



PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DE CHILE
ESCUELA DE INGENIERÍA

**EVALUACIÓN DE MÉTODOS DE
RECUBRIMIENTO DE MEDIOS FILTRANTES
CON ÓXIDOS DE MANGANESO PARA LA
REMOCIÓN DEL ARSÉNICO EN EL AGUA**

KARINA MERCEDES VALLADARES FERNÁNDEZ

Tesis para optar al grado de
Magíster en Ciencias de la Ingeniería

Profesor Supervisor:
PABLO ARTURO PASTÉN GONZÁLEZ

Santiago de Chile, Septiembre, 2007

© 2007, Karina Valladares Fernández



PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DE CHILE
ESCUELA DE INGENIERÍA

EVALUACIÓN DE MÉTODOS DE RECUBRIMIENTO DE MEDIOS FILTRANTES CON ÓXIDOS DE MANGANESO PARA LA REMOCIÓN DEL ARSÉNICO EN EL AGUA

KARINA MERCEDES VALLADARES FERNÁNDEZ

Tesis presentada a la Comisión integrada por los profesores:

PABLO PASTÉN GONZÁLEZ

GONZALO PIZARRO PUCCIO

IGOR AGUIRRE ARANEDA

FERNANDO RODRIGUEZ ROA

Para completar las exigencias del grado de
Magíster en Ciencias de la Ingeniería

Santiago de Chile, Septiembre, 2007

*A mi familia y amigos,
por su gran apoyo en todo momento*

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a Pablo Pastén e Igor Aguirre por su gran apoyo y orientación para la culminación de esta tesis. A las empresas Minera Formas S.A., Aguas Andinas S.A., Liplata Ltda, y Áridos Sirena S.A. por el suministro de los sustratos. A todos mis amigos en especial a Katy, Queca, Walo, Pablo, Katya, Pamela y Marjorie. A mi familia por su inmenso apoyo en todo momento.

Este proyecto fue financiado en parte por el proyecto Fondecyt 1040580/2004 y 1070737/2007

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE GENERAL	iv
ÍNDICE DE TABLAS.....	vi
ÍNDICE DE FIGURAS.....	vii
ABREVIATURAS.....	ix
RESUMEN.....	x
ABSTRACT	xi
I. INTRODUCCIÓN.....	1
II. MATERIALES Y MÉTODOS.....	5
2.1. Sustratos sólidos usados como superficie para recubrir con MnO _x	5
2.2. Reactivos.....	6
2.3. Métodos instrumentales de análisis químico y superficial	6
2.4. Acondicionamiento de los sustratos sólidos	7
2.5. Métodos para recubrir sustratos sólidos con MnO _x	7
2.5.1. Síntesis de MnO _x mediante procesos de reducción.....	8
2.5.2. Síntesis de MnO _x mediante procesos de oxidación.....	8
2.6. Determinación de Mn en los sustratos sólidos.....	11
2.7. Selección del método de recubrimiento con MnO _x	11
2.8. Caracterización del C.A.....	12
2.9. Caracterización de la sorción de As(V) sobre el material sorbente.....	13
2.9.1. Cinética de sorción del As(V).....	14
2.9.2. Efecto del pH sobre la sorción del As(V)	15
2.9.3. Efecto de la dosis del MOCC.....	15

2.9.4. Efecto de la fuerza iónica sobre la sorción del As (V).....	15
III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	16
3.1. Evaluación de los métodos de recubrimiento con MnO _x en diversos sustratos sólidos.....	16
3.2. Estudio batch de sorción de As(V) para la selección del método de recubrimiento	19
3.3. Características del C.A. y del MOCC.....	22
3.4. Isotermas de sorción de As(V) sobre el MOCC	24
3.4.1. Efecto de la dosis del MOCC sobre la remoción del As(V)	24
3.4.2. Isotermas de sorción para la remoción del As(V) con el MOCC	25
3.4.3. Cinética de sorción del As(V).....	28
3.4.4. Efecto del pH sobre la sorción del As(V)	29
3.4.5. Efecto de la fuerza iónica sobre la sorción del As(V).....	30
3.4.6. Liberación de Mn ²⁺ durante la sorción de As(V).....	30
IV. CONCLUSIONES.....	32
BIBLIOGRAFÍA.....	33
ANEXOS	37
Anexo A: Zeolita	38
Anexo B: Glauconita	39
Anexo C: Uso de MOCC en una planta de tratamiento de agua potable destinada a la remoción de As(V).....	41

