{Total} se midieron por medio de kits HACH, siguiendo el método directo 10128 y el método de digestión 8000, respectivamente (HACH, 2003).

La concentración de hierro y manganeso se midió con kits HACH, por medio del método FerroVer 10249 y del método de oxidación periódica 8034, respectivamente.

En la Figura 3.9 se muestra el sitio de muestreo, la recolección del agua de pozo, así como la medición de algunos parámetros en la caracterización del agua.

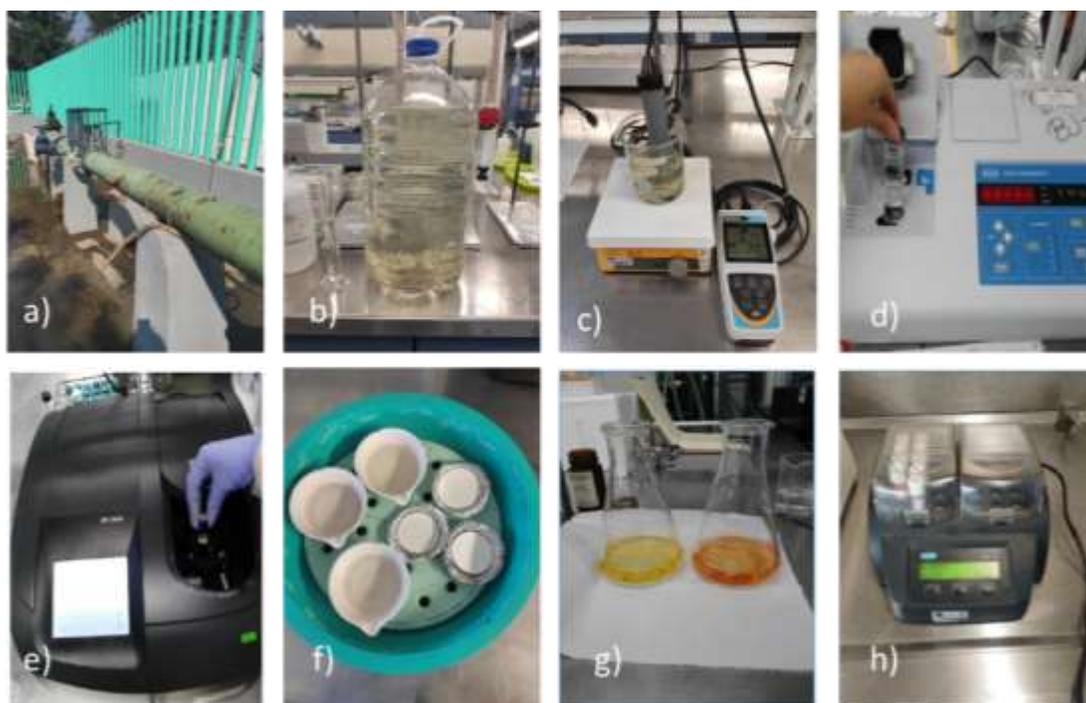


FIGURA 3.9 a) SITIO DE MUESTREO; b) MUESTRA DE AGUA DEL POZO; c) MEDICIÓN DE pH; d) MEDICIÓN DE TURBIEDAD; e) MEDICIÓN DEL COLOR; f) SST Y SDT; g) ALCALINIDAD; h) DIGESTIÓN DE COT Y DQO

Considerando los resultados obtenidos en las pruebas de adsorción en lote, el agua que alimentó las columnas se acondicionó mediante el aumento de pH, para precipitar el hierro y manganeso (Fe^{2+} y Mn^{2+}) solubles en el agua a hidróxidos insolubles. De acuerdo con los valores del producto de solubilidad revisados en la literatura ($K_{ps} = 1.6 \times 10^{-14}$ para el $\text{Fe}(\text{OH})_2$; $K_{ps} = 1.9 \times 10^{-13}$ para el $\text{Mn}(\text{OH})_2$ a 25 °C) y la concentración inicial de Fe y Mn en el agua del pozo seleccionado, en un medio con un pH mayor a 9.5 y 9.8 para $\text{Fe}(\text{OH})_2$ y $\text{Mn}(\text{OH})_2$ respectivamente, la solubilidad de éstos disminuye, debido a que la disolución está sobresaturada y los compuestos comienzan a precipitar.

El aumento de pH se realizó agregando gradualmente 0.5 mL de disoluciones de NaOH 1.0 y 0.1 M. Para cada volumen agregado de NaOH, se tomaba lectura del pH, se dejaba sedimentar y se tomaba una alícuota de 30 mL para la medición de la concentración de hierro y manganeso en disolución.

A partir del pH 11 en adelante no hubo una disminución significativa en la concentración de ambos cationes en la disolución, por lo que se seleccionó un valor de pH 11 para el agua de alimentación de las columnas. En la Figura 3.10 se observa la formación de precipitados al aumentar el pH del agua de pozo.



FIGURA 3.10 ACONDICIONAMIENTO DEL AGUA PARA LAS PRUEBAS EN COLUMNA

Las columnas tuvieron un ciclo de operación de 16 h, del 3 de febrero del 2020 al 5 de marzo del mismo año, dando un tiempo de operación total de 32 días durante 5 semanas, tratando diariamente cerca de 10 litros entre las tres columnas. Previo a la puesta en operación se realizó una corrida con agua destilada para remover posibles impurezas en el sistema.

En el estudio los parámetros que fueron monitoreados al inicio y final de cada corrida (una vez al día después de 50 minutos de operación) fueron la concentración de hierro y manganeso total.

El medio filtrante se regeneró dos veces con una disolución de CaCl_2 1 M, de acuerdo con la revisión bibliográfica y al análisis químico elemental en donde se reporta que la zeolita® contiene un mayor porcentaje en peso del elemento calcio. La disolución fue alimentada con flujo descendente por medio de la bomba peristáltica durante 5 horas con un flujo de 0.01 L/min.

Antes de cada regeneración del medio se realizó un retrolavado del sistema con flujo ascendente con agua destilada tipo II (CE: <1 mS/cm, resistividad: >5 MΩ cm, 25°C, pH 6.5, COT: <30 mg/L), se utilizaron 3 litros por columna durante una hora, con un flujo de 0.15 L/min.

El criterio que se tomó para considerar la necesidad de un retrolavado en el sistema, fue el aumento de la concentración en el efluente tanto de hierro como de manganeso, lo que significaba una reducción en el intercambio iónico y en la adsorción del medio indicándonos la saturación del mismo.

Capítulo 4 ANÁLISIS DE RESULTADOS

4.1 CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES

Esta etapa nos permitió conocer las diferencias en la composición, estructura y atributos físicos de los materiales con los que se trabajó, permitiendo saber cómo influyen en el desempeño de los mismos en la remoción de hierro y manganeso.

4.1.1 MORFOLOGÍA Y COMPOSICIÓN QUÍMICA ELEMENTAL

La microscopía electrónica de barrido, es un método adaptado al estudio de la morfología de las superficies, el cual da como resultado dos imágenes: una imagen que captura un espectro de elementos, es decir, un análisis químico elemental de la muestra y una imagen de la muestra con apariencia tridimensional, conocida como micrografía. Para la obtención del análisis elemental y la morfología de los tres medios, se utilizó el FE SEM, con el cual se realizaron 11 análisis en diferentes zonas de cada uno de éstos. De la Figura 4.1 a la 4.3 se muestran los resultados obtenidos de la composición elemental para cada uno de los 3 medios con el análisis más representativo.

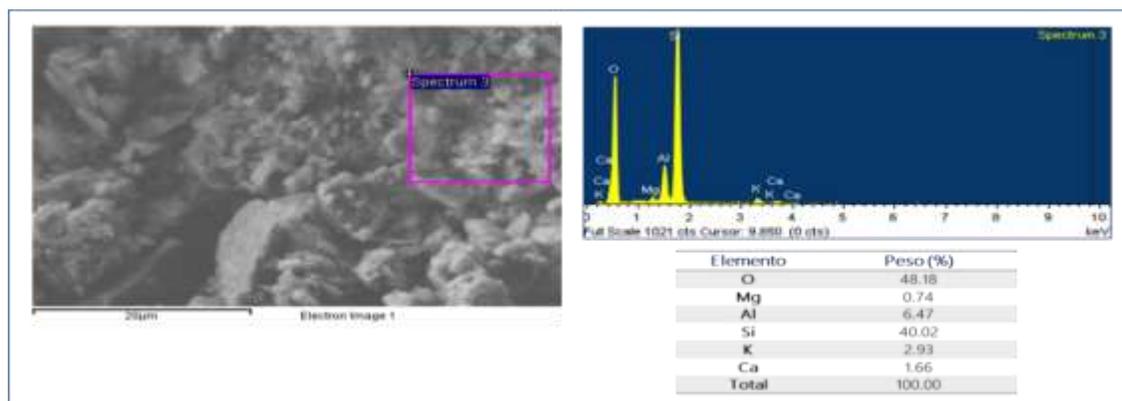


FIGURA 4.1 ANÁLISIS QUÍMICO ELEMENTAL EN % PESO DEL M1: ZEOLITA®

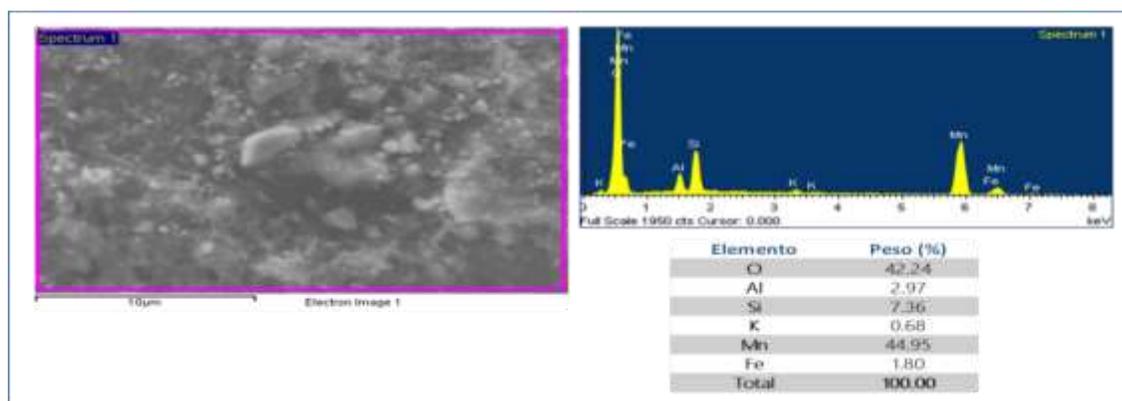


FIGURA 4.2 ANÁLISIS QUÍMICO ELEMENTAL EN % PESO DEL M2: ARENA VERDE

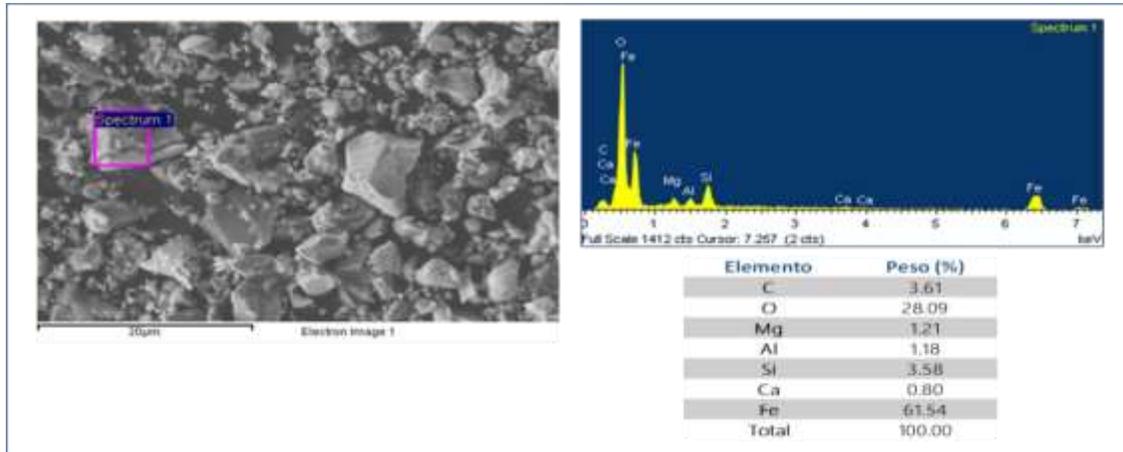


FIGURA 4.3 ANÁLISIS QUÍMICO ELEMENTAL EN % PESO DE M3: MAGNETITA

De acuerdo a los resultados obtenidos, en la composición de la zeolita®, se detectó la presencia de oxígeno y silicio en una parte mayoritaria (alrededor del 48% y 40% respectivamente), esto debido a que las zeolitas son estructuras de aluminosilicatos, que tienen un esqueleto o armazón basado en una extensa red tridimensional de tetraedros TO_4 , siendo T iones de Si o Al principalmente. Para el material utilizado en este trabajo se detectaron ambos elementos, sin embargo, la presencia del aluminio se encuentra en mucho menor cantidad (alrededor del 6%) con respecto a la del silicio. Esto significa que la zeolita® está compuesta principalmente por unidades tetraédricas $[SiO_4]^{4-}$. Este anión presenta cuatro cargas negativas que generalmente son compensadas por la presencia de cationes como el Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} , los cuales son intercambiados en el sistema por el contaminante a remover, al estar compuesta por este tipo de estructura la zeolita® presenta una carga negativa menor, en comparación con la del anión $[AlO_4]^{5-}$ por lo que se tiene una menor presencia de cationes potencialmente intercambiables en el sistema y puede afectar en la eficiencia de la zeolita® para la remoción del hierro y manganeso.

Como parte de la composición también se detectaron trazas de iones como K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} y Cu^{2+} , la presencia de éstos depende de la zona en la cual se lleve a cabo el análisis. En la Figura 4.1, para la zona analizada, sólo se tiene la presencia del potasio con un 2.93%, también se detectó la presencia de magnesio, sin embargo, su porcentaje en peso fue muy bajo (0.74%). Para el caso del cobre, sólo se encontró en uno de los análisis con un porcentaje en peso del 1.04%.

Por medio de este análisis se detectó que la zeolita® tiene algunos iones intercambiables, tales como K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} y Cu^{2+} , de acuerdo con Armagan (2004),

éstos están situados en canales, que a su vez proporcionan una alta capacidad de intercambio iónico a la roca zeolítica; estos cationes pueden ser intercambiados ya sea por cationes orgánicos o inorgánicos, para este caso por cationes de Fe^{2+} y Mn^{2+} .

Al comparar los resultados obtenidos con los reportados en estudios previos realizados por Acosta (2014) y Largo (2013) en zeolitas tipo clinoptilolita y bentonita respectivamente, se observa que la relación de oxígeno y silicio en clinoptilolita es similar a los resultados obtenidos en este trabajo, sin embargo, en dos de éstas se tiene presencia de hierro y sodio, caso que no se presenta en la zeolita®. En el caso de la bentonita, tiene presencia de carbono y no se tiene potasio, por lo que el caso más similar a la zeolita® de este estudio es la zeolita tipo clinoptilolita, proveniente de Nuevo México (Tabla 4.1).

TABLA 4.1 COMPOSICIÓN QUÍMICA DE ZEOLITAS (% EN PESO)

REFERENCIA	ACOSTA, 2014	ACOSTA, 2014	ACOSTA, 2014	LARGO, 2013
Elemento	Zeo NM	Zeo P	Zeo SF	BN
O	21.65	32.53	33.55	42.59
Mg	2.30	8.17	1.05	1.62
Al	12.02	8.30	10.17	10.01
Si	56.84	32.82	48.17	25.03
K	2.90	4.13	2.61	-
Ca	4.30	9.83	2.21	0.50
Na	-	1.34	1.43	0.33
Fe	-	2.88	0.81	7.82
C	-	-	-	12.10

Zeo NM= Tipo clinoptilolita extraída de Nuevo México, Estados Unidos.

Zeo P= Clinoptilolita proveniente de Tehuacán, Puebla, México.

Zeo SF= Clinoptilolita proveniente de San Luis Potosí, San Luis Potosí, México.

BN = Bentonita natural.

Para el caso de la arena verde, se detectó la presencia de oxígeno y manganeso en una parte mayoritaria (alrededor del 42% y 45% respectivamente), esto debido a que la arena verde está compuesta en su superficie por óxidos de manganeso, de igual manera se encontró una cantidad significativa de silicio y aluminio (~8% y 3%), debido a que está formulada a partir de una arena verde de glauconita, lo cual significa que

es un mineral del grupo de los silicatos por lo que su estructura está formada de igual manera que la zeolita por aluminosilicatos.

Como parte de la composición también se detectó la presencia del potasio, sin embargo, sólo en un 0.68%. En el análisis también se detectó la presencia de hierro con un porcentaje del 1.8%, pudiendo significar que éste está presente en forma de óxidos de hierro.

Al comparar los resultados obtenidos con los reportados en estudios reportados por Outram *et al.*, (2016) para diferentes tipos de arenas verdes, se observa que en algunos casos la relación de oxígeno y manganeso es similar a la utilizada en este estudio, en la mayoría de ellas predominan ambos elementos, sin embargo, en dos de éstas se tiene una presencia significativa de silicio, caso que no se presenta en la arena verde utilizada en este estudio, de igual manera no se detectó la presencia de calcio y sodio en la muestra (Tabla 4.2).

TABLA 4.2 COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LA ARENA VERDE (% EN PESO)

REFERENCIA	(OUTRAM <i>ET AL.</i> , 2016)			
Elemento	GS1	GS2	GS3	GS4
O	48.2	51.42	30.11	42.89
Si	43.4	45.3	3.14	5.59
Mn	1.99	0.346	37	34.9
Ca	0.016	0.021	0.065	0.169
K	0.898	0.485	0.79	0.164
Na	0.092	<0.020	0.122	0.018
Fe	0.108	<0.0010	5.50	9.37
Al	0.969	0.557	0.8883	0.459

GS1, 2, 3, 4 = arena verde 1, 2, 3, 4.

En el caso de la magnetita, debido a que está compuesta por óxidos de hierro (Fe^{2+} y Fe^{3+}), se detectó la presencia de oxígeno y hierro en una parte mayoritaria (alrededor del 30% y 62% respectivamente), debido a que la magnetita también es un mineral, se detectó la presencia de silicio (~4%).

Como parte de la composición se determinó la presencia de elementos como el aluminio, magnesio, calcio y carbón, en un porcentaje de 1.18, 1.21, 0.80, 3.61% respectivamente, es decir, porcentajes minoritarios con respecto a los elementos anteriormente mencionados.

Al comparar los resultados obtenidos con los reportados en estudios previos realizados por Noval-Lara *et al.* (2017) en magnetitas comerciales, se observa que la relación de oxígeno y hierro es similar al de este estudio, sin embargo, para este caso no se detectó la presencia de manganeso y cobre. De igual manera la proporción de los elementos Si, Al y Ca varían en las muestras de este trabajo en comparación con lo reportado con Noval- Lara *et al.* (2017) (Tabla 4.3).

TABLA 4.3 COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LA MAGNETITA (% EN PESO)

REFERENCIA	(NOVAL-LARA <i>ET AL.</i> , 2017)
Elemento	Magnetita
O	51.82
Fe	45.85
Si	0.845
Mn	0.845
Al	0.134
Ca	0.176
Cu	0.140

En la Tabla 4.4 se presenta un resumen de la composición química con los valores promedios en % peso de cada elemento para los tres medios estudiados, obtenidos de los 11 análisis químicos elementales realizados para cada material.

TABLA 4.4 COMPOSICIÓN QUÍMICA PROMEDIO EN % PESO DE LA ZEOLITA®, ARENA VERDE DE MANGANESO Y MAGNETITA EN ESTE TRABAJO.

ELEMENTO	EN ESTE ESTUDIO		
	Zeolita®	Arena verde de manganeso	Magnetita
O	48.2	42.24	28.09
Si	40.0	7.36	3.58
Al	6.47	2.97	1.28
Mg	0.74	-	1.21
K	2.93	0.68	-
Ca	1.66	-	0.80
Cu	1.04	-	-
Mn	-	44.95	-
Fe	-	1.80	61.54
C	-	-	3.61

Para el estudio de la morfología se obtuvieron las micrografías, mediante el FE SEM a diferentes distancias (1 y 10 μm). En las Figuras 4.4, 4.5 y 4.6 se muestran las micrografías de la zeolita®, arena verde de manganeso y 2magnetita, antes y después de la remoción de hierro y manganeso.

La Figura 4.4 muestra la micrografía a 1 μm de resolución, de la zeolita®, en donde se puede observar la estructura del material, a diferentes magnificaciones.

En las micrografías a) y b) de dicha figura, se presentan dos de los microanálisis realizados a la superficie de la zeolita® antes de la experimentación, la cual presenta una alta rugosidad, característica del material, se pueden apreciar las cavidades presentes en el material en forma de ventanas, así como su estructura en forma de láminas. Las zeolitas tienen una porosidad natural debido a que tienen una estructura cristalina con ventanas, cajas y supercajas. Las zeolitas naturales tienen ventanas de tamaño limitado (Giannetto, 2000).

En las micrografías c) y d) se puede observar la modificación de la estructura del material después de la experimentación de la remoción del Fe y Mn, las cavidades son menos marcadas y presenta una rugosidad mayor. De acuerdo con García-Mendieta *et al.* (2009), estas modificaciones en la superficie de la zeolita® se deben a que además de presentar un intercambio iónico, las cavidades de la zeolita son capaces de retener a los contaminantes, presentando una adsorción en su superficie, lo que hace que después del proceso presente menos cavidades y una mayor rugosidad como se muestra en las micrografías.

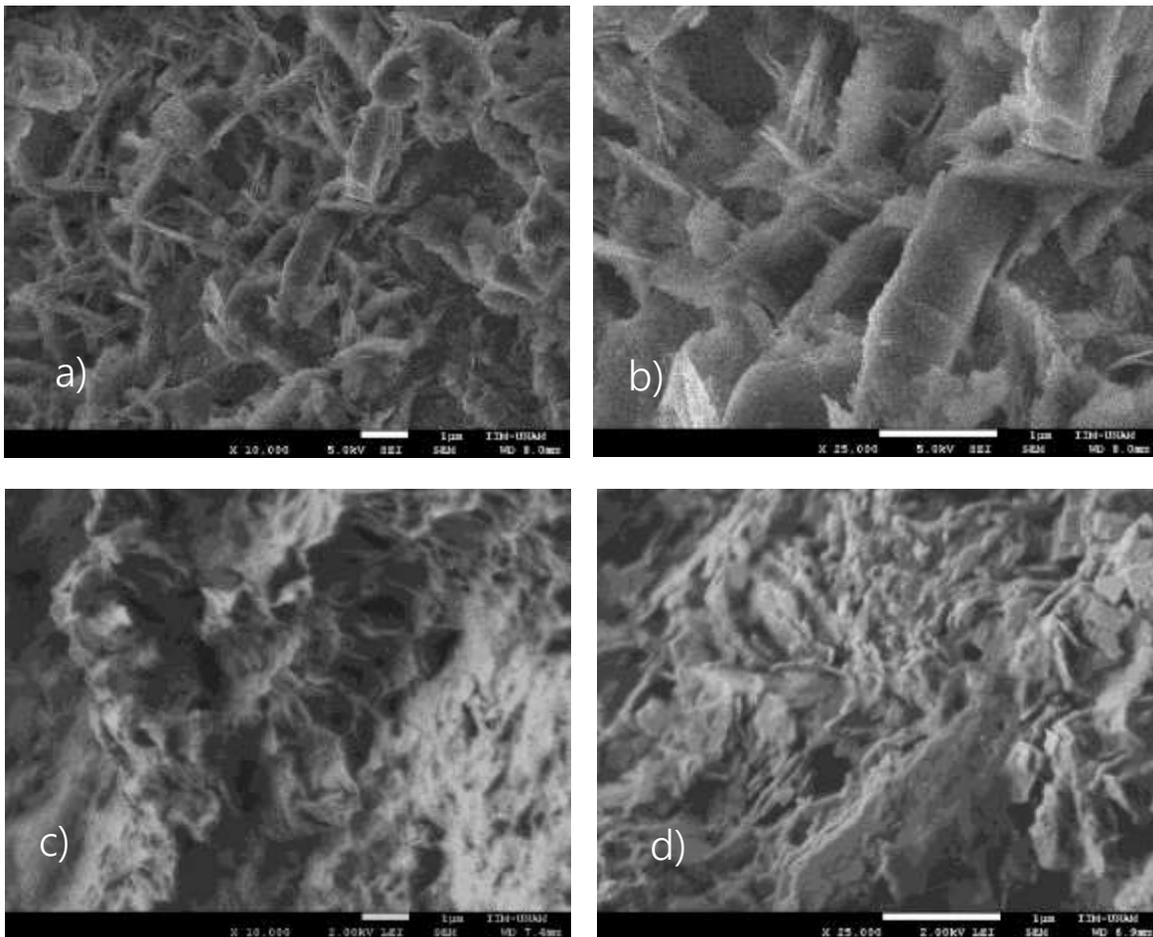


FIGURA 4.4 MICROGRAFÍAS DE LA ZEOLITA® A 1 μm , a) a x 10,000; b) a x 25,000 ANTES DE LA REMOCIÓN DE Fe Y Mn Y c) a x 10,000; d) a x 25,000 DESPUÉS DE LA REMOCIÓN.

La Figura 4.5 muestra la micrografía a 1 μm de resolución, de la arena verde, en donde se puede observar la estructura del material, antes y después de la remoción del hierro y manganeso a diferentes magnificaciones.

En las micrografías a) y b) se observa la alta rugosidad que presenta la superficie del material, lo cual puede significar una alta adsorción de los contaminantes en cuestión. En cuanto a las micrografías c) y d) no se observan cambios significativos en el material, sin embargo, se aprecia una aglomeración mayor de partículas en comparación a las micrografías correspondientes antes de la remoción. De acuerdo con Outram *et al.* (2016), estas aglomeraciones son debidas a la adsorción de los contaminantes que presenta el material, formando una película en éste.

