

Artículo publicado en el Repositorio Institucional del IMTA

<i>Título</i>	Uso de zeolitas naturales en la remoción de manganeso.
<i>Autor / Adscripción</i>	Verguinia Petkova Instituto Mexicano de Tecnología del Agua
<i>Publicación</i>	Ingeniería Hidráulica en México, 12(3): 41-49
<i>Fecha de publicación</i>	1997
<i>Resumen</i>	Gran parte de las fuentes de abastecimiento del país contienen hierro y manganeso en concentraciones que exceden la Norma Oficial Mexicana, NOM, para consumo humano, NOM- 127-SSA. La presencia de hierro y manganeso en el agua de las fuentes causa una serie de problemas de carácter técnico, económico y social. Con el presente estudio se propone una tecnología que consiste en filtración del agua a través de la zeolita natural, tipo clinoptilolita recubierta con óxidos de manganeso.
<i>Identificador</i>	http://hdl.handle.net/123456789/1273

Uso de zeolitas naturales en la remoción de manganeso

Verginia Petkova

Instituto Mexicano de Tecnología del Agua

Gran parte de las fuentes de abastecimiento del país contienen hierro y manganeso en concentraciones que exceden la Norma Oficial Mexicana, NOM, para consumo humano, NOM-127-SSA. La presencia de hierro y manganeso en el agua de las fuentes causa una serie de problemas de carácter técnico, económico y social. Los depósitos de hierro y manganeso incrustados en el interior de los pozos y las tuberías del sistema de abastecimiento reducen su capacidad, y además afectan el color y el sabor del agua suministrada a la población. Las técnicas comúnmente aplicadas para la remoción del hierro y el manganeso presentan ciertas limitaciones relacionadas con el costo y/o con su eficiencia; en muchas ocasiones el agua producida no cumple con la NOM-127-SSA respecto a estos contaminantes. Para apoyar la solución de la problemática provocada por el hierro y manganeso, con el presente estudio se propone una tecnología que consiste en filtración del agua a través de la zeolita natural, tipo clinoptilolita recubierta con óxidos de manganeso. En el estudio se evalúan la eficiencia de remoción del hierro y el manganeso por filtración a través de zeolita natural, recubierta con óxidos de manganeso; el efecto de las tasas de operación y la granulometría del material filtrante sobre el rendimiento del proceso, y la dosis del oxidante aplicado para la regeneración del medio filtrante. Utilizando esta técnica se obtuvieron remociones hasta 96% para el hierro y más de 95% para el manganeso con concentraciones remanentes muy por debajo de las indicadas por la NOM-127-SSA. Los dos contaminantes son removidos en el lecho del filtro donde proceden los procesos de adsorción-oxidación de los mismos. El estudio identifica en forma global, los mecanismos que tienen lugar en la remoción del manganeso durante la filtración.

Palabras clave: remoción, filtración, zeolitas, *clinoptilolita*, manganeso, fuentes de abastecimiento, Norma Oficial Mexicana.

Introducción

En varias potabilizadoras que tratan agua con alto contenido de hierro y manganeso se ha observado la formación de una película de color carmelita-oscuro o negro que cubre la superficie de la grava y/o arena utilizada como material de empaque en las unidades de la planta. Esta película contribuye significativamente en la remoción del hierro y el manganeso disueltos en el agua.

El fenómeno, conocido actualmente como *efecto de greensand* fue identificado por Griffin (1960), describe el efecto de la *arena negra* sobre la remoción del manganeso disuelto, Mn(II). Mucho más tarde Cleasby (1975) reporta el fenómeno de *añejamiento del filtro*.

En una de las potabilizadoras nacionales (Petkova y Flores, 1993) se identificaron remociones de manganeso del orden de 50 a 83% debido a la adsorción-oxidación del Mn(II) sobre la grava colocada en las cha-

rolas de la unidad de aeración de la planta y recubierta con óxidos/hidróxidos de hierro y manganeso.

La alta capacidad del polvo de MnO_2 en la adsorción de Mn(II), reportada por Werner Stumm (Morgan y Stumm, 1964) es de 0.3 a 0.75 Mol de Mn(II) por Mol de MnO_2 a un pH de 7.0 a 8.0 respectivamente. Esto explica la gran contribución de la película de los óxidos que cubre la superficie de la arena en la remoción de hierro, Fe(II) y el manganeso, Mn(II) disueltos en el agua.

Es ampliamente conocido que los *óxidos/hidróxidos metálicos son los sorbentes dominantes de los cationes presentes en el agua natural* (Benjamin *et al*, 1982). En este aspecto existen varios modelos teóricos de sorción que están basados en el concepto de la formación de complejos superficiales (Stumm *et al*, 1976), (Shindler *et al*, 1976), (Hohl *et al*, 1980), (Morel, 1983).