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla II.1: Composición química y propiedades físicas de los sustratos sólidos	5
Tabla III.1: Contenido de Mn (expresado en mg Mn/g) en los materiales sorbentes en su forma natural y luego de los distintos tratamientos. Los valores mas altos se observaron para el C.A y la zeolita mediante reducción del KMnO_4 con HCl y por oxidación del Mn por evaporación del $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ respectivamente. Los métodos menos efectivos fueron por reducción del KMnO_4 con $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, y por oxidación del MnSO_4 con KMnO_4	16
Tabla III.2: Comparación de cantidad de Mn en diferentes sustratos reportados en la literatura y lo obtenido experimentalmente en este estudio.	18
Tabla III.3: Eficiencias de remoción y capacidades de sorción de As (V) por los materiales sorbentes recubiertos con MnO_x y en su estado natural para 1 y 10 mg/L de As(V), F.I. 0,01 M, pH=5, velocidad = 200 rpm y t = 24 h. Las remociones observadas se encuentran en el rango de 0 a 99,9%. Las mejores eficiencias de remoción se observan para el C.A. recubierto con MnO_x empleando el método por descomposición termal del $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$	20
Tabla III.4: Comparación de los resultados experimentales de las concentraciones en equilibrio y los porcentajes de remoción para pH 5, 7 y 9.	26
Tabla III.5: Comparación de los parámetros de sorción obtenidos por mínimos cuadrados relativos y absolutos.	26
Tabla III.6: Parámetros característicos de la sorción del As sobre los MnO_x obtenidos por otros autores.	27

ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura III.1: Se observa que los métodos de recubrimiento que produjeron un mayor cambio en la apariencia fueron por reducción del KMnO_4 con HCl (a) y por oxidación del Mn mediante la evaporación del $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ (e), mientras que los métodos que produjeron un menor cambio fueron por reducción del KMnO_4 con $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (b), oxidación del MnSO_4 con KMnO_4 en medio básico (c) y por oxidación del $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ con KMnO_4 en solución alcalina (d)..... 17
- Figura III.2: Eficiencias de remoción de As(V) empleando diversos sustratos recubiertos, para $C_0= 1 \text{ mg/L As (V)}$, $\text{pH}=5$, F.I. 0,01 M, velocidad = 200 rpm y $t=24 \text{ h}$. Las máximas eficiencias se obtienen a través del método de evaporación del $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$21
- Figura III.3: Eficiencias de remoción de As(V) empleando diversos sustratos recubiertos, para $C_0= 10 \text{ mg/L As (V)}$, $\text{pH}=5$, F.I. 0,01 M, velocidad = 200 rpm y $t=24 \text{ h}$. Las máximas eficiencias se obtienen a través del método de evaporación del $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$21
- Figura III.4: Micrografía SEM de la superficie del C.A. (a) y del MOCC. (b). La escala gráfica es de 10 μm . Se observa que el recubrimiento con MnO_x produce un aumento en la rugosidad de la superficie del C.A.22
- Figura III.5: Espectro EDS del C.A. (a), del MOCC (b) y del C.A. después de la sorción del As(c). Se observa Mn después del recubrimiento y As después de la sorción en el C.A..... 23
- Figura III.6: pH_{pzc} para el C.A. y para el MOCC, para F.I. 0,01M (NaNO_3) realizado por el método de Mohapatra et al. (2006). Existe una disminución del pH_{pzc} cuando el C.A. es recubierto con MnO_x24
- Figura III.7: Efecto de la dosis de MOCC, para $\text{pH } 5, 7 \text{ y } 9$, F.I. 0.01 M, y $C_0= 2\pm 0.2 \text{ mg/L As(V)}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Se incrementa la sorción del As(V) cuando se incrementa la cantidad del adsorbente.25

Figura III.8: Isotermas de sorción considerando el modelo de complejación superficial simple, con diferentes dosis de MOCC, para pH 5,1, 7,1 y 9,1 \pm 0,1 respectivamente, F.I. 0,01M NaNO ₃ , 25 °C, 200 rpm, 24 h, C _o = 2 mg As(V)/L. La máxima capacidad de sorción se observa para pH=5.....	27
Figura III.9: Capacidad de sorción vs. tiempo (a). Porcentaje de sorción vs. tiempo (b), para C _o = 2 mg/L As(V), F.I.= 0,01M, pH 5, 7 y 9, Se observa una cinética más lenta para pH 5 y 9.	28
Figura III.10: Efecto del pH sobre la cantidad sorbida de As(V) por el MOCC. Para C _o = 2mg/L As(V), 0,025 g/L MOCC, 24 h y 25 °C. La sorción del As(V) desciende para un incremento del pH.	29
Figura III.11: Efecto de la F.I. en la sorción del As(V) por el MOCC, para C _o = 2,2 \pm 0,5 mg/L As(V), dosis variable de MOCC (0,001-2 g), pH=7, 24 h y 25 °C. Con el incremento de la F.I. disminuye la capacidad de sorción del As(V).....	30
Figura III.12: Liberación de Mn ²⁺ a medida que se sorbe el As(V) (a), As en solución vs Mn liberado (b). Para C _o = 2,2 \pm 0,5 mg/L As(V), dosis variable de MOCC (0,001 – 2 g), pH=7, 24 h y 25 °C. Existe un incremento de la liberación de Mn soluble en el proceso de sorción del As(V).	31
Figura IV.1: Estructura cristalina de la zeolita formada por tetraedros de la forma TO ₄ , donde T puede ser Si, Al, B, Ga, Ge, Fe, P, Co unidos por átomos de Oxígeno.	38
Figura IV.2: Fotografía de la zeolita empleada en el estudio.	38
Figura IV.3: Estructura de la glauconita.	39
Figura IV.4: Morfología/apariencia de la glauconita.....	40