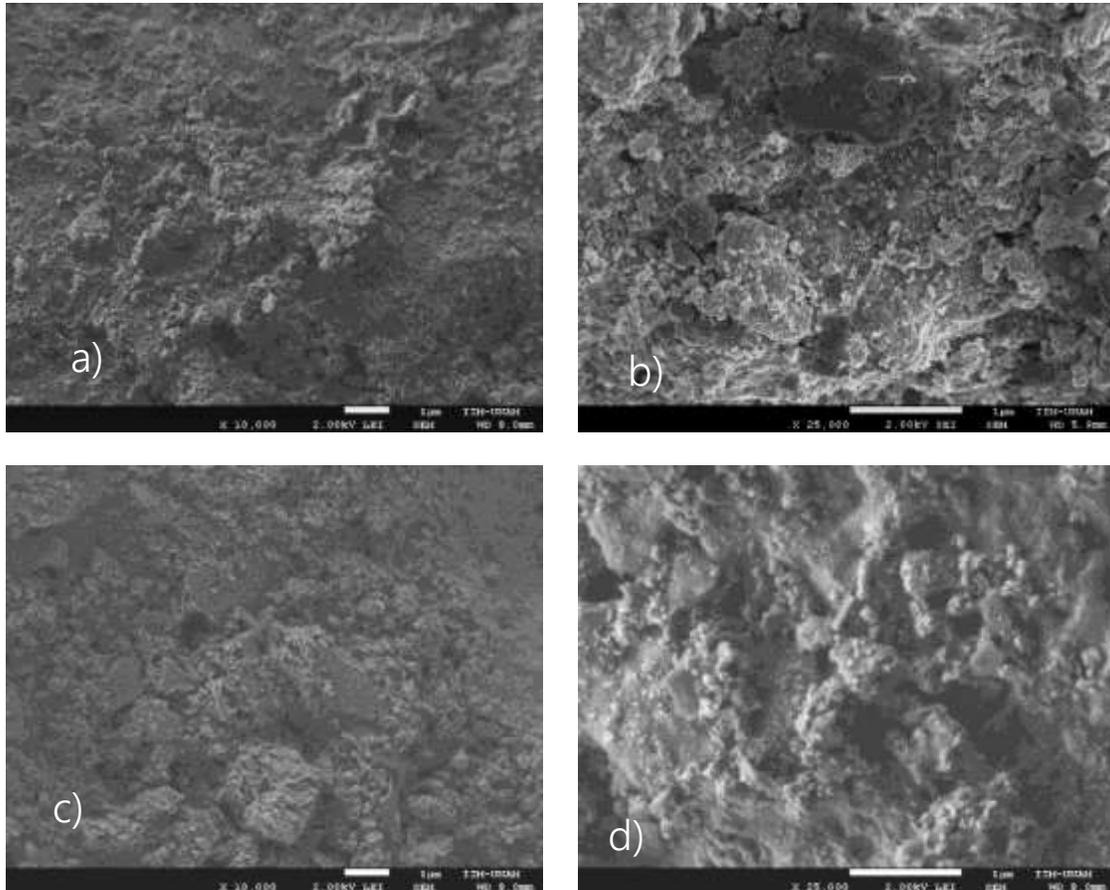


FIGURA 4.5 MICROGRAFÍAS DE LA ARENA VERDE DE MANGANESO A 1 μm , a) a x 10,000; b) a x 25,000 ANTES DE LA REMOCIÓN DE Fe Y Mn Y c) a x 10,000; d) a x 25,000 DESPUÉS DE LA REMOCIÓN.

La Figura 4.6 muestra la micrografía a 1 y 10 μm de resolución, de la magnetita, en donde se puede observar la estructura del material, antes y después de la remoción del hierro y manganeso a diferentes magnificaciones.

En las micrografías a) y b) se observa la morfología del material. En cuanto a las micrografías c) y d) no se observan cambios significativos en éste, sin embargo, se aprecia una aglomeración mayor y un tamaño de partícula menor en comparación a

las micrografías correspondientes antes de la remoción. De acuerdo con Galindo *et al.* (2016), el cambio y aglomeración de partículas en la superficie del material, significa que éste presentó una adsorción en su superficie por medio de los óxidos de hierro, formándose una película adsorbente promoviendo de nuevo la adsorción de los contaminantes.

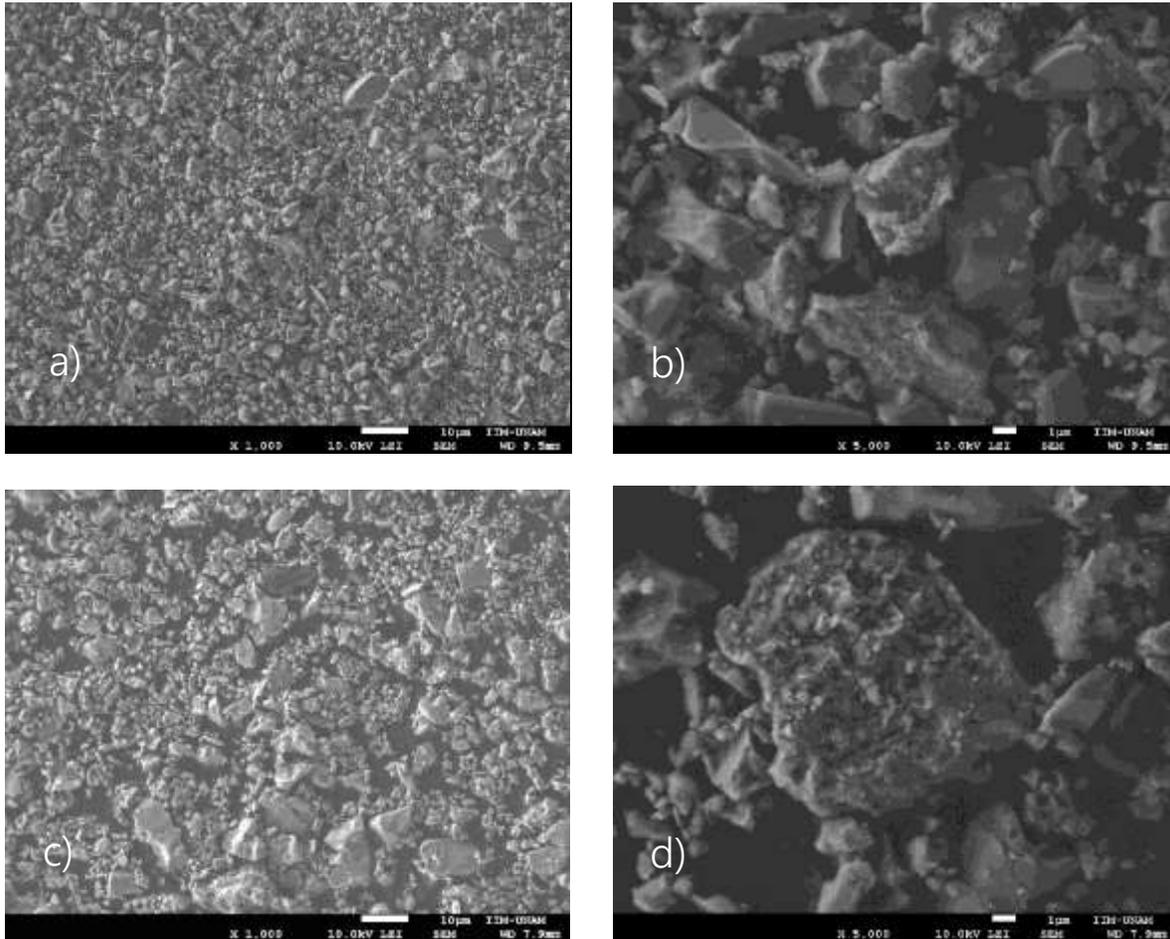


FIGURA 4.6 MICROGRAFÍAS DE LA MAGNETITA A 1 Y 10 μm , a) a x 1,000; b) a x 5,000 ANTES DE LA REMOCIÓN DE Fe Y Mn Y c) a x 1,000; d) a x 5,000 DESPUÉS DE LA REMOCIÓN.

4.1.2 IDENTIFICACIÓN DE ENLACES QUÍMICOS: ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (IR)

4.1.2.1 TÉCNICA DE REFLECTANCIA TOTALMENTE ATENUADA (ATR)

Para los tres medios se obtuvieron los espectros en tres diferentes resoluciones 2, 4 y 8. La resolución no fue un factor relevante ya que, para los tres casos, se observan bandas características semejantes.

Para el caso de la zeolita® se identificaron bandas características a 1000, 700, 500 y a 400 cm^{-1} , de acuerdo con la literatura revisada (Montes *et al.*, 2015; Delmás, 2009; Largo, 2013).

Las bandas presentes en el intervalo 1500-2000 cm^{-1} corresponden a los grupos OH^- asociados con las moléculas de agua ocluidas, al igual que en el intervalo de 4000 y 3000 cm^{-1} . En el intervalo entre 800 y 400 cm^{-1} , se observan bandas que pertenecen a los enlaces característicos de la zeolita correspondientes a las vibraciones simétricas y asimétricas de los enlaces T-O-T (Si-O, O-Si-O, Al-O-Si). Esta zona, entre 800 y 400 cm^{-1} , es característica de cada zeolita, y conocida como la "huella digital" (Giannetto, 2000).

En la Figura 4.7 se muestra el espectro de IR de la zeolita® con una resolución de 8, donde se puede observar la gran facilidad con la que el material se hidrata, lo cual se corrobora con las señales de 3619 cm^{-1} y 1636 cm^{-1} (tensión y flexión del enlace OH, respectivamente) de las moléculas de agua asociadas con los iones K^+ y Ca^{2+} contenidos en los canales de la zeolita®. Sin embargo, la señal en 3619 cm^{-1} es muy pequeña en comparación con espectros reportados para zeolitas como bentonita y en algunos casos para clinoptilolitas, lo cual indica el secado previo del material.

Otras señales correspondientes a la estructura de la zeolita® son: en 1010 cm^{-1} una señal de fuerte intensidad, correspondiente a vibraciones de estiramiento asimétrico del Si-O (correspondiente al SiO_4), además de las bandas en 788 y 443 cm^{-1} asignadas a vibraciones de estiramientos y de flexión respectivamente de los grupos O-Si-O (del SiO_4). Por último, el espectro presenta una banda en 593 cm^{-1} asignada a las vibraciones de torsión de los enlaces Al-O-Si. La descripción del espectro anterior, es muy similar al que se reporta en la literatura (Montes *et al.*, 2015; Largo, 2013) donde lo más importante de resaltar es que no se detectó la presencia de materia orgánica o algún otro componente que pueda afectar la modificación de este material.

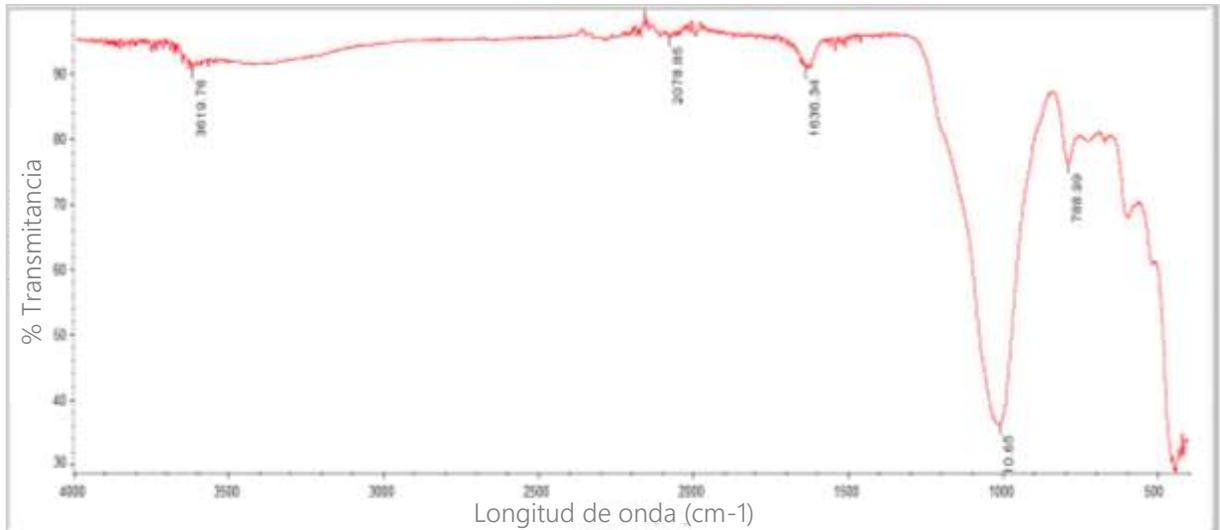


FIGURA 4.7 ESPECTRO DE IR DE LA ZEOLITA® CON UNA RESOLUCIÓN DE 8

En la Figura 4.8 se muestra el espectro de IR de la arena verde de manganeso con una resolución de 8, donde se presentan bandas características de este material de acuerdo con Outram *et al.* (2016), correspondientes a 1084, 1047, 797, 777, 447, 391 y 369 cm⁻¹. La respuesta de las señales a 950-1200 cm⁻¹ son bandas características para enlaces de Si-O-Si, en tanto que en valores entre 400-550 cm⁻¹ representan las vibraciones para enlaces de O-Si-O, lo cual significa la presencia de estructuras de aluminosilicatos en la muestra. Las respuestas obtenidas en los valores 778, 643, 393 y 337 cm⁻¹ son identificadas como vibraciones del enlace Mn-O, lo cual evidencia la presencia de óxidos de manganeso en la muestra analizada.



FIGURA 4.8 ESPECTRO DE IR DE LA ARENA VERDE DE MANGANESO CON UNA RESOLUCIÓN DE 8

La Figura 4.9 muestra el espectro de IR correspondiente a la magnetita con una resolución de 8. De acuerdo con Bobirica *et al.* (2019), el enlace Fe-O típicamente tiene una respuesta en la región entre 400 y 650 cm^{-1} . Para el enlace $\text{Fe}^{2+}-\text{O}^{2-}$ se obtiene una respuesta generalmente a 850 cm^{-1} , en tanto que para el enlace $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}$ la respuesta es en valores cercanos a 1100 cm^{-1} . Para este caso, se obtuvo una respuesta en bandas con valores de 873, 1008, y en valores cercanos al intervalo de 400-600 cm^{-1} , lo cual indica la presencia mayoritaria de enlaces de óxidos de hierro en el medio estudiado en este trabajo.

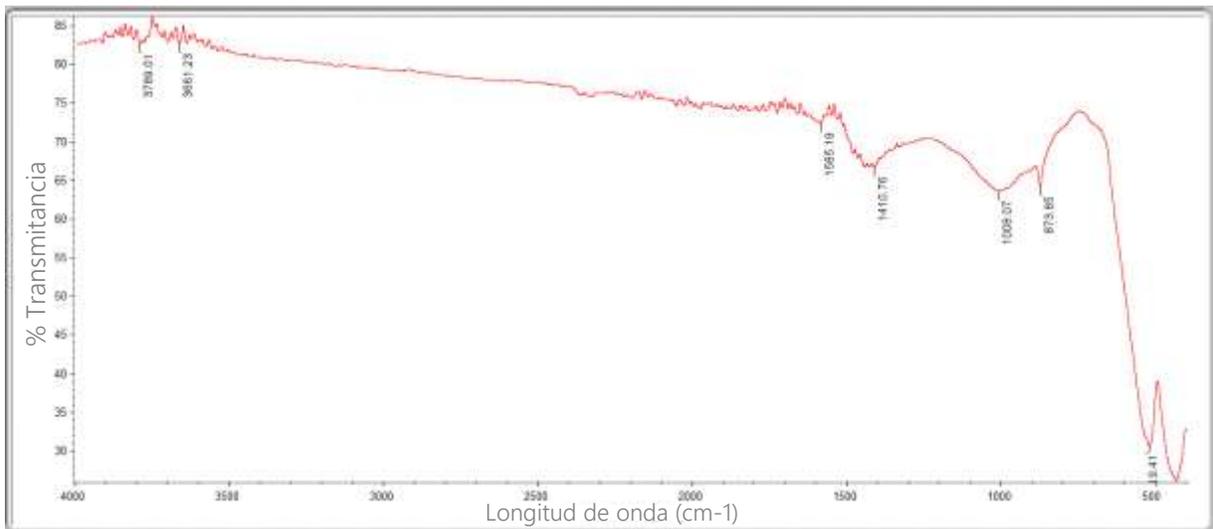


FIGURA 4.9 ESPECTRO DE IR DE LA MAGNETITA CON UNA RESOLUCIÓN DE 8

En la Figura 4.10 se muestran los tres espectros obtenidos con las diferentes respuestas a una resolución de 8 para los tres medios utilizados en esta investigación.

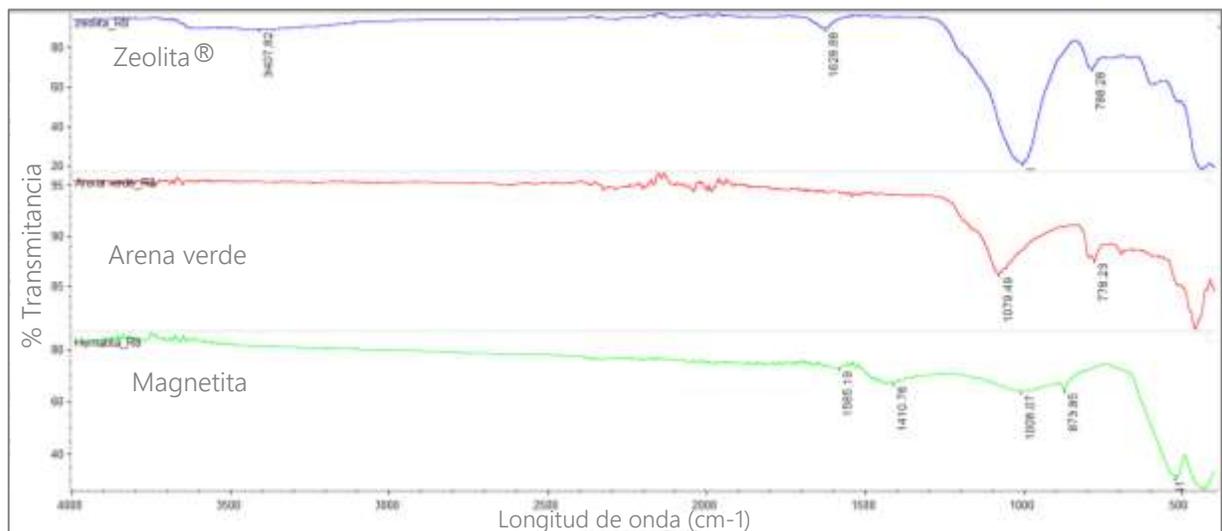


FIGURA 4.10 ESPECTROS DE IR PARA LOS TRES MEDIOS CON UNA RESOLUCIÓN DE 8

4.2 PRUEBAS EN LOTE

4.2.1 ETAPA 1: EFECTO DE LA VARIACIÓN DE MASA

Para la primera etapa siguiendo la metodología descrita en el capítulo 3, se obtuvieron los resultados correspondientes a las gráficas 4.1-4.7, donde se muestra el efecto de la cantidad de adsorbente sobre la adsorción del hierro y manganeso, por medio de los porcentajes de remoción alcanzados para ambos contaminantes con los tres medios, así como la capacidad de adsorción de cada uno de ellos a las diferentes masas de adsorbentes seleccionadas.

4.2.1.1 HIERRO

En la Tabla 4.5 se muestran los valores de los parámetros utilizados en los experimentos para la remoción de hierro. Los experimentos se realizaron por duplicado obteniendo desviaciones estándar de 0.23, 0.07, 0.11 y 0.21 para la zeolita®, 0.28, 0.14, 0.03 y 0.16 para la arena verde de manganeso y de 0.07, 0.14, 0.04 y 0.09 para la magnetita. Estos valores de desviación estándar indican que no hay una gran variación en los resultados obtenidos en ambos experimentos para cada uno de los medios, obteniendo una dispersión pequeña de éstos con respecto al valor de la media. Cuanto mayor sea el valor de la desviación estándar, mayor será la dispersión de los datos.

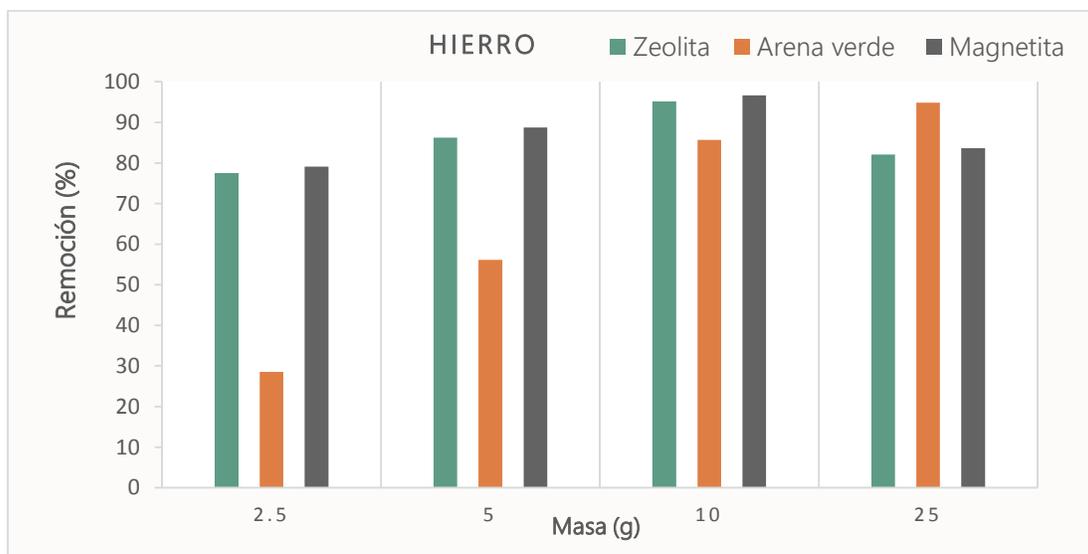
TABLA 4.5 CONDICIONES EXPERIMENTALES PARA LA REMOCIÓN DE HIERRO

Parámetro	Unidades	Valor
Temperatura	°C	21 ± 2
[Fe] ₀	mg/L	9.8
Volumen _{dis}	mL	100
Tiempo	h	4
pH _{dis}	-	3.5
Agitación	rpm	150

En la gráfica 4.1 se observa que el medio arena verde, presenta un comportamiento directamente proporcional de la remoción de hierro con respecto a la cantidad de masa del adsorbente, es decir, el porcentaje de remoción aumentó con la dosis de adsorbente. El valor máximo de remoción que se obtuvo fue de 94.9% con una masa de 25 g, sin embargo, no se tuvo un aumento tan significativo en la remoción con 25 g comparado con la carga de 10 g (alrededor del 9%), en comparación con el aumento de la remoción con 5 g a 10 g, donde sí hubo un aumento significativo del 30%. Para

el caso de la zeolita® y magnetita, el mayor porcentaje de remoción se obtuvo con una masa de 10 g (95.2% y 96.7% respectivamente), ambos materiales presentaron un comportamiento similar, en efecto, se puede observar que el porcentaje de remoción del hierro aumentó conforme la masa de adsorbente se aumentaba, sin embargo, cuando se aumentó a 25 g la remoción del hierro disminuyó, esto pudo deberse a que los sitios de intercambio iónico disponibles han sido ocupados por el contaminante y ya no hay un incremento en la remoción del mismo, también puede deberse a que algunos sitios para la adsorción pueden superponerse, disminuyendo la cantidad de hierro adsorbido por unidad de masa tal y como lo reporta Barlokvá e Ilavsky (2012).

De los tres medios evaluados, la magnetita fue la que presentó el mayor porcentaje de remoción de hierro (96.7%) con una masa de 10 g de adsorbente, seguido de la zeolita que presentó un porcentaje de remoción muy cercano al de la magnetita (la diferencia entre ambos fue de tan sólo 1.5 %).



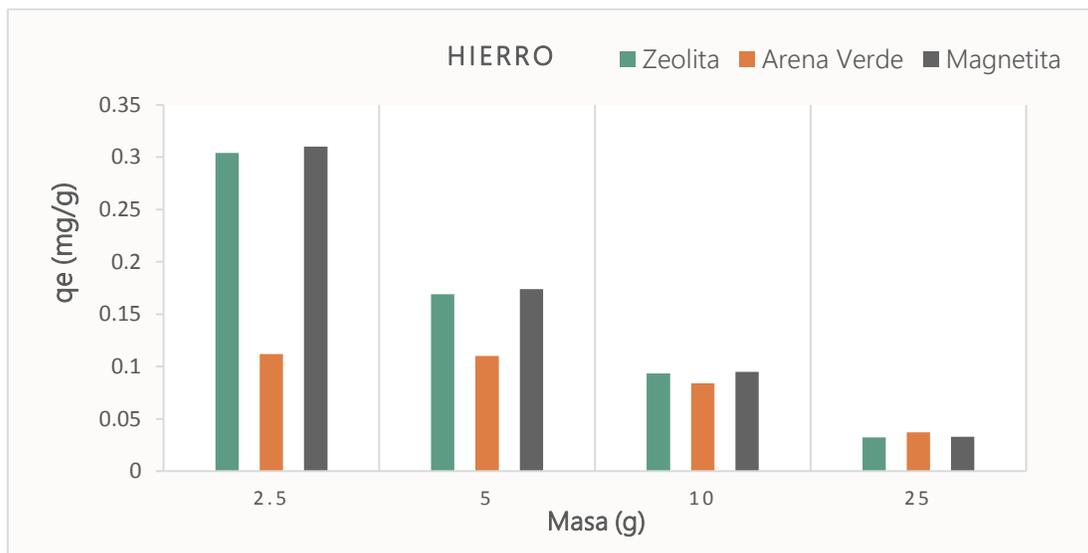
GRÁFICA 4.1 PORCENTAJES DE REMOCIÓN DEL HIERRO A DIFERENTES MASAS DE ADSORBENTE

De acuerdo con Denardin da Rosa *et al.* (2018), la capacidad de adsorción (q_e) es la relación de dependencia, a una temperatura constante, de la cantidad de adsorbato adsorbido por peso unitario de adsorbente, con respecto a la concentración del adsorbato en equilibrio. En la gráfica 4.2 se presentan las capacidades de adsorción para los tres adsorbentes a las diferentes dosis seleccionadas.