En 1986, Weng (Weng *et al*, 1986) detecta que la remoción de Mn(II) a través de filtración por arena es muy pobre, aún cuando el Mn(II) es oxidado con ozo-

no, O_3 ; cuando el medio filtrante se remplaza por arena, recubierta con precipitados de manganeso, se puede lograr una eficiente remoción del manganeso.

En los últimos años R. Knoke (Knoke *et al*, 1988), (Knoke *et al*, 1991) evalúa la remoción del manganeso soluble por arena recubierta, vía natural, con óxidos de manganeso. Sin embargo, estos estudios se han limitado sólo a la remoción del manganeso, sin evaluar en el agua los efectos de la presencia de otros elementos como el hierro, la dureza y la alcalinidad, y sin identificar los parámetros operacionales.

Mark Edwards (Edwards y Benjamin, 1989) propone como alternativa de tratamiento la filtración del agua por arena recubierta con óxidos. Otra publicación (Gordon y Burr, 1989) reporta la aplicación de varios materiales sometidos a un acondicionamiento previo durante ocho semanas para la remoción de manganeso en el agua procedente de las minas en Alabama, Estados Unidos de América.

La formación de la película de los depósitos de hierro, $Fe(OH)_3$ y manganeso, $MnO_{x(s)}$ sobre la arena depende del contenido de $Fe(II)$ y el $Mn(II)$, la temperatura y el pH del agua cruda.

En condiciones naturales este proceso es muy lento; para obtener una película que remueva eficientemente el hierro y el manganeso, generalmente se requieren de dos a tres años de operación de la planta potabilizadora. Por esta razón se buscó la manera de crear más rápidamente la película sorbente en un material filtrante. Para este fin fue utilizada la zeolita natural, tipo *clinoptilolita* procedente de las minas de Oaxaca.

La gran porosidad de la zeolita y su menor peso específico, comparado con la arena, le dan ciertas ventajas en su uso como material filtrante. En México se dispone de yacimientos de zeolita en gran cantidad que hasta la fecha no ha sido utilizada en la potabilización de agua.

Generalmente, la zeolita se utiliza para la remoción de la dureza por intercambio iónico. La remoción del hierro y el manganeso es un efecto secundario en el proceso de ablandamiento, debido a la selectividad de la resina donde el hierro y el manganeso tienen que competir desfavorablemente con los iones del calcio y los otros iones de mayor valencia, presentes en el agua de las fuentes de abastecimiento.

Descripción de la técnica de remoción de hierro y manganeso

En la técnica propuesta, la zeolita natural fue utilizada como material de soporte poroso sobre el que se obtiene muy rápido la película sorbente de los óxidos de manganeso.

La capacidad de intercambio iónico de la zeolita permite que los iones de $Mn(II)$ se fijen rápidamente sobre la superficie del mismo. La posterior oxidación de estos iones forma la película de los óxidos de manganeso cuya capacidad fue evaluada por Werner Stumm (1964). De esta manera se implanta el uso de los óxidos formados, $MnO_{x(s)}$ como medio sorbente en la remoción del manganeso disuelto, $Mn(II)$ en el agua.

El medio de contacto funciona efectivamente en la remoción del $Mn(II)$ y el $Fe(II)$ cuando el manganeso extractable es mayor de 2.0 mg por gramo del medio.

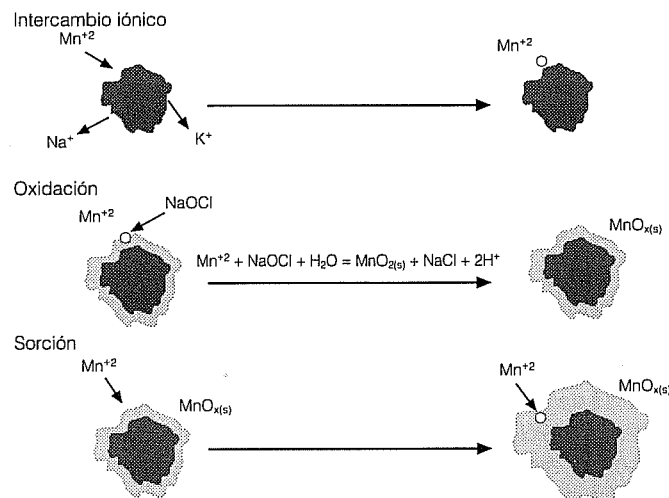
La técnica de remoción de manganeso a través de filtración por zeolita integra varios procesos, Figura 1, involucrando el *intercambio iónico* como fase inicial, donde el manganeso disuelto se fija en la superficie de la zeolita.

La posterior *oxidación* del manganeso retenido forma una película de óxidos, $MnO_{x(s)}$ sobre el grano del material, misma que sigue removiendo el manganeso por *adsorción*, proporcionando una gran capacidad de remoción a sus iones.