ABREVIATURAS

BET:	Método de Brunauer-Emmett-Teller para cuantificar el área superficial de un sorbente.
C.A.:	Carbón activado.
C.U.:	Coefficiente de uniformidad.
EDS:	Espectrometría de energía dispersa.
USEPA:	Agencia de protección ambiental de los Estados Unidos.
F.I.:	Fuerza iónica.
ICP:	Plasma acoplado inductivamente.
LMP:	Límite máximo permisible.
MnO_x:	Óxidos de manganeso.
MOCC:	Carbón activado recubierto con óxidos de manganeso.
NCh:	Norma Chilena.
OMS:	Organización Mundial de la salud
pH:	Logaritmo (base 10) negativo de la actividad de hidrógeno.
pH_{PZC}:	pH en el punto cero carga.
rpm:	Revoluciones por minuto.
SEM:	Microscopía electrónica de barrido
SSA:	Área superficial específica.
STD:	Sólidos totales disueltos.

RESUMEN

Diversos países del mundo han reportado el incremento de población expuesta a concentraciones de As superiores a la recomendada por la OMS para el agua de consumo humano. El objetivo de este estudio es la remoción del As(V) a través de diversos materiales (carbón activado, glauconita, zeolita y arena) recubiertos con MnO_x , sintetizados a través de diversas metodologías como: Reducción del $KMnO_4$ con HCl, reducción del $KMnO_4$ con $Na_2S_2O_3$, oxidación del $MnSO_4$ con $KMnO_4$, oxidación del $Mn(NO_3)_2$ con $KMnO_4$ y oxidación de Mn por descomposición termal del $Mn(NO_3)_2$. El método de recubrimiento más eficaz fue a través de la descomposición termal del $Mn(NO_3)_2$ sobre C.A., logrando eficiencias de remoción del As superiores al 99%. La caracterización físico-químicas de este sustrato se analizaron a través de microscopia electrónica de barrido (SEM), espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS), y análisis de área superficial BET. Los experimentos de sorción fueron realizados para distintos pHs, dosis del sorbente, fuerza iónica y tiempo de contacto. La eficiencia de remoción fue mayor para pH 5 pero disminuye para un incremento de la F.I., la sorción es rápida, 59% de la concentración inicial es removida en 10 min. Esta es una tecnología promisorio pero varios aspectos deben ser estudiados como la desorción del Mn^{2+} , competencia entre el As y otros iones y la alternativa de regeneración.

Palabras claves: sorción, óxidos, manganeso, arsénico, tratamiento, agua.

ABSTRACT

Many countries have reported an increase in the population exposed to As concentrations exceeding the WHO guideline for drinking water. The purpose of this study is to evaluate As(V) removal through different materials, (activated carbon, glauconite, zeolite and sand) coated with MnO_x synthesized through different methodologies: $KMnO_4$ reduction with HCl, $KMnO_4$ reduction with $Na_2S_2O_3$, $MnSO_4$ oxidation with $KMnO_4$, $Mn(NO_3)_2$ oxidation with $KMnO_4$ and Mn oxidation by $Mn(NO_3)_2$ thermal decomposition. The most efficient method was $Mn(NO_3)_2$ evaporation onto A.C. achieving removal As efficiencies over 99%. Physical and chemical characterization of this material was performed through Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersive Spectrometry (EDS) and surface Brunauer-Emmett-Teller area analysis BET. Sorption experiments were performed under different pH, sorbent dosis, ionic strength, and contact time. The removal efficiency was higher for pH 5, but it decrease when ionic strength was increase. Sorption kinetics is fast, 59% initial concentration is removed in 10 minutes. This is a promissory technology but several aspects remain to be studied, including Mn^{2+} desorption from the sorbent, competency between As and other ions, and regeneration alternative.

Key words: sorption, manganese oxides, arsenic, water treatment.

I. INTRODUCCIÓN

La ingesta prolongada de agua con bajas concentraciones de As inorgánico está asociada a varios efectos crónicos, entre ellos problemas cutáneos tales como melanosis, queratosis, cáncer a la piel, pulmones, vesícula y riñones, (EPA (2000), Smith et al. (1992) y WHO (2006)). Por esta razón, a partir del año 1993 organismos como la OMS, EPA y diversos países disminuyeron el nivel máximo de este contaminante en el agua potable de 0,05 a 0,01 mg/L (EPA (2000), WHO (2006)). El año 2005 se fija en Chile como LMP 0,01 mg/L de As total en el agua potable.

Diversos países, como Argentina, Bangladesh, Camboya, Chile, China, Hungría, México, Rumania, Tailandia, USA, y Vietnam, afrontan la mayor amenaza que conlleva el As para la salud pública. En la segunda región de Chile, la fuente principal de abastecimiento de agua es el río Loa y sus tributarios. El río Loa tiene concentraciones en el orden de 1 mg/L de As inorgánico de origen volcánico y geotérmico, principalmente alimentado por las aguas geotermales del Tatio, que superan los 27 mg/L de As total. (Romero et al. (2003)). Las ciudades que se abastecen de este río son Antofagasta, Calama, Tocopilla y Mejillones, los cuales cuentan con sistemas de tratamiento convencionales de coagulación/precipitación con cloruro férrico, si bien son efectivos para la remoción del As, este tipo de tratamiento produce lodos arsenicados. En consecuencia se requiere nuevas alternativas más costo-efectivas para la remoción del As.