Como se muestra, la zeolita® y la magnetita presentaron las capacidades de adsorción más altas para el caso del hierro, con valores de 0.3 y 0.31 mg/g respectivamente,

ambas a una dosis de adsorbente de 2.5 g. Para estos dos casos los valores obtenidos son muy cercanos debido a que con ambos materiales se alcanzaron valores similares de concentraciones finales de hierro. Para el caso de la arena verde, el valor máximo de adsorción también se presentó a la menor dosis de adsorbente con un valor de 0.11 mg/g, lo que representa un valor tres veces menor de lo encontrado para los dos medios anteriores. Los tres adsorbentes presentan un comportamiento inversamente proporcional de la capacidad de adsorción con respecto a la dosis del adsorbente, es decir, a mayor dosis de adsorbente menor capacidad de adsorción. De acuerdo con Weber y Smith (1987), esto se debe a que la capacidad de adsorción está definida con base a las isotermas de adsorción en disolución, las cuales, son la relación de dependencia, a una temperatura constante, de la cantidad de adsorbato adsorbido por peso unitario de adsorbente, con respecto a la concentración del adsorbato en equilibrio.

El porcentaje de remoción aumentó con la dosis de adsorbente para el caso de la arena verde. Para el caso de la zeolita® y magnetita, el valor más alto de remoción se presentó con 10 g. Sin embargo, se eligió utilizar la masa de 2.5 g de adsorbente para las etapas siguientes, ya que es donde se presenta la capacidad de adsorción más alta para los tres materiales.



GRÁFICA 4.2 CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE CADA UNO DE LOS MEDIOS PARA EL HIERRO

4.2.1.2 MANGANESO

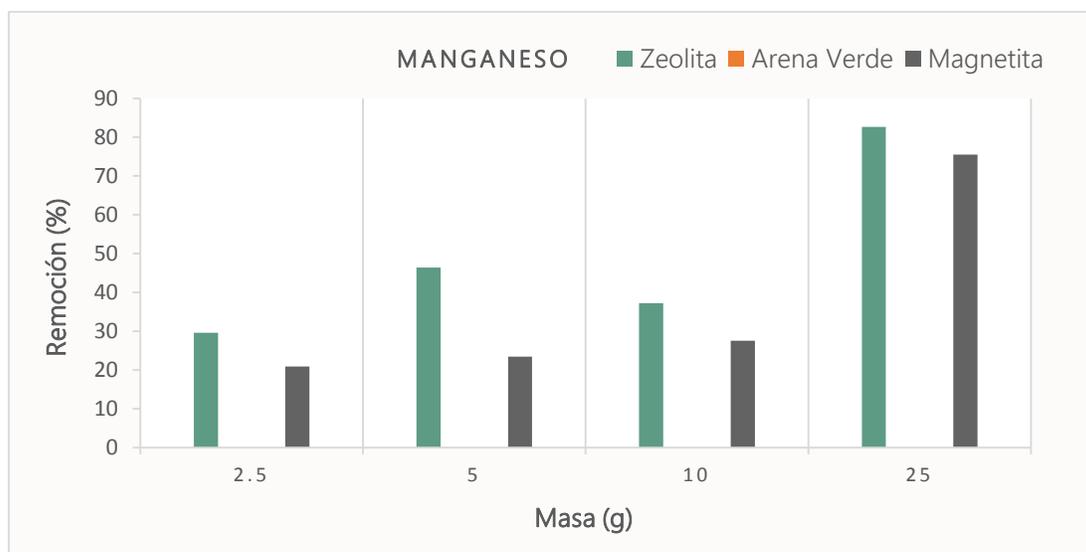
En la Tabla siguiente se muestran las condiciones de experimentación para el manganeso en cuanto a la variación de la dosis de adsorbente. Los experimentos se realizaron por duplicado obteniendo desviaciones estándar de 0.42, 0.49, 2.33 y 0.14 para la zeolita®, 0.14, 0.21, 0.28 y 0.14 para la arena verde de manganeso y de 0.35, 0.07, 0.21 y 0.15 para la magnetita. A pesar de que estos valores son mayores que los obtenidos en los experimentos del hierro, nos indican que no hay gran variación y dispersión de los datos obtenidos en la experimentación.

TABLA 4.6 CONDICIONES EXPERIMENTALES PARA LA REMOCIÓN DE MANGANESO

Parámetro	Unidades	Valor
Temperatura	°C	21 ± 2
[Mn] ₀	mg/L	18.1
Volumen _{dis}	mL	100
Tiempo	h	4
pH _{dis}	-	3.3
Agitación	rpm	150

Para el caso del manganeso, en la gráfica 4.3 se presentan los porcentajes de remoción obtenidos en la variación de la dosis de adsorbente, donde, el mayor porcentaje de remoción se presentó con la zeolita® con un 82.6 %, seguido de la magnetita con un 75.5 %, ambos casos con una dosis de 25 g.

Para los dos medios se presentó un comportamiento directamente proporcional, al aumentar la dosis del adsorbente hubo un incremento en la remoción del manganeso, a excepción de la dosis de 10 g para el caso de la zeolita® en donde hubo una disminución lo cual fue atribuido a un posible error experimental. Para el caso de la arena verde, no se presentó adsorción del manganeso, el medio mostró un comportamiento inverso al esperado, es decir, el adsorbente liberó manganeso a la disolución (véase gráfica 4.5).

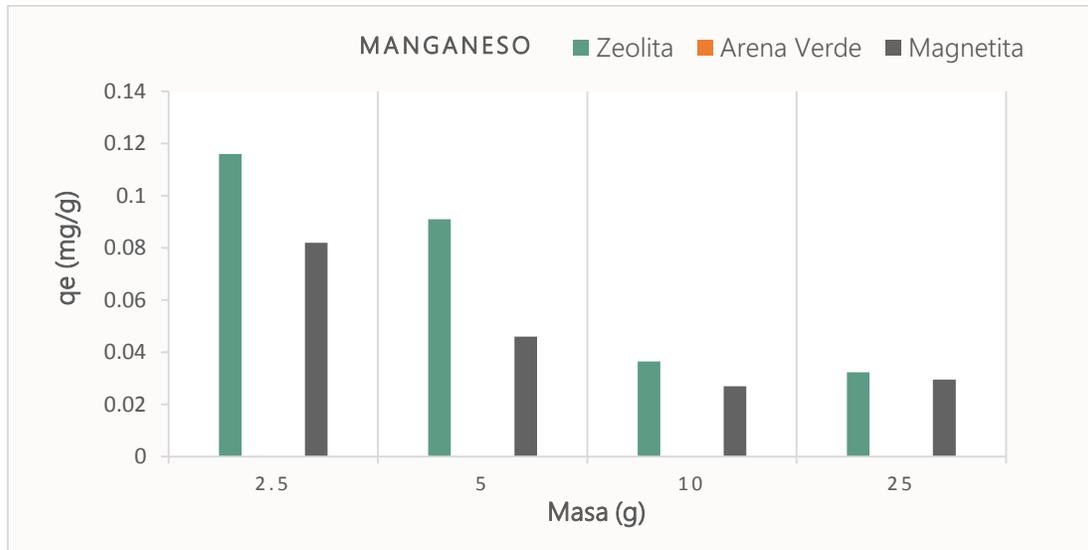


GRÁFICA 4.3 PORCENTAJES DE REMOCIÓN DEL MANGANESO A DIFERENTES MASAS DE ADSORBENTES

En la gráfica 4.4 se presentan las capacidades de adsorción para los tres adsorbentes a las dosis seleccionadas.

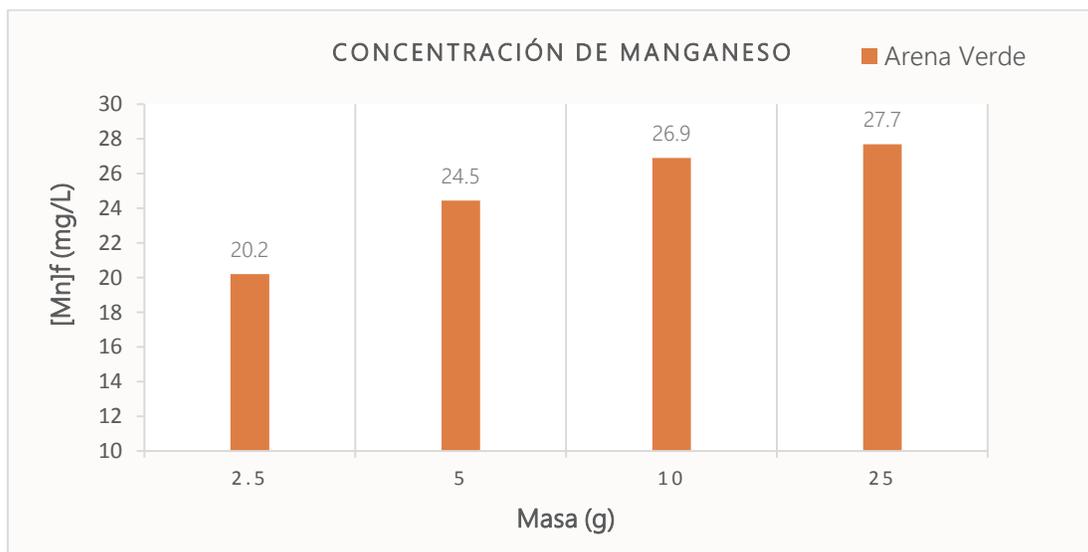
De acuerdo con la gráfica anterior, la zeolita® y la magnetita presentan un comportamiento inversamente proporcional, es decir, al aumentar la dosis de adsorbente disminuye la capacidad de adsorción, sin embargo, la adsorción de manganeso para ambos medios permanece sin cambios significativos a partir de la dosis de 10 g.

El porcentaje de remoción con la zeolita® y la magnetita aumentó con la dosis de adsorbente. Sin embargo, se eligió utilizar la masa de 2.5 g de adsorbente para las próximas pruebas, ya que presentó la capacidad de adsorción más alta para ambos casos (0.12 y 0.08 mg/g). Las capacidades de adsorción que se obtuvieron para el caso del manganeso, en comparación con las obtenidas para el hierro fueron más bajas, Morton *et al.* (2016) reporta valores de 0.28 y 0.19 mg/g para el hierro y manganeso respectivamente, esto se debe a que la adsorción del manganeso es más lenta y compleja en comparación a la del hierro, debido a la afinidad que presenta el adsorbente por el contaminante, es decir, la fuerza de unión entre el adsorbente y el adsorbato es menor para el manganeso.



GRÁFICA 4.4 CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE CADA UNO DE LOS MEDIOS PARA EL MANGANESO

Para el caso de la arena verde como ya se mencionó, no hubo remoción de manganeso, por el contrario, al realizar las mediciones de la concentración final de manganeso, se encontró que, a mayor dosis de arena verde, la concentración de manganeso en la disolución aumentaba. En la gráfica 4.5 se presenta la concentración final de cada disolución en un tiempo de 4 h para las cantidades de adsorbente seleccionadas.



GRÁFICA 4.5 CONCENTRACIÓN DE MANGANESO PARA DIFERENTES MASAS DE ADSORBENTE

El incremento de la concentración de manganeso al incrementar la dosis del adsorbente, probablemente es debido a que la arena verde está recubierta con una

capa de manganeso, al ser activada con algún oxidante fuerte se forma una capa de óxidos de manganeso, los cuales llevan a cabo la adsorción de los contaminantes tal y como lo reporta Outram *et al.* (2018). Cuando este proceso no se lleva a cabo o se realiza una activación inadecuada, la capa de óxidos de manganeso no se forma o es débil y en la superficie de la arena verde predomina el manganeso sin oxidar, el cual al estar en contacto con la disolución es liberado, debido a que éste no está adherido a la superficie de la zeolita glauconita, mineral por el cual está constituido este material.

4.2.1.3 EFECTO DE LA VARIACIÓN DE LA MASA EN LA DISOLUCIÓN BINARIA

En la siguiente Tabla se muestran las condiciones experimentales para los experimentos correspondientes a la disolución que contenía a los dos contaminantes. En las gráficas 4.6-4.11 se presentan los resultados obtenidos en cuanto a la remoción y capacidad de adsorción para la disolución con ambos cationes, para cada uno de los tres medios.

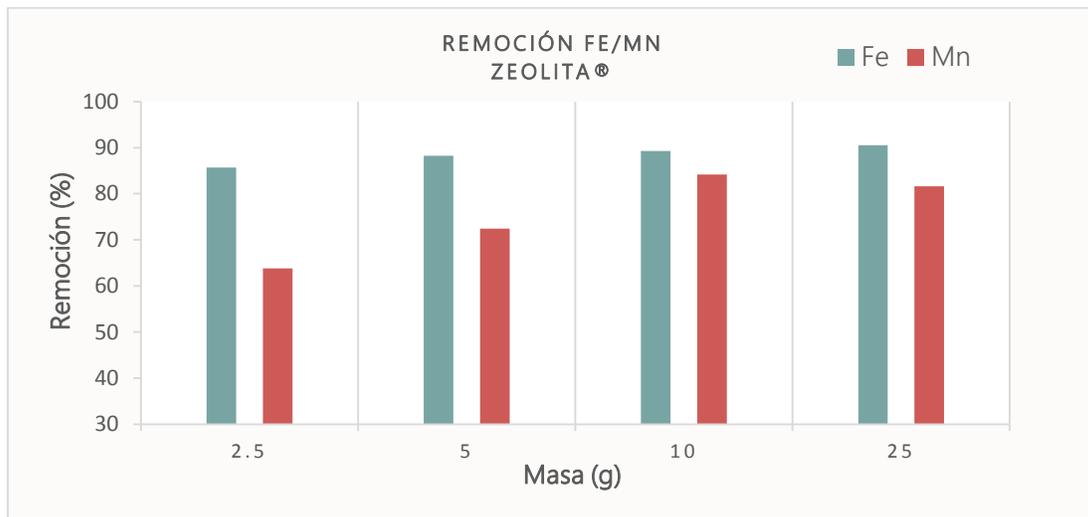
Los experimentos se realizaron por duplicado obteniendo desviaciones estándar de 0.07, 0.14, 0.07 y 0.21 para la zeolita®, 0.28, 0.07, 0.14 y 0.14 para la arena verde de manganeso y de 0.28, 0.28, 0.21 y 0.07 para la magnetita. Al calcular desviaciones estándar de esta magnitud, nos indica que la dispersión de los datos obtenidos en ambos experimentos con respecto a la media es pequeña.

TABLA 4.7 CONDICIONES EXPERIMENTALES PARA LA SOLUCIÓN BINARIA

Parámetro	Unidades	Valor
Temperatura	°C	21 ± 2
[Fe] ₀	mg/L	10.3
[Mn] ₀	mg/L	18.6
Volumen _{dis}	mL	100
Tiempo	h	4
pH _{dis}	-	3.4
Agitación	rpm	150

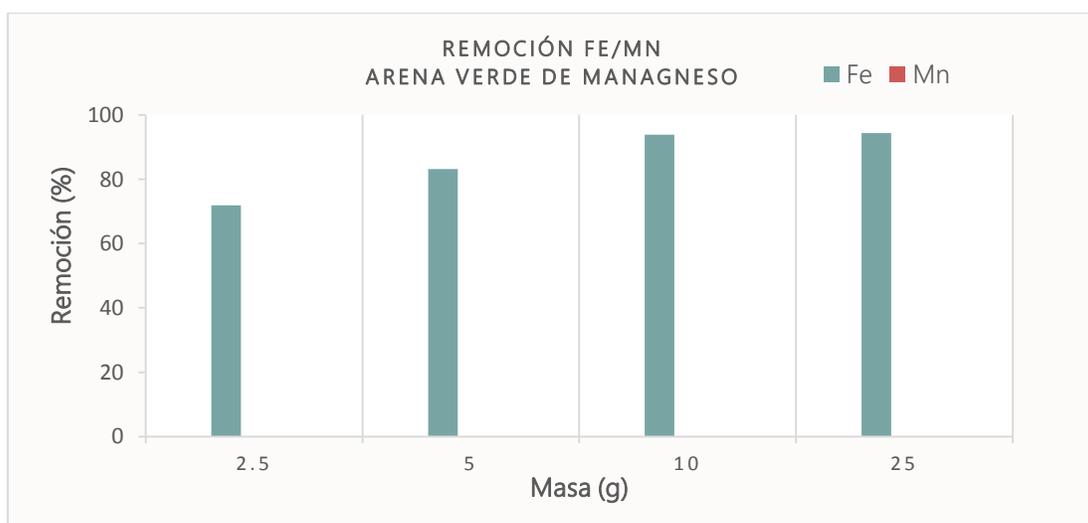
Al estar presentes ambos cationes metálicos en la disolución con el adsorbente zeolita®, se obtuvieron porcentajes de remoción más altos de hierro (90.6%), que para el manganeso (84.2%). Sin embargo, para el caso del hierro se obtuvo una variación poco significativa al variar la dosis del adsorbente. Para el caso del manganeso se obtuvo un comportamiento directamente proporcional hasta los 10 g de adsorbente, posterior a eso la remoción se mantuvo sin cambios significativos. La remoción de

hierro fue superior a la del manganeso (se presentó un 5% más de remoción), debido a la naturaleza de los cationes y su facilidad a ser adsorbidos (Montes y Trejo, 2015).



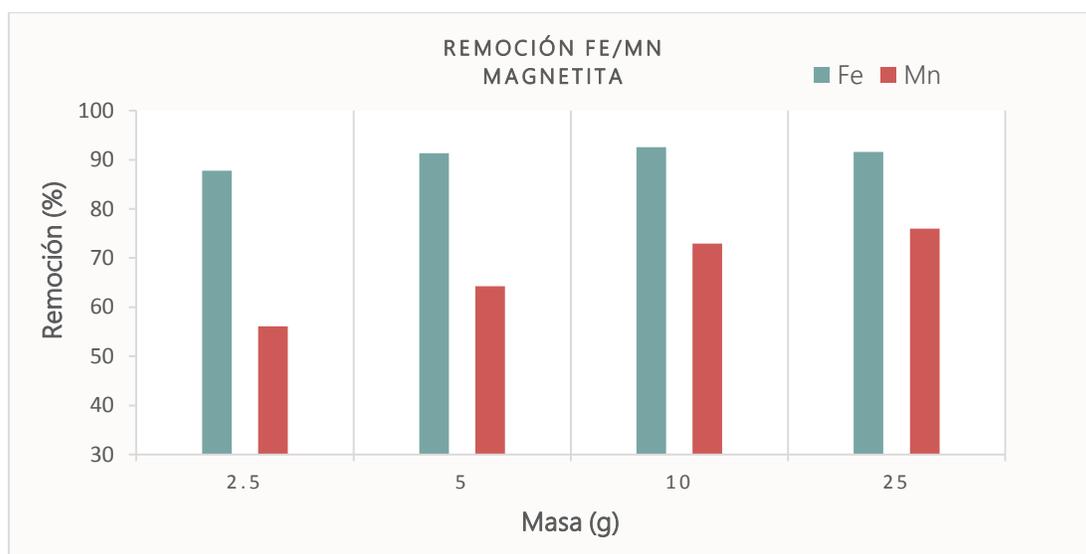
GRÁFICA 4.6 PORCENTAJES DE REMOCIÓN PARA AMBOS CATIONES EN DISOLUCIÓN, ZEOLITA®

Para el caso de la arena verde de manganeso, el valor máximo de remoción fue de 94.4%, valor similar al reportado en los experimentos realizados sólo con la disolución de hierro, sin embargo, para el caso de la disolución combinada los porcentajes de remoción fueron mayores para las dosis de 2.5, 5 y 10 g. Esto podría deberse a que la concentración de la disolución es mayor debido a la presencia del manganeso, ayudando a la remoción del hierro. Para el caso del manganeso, al igual que en los experimentos anteriores no se obtuvo una remoción con este medio.



GRÁFICA 4.7 PORCENTAJES DE REMOCIÓN PARA AMBOS CATIONES EN DISOLUCIÓN, ARENA VERDE DE MANGANESO

Para el caso de la magnetita la remoción tanto del hierro como del manganeso presentó un comportamiento directamente proporcional, es decir, al aumentar la dosis del adsorbente también aumentó el porcentaje de remoción, sin embargo, para el caso del hierro la variación del porcentaje de remoción al variar la dosis del adsorbente no fue significativa. Para ambos casos hubo un aumento en la remoción en las primeras dosis del adsorbente, en comparación con los experimentos anteriores, a pesar de esto las remociones máximas alcanzadas son muy similares a los valores reportados en los experimentos anteriores con las disoluciones que sólo contenían a uno de los dos iones.



GRÁFICA 4.8 PORCENTAJES DE REMOCIÓN PARA AMBOS CATIONES EN DISOLUCIÓN, MAGNETITA

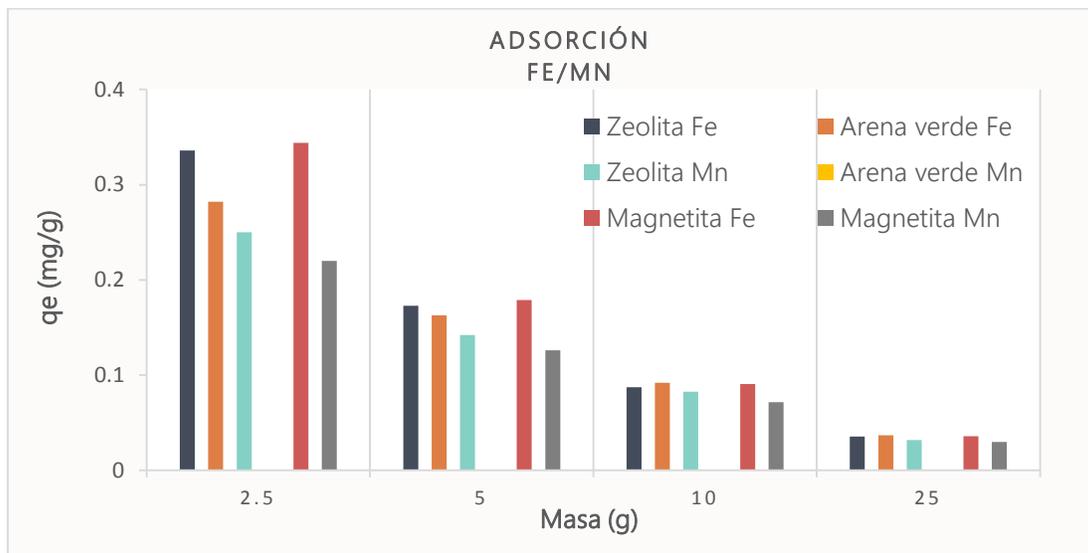
En la gráfica 4.9 se presentan las capacidades de adsorción para el hierro y manganeso para cada adsorbente con la disolución binaria.

Para el caso de la zeolita®, la disolución con ambos contaminantes obtuvo capacidades de adsorción de hierro similares a las reportadas en experimentos anteriores (0.33 mg/g), para el caso del manganeso el valor máximo de q_e fue del doble 0.25 mg/g que lo reportado en los experimentos anteriores (0.11 mg/g), donde sólo se tenía al manganeso en disolución. De acuerdo con Shalini y Pragnesh (2012), esto podría deberse a los iones de hierro presentes en la disolución que favorecen la adsorción del manganeso, debido a que la solución está más saturada.

Para el caso de la arena verde de manganeso, al aumentar la dosis del adsorbente la capacidad de adsorción disminuye, esto se debe a que la capacidad de adsorción tiene relación de dependencia de la cantidad de adsorbato adsorbido por peso unitario de

adsorbente, con respecto a la concentración del adsorbato en equilibrio. El valor máximo de q_e obtenido fue el doble (0.28 mg/g) en comparación al reportado en los experimentos con la disolución sólo de hierro (0.11 mg/g). Esto puede ser atribuido a la presencia del manganeso en la disolución promoviendo la adsorción de éste.

Se presentó una relación inversamente proporcional con la capacidad de adsorción para ambos cationes (Fe y Mn) con el adsorbente magnetita, la capacidad de adsorción para el manganeso aumentó más del doble (de 0.08 a 0.22 mg/g) de los experimentos realizados sólo con el manganeso a los de la solución combinada. Par el caso del hierro los valores alcanzados son similares a los experimentos realizados anteriormente.



GRÁFICA 4.9 CAPACIDAD DE ADSORCIÓN PARA AMBOS CATIONES EN LA DISOLUCIÓN BINARIA

De acuerdo con los resultados obtenidos, en la disolución combinada, existe una competencia ya que ambos iones se encuentran presentes, donde el hierro obtuvo mejores eficiencias de remoción en comparación con el manganeso, debido a su afinidad por el adsorbente y a que su cinética de adsorción es más rápida (Montes y Trejo, 2015). Sin embargo, la presencia de ambos iones en la disolución favorece a la adsorción de éstos.

El porcentaje de remoción aumentó con la dosis de adsorbente para los tres materiales. Sin embargo, al calcular la capacidad de adsorción, los mejores resultados se obtienen con una masa de 2.5 g la cual se eligió para las etapas siguientes.