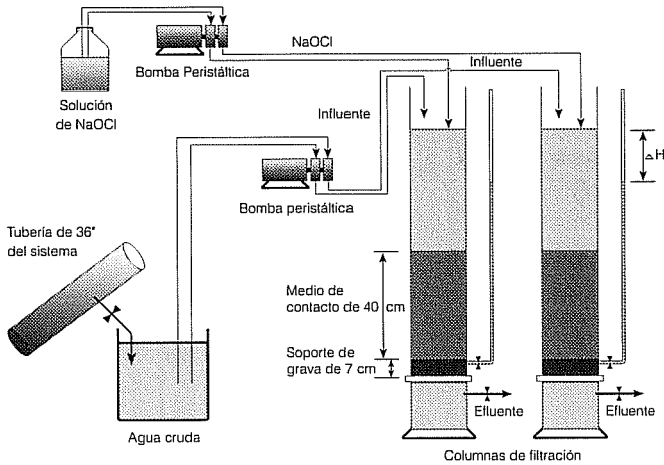
Oxidando el $Mn(II)$ adsorbido en la superficie del grano (sobre la película formada) se generan nuevos sitios de adsorción, así se regenera la capacidad del medio sorbente asegurando una continua remoción del manganeso disuelto en el agua.

La remoción de hierro y manganeso por adsorción-oxidación sobre la zeolita natural recubierta con óxidos de manganeso, fue evaluada a través de varios estudios efectuados en el laboratorio del Instituto Mexicano de Tecnología del Agua, IMTA. Posteriormente las pruebas fueron extrapoladas en condiciones reales en el campo de los Yaquis, Sonora, y en las fuentes subte-

1. Mecanismos de remoción



2. Modelo experimental



rráneas de Navojoa, Sonora, donde los resultados obtenidos en el laboratorio fueron comprobados completamente.

Materiales y métodos analíticos utilizados en el estudio

El modelo experimental con el que se realizaron las pruebas en el laboratorio y en el campo de los Yaquis, Sonora, consiste en dos columnas de acrílico de 9 cm de diámetro, ilustración 2. Cada columna fue empacada con 0.40 m de material colocado sobre una capa de 7 cm de gravilla con el fin de asegurar la distribución uniforme del flujo. Las columnas de filtración están acopladas con válvulas para el ajuste del flujo a través del lecho, así como para control del retrolavado de las columnas.

Las paredes transparentes de los filtros permiten observar el medio de contacto durante la filtración y el retrolavado, y también facilitan la medición de las pérdidas hidráulicas.

Las dos columnas operan en paralelo, alimentándose con agua cruda a través de una bomba peristáltica *Masterflex* acoplada con dos cabezales, uno para

cada una de las dos columnas con el fin de ajustar las tasas de operación.

El hipoclorito de sodio, NaOCl (nombre comercial *Cloralox*) fue aplicado con otra bomba peristáltica de dos cabezales, para poder manejar la dosificación del oxidante en cada columna.

Durante el estudio fueron monitoreados los parámetros Mn, Fe, Cl₂ residual libre, color y turbiedad, utilizando el espectrofotómetro Hach Drel 2000 con los siguientes métodos aprobados por la USEPA:

- 1-(2-Pyridilazo)-2-Naphtol (PAN).
- 1-10 fenantrolina (ferroVer).
- N,N-dietyl-p-fenilendiamina (DPD).
- Estándar (Pt-Co).
- De absorción (UTF).

El pH y la conductividad eléctrica se analizaron con un potenciómetro y un conductímetro marca Hach. La dureza, la alcalinidad y el CO₂ se analizaron por métodos volumétricos (titulación con EDTA para la dureza y titulación ácido-base para la alcalinidad y el CO₂).

Las columnas de filtración se empacaron con zeolita, previamente acondicionada con óxidos de manganeso. Las propiedades y la granulometría de los materiales filtrantes utilizados en el estudio fueron determinados según los procedimientos de la Sociedad Americana para Pruebas y Materiales (ASTM, por sus siglas en inglés) ASTM,C 188 para la densidad y C 136 para la granulometría, ambos aprobados como *AWWA Standards for Filtering Material* (AWWA, 1989), (ASTM, 1981).

El análisis granulométrico fue efectuado con un agitador de tamices *Rotap Testing Sieve Shaker*, modelo B, Tyler Rotap. Las características del material filtrante colocado en las columnas-piloto y su granulometría se indican en el cuadro 1. En las pruebas se involucró, con fines comparativos, la arena de uso común en las plantas potabilizadoras.

En la marcha de las pruebas se variaron los parámetros indicados en el cuadro 2 con el fin de evaluar su efecto sobre la remoción y definir los parámetros más importantes para el manejo y el control del proceso.