El As en las aguas naturales se presenta en los estados de oxidación monovalentes y divalentes (H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-}), y en su forma neutral (H_3AsO_3). La toxicidad, solubilidad y movilidad del As es considerablemente mayor para el As(III) comparado con el As(V) (Thanabalasingam & Pickering (1986); Manning et al. (2002); Tournassat et al. (2002); Shaofen W. & Wai C. (2004)) y removido con menos eficiencia por

diversos procesos de tratamiento que el As(V) (Chiu & Hering. (2000) y Driehaus et al. (1995)), debido a su neutralidad para pH menores a 9,2 y debido a que las constantes de disociación del As(III) son $pK_{s1}=9,22$; $pK_{s2}=12,10$; $pK_{s3}=13,40$, mientras que para el As(V) son $pK_{s1}=2,22$; $pK_{s2}=6,96$; $pK_{s3}=11,5$.

Diversas investigaciones han demostrado que los MnO_x son efectivos oxidantes del As(III), Fe(II), Co(II) y Cr(III) y tienen gran afinidad para sorber As(V), Pb(II), Cu(II), Cd(II) y Zn(II) de soluciones acuosas. (Oscarson et al. (1983); Tournassat et al. (2002); Manning et al. (2002); Thanabalasingam & Pickering (1986); Ouyard et al. (2001); Guha et al. (2001); McKenzie (1971); Tripathy et al. (2006) y Liu et al. (2001a)). Otros investigadores también han tratado de recubrir sustratos sólidos con MnO_x y han logrado eficiencias de remoción del 80% con 0,1mg Mn/g arena (Bajpai & Chaudhuri (1999)), 96 % con zeolita recubierta con MnO_x (Petkova et al. (1998b)) y 94% con glauconita recubierta con MnO_x “manganese greensand” (Hanson et al. (1999)).

Las diferentes metodologías para recubrir sustratos sólidos con MnO_x , producen materiales sorbentes con distinta reactividad. Para la producción de birnesita (δ - MnO_2) Bajpai & Chaudhuri (1999) oxidaron el Mn^{2+} con $KMnO_4$, logrando recubrir hasta 0,1 mg Mn/g arena. Liu et al. (2001b) utilizaron la reducción del $KMnO_4$ con HCl, logrando incrementar el espesor de las esferas de polietileno con MnO_x de 20 a 100 μm y el área superficial de 0,05 a 2,53 m^2/g . Similares métodos fueron empleados por Han et al. (2006) quienes recubrieron arena hasta 5,46 mg Mn/g. Asimismo, Merkle et al. (1997) oxidaron Mn^{2+} con HOCl para recubrir arena y antracita con 4,4 mg Mn/g. Guha et al. (2001) recubrieron arena con pirolusita (β - MnO_2) mediante ebullición de $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, logrando obtener hasta 2,47 mg Mn/g arena. Finalmente, Jahn (2005) redujo $KMnO_4$ con $Na_2S_2O_3$ para recubrir C.A. y arena con 0,35 mg Mn/g y 0,36 mg Mn/g, respectivamente.

Las características superficiales de los sorbentes juegan un papel fundamental en determinar la cantidad de As que se podrá remover y son dependencia fuerte de otras variables ambientales tales como pH, F.I. y composición iónica. Debido a que el pH_{pzc} de los MnO_x hidratados es menor a 4 (McKenzie (1981); Scott & Morgan (1995); Thanabalasingam & Pickering (1986); Driehaus et al. (1995)), su superficie está cargada negativamente en el pH natural del agua. Aunque esto parece indicar que los MnO_x no sorberían arseniatos, la carga superficial de estos óxidos puede verse alterada por la sorción de cationes divalentes que harían disminuir el valor de la carga negativa e incluso hacerla positiva, favoreciendo así la sorción de arseniatos, pero no la de As(III). La sorción de As(III) parece estar relacionada con el área específica y con el carácter cristalino de los óxidos (Jiménez G. (1999), Bajpai & Chaudhuri (1999)).

Este trabajo se enfoca en la remoción de As(V), dado que el interés inicial es el tratamiento de fuentes de agua superficial. Sin embargo, se espera que los materiales sorbentes sintetizados también sean capaces de remover As(III) bajo condiciones apropiadas. La capacidad oxidativa de los MnO_x ya ha sido ampliamente reportada (Chiu & Hering (2000), Driehaus et al. (1995), Manning et al. (2002), Oscarson et al. (1983), Scott & Morgan (1995), Tournassat et al. (2002))

El principal objetivo de este trabajo es sintetizar medios recubiertos con MnO_x y evaluar su capacidad de sorber As(V) bajo distintas condiciones ambientales relevantes para el tratamiento de aguas superficiales. Para tal efecto, se adaptan métodos de síntesis propuestas en la literatura. En particular, se consideran los métodos de Liu et al. (2001b), Petkova et al. (1998a y 1998b), Hanson et al. (1999); EPA (2000), Wilson et al. (2004), Thanabalasingam & Pickering (1986), Driehaus et al. (1995), Guha et al. (2001) y Pérez Benito (2002). Se determinan los parámetros de equilibrio mediante estudios cinéticos e isotermas de sorción para diferentes pHs, fuerzas iónicas y dosis de adsorbente. Además, se analizan las características físico-químicas del sustrato

recubierto con mayor eficiencia en la remoción del As(V), usando microscopía electrónica SEM-EDS y análisis de área superficial BET.

II. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Sustratos sólidos usados como superficie para recubrir con MnO_x

Como sustratos sólidos para recubrir con MnO_x se consideró una variedad de superficies naturales y pre-procesadas: arena, carbón activado, zeolita y glauconita. Con la excepción de la arena, todos estos materiales presentan antecedentes de superficie específica elevada y porosidad interna. Estos sustratos sólidos se seleccionaron principalmente por sus características físico-químicas y por que han sido empleados como medios filtrantes en la potabilización del agua. Las principales características físico-químicas de los sustratos se detallan en la Tabla II.1.

Tabla II.1: Composición química y propiedades físicas de los sustratos sólidos

	Carbón activado	Zeolita	Glauconita	Arena
Composición química:	75-85 % C	75 % SiO_2	53,5 % SiO_2	
	5-10 % O	14,9 % Al_2O_3	24,3 % Fe_2O_3	
	2-5 % Si	4,4 % CaO	6,6 % K_2O	
	0,5-1 % Al	2,2 % Fe_2O_3	4,2 % H_2O	
	0,1-0,5 % Fe	1,5 % Na_2O	3,8 % MgO	
	0-0,5% Ca	1 % MgO	3,6 % Al_2O_3	
		0,7 % K_2O	3,4 % FeO	
Propiedades físicas:				
Tamaño (mm)	1,18 - 2,36	1,18 - 2,36	1,18 - 2,36	0,3 - 2
Densidad (g/cm^3)	1,95	2,31	2,37	2,42
SSA (m^2/g)	1274	300 - 400	80 - 120	
C.U.	2,6	2,3	1,9	1,7
Suministrado por:	Liplata Ltda.	Minera Formas S.A	Áridos Sirena S.A.	Aguas Andinas S.A.

Los ensayos de laboratorio se realizaron con el C.A. como adsorbente, debido a su gran superficie con valores reportados entre 600 a 1500 m²/g. La zeolita es del tipo clinoptilolita, obtenidas de una mina en el sur de Chile. (Minera Formas S.A., Parral, Chile). La arena fue suministrada por la Empresa Aguas Andinas S.A. de los filtros de la planta de tratamiento El Canelo y Quebrada de Ramón, estos son de granos redondeados, limpia, cuarzosa, resistente y libre de materia orgánica.

2.2. Reactivos

Todos los reactivos usados fueron de grado analítico. Las concentraciones de As(V) fueron preparadas de una solución estándar Titrisol de 1000 mg/L de pentóxido de arsénico hidratado (As₂O₅.H₂O, Merck). Las soluciones se realizaron con agua Milli-Q. La F.I. fue fijada con nitrato de sodio (NaNO₃, Winkler) y el pH de la solución fue ajustado con 0,1 M (HNO₃, Merck) y 0,1M (NaOH, Merck).

Los reactivos que se emplearon para el recubrimiento de los diversos sustratos sólidos fueron los siguientes: cloruro de manganeso (MnCl₂, Titrisol, Merck), permanganato de potasio (KMnO₄, Merck), tiosulfato de sodio (Na₂O₃S₂.5H₂O, Merck), sulfato de manganeso (MnSO₄.H₂O, Merck), nitrato de manganeso (Mn(NO₃)₂.4H₂O, Merck), ácido clorhídrico (HCl, Merck) y cloruro de calcio (CaCl₂.2H₂O, Merck).

2.3. Métodos instrumentales de análisis químico y superficial

Las concentraciones de metales se midieron con espectrometría de emisión ICP (Inductively Coupled Plasma, Thermo iCAP 6300). Previo a la medición de los metales por el ICP, las muestras provenientes de los ensayos de las isoterms se filtraron con papel Whatman N° 40 y se acidificaron con HNO₃ al 65%. Para determinar el área

superficial específica (SSA) de los sustratos sólidos, se usó el equipo Quantasorb, modelo QS-17 (Quantachrome Corp., USA). Para observar la morfología y determinar los elementos químicos asociados a los sustratos sólidos se utilizó el microscopio electrónico LEO 1420VP, con detector y medidor de energía EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy).

2.4. Acondicionamiento de los sustratos sólidos

Para llevar los sustratos sólidos (zeolita, glauconita, arena y C.A.) a un tamaño uniforme se usaron tamices en serie standard testing sieve, con especificaciones A.S.T.M., el tamaño elegido está comprendido entre los tamices N° 8 (2,36 mm) y N° 16 (1,18 mm). Los sustratos sólidos se lavaron con agua destilada en forma reiterada hasta remover todos los finos, después se secaron en una estufa a 100 °C por 24 horas para eliminar impurezas orgánicas.