4.2.2 ETAPA 2: EFECTO DE LA VARIACIÓN DEL pH

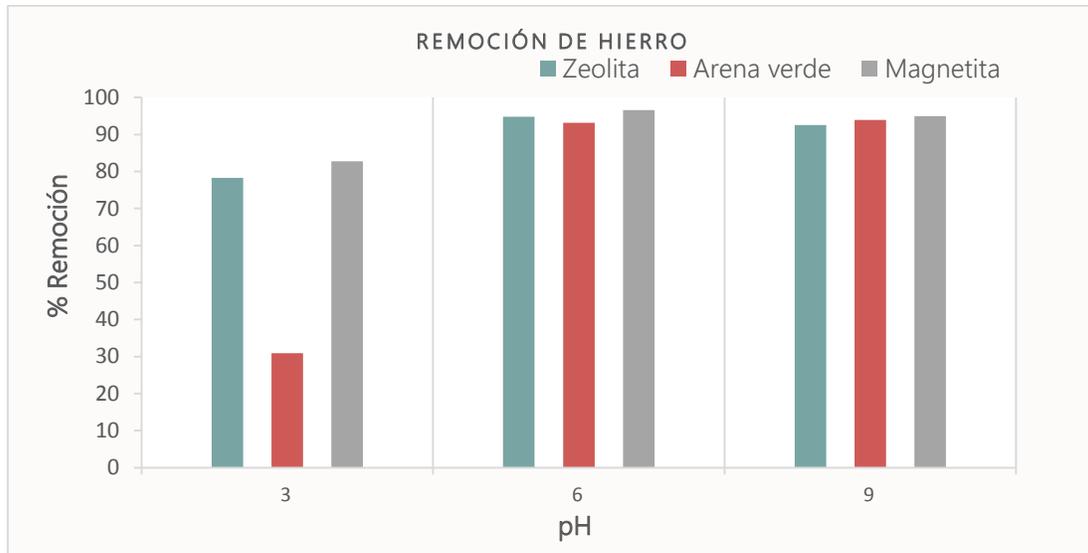
De acuerdo a los resultados obtenidos en la etapa anterior, se fijó como dosis de adsorbente 2.5 g para los tres medios de estudio. Para esta etapa, la variación del pH de la disolución fue de 3, 6 y 9 a una temperatura de 21 ± 2 °C, volumen de disolución de 100 mL, concentración de hierro y manganeso de 9.8 y 18.2 mg/L respectivamente con una agitación de 150 rpm y un tiempo de contacto de 4 h.

4.2.2.1 HIERRO

Los experimentos se realizaron por duplicado obteniendo desviaciones estándar de 0.02, 0.03 y 0.07 para la zeolita®, 0.28, 0.07 y 0.07 para la arena verde de manganeso y de 0.07, 0.03 y 0.03 para la magnetita. Estos valores de desviación estándar, nos indican que la variación y dispersión de los datos obtenidos con respecto a la media en los dos experimentos realizados para cada medio es muy pequeña.

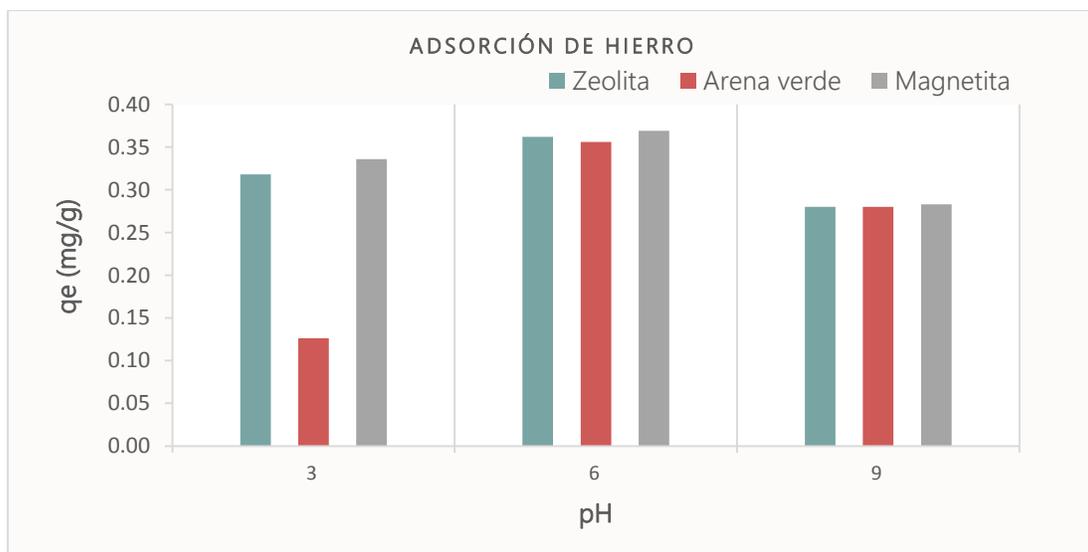
En la gráfica 4.10 se presentan los porcentajes de remoción de hierro para los tres medios a los valores de pH seleccionados. Se observa que al aumentar el pH de la disolución hay una mayor remoción del hierro para los tres casos, sin embargo, para la arena verde se tuvo un aumento significativo al pasar de pH 3 a 6. De acuerdo con García-Mendieta *et al.* (2009) a pH bajo, la cantidad de iones H^+ en disolución puede competir por los sitios de adsorción.

Para los tres casos la remoción de hierro se mantuvo constante a partir del pH 6 obteniendo valores máximos de remoción de 96.6, 94.8 y 93.9 % para la magnetita, zeolita® y arena verde de manganeso respectivamente. Para el caso de la zeolita®, los resultados obtenidos en este estudio son similares a los reportados por García-Mendieta *et al.* (2009), a pH 3, se reportan porcentajes de remoción del 78.6% y a pH 6, 92.5% con una disolución de hierro inicial de 10 mg/L.



GRÁFICA 4.10 PORCENTAJES DE REMOCIÓN PARA EL HIERRO A VALORES DE pH: 3, 6, 9 Y 2.5 g DE ADSORBENTE

Para esta etapa las capacidades de adsorción presentaron el mismo comportamiento que los porcentajes de adsorción, debido a que no depende de la cantidad de masa del adsorbente, es decir, la masa es un valor fijo para todos los experimentos. Los valores máximos de q_e se obtuvieron a pH 6 para los tres medios, con valores de 0.36, 0.35 y 0.37 mg/g para la zeolita®, arena verde de manganeso y magnetita respectivamente.



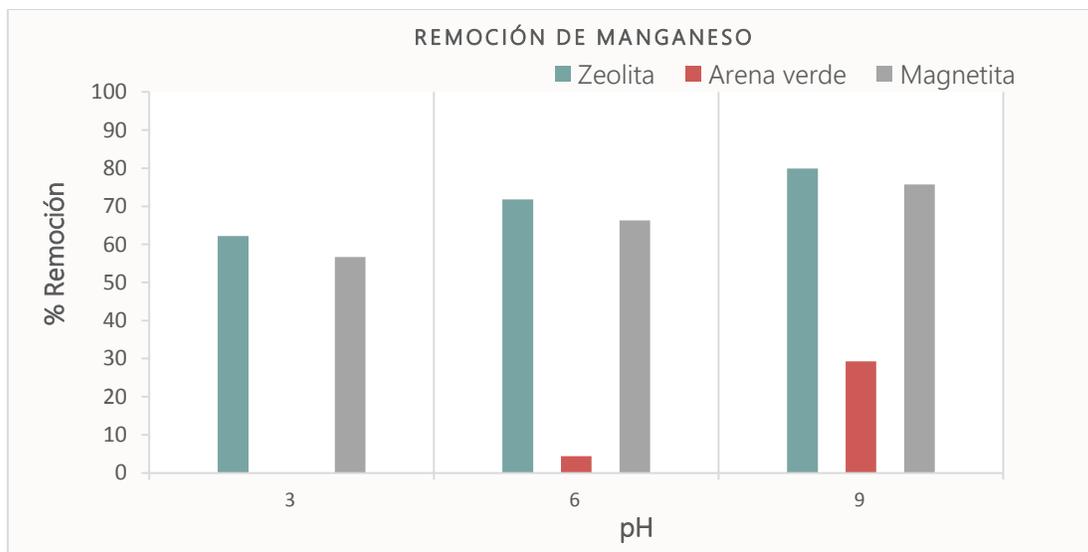
GRÁFICA 4.11 CAPACIDADES DE ADSORCIÓN DEL HIERRO A VALORES DE pH: 3, 6, 9 Y 2.5 g DE ADSORBENTE

4.2.2.2 MANGANESO

En la gráfica 4.12 se muestran los resultados para la remoción de manganeso. Los experimentos se realizaron por duplicado obteniendo desviaciones estándar de 0.42, 0.07 y 0.21 para la zeolita®, 0.14, 0.21 y 2.33 para la arena verde de manganeso y de 0.42, 0.09 y 0.14 para la magnetita. Los valores de desviación estándar, indican que no hay gran variación y dispersión de los datos obtenidos con respecto a la media en los dos experimentos realizados, sin embargo, el medio con mayor variabilidad fue la arena verde de manganeso.

Los tres adsorbentes presentaron un comportamiento directamente proporcional, es decir, al aumentar el valor de pH aumentó la adsorción. Para el medio zeolita® y magnetita se obtuvo un valor máximo de remoción de 79.9% y 75.8% respectivamente a pH 9.

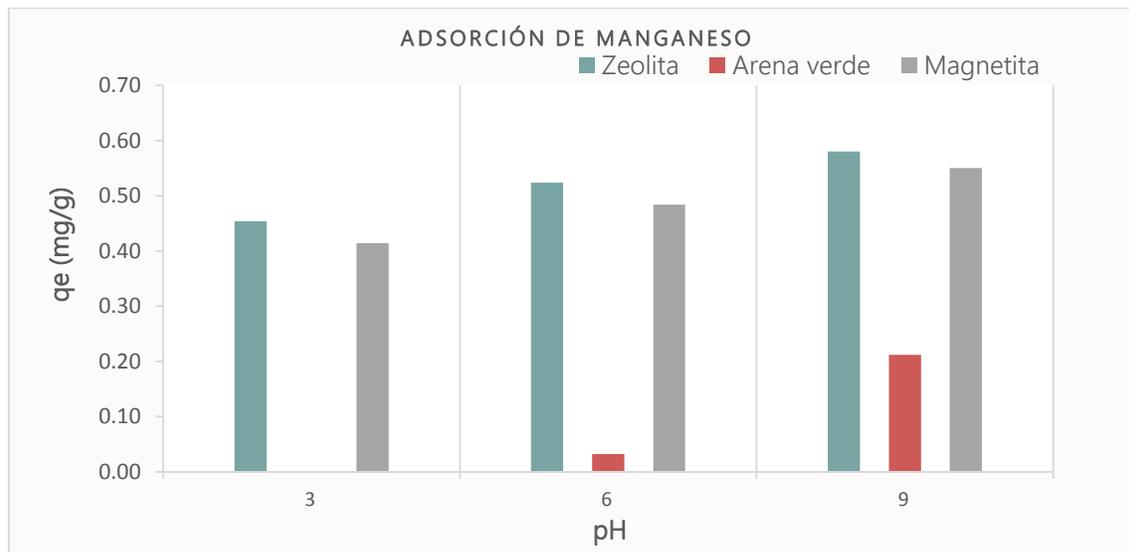
Para el caso de la arena verde, a un pH de 3 el adsorbente no presentó remoción de manganeso, sin embargo, al aumentar el pH de la disolución a 6 y 9, el material mostró una remoción del mismo. Este comportamiento podría ser atribuido a que el manganeso presente en la superficie de la arena verde reaccionó al aumentar el pH de la disolución o a una posible precipitación del manganeso presente en la disolución. El mejor porcentaje de remoción alcanzado para este adsorbente fue de 29.3% a un pH de 9.



GRÁFICA 4.12 PORCENTAJES DE REMOCIÓN PARA EL MANGANESO A VALORES DE pH: 3, 6, 9 Y 2.5 g DE ADSORBENTE

En la gráfica 4.13, se presentan las capacidades de adsorción para los tres adsorbentes con respecto al manganeso. Se observa que al aumentar el pH de la disolución se presenta un aumento en la capacidad de adsorción. Los valores alcanzados en esta etapa son mayores a los presentados en la etapa de variación de la masa del adsorbente, debido a una posible precipitación del manganeso lo cual ayuda a la adsorción del mismo.

Para el caso de la arena verde, a un pH de 6 y 9 ya se tuvo una remoción del contaminante, por lo tanto, se reportan capacidades de adsorción del mismo. Las mejores q_e se obtuvieron a pH 9 para los tres medios, con valores de 0.58, 0.21 y 0.55 mg/g para la zeolita®, arena verde y magnetita respectivamente.



GRÁFICA 4.13 CAPACIDADES DE ADSORCIÓN DEL MANGANESO A VALORES DE pH: 3, 6 Y 9

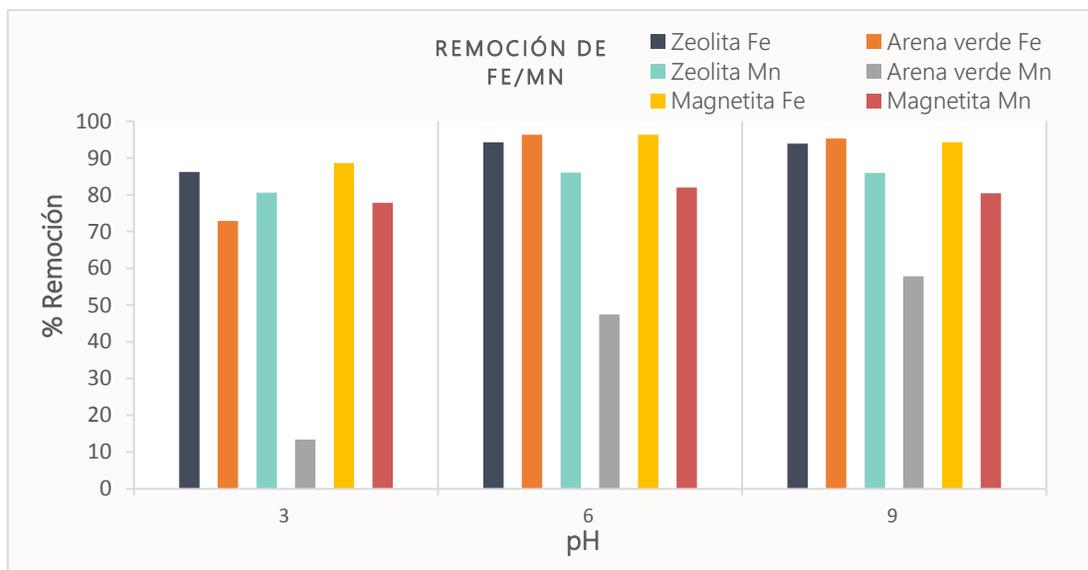
4.2.2.3 EFECTO DE LA VARIACIÓN DEL pH EN LA DISOLUCIÓN BINARIA

En la gráfica 4.14 se presentan los porcentajes de remoción para la disolución con ambos contaminantes con los tres medios de adsorción utilizados.

Los experimentos se realizaron por duplicado obteniendo desviaciones estándar de 0.07, 0.07 y 0.35 para la zeolita®, 0.28, 0.14 y 0.77 para la arena verde de manganeso y de 0.07, 0.28 y 0.07 para la magnetita.

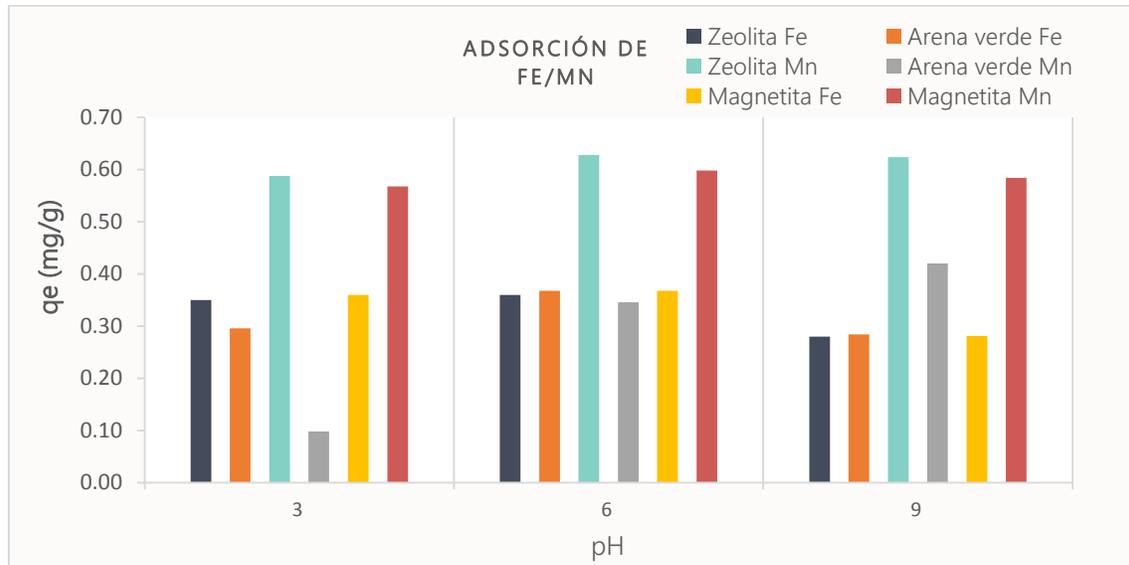
En la disolución que contenía ambos contaminantes, para el caso de la zeolita® y la magnetita la adsorción del hierro fue más eficiente que la del manganeso, sin existir diferencia evidente en la remoción en un medio de solución de pH de 6 y 9 (véase gráfica 4.14).

La zeolita® presentó valores máximos de remoción de hierro y manganeso de 94.2% y 86% respectivamente a pH 6. Para el caso de la magnetita a un pH de 6, 96.3% de Fe y 82% de Mn. La arena verde presentó valores de remoción de hierro de 96.4% a pH6 y para el caso del manganeso el valor máximo fue de 57.8% a un pH de 9. La remoción del manganeso con este medio aumentó en la disolución con ambos iones.



GRÁFICA 4.14 PORCENTAJES DE REMOCIÓN PARA LOS TRES MEDIOS CON LA DISOLUCIÓN BINARIA DE Fe/Mn

En la gráfica 4.15 se presentan las capacidades de adsorción para la disolución binaria con los tres medios adsorbentes. El comportamiento de los tres medios fue similar al presentado en los porcentajes de remoción, sin embargo, en todos los casos, existe un efecto negativo al disminuir la capacidad de adsorción en por el incremento del pH a 9, probablemente la precipitación del hierro al inicio del experimento afectó en el cálculo de su capacidad de adsorción.



GRÁFICA 4.15 CAPACIDAD DE ADSORCIÓN PARA LOS TRES MEDIOS CON LA DISOLUCIÓN BINARIA DE Fe/Mn

En contraparte en las pruebas realizadas sólo con uno de los contaminantes, la adsorción de hierro es mayor que la del manganeso en los tres medios, comportamiento que también se presentó en el sistema binario, los mecanismos de adsorción involucrados para la adsorción del hierro juegan un papel importante en este comportamiento, como la afinidad de éste hacia los adsorbentes.

De acuerdo a los resultados obtenidos, se observa que hay una mejor remoción del hierro a valores de pH 6 y 9, sin embargo, los mejores resultados se obtuvieron a pH 6 con porcentajes de remoción de 94.8%, 93.2% y 96.6% para la zeolita®, arena verde y magnetita respectivamente.

Para el caso del manganeso el pH más favorable para la remoción fue a pH 9 (79.9%, 29.3% y 75.8% para la zeolita®, arena verde y magnetita respectivamente, a valores de pH 6, se obtuvieron resultados muy similares (71.8%, 4.4% y 66.3% para la zeolita®, arena verde y magnetita respectivamente), por lo que se decidió utilizar este último valor de pH para realizar los experimentos de la tercera etapa. El valor de pH obtenido como el óptimo coincide con lo reportado por García-Mendieta *et al.* (2009) en el que reporta que el mejor pH para la eliminación de hierro y manganeso es 6, ya que a un pH más bajo, la cantidad de iones H^+ en solución pueden competir por los sitios de sorción en la red de la zeolita, en contraparte, al aumentar el pH de la disolución aumenta la concentración de iones OH^- , disminuyendo la solubilidad del hidróxido de hierro e hidróxido de manganeso provocando la precipitación de estos compuestos a

partir de un cierto valor de pH. Los valores del producto de solubilidad (K_{ps}) a 25 °C para el $\text{Fe}(\text{OH})_2$ y $\text{Mn}(\text{OH})_2$ son de 1.6×10^{-14} y 1.9×10^{-13} respectivamente (Chang, 2010), por lo que a un pH mayor de 9.5 y 9.8 la disolución está sobresaturada y estos compuestos comenzarán a precipitar. Durante la experimentación a pH 9, se pudo haber sobrepasado ese pH debido a que los valores eran muy cercanos entre sí, observándose una ligera precipitación en las disoluciones, por lo que la remoción de los cationes no sólo fue por medio del intercambio iónico y adsorción, sino también por precipitación/adsorción. Por lo tanto, se confirmó la decisión de realizar los experimentos de la tercera etapa a valores de pH 6.

4.2.3 ETAPA 3: CINÉTICAS DE ADSORCIÓN

De acuerdo a los resultados obtenidos en las dos etapas anteriores, se estableció que las condiciones óptimas de masa y pH para los tres medios a estudiar en esta investigación son de 2.5 g y pH 6. En la Tabla 4.8 se muestran las condiciones experimentales de las pruebas en la etapa 3.

TABLA 4.8 CONDICIONES EXPERIMENTALES PARA LAS CINÉTICAS DE ADSORCIÓN

Parámetro	Unidades	Valor
Temperatura	°C	21 ± 2
Masa de adsorbente	g	2.5
pH	-	6
Volumen dis.	L	0.1

En las gráficas siguientes se muestran los porcentajes de remoción de las tres concentraciones seleccionadas de cada contaminante para cada material, el valor que se tomó para la realización de éstas, fue el promedio de las tres repeticiones realizadas en cada experimento, las desviaciones estándar se presentan en el anexo 2.

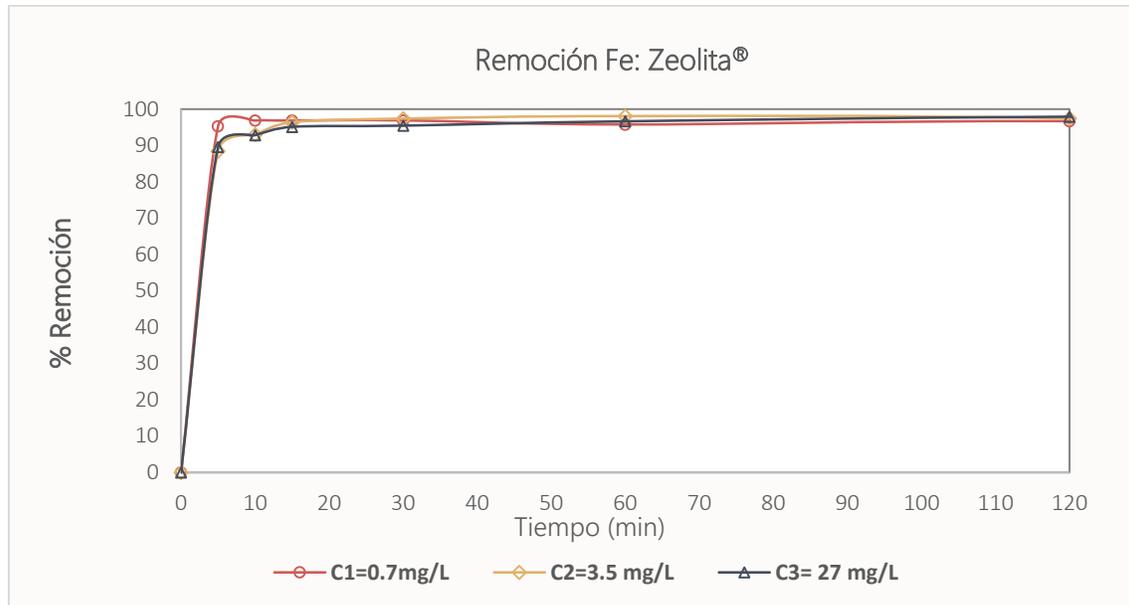
Las concentraciones para ambos iones metálicos en los tres adsorbentes no mostraron cambios significativos a partir de los 30 minutos hasta las 24 horas de tiempo de contacto, se estableció un equilibrio entre la concentración adsorbida del adsorbato y la concentración del mismo que permanece en disolución, obteniendo el tiempo de equilibrio de $t_{eq} = 2$ h para los tres medios, por lo tanto, las gráficas presentadas muestran los resultados hasta este intervalo de tiempo. Los resultados obtenidos para los demás intervalos de tiempo (0 a 24 h) se presentan en el anexo 2.

La gráfica 4.16 presenta los porcentajes de remoción del hierro con el medio zeolita[®], para las tres concentraciones seleccionadas en diferentes intervalos de tiempo.

Se puede observar que el comportamiento en la adsorción del hierro en la zeolita[®] para las tres concentraciones es similar, alcanzando la concentración al equilibrio para la C1 a los 5 minutos de contacto y para la C2 y C3 a los 15 minutos. Los porcentajes de remoción alcanzados fueron de 96.8% para la concentración inicial de 0.7 mg/L, 98.6% para la concentración inicial de 3.5 mg/L y de 99.3% para la concentración de 27 mg/L.