1. Características del medio filtrante

Características ⇒ Material ↓	Diámetro equivalente D _{eq} (mm)	Tamaño efectivo D _{ef} (mm)	Diámetro de fracción D ₆₀ (mm)	Coefficiente de uniformidad C.U.	Peso específico ρ (T/M³)	Porosidad del lecho ε (%)
Arena	0.5	0.5	0.5	1.0	2.65	42
Zeolita fina	1.01	0.96	1.07	1.11	2.04	60
Zeolita gruesa	2.33	2.4	3.2	1.33	2.04	60

2. Condiciones de las pruebas

Parámetros	Desde	Hasta
Tasa de operación (m³/m²h)	6	15
Dosis de oxidante (mg/l)	0	4
Concentración inicial de manganeso (mg/l)	0.5	1.4
Espesor de lecho filtrante (m)	0.4	0.6

Resultados obtenidos en el laboratorio

La remoción simultánea de hierro y manganeso se evaluó a tasas de operación de 5 m³/m²h y 15 m³/m²h filtrando el agua por zeolita (cuadro 1) previamente acondicionada con sulfato de manganeso, MnSO₄, e hipoclorito de sodio, NaOCl. Durante las corridas efectuadas no se aplicó ningún oxidante en los influentes de las columnas de filtración.

Las pruebas se hicieron con agua sintética, simulando las características naturales del agua en los pozos de Guaymas, Sonora. La caracterización general del agua sintética alimentada a las columnas se indica en el cuadro 3.

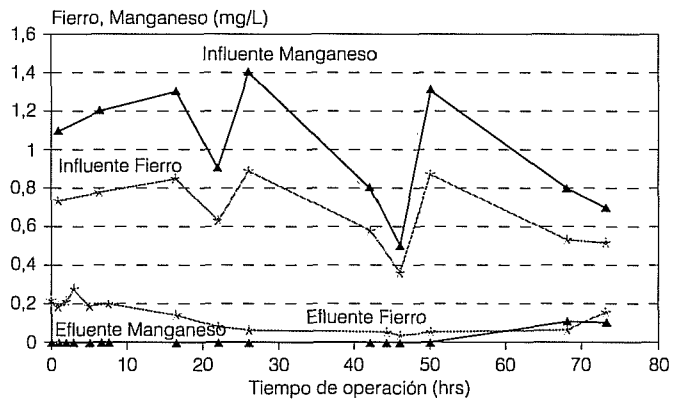
Las carreras de filtración continuaron hasta que en el efluente de la columna fue detectada la presencia de uno de los dos contaminantes de interés en concentraciones próximas al límite de la NOM-127-SSA para consumo humano. La remoción de hierro y manganeso para una tasa de operación de 5 m³/m²h se muestra en la ilustración 3.

Durante las primeras cincuenta horas de la corrida se obtiene un filtrado libre de manganeso cuando su concentración se reduce a 0 mg/l en el efluente. La fuga de manganeso se detecta en las últimas cinco horas de esta prueba cuando su contenido en el filtrado es de 0.1 miligramos por litro.

Para el hierro también se logra una buena eficiencia; la máxima concentración monitoreada en el efluente a la última hora de la prueba fue de 0.15 mg/l. Los resultados obtenidos para una tasa de operación de 15 m³/m²h se observan en la ilustración 4.

Al operar a una tasa de 15 m³/m²h se obtiene una remoción de 100% del manganeso y su concentración

3. Remoción de Fe y Mn a tasa de 5 m/h



se reduce a 0 mg/l en el efluente durante toda la corrida de 32 horas de operación; la línea coincide con la abscisa en la ilustración 4. El hierro se logra reducir a concentraciones menores de 0.2 mg/l, cumpliendo con la NOM-127-SSA para el consumo humano.

Como se desprende de las figuras, la remoción de manganeso es más significativa en ambos casos; la eficiencia en la remoción del manganeso alcanza hasta 100% y hasta 96% para el hierro.

Resultados obtenidos en el campo de los Yaquis, Sonora

A continuación se muestran algunos de los resultados obtenidos en dos diferentes lugares del sistema de abastecimiento de Guaymas. El sistema integra diez pozos ubicados a 120 km de la ciudad con una capacidad total de 850 l/s. La concentración del manganeso en el agua cruda de algunas fuentes de abastecimiento alcanza concentraciones de hasta 1.45 mg/l.

Pozo Número 1

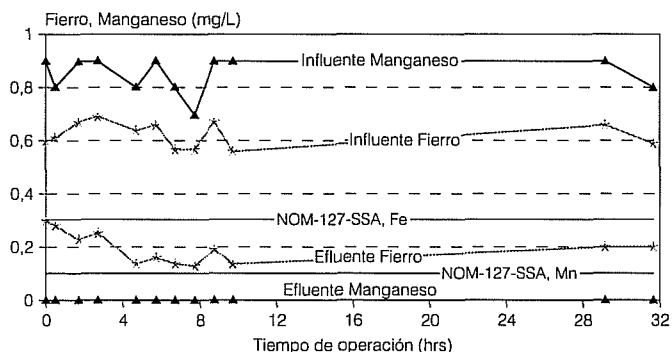
Es el mayor contribuyente del manganeso por:

- Su alta concentración, alrededor de 1.3 mg/l como promedio.