2.5. Métodos para recubrir sustratos sólidos con MnO_x

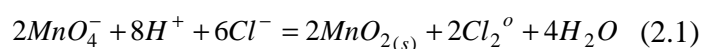
Se desarrollaron diferentes métodos de oxido-reducción y precipitación química para recubrir la superficie de diversos sustratos sólidos con MnO_x . Los métodos de recubrimiento consisten en: Reducción del $KMnO_4$ con HCl (Método 1), reducción del $KMnO_4$ con $Na_2S_2O_3$ (Método 2), oxidación del $MnSO_4$ con $KMnO_4$ (Método 3), oxidación del $Mn(NO_3)_2$ con $KMnO_4$ (Método 4) y oxidación de Mn por descomposición termal del $Mn(NO_3)_2$ (Método 5). A continuación se describe estos métodos con más detalle.

2.5.1. Síntesis de MnO_x mediante procesos de reducción

La síntesis de MnO_x por procesos de reducción ha sido ocupado por diversos autores: Scott & Morgan (1995), Pérez Benito (2002), McKenzie (1981), Oscarson et al. (1983) y Liu et al. (2001b). Los métodos que a continuación se describen se basan en la reducción del KMnO₄ con HCl o Na₂S₂O₃.

Método 1: Reducción del permanganato (KMnO₄) con ácido clorhídrico (HCl)

Para precipitar los MnO_x sobre la superficie de los minerales, se empleó una modificación del método ejecutado por Liu et al., 2001a. Este método consistió en hervir 250 mL de una solución 0,5 M KMnO₄ con 20 g. del mineral (previamente lavado en ácido) en un reactor agitado a 100 rpm, se adicionó 2 M de HCl en forma lenta (hasta 30 min.), hervido la mezcla por un periodo adicional de 10 min, los minerales fueron lavados con agua Milli-Q (agua ultra pura) hasta alcanzar un pH 7, posteriormente se secó por 24 h. a 100 °C, y se almacenó en frascos de polietileno de 50 mL para usos futuros.



Método 2: Reducción del permanganato (KMnO₄) con tiosulfato (Na₂S₂O₃)

Se empleó una modificación del método de Pérez Benito, 2002, debido a que el objetivo de este ensayo fue producir un precipitado de MnO_x sobre la superficie de los medios filtrantes, el cual se llevó acabo mediante la reducción del KMnO₄ con una cantidad estequiométrica de Na₂S₂O₃.



20g de mineral seco previamente lavado con agua Milli-Q se sumergió en 250 mL de 0,5 mM KMnO_4 en un reactor agitado a 100 rpm por 24 horas, posteriormente se retiró el sobrenadante y se adicionó lentamente (hasta 30min) 20 mL de 0,5 mM $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, después de 6 horas de adicionado esta solución se secó a 100 °C por 24 horas, luego se lavó con agua Milli-Q hasta que el pH de la solución de lavado sea 7, se secó a 100 °C y finalmente el material recubierto se almacenó en frascos de polietileno.

2.5.2. Síntesis de MnO_x mediante procesos de oxidación

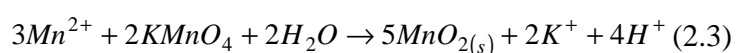
Estas metodologías se basan en la oxidación del Mn adsorbido sobre el sustrato sólido empleando el permanganato.

Método 3: Oxidación del sulfato de manganeso (MnSO_4) con permanganato KMnO_4 en medio básico

Esta metodología está diseñada principalmente para recubrir la glauconita y zeolita con MnO_x , a través de procesos de intercambio iónico y oxidación del Mn. (Petkova et al., 1998a y 1998b; Hanson et al., 1999; EPA, 2000 y Wilson et. al., 2004).

Para la precipitación del MnO_x sobre los minerales, se adicionó 40 mL de 1,81 mM de $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{2+}=100$ mg/L), en un frasco con 20 g. del sólido, posteriormente se adicionó 0,1M de NaOH para acondicionar el pH a 8, manteniendo agitada a 100 rpm por 24 h. Posteriormente se retiró el sobrenadante y se oxidó con 10 mL de 1,21 mM de permanganato de potasio ($\text{KMnO}_4=192$ mg/L), esta solución se agregó a razón de 1 mL/min, en todo instante las muestras se agitaron a razón de 80 a 100 rpm por 12 horas.

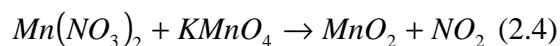
Todo el proceso se repitió dos veces y posteriormente se colocó a 105 °C, transcurrido las 24 horas se lavó con agua Milli-Q hasta que el pH sea 7 y se secó a 35 °C por 24 h., a continuación se guardaron en frascos de polietileno de 50 mL. La dosis de reactivos que se estimó está en base a la reacción clásica para la oxidación del manganeso, la cual se detalla en la reacción química 2.3.