Los mejores resultados se obtuvieron a la concentración C3, esto debido a que la concentración es mayor por lo que la adsorción se ve favorecida (Torres, 2015). Las concentraciones de hierro al equilibrio alcanzadas con el adsorbente zeolita[®] fueron de: 0.25, 0.23 y 0.15 mg/L de Fe para C1, C2 y C3 respectivamente. De acuerdo al límite máximo permisible para el hierro en agua para consumo humano establecido en la NOM-127-SSA1-1994 (0.3 mg/L), con el medio zeolita[®] se cumple con dicho valor para los tres valores de concentración utilizados.

Las capacidades de adsorción al equilibrio para la zeolita[®] fueron de 0.19, 0.16 y 1.03 mg/g para la concentración C1, C2 y C3 respectivamente. La mayor capacidad de adsorción fue de 1.01 mg/g para una concentración inicial de 27 mg/L, Torres (2015) reporta valores de 1.25 mg/g partiendo de una concentración de hierro de 10 mg/L y una dosis de 2 g de zeolita, valor similar al obtenido en este trabajo, sin embargo, la concentración inicial de este estudio fue del doble.



GRÁFICA 4.16 PORCENTAJES DE REMOCIÓN DEL HIERRO A DIFERENTES CONCENTRACIONES CON EL MEDIO ZEOLITA®

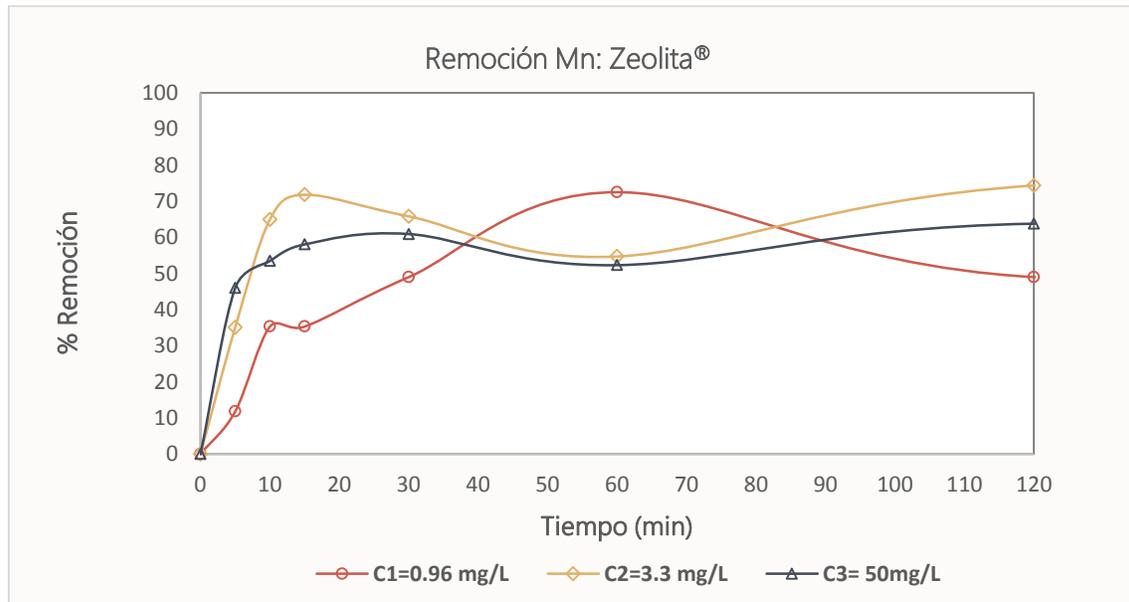
En la gráfica 4.17 se presentan los porcentajes de remoción del manganeso con el medio zeolita®, para las tres concentraciones seleccionadas en diferentes intervalos de tiempo.

Para el caso del manganeso se obtuvieron porcentajes de remoción menores en comparación con el hierro. Para este caso las concentraciones finales del manganeso tuvieron más variaciones a lo largo del tiempo, a partir de los 30 minutos la concentración final presentó pocas variaciones, sin embargo, las variaciones se presentaron durante las 24 horas de experimentación. Los porcentajes de remoción alcanzados fueron de 72.5% para la concentración inicial de 0.96 mg/L, 88% para la concentración inicial de 3.3 mg/L y de 63.7% para la concentración de 50 mg/L. Para este caso, los mejores resultados se obtuvieron a concentraciones menores, debido a que la última concentración era muy alta y los espacios de intercambio de la zeolita no fueron suficientes para la remoción de todo el manganeso presente en la disolución.

Las concentraciones de manganeso al equilibrio alcanzadas con el adsorbente zeolita® fueron de: 0.4, 0.3 y 23 mg/L de Mn para C1, C2 y C3 respectivamente. De acuerdo al límite máximo permisible para el manganeso presente en agua para consumo humano establecido en la NOM-127-SSA1-1994 (0.15 mg/L), con el medio zeolita® no se cumple con el valor de la norma a los valores de concentración utilizados.

Las capacidades de adsorción al equilibrio para la zeolita® fueron de 0.03, 0.11 y 1.36 mg/g para la concentración de manganeso C1, C2 y C3 respectivamente. La mayor capacidad de adsorción fue de 1.36 mg/g para una concentración inicial de 50 mg/L, de acuerdo con Torres (2015) esto se debe a que la remoción se ve favorecida al tener una mayor concentración del contaminante.

Este mismo autor reporta valores de 1.8 mg/g partiendo de una concentración de manganeso de 10 mg/L, la capacidad de adsorción obtenida por este autor es mayor que la obtenida en este trabajo, esto podría ser debido a la composición de la zeolita utilizada, la cual está compuesta por más unidades tetraédricas $[AlO_4]^{5-}$, las cuales al tener una carga negativa más en comparación con la del silicio, presenta más cationes intercambiables para compensar esa carga, lo cual podría significar una mayor capacidad de adsorción.



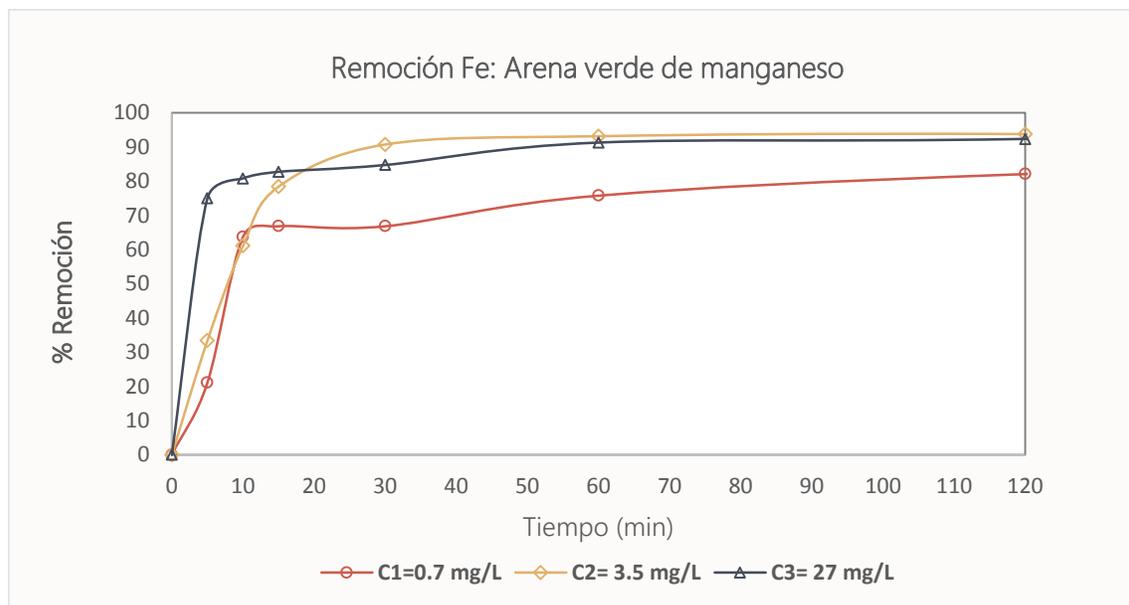
GRÁFICA 4.17 PORCENTAJES DE REMOCIÓN DEL MANGANESO A DIFERENTES CONCENTRACIONES CON EL MEDIO ZEOLITA®

En la gráfica 4.18 se presentan los porcentajes de remoción obtenidos para la adsorción del hierro en la arena verde de manganeso a diferentes tiempos de contacto.

Para este medio se obtuvieron altos porcentajes de remoción para el hierro, la concentración de éste se mantuvo constante para las concentraciones C1 y C3 a partir de los 10 minutos, para la concentración C2 fue hasta el minuto 30. Los porcentajes de remoción alcanzados para las tres concentraciones fueron de 92.1%, 93.7% y de 98.5% para C1, C2 y C3 respectivamente. Las concentraciones al equilibrio que se alcanzaron

con este medio fueron de: 0.04 mg/L para la concentración inicial de 0.7 mg/L, 0.2 mg/L para 3.5 mg/L y 0.3 para 27 mg/L de Fe. De acuerdo al límite máximo permisible para el hierro en agua para consumo humano establecido en la NOM-127-SSA1-1994 (0.3 mg/L), con la arena verde de manganeso se cumple con dicho valor para los tres valores de concentraciones utilizadas.

Las capacidades de adsorción al equilibrio para este medio fueron de 0.019, 0.13 y 0.98 mg/g para la concentración inicial C1, C2 y C3 respectivamente. La mayor capacidad de adsorción fue 0.98 mg/g para la concentración inicial de 27 mg/L, Subramanian *et al.* (2002), reporta valores de 1.25 mg/g para concentraciones iniciales de hierro de 15 mg/L, los valores obtenidos son similares a los reportados por este autor.



GRÁFICA 4.18 PORCENTAJES DE REMOCIÓN DEL HIERRO A DIFERENTES CONCENTRACIONES CON EL MEDIO ARENA VERDE

A pesar de haberse obtenido altos valores de remoción del hierro y que la concentración final de equilibrio cumple con la normatividad, la arena verde de manganeso tuvo una desventaja, presentó desprendimiento de manganeso en la disolución de hierro. Las pruebas se llevaron a cabo con disoluciones sintéticas de éste, por lo que no se tenía la presencia de otro elemento en la disolución.

En el tiempo de contacto 4 y 12 h además de medir la concentración de hierro también se midió la concentración de manganeso para las tres concentraciones utilizadas, a mayor concentración de hierro mayor concentración de manganeso presente en la

disolución, sin embargo, la concentración de éste no varió con el tiempo ya que a las 4 y 12 h los valores eran muy similares (Tabla 4.9).

TABLA 4.9 CONCENTRACIONES DE MANGANESO EN LAS DISOLUCIONES DE HIERRO

Tiempo: 4 h		
C1 [Fe]	C2 [Fe]	C3 [Fe]
[Mn] mg/L		
1.2	1.5	3.1
Tiempo: 12 h		
[Mn] mg/L		
1.1	1.6	3.3

En la gráfica 4.19 se presentan los resultados de la adsorción del manganeso sobre la arena verde de manganeso a los diferentes tiempos seleccionados.

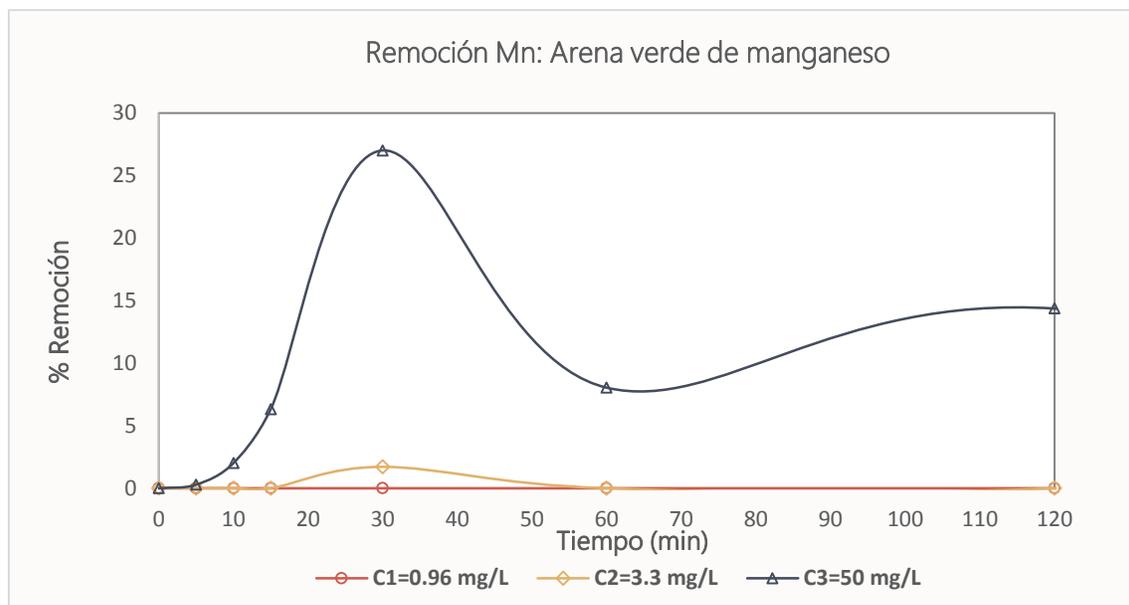
Para el caso del manganeso, la concentración C1 comenzó a tener una remoción hasta el intervalo de tiempo de 6 h, anteriormente a éste se tenía una liberación del manganeso por parte de la arena verde. Para la concentración C2 la remoción comenzó al minuto 30, sin embargo, era inconsistente ya que en los dos tiempos posteriores (1 y 2 h) se tuvo desprendimiento del metal y para el tiempo de 4 horas de nuevo se tuvo una remoción de manganeso. Las concentraciones alcanzadas en el equilibrio fueron de: 1.3, 3.5 y 53 mg/L para las concentraciones iniciales de 0.96, 3.3 y 50 mg/L. Como se puede observar, los tres casos presentaron un aumento en la concentración final de manganeso en las disoluciones, por lo que no se presentó una remoción constante y por consiguiente no se cumplió con el valor de la norma.

Los porcentajes de remoción obtenidos en algún tiempo de la experimentación fueron de: 21.7%, 8.5% y 27.1% para las concentraciones de C1, C2 y C3 respectivamente. El porcentaje más alto que se presentó en este caso fue correspondiente a la C3 en donde se obtuvo una remoción desde el minuto 5, sin embargo, las remociones eran bajas y variaban con respecto al tiempo.

Las capacidades de adsorción al equilibrio para este medio fueron de 0.01, 0.01 y 0.18 mg/g para la concentración C1, C2 y C3 respectivamente. La mayor capacidad de adsorción fue de 0.18 mg/g para una concentración inicial de 50 mg/L, Subramanian *et al.* (2002), reporta valores de 1.23 mg/g para concentraciones iniciales de manganeso de 3.8 mg/L, las condiciones iniciales reportadas por este autor son similares a las presentadas en este trabajo, sin embargo, para este caso no se obtuvo una remoción del contaminante. De igual manera Barlokvá e Ilavsky (2012), reporta valores de 1.87

mg/g y remociones del 98.5% para concentraciones iniciales de manganeso de 18 mg/L.

De acuerdo con estos autores, este adsorbente sí reporta una remoción de manganeso, lo que podría significar que la arena verde de manganeso utilizada en este trabajo, necesita ser activada previamente a su uso, para oxidar el manganeso presente en la superficie, formándose los óxidos de manganeso responsables de la adsorción de los contaminantes, de acuerdo con Outram *et al.* (2018), el manganeso adsorbido por este material, se oxida formando nuevas capas de óxidos de manganeso potenciando la remoción del mismo.



GRÁFICA 4.19 PORCENTAJES DE REMOCIÓN DEL MANGANESO A DIFERENTES CONCENTRACIONES CON EL MEDIO ARENA VERDE

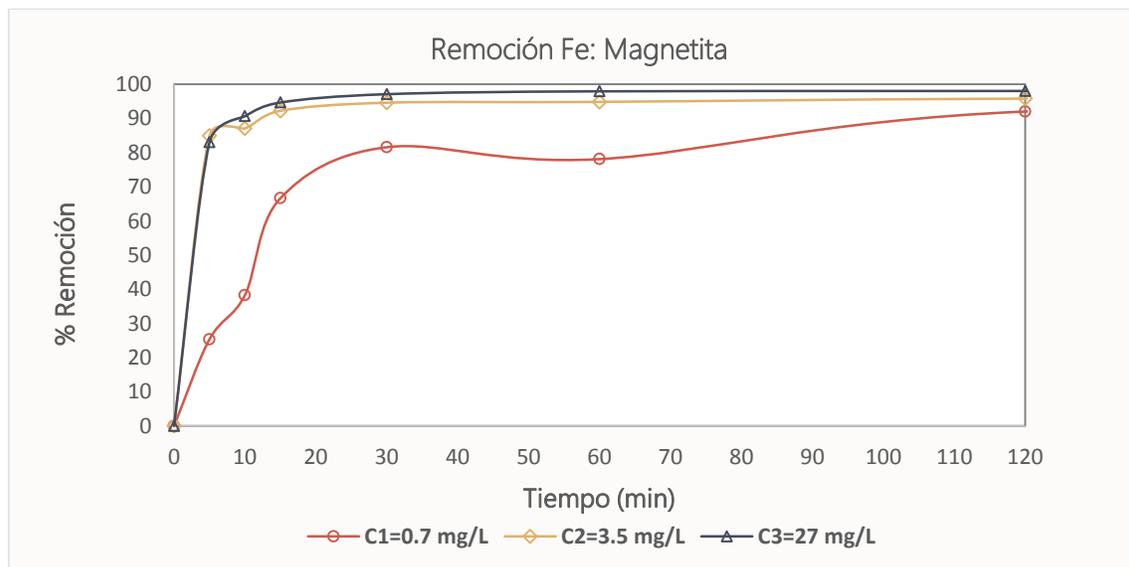
En la gráfica 4.20 se presentan los porcentajes de remoción de hierro para la magnetita en el intervalo de tiempo seleccionado.

La magnetita presentó altas remociones de hierro, con comportamientos similares para las concentraciones C2 y C3, ambas mostraron una concentración constante final de hierro a los 15 minutos, en comparación con la concentración C1 lo cual se presentó a los 30 minutos. Los porcentajes de remoción máximos alcanzados con este medio fueron de: 96.5%, 96.6% y 98.8% para las concentraciones C1, C2 y C3 respectivamente.

Las concentraciones al equilibrio alcanzadas fueron de 0.03 mg/L para la concentración inicial de hierro de 0.7 mg/L, 0.14 mg/L para la concentración de 3.5 mg/L y de 0.24 mg/L para la tercera concentración inicial de 27 mg/L.

De acuerdo límite máximo permisible para el hierro en agua para consumo humano establecido en la NOM-127-SSA1-1994 (0.3 mg/L), con el adsorbente magnetita se cumple con dicho valor para los tres valores de concentración utilizados, obteniéndose valores altos de remoción, debido a la afinidad del material por el contaminante y la capacidad de adsorción de los óxidos de hierro (Bobirica *et al.*, 2019).

Las capacidades de adsorción al equilibrio para este medio fueron de 0.02, 0.15 y 1.01 mg/g para la concentración inicial C1, C2 y C3 respectivamente. La mayor capacidad de adsorción fue de 1.03 mg/g para una concentración inicial de 27 mg/L, Bobirica *et al.* (2019), reporta valores de 2.03 mg/g con concentración inicial de 10 mg/L, los valores obtenidos son comparables a los reportados por este autor debido que la concentración inicial en este trabajo fue del doble.

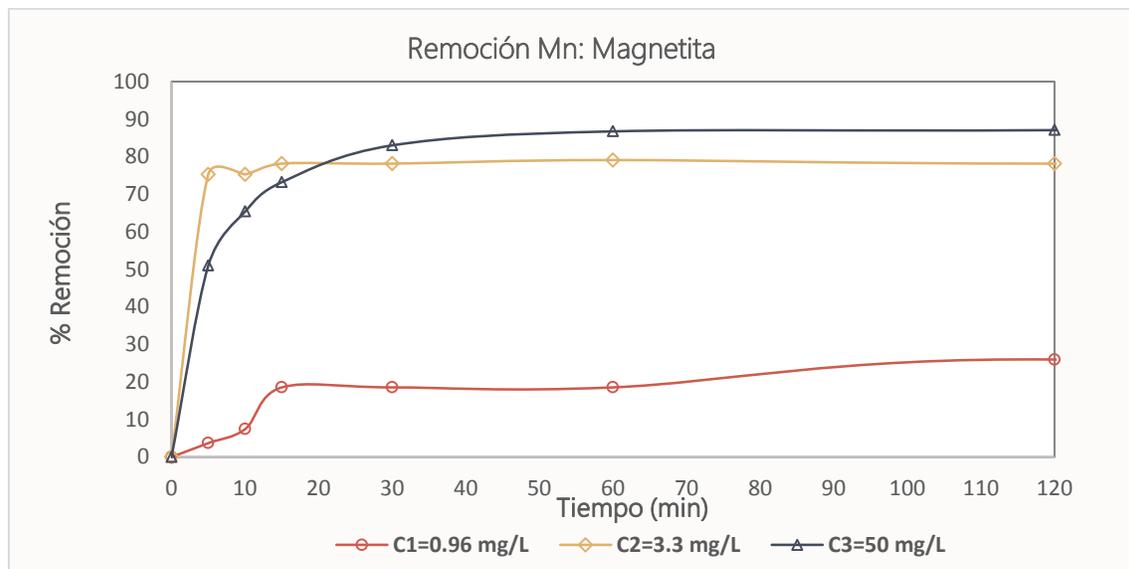


GRÁFICA 4.20 PORCENTAJES DE REMOCIÓN DEL HIERRO A DIFERENTES CONCENTRACIONES CON EL MEDIO MAGNETITA

En la gráfica 4.21 se presentan los porcentajes de remoción de manganeso con el medio magnetita, como se observa, los porcentajes de remoción para la concentración inicial C1 fueron bajos (33.3%), esto probablemente debido a un problema en la mezcla del sistema, por lo que se no se tuvieron las mejores condiciones de contacto del contaminante con el adsorbente, sin embargo, para las concentraciones C2 y C3 se

obtuvieron porcentajes de remoción más altos 81% y 92.8%, valores comparables con los estudios realizados por Bobirica *et al.* (2019), con porcentajes de remoción reportados de 95%. A pesar de haberse obtenido porcentajes de remoción altos, las concentraciones al equilibrio obtenidas fueron de: 0.6, 0.7 y 2.5 mg/L para las concentraciones iniciales de manganeso C1, C2 y C3 respectivamente, las cuales no cumplieron con el valor de norma establecido para agua de consumo humano de 0.15 mg/L.

Las capacidades de adsorción al equilibrio para este medio fueron de 0.01, 0.11 y 1.6 mg/g para la concentración C1, C2 y C3 respectivamente. La mayor capacidad de adsorción fue de 1.6 mg/g para una concentración inicial de 50 mg/L, Bobirica *et al.* (2019), reporta valores de 1.91 mg/g, con concentraciones iniciales de 10 mg/L, los valores obtenidos en este trabajo son menores a los reportados por este autor, sin embargo, los valores obtenidos son comparables.



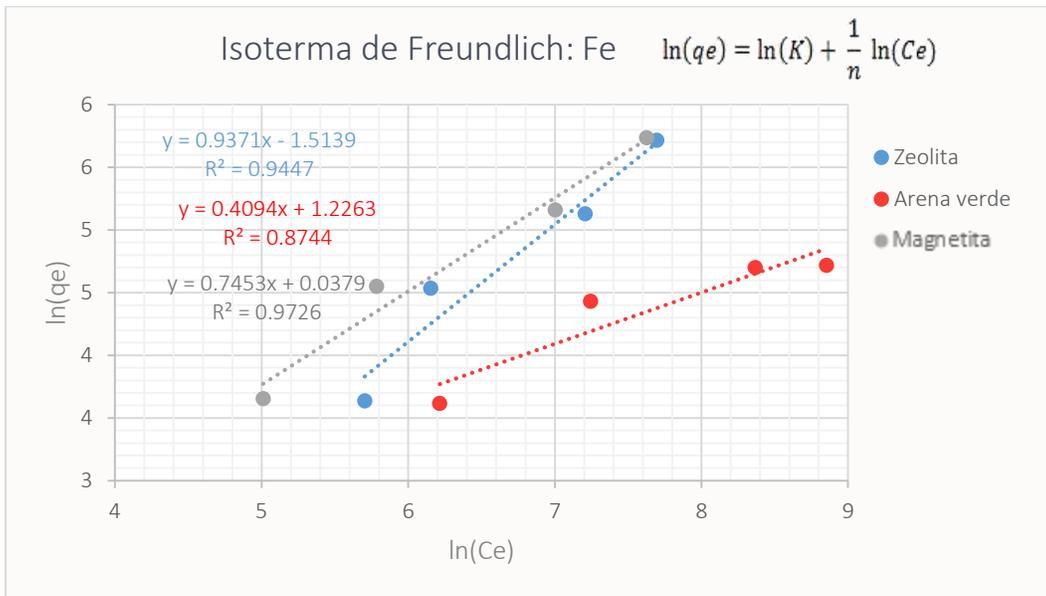
GRÁFICA 4.21 PORCENTAJES DE REMOCIÓN DEL MANGANESO A DIFERENTES CONCENTRACIONES CON EL MEDIO MAGNETITA

De acuerdo con los resultados obtenidos en la tercera etapa de experimentación, se seleccionó el medio zeolita® para las pruebas en columna, debido a que fue el que presentó los mejores resultados para ambos contaminantes (96.8, 98.6 y 99.3% de Fe y 72.5, 88 y 63.7% de Mn). A pesar de que la magnetita y la arena verde de manganeso presentaron altos porcentajes de remoción para el hierro, para el caso del manganeso la arena verde presentó desprendimiento de éste y los resultados obtenidos para la magnetita eran inferiores a los obtenidos con la zeolita®.