3. Características del agua utilizada en el laboratorio

Parámetro	Alcalinidad Total (mg/l)	Dureza (mg/l)			Calcio Ca²⁺ (mg/l)	Magnesio Mg²⁺ (mg/l)	SDT (mg/l)	pH
		Total	De calcio	De magnesio				
Concentración	234.0	243.0	176.0	67.0	70.4	16.3	430.0	7.9

4. Remoción de Fe y Mn a tasa de 15 m/h



- Su considerable aporte de 130 l/s a la capacidad total del sistema de abastecimiento. Las características de agua cruda, analizadas en este punto se indican en el cuadro 4.

En la marcha del presente estudio fue monitoreado frecuentemente el pH puesto que este parámetro es de gran importancia para el proceso; su variación en el agua cruda fue de 6.93 a 7.55. Durante las pruebas realizadas en este lugar, la turbiedad y el color del agua recién extraída del pozo oscilaban entre 0 y 6 UTF, y de 0 a 6 UPT-Co respectivamente.

La concentración de hierro en el agua del Pozo Número 1 fue del orden de 0.1 mg/l como hierro total. La remoción de Fe(II) no fue evaluada puesto que la concentración del mismo fue inferior de la NOM-127-SSA en todos los lugares del sistema. En el Pozo Número 1 operaron en paralelo a tasa de 15 m³/m²h las dos columnas: de arena y de zeolita fina de granulometría indicada en el cuadro 1.

La remoción de manganeso durante esta prueba se puede apreciar por la diferencia de su concentración en el agua cruda y en el filtrado de las columnas, graficado en la ilustración 5.

En las primeras horas de la corrida se observa un rápido agotamiento de la capacidad de la zeolita fina respecto al manganeso y su inmediata recuperación, al introducir el hipoclorito de sodio, NaOCl en el influente de la columna a partir de 26 horas de la operación.

4. Características de agua cruda en el pozo número 1

Parámetro	Alcalinidad Total (mg/l)	Dureza (mg/l)			Calcio Ca ²⁺ , (mg/l)	Magnesio Mg ²⁺ , (mg/l)	SDT (mg/l)	CO ₂ (mg/l)
		Total	De calcio	De magnesio				
Concentración	198.0	293.0	235.0	58.0	94.8	14.11	410.0	43.6

La concentración de manganeso en el efluente se reduce aún más, quedando por debajo del límite de la NOM-127-SSA, cuando a las 46 horas de operación se aumenta la dosis del cloro aplicado. Hasta el final de esta corrida la concentración de manganeso en el efluente de la columna de la zeolita fina se mantuvo por debajo de 0.05 mg/l. Durante la prueba fue alcanzada una eficiencia de 100% en la remoción del manganeso.

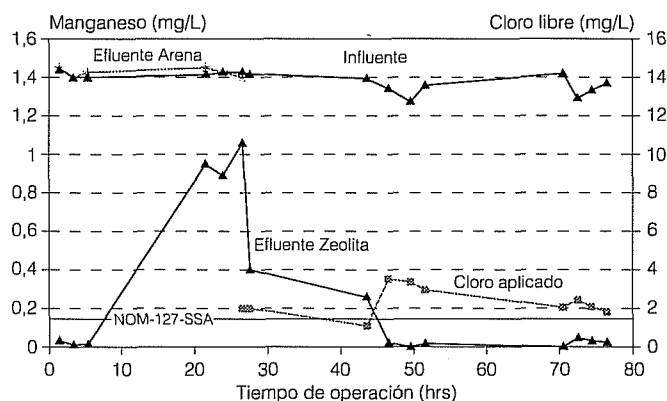
El filtro de arena operó en paralelo durante treinta horas, y prácticamente no redujo el manganeso (ilustración 5) aún cuando este fue oxidado con ozono, O₃, antes de la filtración. La operación de esta columna fue suspendida y la misma fue empacada con 0.4 m de zeolita gruesa de granulometría, indicada en el cuadro 1.

El funcionamiento de la columna fue restablecido, aplicando en línea hipoclorito de sodio, NaOCl, a los influentes de las dos columnas.

La concentración de manganeso en el efluente de la zeolita gruesa, no se muestra en la ilustración 5, se redujo hasta 0.43 mg/l sin poder satisfacer la NOM-127-SSA, aún cuando el espesor del lecho fue aumentado a 0.6 m. La alta tasa de operación (15 m³/m²h) afectó la eficiencia en la remoción de manganeso de esta columna, por lo que en las siguientes pruebas la tasa de operación se redujo a 10 m³/m²h.