Método 4: Oxidación del nitrato de manganeso $Mn(NO_3)_2$ con permanganato $KMnO_4$ en solución alcalina

El método para la impregnación de MnO_x sobre los sólidos fue similar al procedimiento descrito por Thanabalasingam & Pickering, 1986 y Driehaus et al., 1995. el cual consistió en la oxidación del manganeso en medio alcalino.

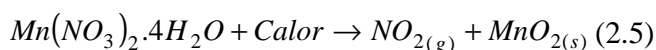
Se sumergió 20 g de mineral en 40 mL de 0,5M de $Mn(NO_3)_2$, posteriormente se adicionó a razón de 1 mL/min 4,2 mM de $KMnO_4$ disuelto en un medio alcalino (35 mM de KOH). El recubrimiento se lavó con agua destilada hasta que las pérdidas fueron claras, posteriormente se secó por 24 horas a 100 °C y se almacenó en frascos de polietileno.



Método 5: Oxidación del Mn(II) por descomposición termal del nitrato de manganeso

Se recubrió los minerales con MnO_x de acuerdo al procedimiento descrito por Guha et al. 2001, para lo cual se empleó 20 g. del mineral pre-acidificado con HCl 2M para

protonar la superficie y promover la adsorción de MnO_x de carga negativa, se sumergió en 40 mL de una solución de 0,5M de $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, y se secó a 157 °C por 48 h. Finalizado el proceso se lavó el recubrimiento con 5 mM $CaCl_2$ hasta que las pérdidas de MnO_x fueron despreciables.



2.6. Determinación de Mn en los sustratos sólidos

La cantidad de Mn recubierto en los sustratos sólidos fue determinado por medio de análisis de digestión en agua regia, para lo cual se digirió 0,1 g de sorbente en una mezcla 3:1 de HCl:HNO₃, esto permaneció en reposo durante 16 horas a temperatura ambiente, pasadas las cuales se calentó la suspensión durante 2 horas a 130 °C. Finalizado este tiempo de extracción, se dejó enfriar a temperatura ambiente y se filtró con papel Whatman N° 40, haciendo varios lavados del recipiente de digestión y del sólido con HNO₃ al 1% hasta obtener un volumen de 50 mL.

2.7. Selección del método de recubrimiento con MnO_x

Se realizaron pruebas batch de sorción de As(V) con los sustratos sólidos en su forma natural y recubierto con MnO_x . Se dispuso una concentración de material sorbente de 25 g/L, se agregó 1 mg/L As(V) como $As_2O_5 \cdot H_2O$ y la F.I. fue ajustada a 0,01M con $NaNO_3$. Las muestras se agitaron a 200 rpm durante 24 h., y se filtraron con papel Whatman N° 40 para medir la concentración de As por el ICP. Este mismo procedimiento se realizó para 10 mg/L As(V). Posteriormente se evaluó la capacidad de los sustratos sólidos recubiertos con MnO_x que mostraron mejores resultados para la

remoción del As(V). El sustrato seleccionado de estas pruebas se utilizó para pruebas posteriores.

2.8. Caracterización del C.A.

Dadas las características favorables del C.A. se procedió a caracterizarlo con mayor detalle. Para tal efecto se midió la superficie específica, porosidad, densidad y granulometría.

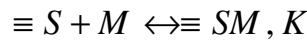
El área superficial específica del C.A. y del MOCC se determinó por análisis BET. La porosidad se calculó como el volumen de vacíos del suelo completamente saturado de agua dividido por el volumen total de la celda, el cual se determinó por diferencia de pesos obtenida entre la muestra húmeda y seca. La densidad se midió con un picnómetro y el tamaño de las partículas se caracterizó mediante tamices ASTM, asegurando un tamaño entre 2,36 mm y 1,18 mm.

La morfología superficial del C.A. se caracterizó mediante microscopía electrónica de barrido. Las muestras se secaron a 60 °C por 24 h y se recubrieron con una capa de oro. El pH_{pzc} del C.A. fue determinado por el método de Mohapatra et al. (2006). Se acondicionó soluciones de 0,01M NaNO_3 para pH entre 2 a 10 usando 0,1 M HNO_3 y 0,1M NaOH . Después de 2 h. de equilibrado el pH, los valores fueron anotados como pH_i y posteriormente suspensiones de 25 g/L de sorbente fueron adicionados para cada valor de pH_i , después de 72 h de equilibrio a temperatura ambiente y agitación a 200 rpm, el valor del pH del sobrenadante fue anotado como (pH_f). La diferencia entre el pH_i y pH_f es el ΔpH , la intersección de la curva resultante de $\Delta\text{pH}=0$ para un valor particular de pH_i dará el pH_{pzc} de la muestra.

2.9. Caracterización de la sorción de As(V) sobre el material sorbente

La sorción de As(V) sobre el material sorbente se caracterizó mediante isothermas de sorción. Las isothermas de sorción representan la relación entre la cantidad de soluto adsorbido y la cantidad de sorbente utilizado. Se denominan isothermas pues los experimentos se realizan a temperatura constante.