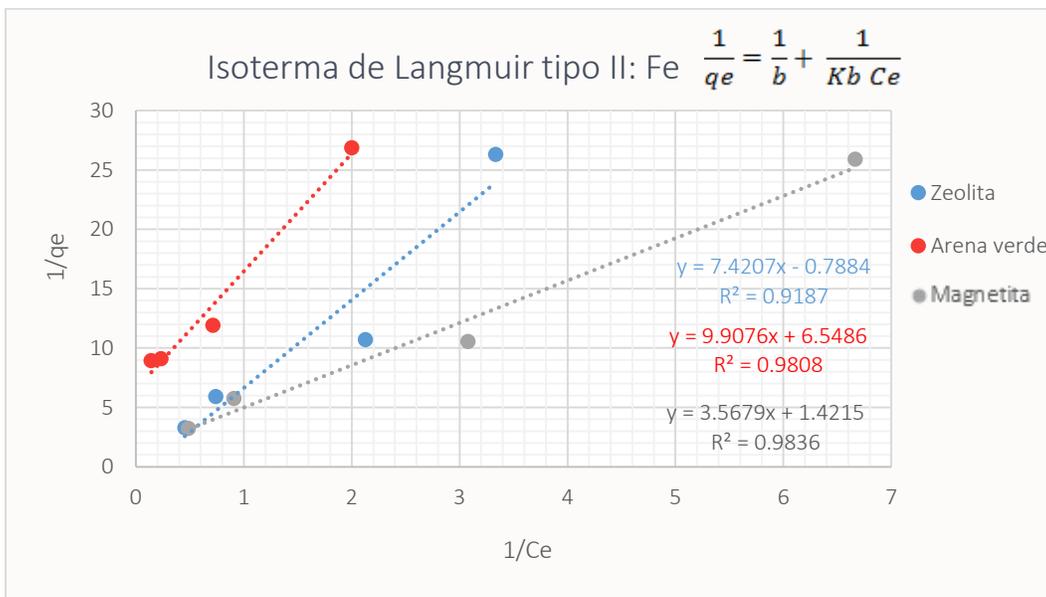
4.2.4 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

Las gráficas 4.22-4.24, muestran las mejores correlaciones obtenidas para los medios, correspondientes a las isotermas de Freundlich y Langmuir tipo II.

El anexo 2 contiene las correlaciones de los modelos con menor ajuste tanto para el hierro como para el manganeso.

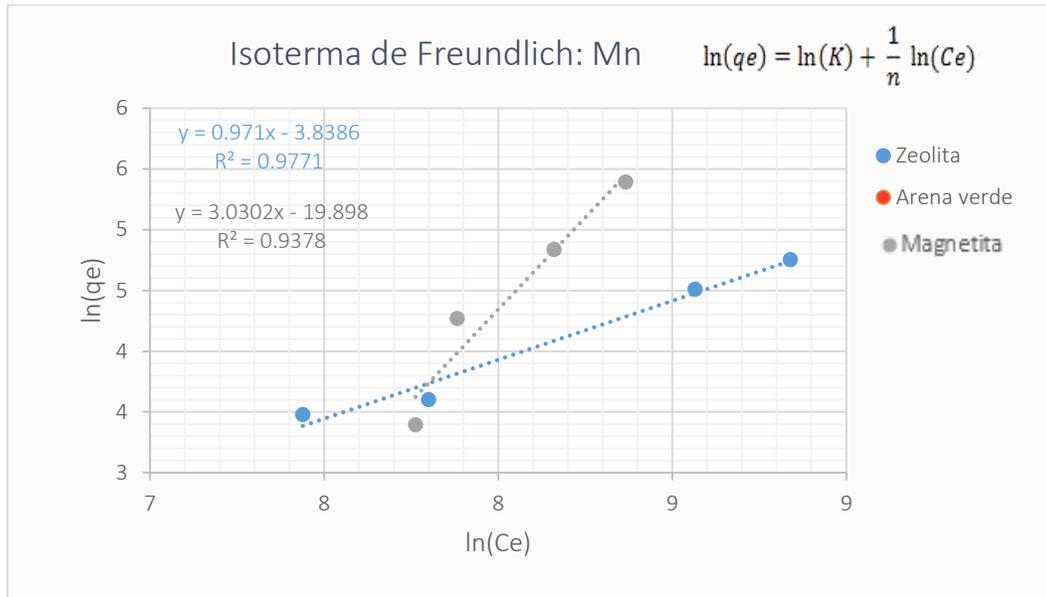


GRÁFICA 4.22 AJUSTE DE LA ECUACIÓN LINEALIZADA PARA LA ISOTERMA DE FREUNDLICH PARA EL HIERRO



GRÁFICA 4.23 AJUSTE DE LA ECUACIÓN LINEALIZADA PARA LA ISOTERMA DE LANGMUIR TIPO II PARA EL HIERRO

Para el caso del hierro, los datos experimentales del material zeolita®, de acuerdo al coeficiente de correlación obtenido ($R^2=0.94$) se justan mejor para el modelo de Freundlich, para el caso de la arena verde se obtuvo un $R^2=0.99$ para el modelo de Langmuir tipo I y por último la magnetita obtuvo el mejor ajuste para el modelo de Langmuir tipo II con un coeficiente de correlación lineal de 0.98.



GRÁFICA 4.24 AJUSTE DE LA ECUACIÓN LINEALIZADA DE LA ISOTERMA DE FREUNDLICH PARA EL MANGANESO

De igual manera, para el caso del manganeso, los datos experimentales de la zeolita® de acuerdo al coeficiente de correlación obtenido ($R^2=0.977$) se justan mejor para el modelo de Freundlich, para la arena verde de manganeso no se obtuvo un modelo ya que el comportamiento del material fue diferente a lo esperado, liberando manganeso a las disoluciones, por último para el medio magnetita, al igual que en el primer medio, se obtuvo el mejor ajuste para el modelo Freundlich con un coeficiente de correlación lineal de 0.938.

En la Tabla 4.10 se muestran los valores de los parámetros calculados para los tres modelos de isotermas utilizados en este trabajo.

TABLA 4.10 VALORES DE LOS PARÁMETROS DE LOS MODELOS PARA LAS ISOTERMAS DE ADSORCIÓN UTILIZADAS

Modelo/Contaminante	Hierro			Manganeso		
Freundlich	M1	M2	M3	M1	M2	M3
R ²	0.945	0.874	0.973	0.977	-	0.938
n	1.067	2.442	1.342	1.029	-	0.330
K	0.220	3.408	1.038	0.022	-	2.2x10 ⁻⁹
Langmuir tipo I						
R ²	0.081	0.993	0.820	0.146	-	0.684
b	2.237	0.130	0.585	0.107	-	-0.040
K	0.152	0.132	0.285	0.026	-	8.3x10 ⁻³
Langmuir tipo II						
R ²	0.918	0.981	0.984	0.448	-	0.811
b	1.268	0.152	0.703	0.102	-	0.034
K	0.135	0.101	0.280	0.028	-	8.7x10 ⁻³

Un adecuado ajuste de los modelos a los datos experimentales obtenidos, permite predecir el comportamiento del hierro y manganeso respectivamente, bajo condiciones específicas de experimentación.

De la Tabla anterior, para el modelo de Freundlich se puede observar que la constante n, que representa la afinidad que presenta el adsorbente por el contaminante es mayor para el caso de la arena verde en el caso del hierro con respecto al manganeso, lo cual se ve reflejado en las altas eficiencias de remoción que éste presentó. Para el caso de la zeolita® y magnetita se presentaron valores similares lo cual indica una afinidad similar por ambos medios.

En el caso del manganeso se obtuvo un valor mayor de este parámetro para la zeolita® con respecto a la magnetita, siendo del doble, lo cual representa mejores porcentajes de remoción de este elemento en la zeolita®.

Para el caso de las isotermas de Langmuir, la zeolita® presentó los valores más altos para la capacidad máxima de adsorción (b), en ambos tipos de isotermas (tipo I y II), seguido de la magnetita y la arena de manganeso para ambos contaminantes. Estos resultados confirman la selección del medio zeolita® con el cual se realizaron las pruebas en continuo.

Para el caso de la adsorción del hierro y manganeso, la zeolita® presentó un mejor ajuste con la isoterma de Freundlich para ambos contaminantes, obteniendo un valor de la constante de proporcionalidad K (afinidad que representa el adsorbente por el contaminante o fuerza de unión adsorbente-adsorbato) de 0.22 y 0.022 L/mg respectivamente, Zhang y Cheng (2011), reportan valores de K para zeolita del tipo clinoptilolita en la remoción de estos mismos contaminantes para el modelo de Freundlich de 0.38 y 0.25 L/mg, el valor obtenido para el hierro en este trabajo es similar al reportado por este autor, sin embargo, el reportado para el manganeso es mucho mayor en comparación, esto puede deberse a la diferencia en composición entre ambas zeolitas. A pesar de esta diferencia, en ambos trabajos se obtuvieron valores de la constante mayores para el caso del hierro que para el manganeso. De acuerdo con el mismo autor un mayor valor en la constante de proporcionalidad para el hierro en comparación con la del manganeso refleja la afinidad del adsorbente por éste sobre el manganeso. Esto se reflejó en el sistema al presentar una mayor remoción del hierro con el medio zeolita®.

Para el caso de la adsorción del hierro, la arena verde presentó un mejor ajuste con la isoterma de Langmuir tipo II, obteniendo un valor de K de 0.101 L/mg, Zavaleta *et al.* (2006), reportan valores para la constante de 0.17 L/mg con porcentajes de remoción de 98.8%, los valores reportados por este autor son similares a los reportados en este trabajo lo cual significa una gran afinidad del medio por el contaminante. Este mismo autor reporta valores de K para el manganeso de 0.11 L/mg, con porcentajes de remoción del 95.4%, en este trabajo no se pudo realizar un ajuste de isoterma debido a que el medio no presentó adsorción del contaminante.

Para el caso de la adsorción del hierro, la magnetita presentó un mejor ajuste para la isoterma de Langmuir tipo II, obteniendo un valor de la constante de proporcionalidad K de 0.28 L/mg, el valor obtenido de la constantes esa alto de acuerdo con Zhang y Cheng (2011), lo cual demuestra la alta afinidad de éste por ser adsorbido en los óxidos

de hierro, reflejándose en las altas capacidades de adsorción de la magnetita ($q_e = 1.03$ mg/g) para dicho contaminante.

En el caso del manganeso, la magnetita presentó un mejor ajuste para la isoterma de Freundlich, obteniendo un valor de la constante de proporcionalidad K de 2.2×10^{-9} L/mg, el valor obtenido de la constante es muy bajo comparado con los obtenidos en los demás medios, lo cual significa que el manganeso presenta una afinidad muy baja por los óxidos de hierro, presentando una fuerza de unión adsorbente-adsorbato débil. A pesar de esto, a concentraciones altas de manganeso (50 mg/L), el sistema presentó una capacidad de adsorción de 1.6 mg/g, presentando remoción de hasta 87%. Esto probablemente, debido a que, a concentraciones mayores la adsorción se ve favorecida (Torres, 2015).

4.2.5 SISTEMAS EN CONTINUO: ADSORCIÓN EN COLUMNA

Los resultados obtenidos en la caracterización del agua del pozo Agrícola Oriental 1 (reubicado) antes y después del tratamiento en columna a partir de los métodos descritos en la metodología se muestran en la Tabla 4.11, donde se presenta la media obtenida para cada parámetro.

TABLA 4.11 RESULTADOS OBTENIDOS EN LA CARACTERIZACIÓN DEL AGUA DE POZO ANTES Y DESPUÉS DEL TRATAMIENTO EN COLUMNAS

PARÁMETRO	UNIDADES	INFLUENTE		EFLUENTE		NOM-127-SSA1-1994
		Media	σ	Media	σ	Valor
Color aparente	U Pt-Co	28.60	1.53	13.50	1.15	*ND
Color verdadero	U Pt-Co	21.50	1.32	8.6	0.36	20
Turbiedad	UTN	2.31	0.01	4.80	0.68	5
pH	μ S/cm	8.14	0.03	7.82	0.34	6.5-8.5
Conductividad eléctrica	mg CaCO ₃ /L	1460.33	129.33	1035.18	13.06	1500
Alcalinidad Total	mg CaCO ₃ /L	515	10	325	6.04	400
Dureza Total	mg CaCO ₃ /L	300	4	407	5.78	500
Dureza al Calcio	mg CaCO ₃ /L	100.67	1.15	187.50	6.11	ND

Dureza al Magnesio	mg CaCO ₃ /L	199.33	4.16	219.50	3.60	ND
SST	mg/L	2.00	0.50	3.85	0.18	ND
SDT	mg/L	668	34.1	423	7.12	1000
COT	mg/L	2.40	0.25	2.52	0.05	ND
DQO _{Total}	mg/L	24.30	0.36	20.57	0.57	ND
[Fe] ₀	mg/L	0.78	0.02	0.15	0.01	0.3
[Mn] ₀	mg/L	1.90	0.02	0.12	0.01	0.15

*ND: No definido; σ : desviación estándar.

Los resultados obtenidos en la caracterización del agua de pozo sin tratar, muestran que parámetros como el color verdadero, la alcalinidad, el hierro y manganeso sobrepasan los límites máximos permisibles establecidos en la NOM-127-SSA1-1994.

El agua del pozo presentaba una coloración amarilla pálida, esto nos indica la presencia de hierro y manganeso, ya que al realizar el acondicionamiento de las disoluciones en la segunda y tercera etapa de experimentación al incrementar el pH arriba de 6 las disoluciones se tornaban color amarillo para el caso del hierro y café para el manganeso, a mayor concentración y valor de pH mayor coloración presentaban. En este caso, en el agua del pozo se midió un pH de 8.1, razón por la cual presentaba dicha coloración. A pesar del incremento de pH en el agua del influente debido al acondicionamiento de ésta, el pH del influente disminuyó a 7.81 debido a la formación de hidróxidos de hierro y manganeso los cuales quedaron retenidos en el material adsorbente de las columnas.

La turbiedad y SST del agua antes del tratamiento fue baja, sin embargo, ésta aumentó en el efluente de las columnas, esto se debe a que la zeolita® presentó poco desprendimiento de material. A pesar de ello, el valor reportado no sobrepasó el valor establecido en la normatividad.

La alcalinidad reportó un valor en el influente que sobrepasaba el valor de norma, debido a la presencia de carbonatos y bicarbonatos presentes en el tipo de suelo con el que está en contacto el agua subterránea, además de la presencia de iones OH⁻ debido al valor de pH de 8.14. El valor de la alcalinidad disminuyó en el efluente,

probablemente por la formación de hidróxidos de hierro y manganeso los cuales fueron retenidos en las columnas.

El valor de la dureza total en el influente no sobrepasó el valor límite establecido en la normatividad, sin embargo, el efluente presentó un incremento. El valor de la dureza al calcio y magnesio aumentó debido al intercambio iónico que presentó la zeolita®, al realizar su análisis elemental se reportó la presencia de estos dos cationes en su estructura, los cuales son remplazados por los cationes Fe^{2+} y Mn^{2+} , los cuales son liberados en el agua tratada. La zeolita® presentó un porcentaje mayor de cationes Ca^{2+} , por lo que la concentración de éste en el efluente fue mayor en comparación a la del magnesio. A pesar del aumento de la concentración de calcio y magnesio en el efluente, el valor de la dureza total no sobrepasó el valor establecido en la norma.

El valor de los SDT no excedía el valor límite máximo permisible de la norma, sin embargo, este valor era alto debido a la presencia no sólo de los iones de hierro y manganeso, de acuerdo con SACMEX (2018), en el agua del pozo también se reporta la presencia de sulfatos, cloruros, fluoruros, nitrógeno amoniacal y sodio. El valor de los SDT en el efluente disminuyó lo cual indica una remoción de iones, no sólo por medio del intercambio iónico, sino también por medio de la precipitación de ambos contaminantes al acondicionar el agua del influente.

Los parámetros COT y $\text{DQO}_{\text{total}}$ no tuvieron cambios significativos en el efluente, sin embargo, los valores reportados en el influente son bajos, lo cual indica una baja concentración de materia orgánica en el agua del pozo.

Las concentraciones de hierro y manganeso medidas en el influente, concuerdan con lo reportado por SACMEX (2018), valores que exceden los límites establecidos en la NOM-127-SSA1-1994. Posteriormente al tratamiento, el efluente cumplió con los valores establecidos en la norma con respecto a las concentraciones de hierro y manganeso, con una concentración promedio de 0.15 mg/L de Fe y 0.12 mg/L de Mn.

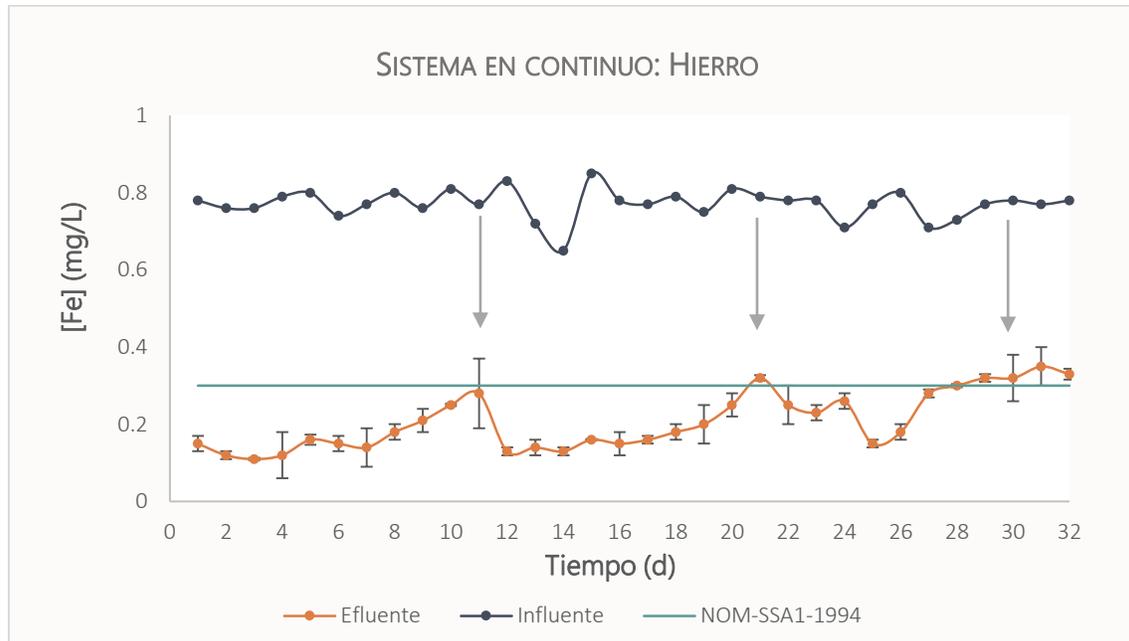
Los resultados obtenidos en el sistema en continuo para la remoción de hierro y manganeso se presentan en las gráficas 4.25 y 4.26. En la gráfica 4.25 se presentan las concentraciones de Fe medidas en el influente y efluente (concentración promedio de las tres columnas) en el periodo de 32 días de operación del sistema en continuo, así como el valor establecido en la NOM-127-SSA1-1994 para el hierro (0.3 mg/L.)

La concentración del hierro en el influente tuvo pequeñas variaciones a través del tiempo, por lo que ésta no mostró cambios significativos.

Al inicio de la operación de las columnas, la concentración del hierro en el influente fue menor al valor establecido en la normatividad, para el día 8 de operación, la concentración presentó un aumento en el efluente, comportamiento que siguió hasta el día 11, lo cual indicaba una saturación del medio y la necesidad de una regeneración del mismo. En el día 11 se realizó el retrolavado y regeneración del medio, el cual hasta el momento había filtrado 108.20 L con un porcentaje de remoción promedio de 84.5%. A pesar del aumento de la concentración de hierro en el efluente, el valor máximo reportado para esa primera etapa fue de 0.28 mg/L, valor que no excedió el valor establecido en la norma.

Posteriormente a la regeneración del medio. La concentración de hierro se redujo de nuevo, sin embargo, se presentó un incremento de ésta en comparación al ciclo de adsorción anterior, en el día 15 comenzó a incrementar la concentración hasta llegar a 0.32 mg/L correspondiente al día 21, dicho valor excedía el valor de norma. El aumento en la concentración indicó una segunda colmatación del medio por lo que se realizó el segundo retrolavado y regeneración del medio, con un volumen filtrado de 106.10 L y una remoción de 84.3%.

El tercer ciclo de adsorción comenzó el día 22, presentando una disminución en la concentración de hierro en el efluente hasta el día 28, donde se presentó un incremento en la concentración la cual ya no cumplía con el valor de la norma e indicaba de nuevo la saturación del medio.

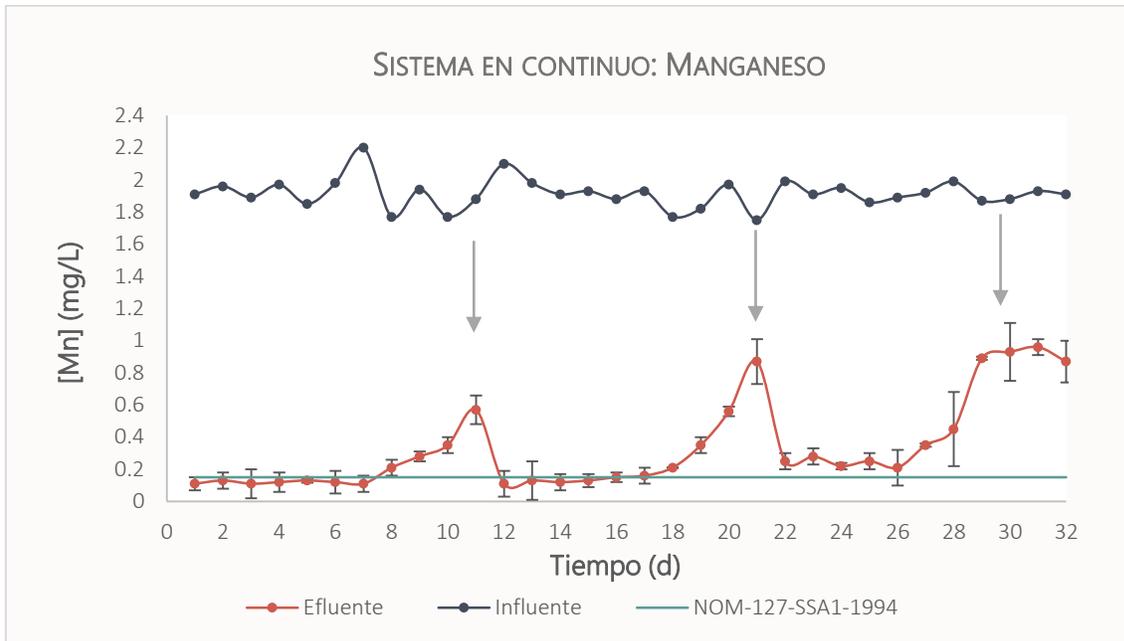


GRÁFICA 4.25 CONCENTRACIONES DE HIERRO EN EL PERIODO DE OPERACIÓN DE LAS COLUMNAS

Para el caso del manganeso (gráfica 4.26), en el primer ciclo de adsorción la concentración del manganeso se redujo a valores por debajo de la norma, con valores promedio de 0.12 mg/L, sin embargo, la concentración presentó un aumento a partir del día 8, valor que rebasaba el valor de 0.15 mg/L establecido en la normatividad.

Al inicio del segundo ciclo se volvieron a alcanzar valores por debajo del límite máximo permisible, el aumento de la concentración de manganeso en el efluente comenzó en el día 16, con valores que no cumplían con dicho valor. En el día 21 se realizó la segunda regeneración del medio, cuando la concentración de manganeso en el efluente ya era de 0.87 mg/L.

En el tercer ciclo de regeneración, se redujo el porcentaje de remoción del manganeso de 94.7% a 88.8% correspondiente a la segunda etapa, lo cual implicó un aumento en la concentración en el efluente y que no se alcanzaran valores que cumplieran con el valor establecido en la normatividad. Para el día 29 hubo un incremento significativo y fue lo que indicó de nuevo la saturación del medio.



GRÁFICA 4.26 CONCENTRACIONES DE MANGANESO EN EL PERIODO DE OPERACIÓN DE LAS COLUMNAS

Como se observa en las gráficas anteriores el porcentaje de remoción se redujo en los ciclos consecutivos a la primera regeneración, sin embargo, esto no se vio afectado para el caso del hierro, a pesar de esta reducción, los valores de las concentraciones en el efluente para los tres ciclos de adsorción no rebasaron el valor establecido en la norma, sólo cuando el medio ya se encontraba saturado, lo cual sólo ocurrió en el segundo y tercer ciclo.

En comparación para el caso del manganeso, esta reducción en la adsorción del medio debido a la pérdida de material y a la saturación del mismo se vio reflejada en el segundo (20 días de operación) y tercer ciclo (29 días de operación), ya que los valores de las concentraciones en el efluente no cumplían con el límite máximo permisible (0.15 mg/L).

De acuerdo con Ates y Akgül (2016) esta reducción en la adsorción es debido a la disminución de la capacidad de intercambio en la zeolita® y al desgaste de la misma, ya que ésta presenta desprendimiento del material, lo cual reduce su área de adsorción e intercambio iónico.

Las columnas operaron un total de 16 h, durante 32 días con un flujo promedio diario de 0.2 L/min, filtrando un total de 316.10 L.