Las pruebas efectuadas en el Pozo Número 1 muestran que la dosis del oxidante aplicado en línea duran-

5. Remoción de manganeso por filtración



5. Características de agua cruda en la válvula de expulsión de aire

Parámetro	Alcalinidad Total (mg/l)	Dureza (mg/l)			Calcio Ca ²⁺ ,(mg/l)	Magnesio Mg ²⁺ ,(mg/l)	SDT (mg/l)	CO ₂ (mg/l)
		Total	De calcio	De magnesio				
Concentración	209.0	271.0	202.0	69.0	80.8	16.79	380.0	36.0

6. Selectividad del medio de contacto

Punto de monitoreo	Alcalinidad Total (mg/l)	Dureza (mg/l)			Calcio Ca ²⁺ ,(mg/l)	Magnesio Mg ²⁺ ,(mg/l)	Manganeso Mg ²⁺ ,(mg/l)
		Total	De Calcio	De Magnesio			
Influyente	209.0	271.0	202.0	69.0	80.8	16.8	0.480
Efluente zeolita fina	205.0	264.0	203.0	61.0	81.2	14.8	0.013
Efluente zeolita gruesa	202.0	270.0	206.0	64.0	82.4	15.6	0.03

te la filtración es la herramienta más poderosa para controlar la eficiencia del proceso, seguida de la tasa de operación. Una *alta eficiencia en la remoción de manganeso* se obtiene siempre y cuando:

- La concentración del Cl₂ residual libre en el efluente sea mayor de 0.5 mg/l y su alimentación continua asegura la regeneración del medio en línea.
- La tasa de operación y la granulometría del medio se seleccionan adecuadamente como lo comprueban las siguientes corridas efectuadas en la válvula de expulsión de aire.

Válvula de expulsión de aire

En la válvula de expulsión de aire se obtiene una mezcla de agua característica para todos los pozos de abastecimiento del sistema, con una concentración promedio de 0.55 mg/l de manganeso.

En este lugar continuaron operando en paralelo las dos columnas de zeolita a una tasa de 10 m³/m²h. Durante toda la corrida el hipoclorito de sodio fue suministrado en línea a los influentes de las columnas, manteniendo un cloro residual libre mayor de 0.5 mg/l en los efluentes.

Las características del agua cruda con la que se alimentaron las columnas de filtración durante la prueba efectuada en este lugar se indican en el cuadro 5, y son muy similares al del Pozo Número 1.

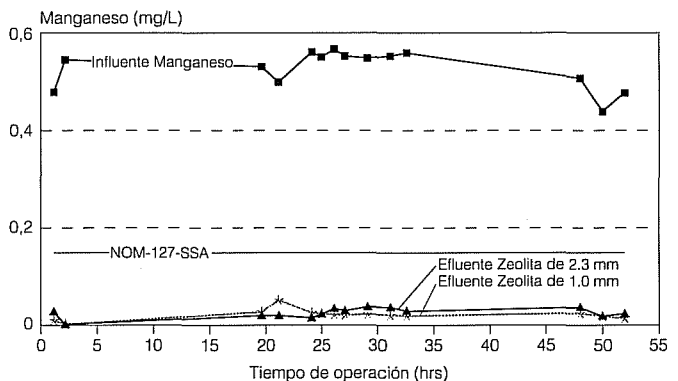
De los parámetros monitoreados en este lugar sólo la concentración de manganeso sobrepasa el límite de 0.15 mg/l, indicado en la NOM-127-SSA.

Durante las pruebas la variación del pH en el agua cruda fue de 6.74 a 7.85; la concentración de hierro en el agua fue del orden de 0.05 mg/l como total. La evolución del manganeso durante la prueba se observa en la ilustración 6.

La concentración de manganeso en los efluentes de ambas columnas se mantuvo muy por debajo de la indicada por la NOM-127-SSA durante toda la corrida de 52 horas de operación. La concentración remanente en el filtrado de la columna de la zeolita fina fue de 0.016 a 0.024 mg/l, mientras que la máxima concentración de manganeso monitoreada en el efluente de la zeolita gruesa fue de 0.039 mg/l, equivalente a una remoción de 93%.

Los resultados muestran que se puede obtener un filtrado prácticamente libre de manganeso, no obstante

6. Remoción de manganeso por zeolita



te la granulometría del material de contacto cuando la tasa de filtración se disminuye en caso de utilizar un material más grueso.