Capítulo 5 CONCLUSIONES

- Las composiciones elementales, micrografías y espectros de infrarrojo demostraron que la zeolita[®], arena verde de manganeso y magnetita contienen mayoritariamente Si y O, Mn y O, Fe y O, respectivamente.
- Con respecto a los estudios en lote para las etapas de variación de masa (para 2.5, 5, 10 y 25 g de adsorbente) y pH (a 3, 6 y 9), los mejores resultados para la remoción de hierro se obtuvieron con una dosis de 2.5 g de adsorbente y pH 6 el medio zeolita[®], seguido de la magnetita y la arena verde de manganeso con eficiencias de remoción de 94.8, 96.6 y 93.2%. Para el caso del manganeso con una dosis de 2.5 g y pH 9, se alcanzaron eficiencias de remoción de 79.9, 75.8 y 29.3% para la zeolita[®], magnetita y arena verde de manganeso respectivamente.
- De los experimentos de cinéticas de adsorción, en condiciones controladas de 2.5 g de material y un valor de pH 6 de la disolución tanto de hierro como de manganeso se lograron capacidades de adsorción para la zeolita[®] > magnetita > arena verde con 1.03, 1.01 y 0.98 mg/g y 1.36, 1.16 y 0.18 mg/g respectivamente.
- El tiempo de equilibrio para los tres materiales fue de 30 minutos. A partir de los resultados obtenidos en los sistemas en lote para las cinéticas de adsorción se establece que la zeolita[®] es el material con mayores porcentajes de remoción de hierro (99.3%) y manganeso (88%), seguido de la magnetita (98.8% y 81%) y la arena verde (98.5% y 27.1%).
- Las concentraciones alcanzadas al equilibrio a partir de las concentraciones iniciales (0.7, 3.5 y 27 mg/L de Fe y 0.96, 3.3 y 50 mg/L de Mn) para el hierro con la zeolita[®] fueron de 0.25, 0.23 y 0.15 mg/L y de 0.4, 0.3 y 23 mg/L para manganeso. Para el caso de la magnetita, 0.03, 0.14 y 0.24 mg/L y 0.6, 0.7 y 2.5 mg/L de manganeso. La arena verde presentó, concentraciones finales de hierro de 0.04, 0.2 y 0.3 mg/L y para el manganeso de 1.3, 3.5 y 53 mg/L, todas estas con una dosis de adsorbente de 2.5 g, pH 6 y temperatura de 21 ± 2 °C.
- En el tratamiento con arena verde existió un desprendimiento de manganeso hacia las disoluciones, comportamiento atribuido a la presencia de Mn^{2+} en la superficie del material, por lo que se sugiere un pretratamiento para la oxidación

del mismo por medio de soluciones de activación de oxidantes fuertes como el hipoclorito de sodio (NaOCl) o el permanganato de potasio (KMnO₄) previo a su uso.

- La concentración de hierro obtenida en las pruebas en lote a partir del tratamiento con los tres medios está por debajo del límite establecido en la normatividad mexicana (0.30 mg/L), para el caso del manganeso ninguno de los tratamientos remueve lo suficiente para cumplir con el límite establecido en la normatividad (0.15 mg/L).
- El modelo de Freundlich obtuvo una mejor correlación lineal para la zeolita® tanto para el hierro como para el manganeso. En el caso de la magnetita el modelo que mejor se ajustó para la remoción de hierro fue la isoterma de Langmuir tipo II y la isoterma de Freundlich para la remoción de manganeso. El modelo de Langmuir tipo II tuvo una mejor correlación lineal para el caso de la arena verde en la remoción del hierro. No se encontró ningún modelo para el caso de la arena verde en la adsorción del manganeso debido al desprendimiento de Mn que este presentó.
- Las constantes de proporcionalidad para la adsorción del hierro y manganeso con la zeolita® con la isoterma de Freundlich fueron de 0.22 y 0.022 L/mg respectivamente. Para la adsorción del hierro, con arena verde y la isoterma de Langmuir tipo II, tuvo un valor de 0.101 L/mg. La adsorción del hierro con la magnetita y la isoterma de Langmuir tipo II, tuvo un valor de K de 0.28 L/mg y para el manganeso, la magnetita presentó un mejor ajuste para la isoterma de Freundlich, obteniendo un valor de K de 2.2×10^{-9} L/mg.
- Para el sistema en continuo, la zeolita® se saturó a los 11 días de operación, filtrando 36 L por columna, removiendo 6.67 mg/L de Fe y 18.8 mg/L de Mn. La concentración de hierro en el efluente cumplió con el valor de norma (0.3 mg/L) en los tres ciclos de adsorción. Para el caso del manganeso sólo en los dos primeros ciclos de adsorción se cumplió con el límite establecido en la normatividad (0.15 mg/L).
- El medio zeolita® se regeneró dos veces con CaCl₂, el porcentaje de remoción se redujo en los ciclos consecutivos a la primera regeneración de 85.5 a 84.3 a 80.5% para el hierro y de 95 a 94.7 a 88.8% para el manganeso.

REFERENCIAS

- Acosta, K. P. (2014). Adsorción de flúor en zeolitas modificadas con óxidos de magnesio. *Tesis de Maestría en Ciencias y Tecnología Ambiental. Centro de Investigación en materiales avanzados.*
- Aksu, Z. (2005). Application of biosorption for the removal of organic pollutants: A review. *Procces Biochem*, 997-1026.
- Allende, K. L., McCarthy, D. T., & Fletcher, T. D. (2014). The influence of media type on removal of arsenic, iron and boron from acidic wastewater in horizontal flow wetland microcosms planted with *Phragmites australis*. *Chem. Eng. J.*, 217-228.
- Alomar, D., & Fuchslocher, R. (2007). *Fundamentos de la espectroscopia de reflectancia en el infrarrojo cercano como método de análisis de forrajes*. Intituto de producción animal: Universidad Austral de Chile, Facultad de Ciencias Agrarias.
- APHA, American Public Health Association. (1998). *Standar Methods for the Exammination of water and wastewater.*
- Appelo, C. A., Drijver, B., Hekkenberg, R., & Jonge, M. (1999). Modeling in in situ iron removal from ground water. *Ground Water*, 811-817.
- Ates, A., & Akgül, G. (2016). Modification of natural zeolite with NaOH for removal of manganese in drinking water. *Powder Technology*, 285-291.
- Aziz, H. A., & Smith, P. G. (1996). Removal of manganese from water using crushed dolomite filtration technique. *Wat. Res.*, 489-492.
- Azizian, S. (2004). Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. *J Colloid Interf.*, 47-52.
- Barlokvá, I. H., & Ilavsky, E. I. (2012). Evaluation of the sorption properties of a zeolite for iron, manganese and iron-manganese systems. *Micropourous and Mesopourous Materials*, 480-495.
- Batty, I., Hooley, D., & Younger, P. (2008). Iron and manganese removal in wetland treatment systems: rates, precesses and implications for management. *Sci. Total Environ*, 1-8.

- Becerril, J. P. (1991). Estudio de la calidad del agua en pozos cercanos al tiradero de basura de Santa Catarina. *Tesis de Maestría. Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional Autónoma de México*, 1-156.
- Bhateria, R., & Singh, R. (2019). A review on nanotechnological application of magnetic iron oxides for heavy metal removal. *Journal of Water Process Engineering*, 100845.
- Bobirica, L., Mondrogan, C., & Orbulic, O. D. (2019). New materials for removing nitrate, manganese and iron from groundwater. *International Symposium "The environment and the industry"; Proceeding book*.
- Bodzek, M., Konieczny, K., & Kwiecinska, A. (2011). Application of membrane processes in drinking water treatment-state of art. *Desalin. Water Treat.*, 164-184.
- Bordoloi, S., Nath, S. K., Gogoi, S., & Dutta, R. K. (2013). Arsenic and iron removal from groundwater by oxidation-coagulation at optimized pH: laboratory and field studies. *J. Hazard. Mater*, 618-626.
- Bouchard, M., Laforest, F., Vandelac, L., Bellinger, D., & Mergler, D. (2007). Hair manganese and hiperactive behaviours: pilot study of school age children though tap water. *Environ Health Perspect*, 115-122.
- Burger, M. S., Mercer, S. S., Shupe, G. D., & Gagnon, G. A. (2008). Manganese removal during bench-scale biofiltration. *Wat. Res.*, 4733-4742.
- Cardona, A., & Hernández, N. (1995). Modelo geoquímico conceptual de la evolución del agua subterránea en el Valle de México. *Ingeniería Hidraulica en México*, 71-90.
- Cervantes, P. A., Bernal, A., & Cuevas, G. (2015). *Solución a la problemática del agua en México*. Guanajuato: Propuestas de jovenes investigadores, Universidad de Guanajuato.
- Chang, R. (2010). *Química*. McGraw- Hill/Interamericana Editores, S.A. DE C.V. 10a. Edición.
- Choo, K., Lee, H., & Choi, S. (2005). Iron and manganese removal and membrane fouling during UF in conjunction with prechlorination for drinking water treatment. *J. Membr. Sci.*, 18-26.

- CONAGUA. (2007). *Usos del agua*. Ciudad de México: Comisión Nacional del Agua.
- CONAGUA. (2010). *Manual de agua potable, alcantarillado y saneamiento. Evaluación rápida de plantas potabilizadoras*. Ciudad de México: Comisión Nacional del Agua.
- CONAGUA. (2014a). *Estadísticas del agua en México 2014*. Ciudad de México: Comisión Nacional del Agua.
- CONAGUA. (2014b). *Atlas del Agua en México 2014*. Ciudad de México: Comisión Nacional del Agua.
- CONAGUA. (2015). *Actualización de la disponibilidad media anual de agua en el acuífero Zona Metropolitana de la Ciudad de México (0901). Distrito Federal*. Ciudad de México: Comisión Nacional del Agua. Subdirección General Técnica. Gerencia de Aguas Subterráneas. Subgerencia de Evaluación y Ordenamiento de Acuíferos.
- CONAGUA. (2016). *Manual de agua potable, alcantarillado y saneamiento. Cultura del agua*. Ciudad de México: Comisión Nacional del Agua.
- CONAGUA. (2018). *Actualización de la disponibilidad media anual de agua en el acuífero Chalco-Amecameca (1506), Estado de México*. Ciudad de México: Comisión Nacional del Agua.
- CONAGUA. (2018). *Atlas del agua en México*. México: Comisión Nacional del Agua.
- Cuchimaque, C., Vargas, L. Y., & Ríos, C. A. (2013). Remoción de Fe y Mn en aguas naturales por adsorción-oxidación sobre clinoptilolita. *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia*, 24-44.
- Deepti, S. P., Sanjay, M. C., & John, U. K. (2016). A review of technologies for manganese removal from wastewaters. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 468-487.
- Delmás, R., Muñoz, H., & Lizardo, H. (2009). Síntesis de ZSM-5 para uso catalítico y caracterización por DRX y FTIR. *Ingeniería Química*, 49-53.

- Denardin da Rosa, A. L., Carissimi, E., Dotto, G. L., Sander, H., & Feris, L. A. (2018). Biosorption of rhodamine B dye from stones effluents using the green microalgae *Chlorella pyrenoidosa*. *Journal of Cleaner Production*, 1302-1310.
- Diario Oficial de la Federación . (2011). *Norma Mexicana NMX-AA-036-SCFI-2001, determinación de acidez y alcalinidad en aguas naturales, residuales y residuales tratadas*. Ciudad de México.
- Diario Oficial de la Federación. (2011). *Norma Mexicana NMX-AA-034-SCFI-2001, determinación de sólidos y sales disueltas en aguas naturales, residuales y residuales tratadas*. Ciudad de México.
- Diario Oficial de la Federación. (2011). *Norma Mexicana NMX-AA-072-SCFI-2001, determinación de dureza total en aguas naturales, residuales y residuales tratadas*. Ciudad de México.
- Díaz, Y. G. (2002). *Transformación de acetona sobre catalizadores del tipo Pt/H-[Ga]ZSM-5 y Pd/H-[Ga]ZSM-5*. . Universidad Central de Venezuela: Tesis de licenciatura. .
- Dobbie, K. E., Heal, K. V., Aumonier, J., Smith, K. A., Johnston, A., & Younger, P. L. (2009). Evaluation of iron ochre from mine drainage treatment for removal of phosphorus from wastewater. *Chemosphere*, 795-800.
- Domínguez, E., Vargas, C., Martínez, F., Gómez, E., & Monroy, O. (2015). Determinación de los procesos hidrogeoquímicos participantes en la composición del agua de las fuentes de abastecimiento a pobladores de la delegación de Iztapalapa, D.F., México. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, 299-313.
- Domínguez-Mariani, E. (1996). Geoquímica del agua salina del acuitardo lacustre y riesgo de contaminación al acuífero subyacente que abastece a la Ciudad de México. *Tesis de Maestría . Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional Autónoma de México*, 1-178.
- Edmunds, W. M., Carrillo-Rivera, J. J., & Cardona, A. (2002). Geochemical Evolution of Groundwater beneath Mexico City. *Journal of Hydrology*, 1-24.
- Ellis, D., Bouchard, C., & Lantagne, G. (2000). Removal of iron and manganese from ground water by oxidation and microfiltration. *Desalination*, 255-264.

- Faraldos, M. (2011). *Técnica de análisis y caracterización de materiales*. Madrid, España: Consejo Superior de investigaciones Científicas.
- García-Mendieta, A., Solanche-Ríos, M., & Olguín, M. T. (2009). Evaluation of the sorption properties of a Mexican clinoptilolite-rich tuff for iron, manganese and iron-manganese systems. *Microporous and Mesoporous Materials*, 489-495.
- Ghosh, D., Solanki, H., & Purkait, M. K. (2008). Removal of Fe (II) from tap water by electrocoagulation technique. *J. Hazard Mater*, 135-143.
- González, F. J., Chávez, A. C., Palma, A., Schroeder, A., & Moreno, L. E. (2018). *Calidad del agua del acuífero del Valle de México*. Ciudad de México.
- Goren, O. (2009). *Geochemical Evolution and Manganese Mobilization in Organic Enriched Water Recharging a Calcareous-Sandstone Aquifer; Clues from the Shafdan Sewage Treatment Plant*. Jerusalem: The Ministry of National Infrastructures, Geological Survey of Israel, Report GSI/12/09.
- Gouzinis, A., Kosmidis, N., Vayenas, D. V., & Lyberatos, G. (1998). Removal of Mn and simultaneous removal of NH₃, Fe and Mn from potable water using a trickling filter. *Water Res.*, 2442-2450.
- HACH. (2003). *Water Analysis Handbook*. Loveland, Colorado, USA: HACH COMPANY.
- Hallberg, R. O., & Martinell, R. (1976). Vredox In-situ purification of groundwater. *Ground Water*, 88-93.
- Hashim, K. S., Shaw, A., Al Khaddar, R., Pedrola, M. O., & Phipps, D. (2017). Iron removal, energy consumption and operating cost of electrocoagulation of drinking water using a new flow column reactor. *J. Environ. Manage.*, 98-108.
- Herndon, E. M., Jin, L., & Brantley, S. L. (2011). Soils Reveal Widespread Manganese Enrichment from Industrial Inputs. *Environmental Science & Technology*, 241-247.
- Hiob, M., & Karro, E. (2012). Iron in the Middle Devonian aquifer system and its removal at Voru Country water treatment plants, Estonia. *Estonian Journal of Earth Sciences*, 181-190.

- Homoncik, S. C., MacDonald, A. M., Heal, K. V., Ó Dochartaigh, B. É., & Ngwenya, B. T. (2010). Manganese concentration in Scottish groundwater. *Science of the Total Environment*, 2467-2473.
- Johnson, K. L., & Younger, P. L. (2006). The co-treatment of sewage and mine waters in aerobic wetlands. *Eng. Geol.*, 53-61.
- Jusoh, A., Cheng, W., & Low, M. (2005). Study on the removal of iron and manganese in groundwater by granular activated carbon. *Desalination*, 347-353.
- Kan, C., Chen, W., Wan, M., Phatai, P., Wittayakun, J., & Li, K. (2012). The preliminary study of iron and manganese removal from groundwater by NaOCl oxidation and MF filtration. *Sustain. Environ. Res.*, 25-30.
- Kan, C., Cheng, W., Wan, M., Phatai, P., Wittayakun, J., & Li, K. (2012). The preliminary study of iron and manganese removal from groundwater by NaOCl oxidation and Mf filtration. *Sustain. Environ.*, 25-30.
- Kondaskis, X., Makris, N., Leotsinidos, M., Prinou, M., & Papapetropoulos, T. (1989). Possible health effects of high manganese concentrations in drinking water. *Arch Environ Health*, 44-175.
- Largo, D. P. (2013). *Caracterización y activación química de arcilla tipo bentonita para su evaluación en la efectividad de remoción de fenoles presentes en aguas residuales*. Pereira, Risaralda: Universidad Tecnológica de Pereira, Facultad de Tecnologías. Escuela de Química.
- Loan, M., Newman, O. M., Cooper, R. M., Farrow, J. B., & Parkinson, G. M. (2006). Defining the Paragoethite process for iron removal in zinc hydrometallurgy. *Hydrometallurgy*, 104-129.
- Marsidi, N., Hasan, H. A., & Abdullah, R. S. (2018). A review of biological aerated filters for iron and manganese ions removal in water treatment. *Journal of Water Process Engineering*, 1-12.
- Martínez, M. (1994). *El problema del hierro y manganeso en el esquema general del abastecimiento con agua subterránea a núcleos urbanos de la provincia de Girona. Propuesta de un esquema de gestión fundamentado en el uso conjunto*. ITGE.

- Mauricio, R. O. (2010). *Optimización del proceso fusión-hidrotermal alcalino para la síntesis de zeolitas producidas con jales de cobre*. Universidad Nacional Autónoma de México: Tesis de licenciatura.
- Metcalf, & Eddy. (2003). *Ingeniería de aguas residuales. tratamiento, vertido y reutilización*. Ciudad de México: McGraw Hill.
- Miller, A. Z., Hernández, M., Jurado, V., Dionísio, A., Barquinha, P., Fortunato, E., . . . Saiz, C. (2012). Enigmatic reticulate filaments in subsurface granite. *Environ. Microbiol. Rep.*, 596-603.
- Mollah, M. Y., Schennach, R., Parga, J. R., & Cocke, D. L. (2001). Electrocoagulation (EC)-science and applications. *J. Hazard Mater*, 29-41.
- Montgomery, D. C. (2004). *Diseño y análisis de experimentos*. Universidad Estatal de Arizona: Segunda edición, Limusa Wiley.
- Nitasha, K., Sanjiv, T., & Deepak, R. (2017). Recent strategies for the removal of iron from water: A review. *Journal of Water Process Engineering*, 291-304.
- OMS. (2006). *Guías para la calidad del agua potable*. Genève, Suiza: Organización Mundial de la Salud, Tercera edición.
- OMS. (2011). *Guía para la calidad del agua de consumo humano*. Cuarta edición.
- Osuna, J., Christensen, E. R., Peplinski, D., & Ziesmann, S. (1988). In-situ removal of iron and manganese from groundwater: numerical model, in: T. Panswad, C. Polprasert, K. Yamamoto (Eds). *Water Control in Asia: Proceedings of Second IAWPRC Asian Conference on Water Pollution control*, Pergamon Press, Thailand, 653-658.
- Outram, J. G., Couperthwaite, S. J., & Millar, G. J. (2018). Investigation of manganese greensand activation by various oxidants. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4130-4143.
- Pacini, V. A., Ingallinella, A. M., & Sanguinetti, G. (2005). Removal of iron and manganese using biological roughing up flow filtration technology. *Wat. Res.*, 4463-4475.
- Patnaik, P. (2002). *Handbook of Inorganic Chemicals*. New York: McGraw-Hill.

- Peng , L., Chen, X., Zhang, Y., Du, Y., Huang , M., & Wang, J. (2015). Remediation of metal contamination by electrokinetics coupled with electrospun polyacrylonitrile nanofibre membrane. *Process Saf. Environ Prot.*, 1-10.
- Petkova, V., Mintchev, M., & Rivera, M. (2000). Estudio piloto para remoción de hierro y manganeso en las fuentes de abastecimiento de México. *Ingeniería Hidráulica en México*, 27-38.
- Phatai, P., Wittayakun, J., Chen, W., Futralan, C. M., Grisdanurak, N., & Kan, C. (2014). Removal of manganese(II) and iron(II) from synthetic groundwater using potassium permanganate. *Desalin. Water, Treat*, 5942-5951.
- Piispanen, J. K., & Sallanko, J. T. (2010). Mn(II) removal from groundwater with manganese oxide-coated filter media . *J. Environ. Sci. Health*, 1732-1740.
- Piña, M., Rivera, M. L., & Ramírez, A. (2006). *Remoción de hierro y manganeso en fuentes subterráneas de abastecimiento de agua potable mediante un proceso de adsorción-oxidación en continuo*. Instituto Mexicano de Tecnología del Agua.
- Piqué, T. M. (2012). *Uso de espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) en el estudio de la hidratación de cemento* . Universidad de Buenos Aires: Grupo de polímeros y materiales compuestos. Instituto de Tegnologías y Ciencias de la Ingeniería.
- Quin, S., Ma, F., Huang, P., & Yang, J. (2009). Fe (II) and Mn (II) removal from drilled well water: A case study from a biological treatment unit in Harbin. *Desalination*, 183-193.
- RAIN. (2008). *Rain Water Quality Guidelines*.
- Rajeshwar, K., & Ibanez, J. (1997). Environmental electrochemistry: fundamentals and applications in pollution abatement, in Matthew A. Tarr (Ed.). *Chemical Degradation Methods for Wastes and Pollutants*, Academic USA Press, 720.
- Robinson, R. B. (1998). *State of the art: iron and manganese control, proceedings of the New England Water Works Association Conference and Exhibition*. Marlborough, MA.

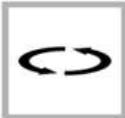
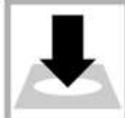
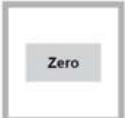
- Roccaro, P., Barone, C., Mancini, G., & Vagliasindi, F. G. (2007). Removal of manganese from water supplies intended for human consumption: a case study. *Desalination*, 205-214.
- Romero, D. A. (2008). *Agua para el desarrollo urbano en regiones áridas y semiáridas: un tema fundamental para México*.
- SACMEX. (2009). *Diagnóstico de las causas que originan la contaminación del acuífero de la zona sur oriente del D.F. y sus alternativas de solución*. Querétaro, México: Estudio elaborado por Lesser y Asociados, S.A. de C.V.
- SACMEX. (2018). *Resultados de la calidad del agua en pozos de la Alcaldía Iztapalapa*. Sistemas de Aguas de la Ciudad de México, Dirección General de Apoyo Técnico y Programación, Subdirección para el Análisis y Gestión de la Calidad del Agua.
- Salem, M. G., El-Awady, M. H., & Amin, E. (2012). Enhance Removal of Dissolved Iron and Manganese from Nonconventional Water Resources in Delta District, Egypt. *Energy Procedia*, 983-993.
- SEMARNAT. (2014). *Situación del Subsector Agua Potable, Drenaje y Saneamiento*. Ciudad de México.
- Serrano, J. L. (2010). *Instrumentación y métodos de análisis químico. Espectroscopía Infrarroja, Fundamentos*. Posgrado en Ingeniería del Agua y del Terreno.
- Shalini, C., & Pragnesh, N. D. (2012). Removal of iron for safe drinking water. *Desalination*, 1-11.
- Smith, E., & Hegazy, S. (2006). E. Coli transport in soil columns: implications for reuse of treated wastewater in irrigation. *Water Science & Technology*, 175-182.
- Stepniak, L., Kegpa, U., & Stan'czy-Mazanek, E. (2008). The research on the possibility of ultrasound field application in iron removal of water. *Desalination*, 180-186.
- Stembal, T., Markic, M., Ribicic, N., Briski, F., & Sipos, L. (2005). Removal of ammonia, iron and manganese from groundwaters of northern Croatia- pilot plant studies. *Process Biochem*, 327-335.

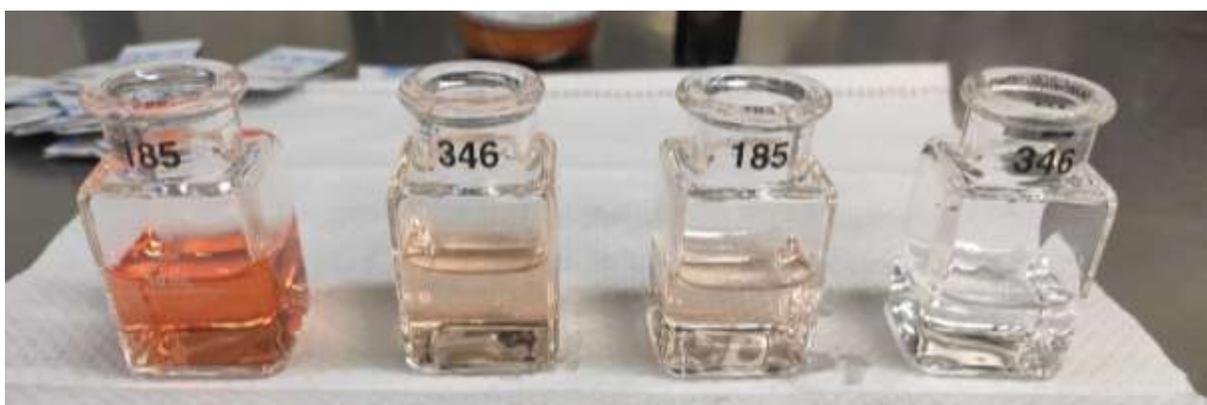
- Tang, X., Zhang, Q., Liu, Z., Pan, K., Dong, Y., & Li, Y. (2014). Removal of Cu(II) by loofah fibers as a natural and low-cost adsorbent from aqueous solution. *J. Mol. Liq.*, 73-78.
- Tekerlekopoulou, A. G., & Vayenas, D. V. (2007). Ammonia, iron and manganese removal from potable water using trickling filters. *Desalination*, 225-235.
- Toledo, A. (2002). *El agua en México y en el mundo*. Ciudad de México: Gaceta Ecológica, INE SEMARNAT.
- Vasudevan, S., Lakshmi, J., & Sozhan, G. (2009). Studies on the removal of iron from drinking water by electrocoagulation- a clean process. *Clean*, 45-51.
- Volesky, B. (1990). Removal and recovery of heavy metals by biosorption. *Biosorption of heavy metals*, 7-43.
- Wang, Y., Pleseant, S., Jain, P., Powell, J., & Townsend, T. (2016). Calcium carbonate-based permeable reactive barriers for iron and manganese groundwater remediation at landfills. *Waste Manage*, 128-135.
- Wankat, P. C. (2008). *Ingeniería de procesos de separación*. Segunda Edición, Pearson. Prentice Hall.
- Wasserman, G., Liu, X., Parvez, F., Ahsan, H., Levy, D., & Factor-Litvak, P. (2006). Water manganese exposure and children's intellectual function in Araihasar, Bangladesh. *Environ Health Perspect*, 114-1124.
- Weber, W. J., & Smith, E. H. (1987). Simulation and Design Models for Adsorption Process. *Environ. Sci. Technol*, 1040-1050.
- William-Jonson, M., World Health Organization & International Programme on Chemical Safety. (1999). *Manganese and its compounds*. World Health Organization.
- Younger, P. L. (1993). Possible environmental impact of the closure of two collieries in Country Durham. *J. Inst. Water Environ, Manage*, 521-531.
- Younger, P. L., Banwart, S. A., & Hedin, R. S. (2002). Mine Water, Hydrology, Pollution, Remediation. *Kluwer Academy Publishers, Dordrecht*, 464.

ANEXO 1

DETERMINACIÓN DE HIERRO TOTAL

Método 10249 FerroVer®

							
1. Iniciar el programa 265 Iron, FerroVer.	2. Llenar la celda con la muestra de acuerdo al intervalo: 0.02-3.0 mg/L ➤ 10 mL muestra 0.2-30.0 mg/L ➤ 1 mL muestra 2.0-300.0 mg/L ➤ 0.1 mL muestra	3. Si el volumen es menor a 10 mL, ajustar el volumen con agua desionizada a 10 mL.	4. Agitar en forma circular.	5. Agregar 2 gotas de EDTA 1 M.	6. Agitar en forma circular.	7. Limpiar la celda.	8. Colocar la muestra.
							
9. Presionar "cero". Aparecerá 0.0 mg/L Fe.	10. Sacar la celda.	11. Agregar 1 sobre del reactivo FerroVer.	12. Agitar en forma circular.	13. Dejar reaccionar por 3 minutos (coloración anaranjada si hay presencia de Fe).	14. Limpiar la celda.	15. Insertar la celda.	16. Presionar "Read". La lectura aparecerá en mg/L Fe.

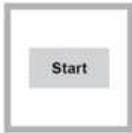


INTERVALOS COLORIMÉTRICOS PARA EL MÉTODO: 10249 FerroVer®. De mayor a menor concentración, de izquierda a derecha.

DETERMINACIÓN DE MANGANESO TOTAL

Método 8034 Oxidación con periodato.

▪ Intervalo: 0.10 - 20.00 mg/L Mn



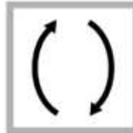
1. Iniciar el programa 295 Manganese, HR.



2. Llenar la celda con la muestra: >10 mL muestra



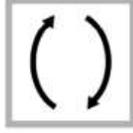
3. Agregar un sobre del reactivo: Buffer Powder Pillow, Citrate Type for Manganese.



4. Colocar un tapón y agitar de arriba hacia abajo.



5. Agregar un sobre del reactivo: Sodium Periodate Powder Pillow.



6. Colocar un tapón y agitar de arriba hacia abajo (la muestra se tornará violeta si hay presencia de manganeso).



7. Iniciar el tiempo de reacción de 2 minutos.



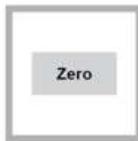
8. Preparar el blanco: Llena otra celda con 10 mL de muestra.



9. Cuando el tiempo termine, limpiar la celda del blanco.



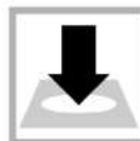
10. Insertar el blanco.



11. Presionar "cero". Aparecerá 0.0 mg/L Mn.



12. Limpiar la celda preparada con la muestra.



13. Dentro de 8 min después de que el tiempo de reacción termina, insertar la celda.



14. Presionar "Read". La lectura aparecerá en mg/L Mn.



INTERVALOS COLORIMÉTRICOS PARA EL MÉTODO: 8034 Oxidación con periodato. De mayor a menor concentración, de izquierda a derecha.

El espectrofotómetro utilizado en ambos métodos fue un DR 3900™ de la marca HACH, el cual se muestra en la Figura siguiente.



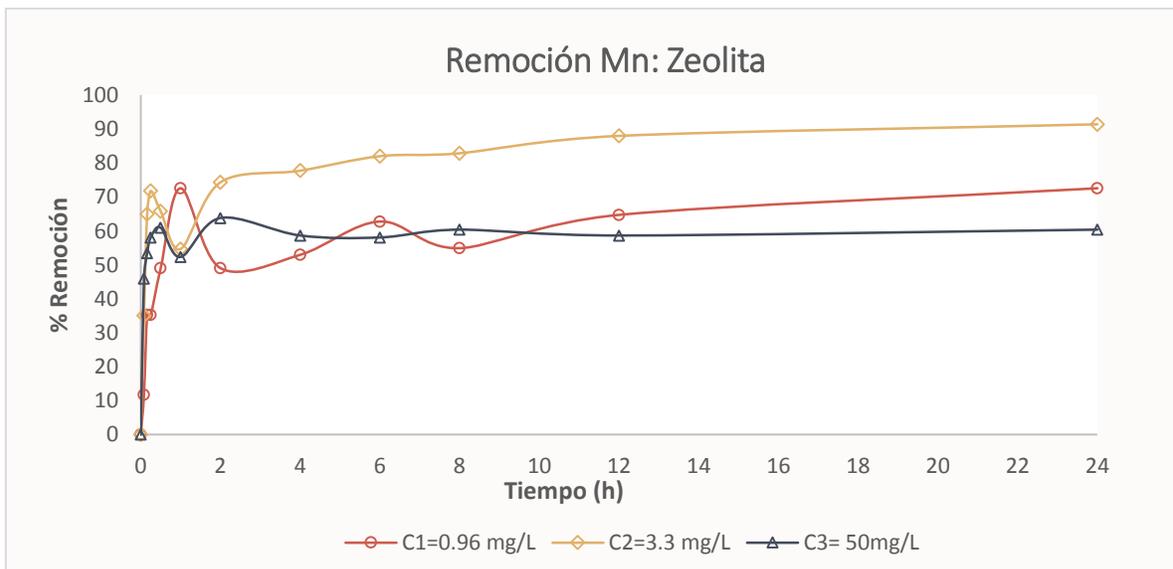
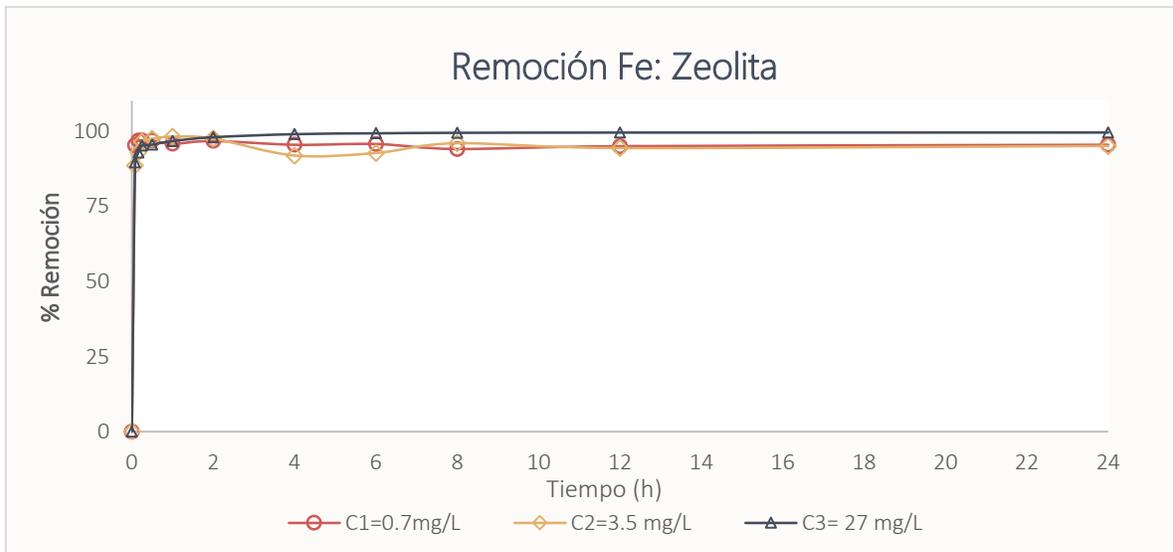
ANEXO 2

Tabla I. Desviaciones estándar para la experimentación: Cinéticas de adsorción

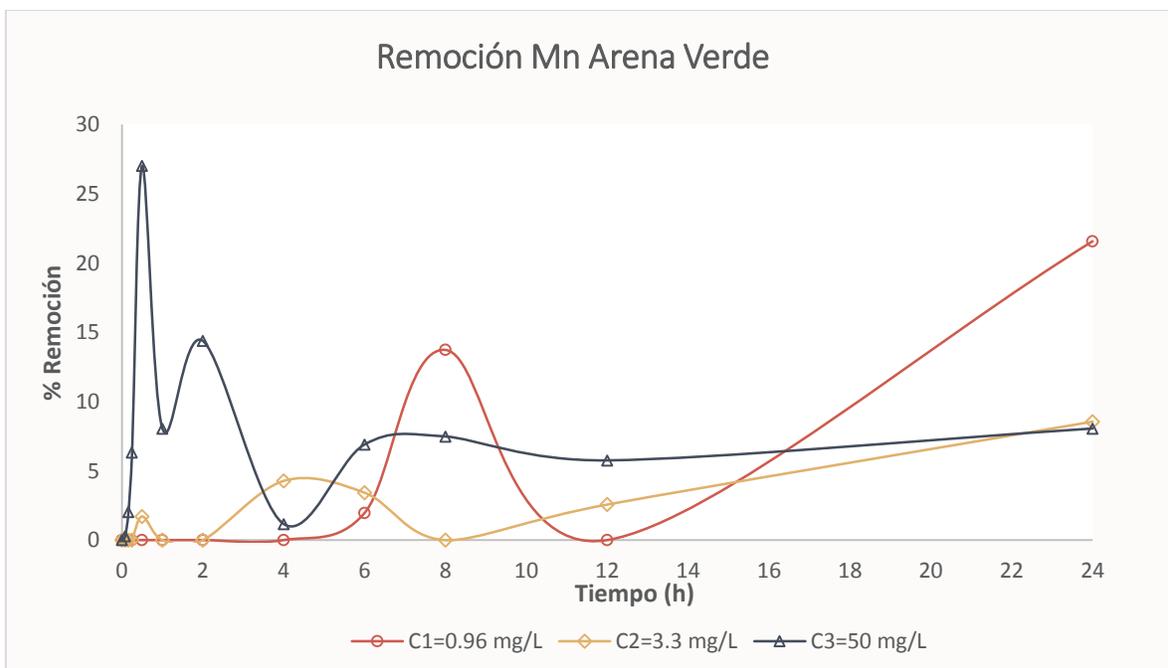
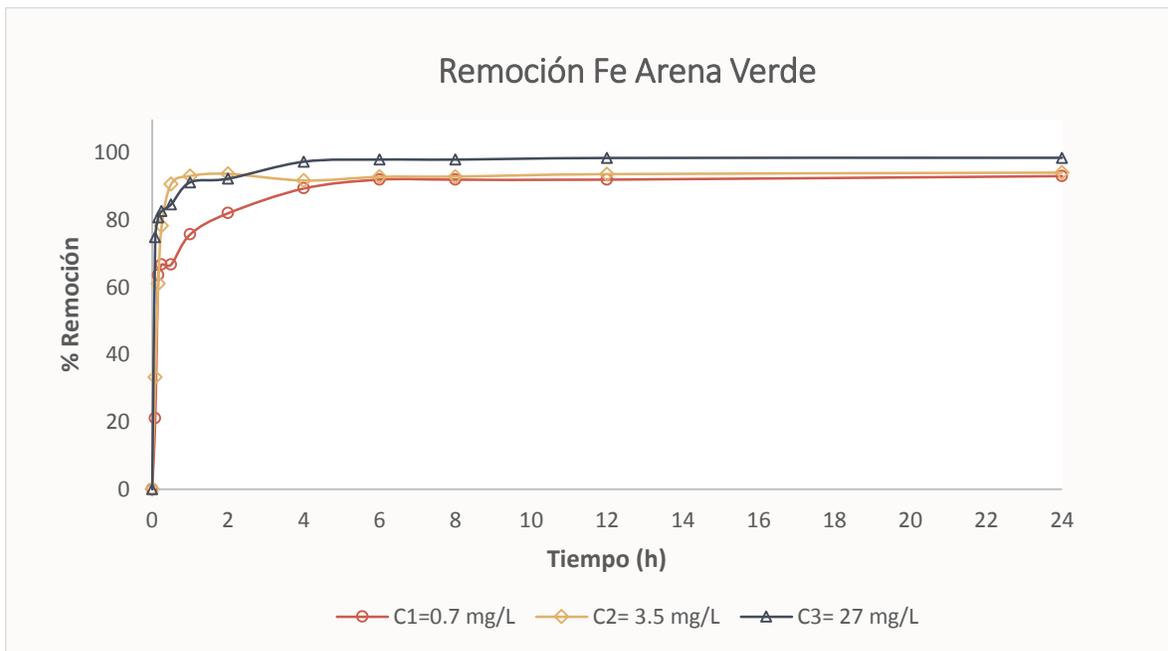
Medios	Tiempo (min)	HIERRO			MANGANESO		
		C1 0.7 mg/L	C2 3.5 mg/L	C3 27 mg/L	C1 0.96 mg/L	C2 3.3 mg/L	C3 50 mg/L
Zeolita®	0	0.01	0.00	0.23	0.00	0.00	0.00
	5	0.02	0.02	0.16	0.10	0.25	1.53
	10	0.01	0.03	0.10	0.61	0.15	1.00
	15	0.01	0.01	0.08	0.10	0.10	0.58
	30	0.01	0.01	0.17	0.06	0.15	1.15
	60	0.02	0.02	0.10	0.09	0.23	2.52
	120	0.03	0.04	0.05	0.06	0.10	1.00
	240	0.04	0.07	0.10	0.10	0.06	2.00
	360	0.03	0.03	0.02	0.06	0.10	0.58
	480	0.04	0.08	0.01	0.21	0.06	1.73
	720	0.04	0.03	0.03	0.10	0.15	2.00
1440	0.03	0.18	0.01	0.06	0.06	1.00	
Arena verde de manganeso	0	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	5	0.02	0.25	0.17	0.10	0.06	0.58
	10	0.01	0.10	0.34	0.18	0.15	0.76
	15	0.08	0.05	0.16	0.06	0.00	1.15
	30	0.02	0.06	0.08	0.06	0.15	2.52
	60	0.01	0.02	0.15	0.25	0.15	1.53
	120	0.01	0.02	0.39	0.26	0.26	0.58
	240	0.16	0.07	0.06	0.06	0.31	0.58
	360	0.01	0.02	0.03	0.06	0.25	1.00
	480	0.02	0.04	0.02	0.06	0.26	1.53
	720	0.01	0.02	0.09	0.10	0.10	4.51
	1440	0.01	0.02	0.01	0.06	0.12	1.53
Magnetita	0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	5	0.02	0.03	0.23	0.06	0.06	1.00
	10	0.02	0.02	0.18	0.09	0.06	1.53
	15	0.03	0.03	0.17	0.06	0.06	1.53
	30	0.03	0.02	0.10	0.06	0.06	0.58

	60	0.04	0.01	0.02	0.06	0.09	0.25
	120	0.01	0.01	0.01	0.08	0.06	0.17
	240	0.00	0.01	0.03	0.15	0.07	0.31
	360	0.01	0.03	0.01	0.06	0.06	0.15
	480	0.01	0.01	0.02	0.00	0.06	0.15
	720	0.05	0.07	0.01	0.16	0.08	0.25
	1440	0.01	0.01	0.02	0.06	0.00	0.30

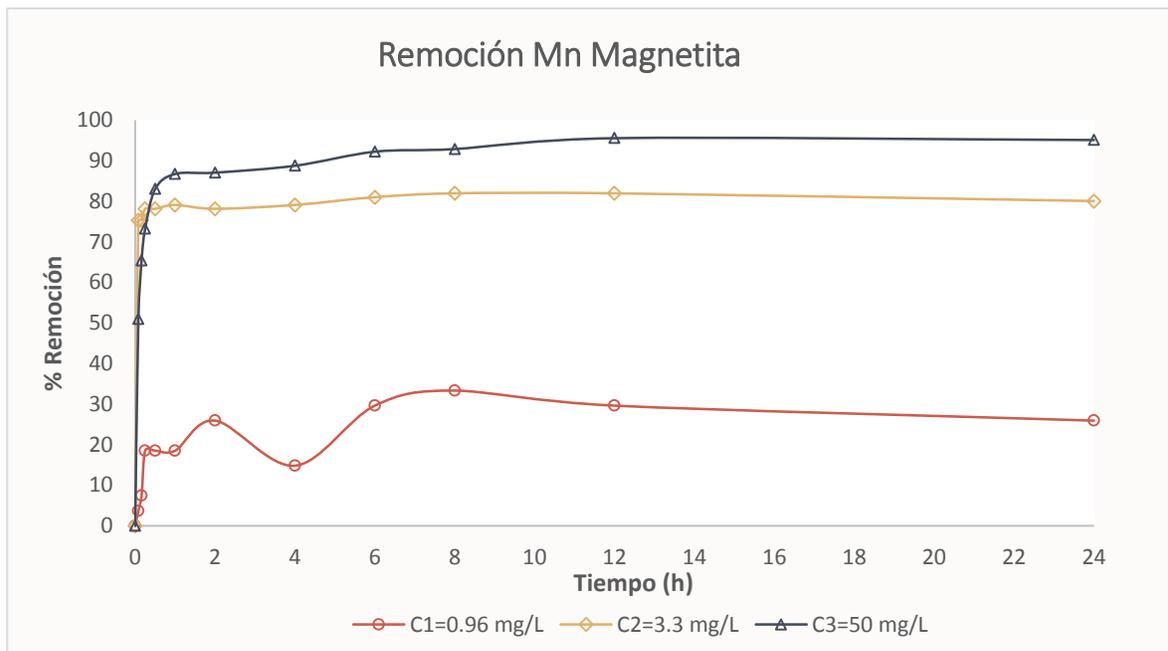
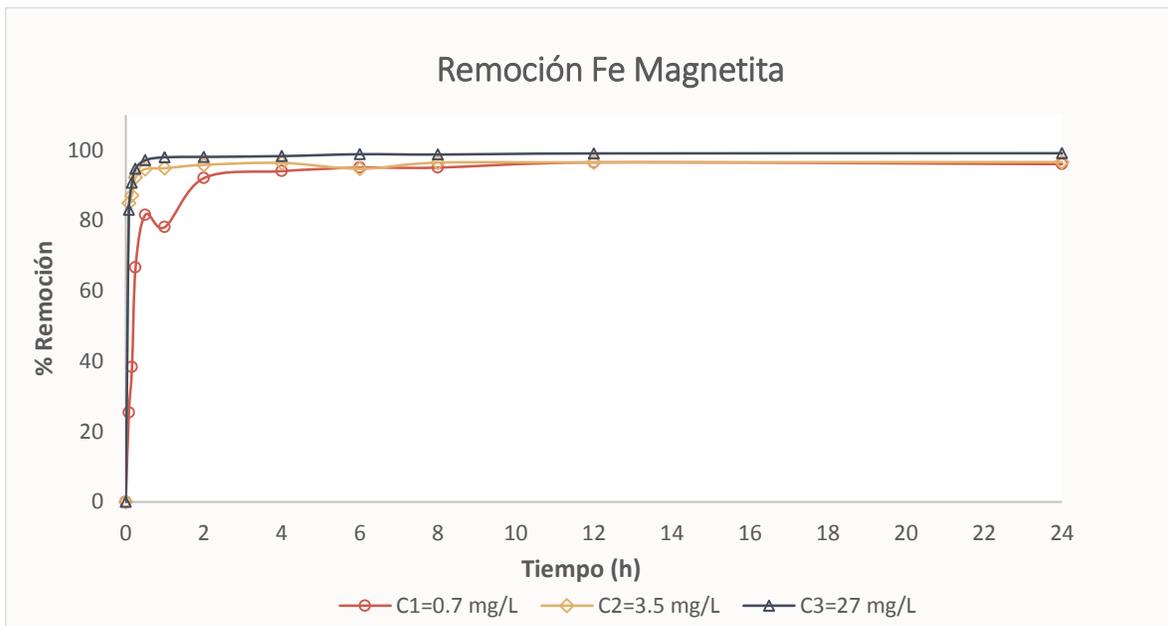
Porcentajes de remoción para el hierro y manganeso con el medio zeolita® para el intervalo de tiempo 0 a 24 h



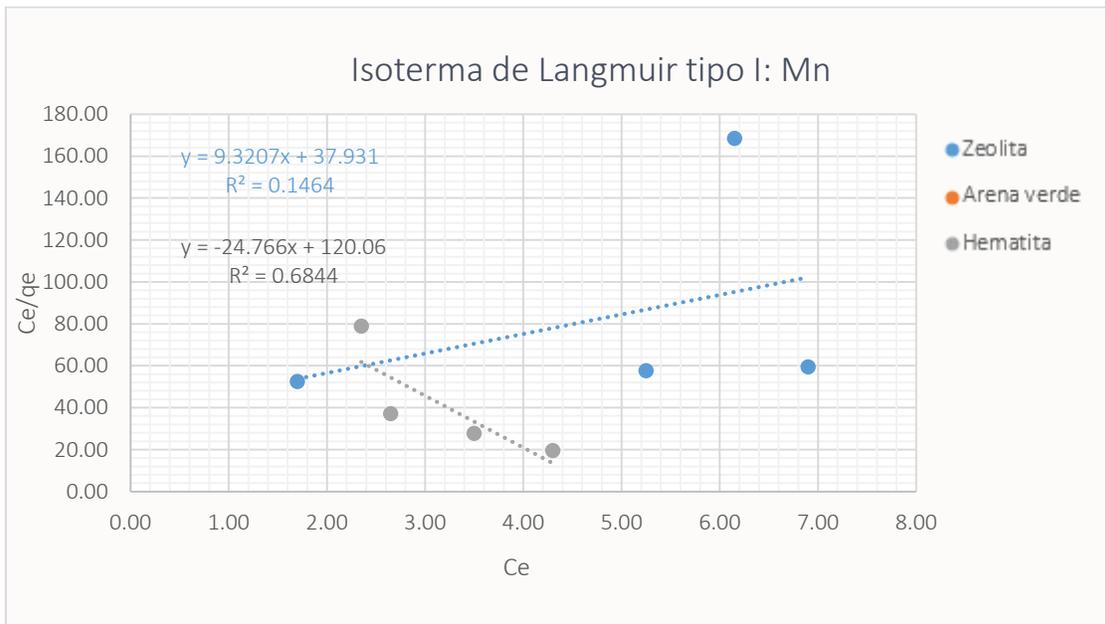
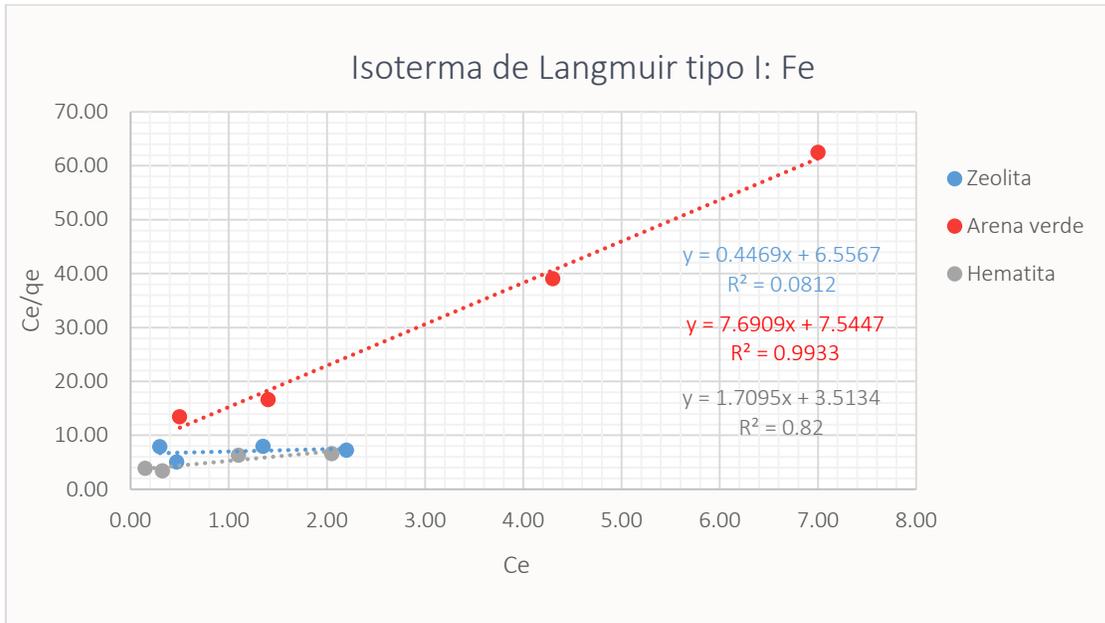
Porcentajes de remoción para el hierro y manganeso con el medio arena verde de manganeso para el intervalo de tiempo 0 a 24 h



Porcentajes de remoción para el hierro y manganeso con el medio magnetita para el intervalo de tiempo 0 a 24 h



ANEXO 3



Isoterma de Langmuir tipo II: Mn