El otro factor, muy importante para lograr una efectiva remoción de manganeso es regenerar continuamente la capacidad del medio de contacto. El cloro se aplica en línea justo antes de los filtros con el fin de oxidar el Mn(II) adsorbido sobre la superficie del medio de contacto. La dosis se define con base en la demanda del cloro a su propio punto de *quiebre*, más un residual libre de 0.5 a 0.7 mg/l en el efluente.

Durante las pruebas fue comprobada la selectividad del medio, evaluando la remoción de la alcalinidad y la dureza total en el agua. Los resultados de esta evaluación se muestran en el cuadro 6.

Como se puede apreciar, la remoción de la dureza y la alcalinidad total en el lecho de la zeolita es despreciable alcanzando apenas 2%, mientras la remoción del manganeso es de 97%. Este resultado comprueba la *selectividad* del medio respecto a los iones de manganeso y muestra que la *competencia de calcio*, Ca^{2+} y magnesio, Mg^{2+} por los sitios activos de adsorción en el medio se encuentra reducida hasta el mínimo.

La evaluación efectuada indica que la tecnología se puede aplicar con éxito para remover altas concentraciones del manganeso donde la alcalinidad y la dureza están simultáneamente presentes en el agua cruda, caso muy común para gran parte de los pozos en México.

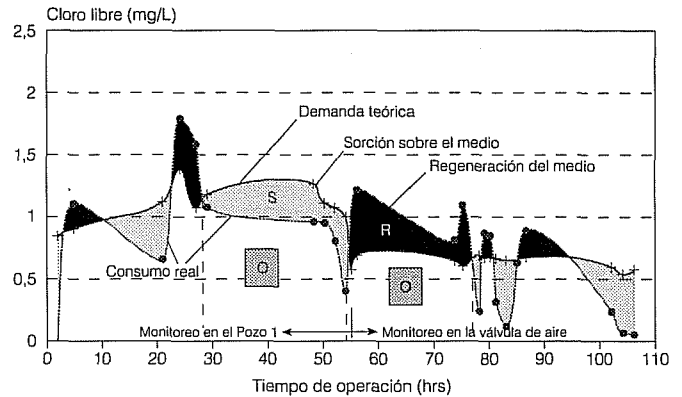
Los resultados experimentales arrojados en el presente estudio nos permiten cuantificar el consumo real del cloro, así como la demanda teórica del mismo con base en manganeso removido en el medio filtrante; mediante ésta evaluación se pueden identificar en forma global, los *mecanismos que rigen en la remoción del manganeso en el lecho del filtro*.

El consumo real de cloro en el medio filtrante es la diferencia entre el cloro monitoreado en el influente y en el efluente de la columna de filtración. La demanda teórica del cloro, $DTCl$ se calcula multiplicando el manganeso removido, por la cantidad estequiométrica necesaria para la oxidación de un miligramo de Mn(II), según la relación:

$$DTCl = (Mn_{\text{influyente}} - Mn_{\text{efluente}}) \times 1.29 \text{ (mg/l)}$$

Las líneas del *consumo real* y de la *demanda teórica* (ilustración 7) limitan dos zonas que se repiten cíclicamente: las áreas marcadas en gris, corresponden a un menor consumo de Cl_2 que la demanda teórica, lo que indica que el medio remueve más Mn(II) de lo que se puede oxidar teóricamente con el Cl_2 consumido en

7. Consumo de cloro en el medio de contacto



este lapso; la sobre remoción de Mn(II) en este periodo, se atribuye a la *sorción*, S del mismo sobre el medio de contacto.

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

Las áreas marcadas en negro corresponden a un mayor consumo de Cl_2 con respecto al manganeso removido, lo que indica que el exceso de cloro consumido en este lapso, oxida el Mn(II) adsorbido en la fase anterior sobre el medio de contacto, en otras palabras estas áreas corresponden a la *regeneración del medio*, R.

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

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

La cinética de la evolución del Cl_2 en el medio indicada en la ilustración 7 nos permite identificar y cuantificar los dos importantes *mecanismos en el proceso de remoción del Mn(II)*:

- Adsorción+posterior oxidación del Mn(II) sobre el MnO_x .
- Oxidación directa de Mn(II) que procede en ambos periodos.

Conclusiones

La tecnología, desarrollada con base en medios naturales, disponible en el país representa una alternativa para la solución de la problemática ocasionada por el hierro y el manganeso disueltos en el agua de las fuentes subterráneas del país.

La técnica propuesta en el presente estudio ofrece remociones del orden de 95 a 100% para el manganeso y hasta 96% para el hierro, cumpliendo con la NOM-127-SSA para el consumo humano respecto a estos contaminantes, además se identifican los parámetros operacionales que permiten el control del proceso de remoción y la regeneración del medio.

La técnica permite largas carreras de cincuenta a sesenta horas de operación a tasas hasta de 15 m³/m²h sin mermar la calidad del filtrado, siempre y cuando la capacidad del medio se regenera continuamente oxidando en línea el manganeso adsorbido en el medio filtrante.

El medio de contacto es selectivo para los iones de manganeso, la competencia de los iones Ca²⁺, comúnmente presentes en el agua de las fuentes subterráneas esta eliminada.

Comparada con una planta convencional compuesta de unidad de oxidación, sedimentación y filtración, esta técnica tiene una serie de ventajas entre las que destacan el menor costo de construcción y operación, mayor eficiencia en la remoción de Mn(II), instalaciones más compactas, y ciclos de operación mucho más largos.

Para la aplicación práctica de la técnica descrita, se han hecho estudios con respecto a la evolución de las características físicas del medio de contacto por la acumulación de los óxidos y su impacto sobre la operación y el retrolavado de los filtros durante su explotación a una escala real. Estos resultados no se publican en el presente trabajo por limitaciones del espacio.

Recibido: septiembre, 1996

Aprobado: enero, 1997

Referencias

- Griffin A.E. *Significance and Removal of Manganese in Water Supplies*, AWWA, Oct., 1960.
- J.L. Cleasby, *Iron and Manganese Removal-A Case Study*, Jour. AWWA, 67:3:147, mar.1975.
- Petkova V., Flores L. Ordeñana, *Remoción de Fe y Mn de las fuentes de abastecimiento en el Estado de Tabasco*, IMTA, Informe final, UI-9318.
- Morgan, J.J. and Stumm, W. *Colloid Chemical Properties of Manganese dioxide*, Jour.of Colloid Science, 19:347-3549, 1964.
- Benjamin M. M, Hayes K.F and Leckie J.O; Jour. *Water Pollution Control Fed.* 54, 1472, 1982.
- Stumm W., Hohl H. and Dalang F., *Croat. Chem., Acta* 48, 491, 1976.
- Shindler P.W., Furst B., Dick R. and Wolf P.U., *Jour. Colloid interfasse Sci.* 55, 469, 1976.
- Hohl H., Sigg L., Stumm W., *Particulates in Water*, ACS Advances in Chemistry Series No 189, Amer. Chem.Soc. Washington, D.C., 1980.
- Morel F.M.M, *Principles of Aquatic Chemistry-Chap.8*, Wiley-Interscience, New York, 1983.
- Weng C., Hoven D. L. and Schwartz B. J. *Ozonation: An Economic Choice for Water Treatment*, AWWA, 78:11:83, Nov.,1986.
- Knocke, William, R; Jeffery R. Hamon; Carolyn P. Thompson. *Soluble Manganese Removal on Oxide-Coated Filter Media*, Publ.AWWA Research Foundation., dec. 1988, USA.
- William R. Knocke, Suzane C. Occiano, and Robert Hungate, *Removal of Soluble Manganese by Oxide Coated Filter Media*, Jour. AWWA, Aug. 1991.
- Mark Edwards and Mark M. Benjamin A, *Adsorbitive Filtration using coated sand; a new approach for treatment of metal-bearing wastes*, Jour. Water Pollut. Control Fed., vol. 61, 9, 1523, 1989.
- John A. Gordon and Julia L. Burr, *Treatment of Manganese from Mining Seep Using Packed Columns*, ACSE, vol. 115, No 2, April, 1989.
- AWWA Standard for Filtering Material, approved by American National Standards Institute Inc., March 31, 1989, American Water Works Association, ANSI/AWWA B 100-89, addenda B 100a-91 and B 100b-92.
- American Society for Testing and Materials, ASTM, 1916 Race St., Philadelphia, PA 19103, 1981.

Abstract

Petkova V. "Natural zeolites in manganese removal" *Hydraulic Engineering in Mexico (in Spanish)*. Vol XII Num. 3, pages 41-49, September-December, 1997.

Many water sources in Mexico have iron and manganese levels that exceed those specified for drinking water in the Official Mexican Standard, NOM-127-SSA. These elements can cause a series of technical, economic and social problems. Iron and manganese incrustations in well and distribution networks reduce their capacity and affect the color and flavor of the water distributed to the users. The methods commonly used to remove these elements have limitations with respect to cost and efficiency. Often the treated water still does not fulfill the aforementioned standard. To assist in the solution of this problem, this study proposes a technology that consists of a filter made of natural clinoptilolitic zeolite covered with manganese oxide. The filter was evaluated for iron and manganese removal efficiency, effects of operating rates and granule size on production and the dosage of oxidant required for regeneration of the filter media. With this method, up to 96% of the iron and more than 95% of the manganese were removed. The residual concentrations were below the levels indicated in NOM-127-SSA. The two contaminants are removed in the filter bed by adsorption-oxidation reactions. The study identified the general reaction involving manganese removal during the filtration process.

Key words: Removal, filtration, zeolites, clinoptilolitic, manganese, water supply sources, Official Mexican Standard.