Las isothermas de sorción se modelaron a través del modelo de complejación superficial simple. Este modelo se desarrolló adoptando las siguientes hipótesis: 1) Existe un número fijo de puntos accesibles disponibles en la superficie del adsorbente, todos los cuales poseen la misma afinidad, 2) La sorción es reversible y 3) Siempre se alcanza la condición de equilibrio. Este modelo está basado en las siguientes reacciones y expresiones cuantitativas.



$$K = \frac{\{\equiv SM\}}{\{\equiv S\}\{M\}} \quad (2.6)$$

$$C_{T,\equiv S} = [\equiv S] + [\equiv SM] \quad (2.7)$$

Reemplazando (2.7) en (2.6), queda

$$K = \frac{[\equiv SM]}{[C_{T,\equiv S} - [\equiv SM]]\{M\}}$$

$$K \cdot [M] = \frac{[\equiv SM]}{C_{T,\equiv S} - [\equiv SM]}$$

$$\frac{K[M]}{1 + K[M]} = \frac{[SM]}{C_{T,=S}}$$

$$[SM] = C_{T,=S} \cdot \frac{[M]}{1/K + [M]}$$

Donde:

$\equiv S$ = Sitio superficial del sorbente

M = Sorbato en solución

$\equiv SM$ = Complejo superficial formado sobre la superficie del sorbente

Los ensayos para determinar las isothermas de sorción se realizaron por triplicado, adicionando dosis variables de MOCC de 0,03; 0,25; 2,5; 12,5; 18,75; 25; 37,5; 50 y 62,5g/L en soluciones de 2 mg/L As (V). Los experimentos se realizaron a 25 °C, F.I. 0,01 M y 0,1M, pH 5, 7 y 9, y con agitación constante de 200 rpm. Después de 24 h. se filtró la mezcla con papel Wathman N° 40 y se determinó la concentración de As en el filtrado.

2.9.1. Cinética de sorción del As(V)

La cinética de la sorción de As(V) sobre el MOCC se evaluó para tiempos de 10, 20, 30, 60, 120, 180, 240, 360, 480 y 1440 min., para una suspensión de 20 g/L de sorbente, 2 mg/L de As(V), F.I. 0,01M, y pHs 5, 7 y 9. Se agitó por un periodo de 24 h. y posteriormente se filtró en papel Wathman N° 40.

2.9.2. Efecto del pH sobre la sorción del As(V)

El efecto del pH sobre la sorción de As(V) se evaluó usando suspensiones de 25 g/L de sorbente, 2 mg/L As(V), F.I. 0,01 M, tratados con cantidades variables de 0,1M HNO₃ y 0,1M NaOH para obtener soluciones en el rango de pH de 3 a 10. Las soluciones se agitaron por 24 horas, transcurrido dicho tiempo se filtró y posteriormente se acidificaron con HNO₃ para determinar la concentración de As remanente por el ICP.

2.9.3. Efecto de la dosis del MOCC

El efecto de la dosis del MOCC sobre la sorción de As(V) se evaluó usando dosis variables de sorbente de 0,03; 0,25; 2,5; 12,5; 18,75; 25; 37,5; 50 y 62,5g/L, para 2 mg/L As(V), F.I. 0,01M y pH 5, 7 y 9. Los reactores se agitaron a 200 rpm durante 24 horas hasta alcanzar un pseudoequilibrio, posteriormente las soluciones se filtraron y finalmente las muestras fueron acidificadas con HNO₃ para medir el As remanente por el ICP. El proceso descrito se realizó por triplicado.

2.9.4. Efecto de la fuerza iónica sobre la sorción del As (V)

El efecto de la fuerza iónica sobre la sorción de As(V) se evaluó para 0,1M y 0,01M acondicionados con NaNO₃, las isotermas se desarrollaron para concentraciones de $2,2 \pm 0,5$ mg/L de As(V) con dosis variable de MOCC (0,05 - 50 g/L), para un tiempo de contacto de 24 h, 25 °C, pH=7 y agitación de 200 rpm.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Evaluación de los métodos de recubrimiento con MnO_x en diversos sustratos sólidos

La aplicación de los distintos métodos de recubrimiento cambió el aspecto de los sustratos, de acuerdo a lo que se indica en la Figura III.1. Las muestras de zeolita, glauconita y arena tratadas mediante la evaporación del $Mn(NO_3)_2$ adquirieron un color marrón oscuro, cambio que se observó en menor grado al emplear la reducción del $KMnO_4$ con HCl y la oxidación del Mn con $KMnO_4$. Sin embargo, a través de la reducción del $KMnO_4$ con $Na_2S_2O_3$ y oxidación del $Mn(NO_3)_2$ con $KMnO_4$ no se observaron cambios en el color. La tabla III.1 muestra el contenido de Mn logrado en los distintos materiales sorbentes recubiertos y en su estado natural.

Tabla III.1: Contenido de Mn (expresado en $mg\ Mn/g$) en los materiales sorbentes en su forma natural y luego de los distintos tratamientos. Los valores mas altos se observaron para el C.A y la zeolita mediante reducción del $KMnO_4$ con HCl y por oxidación del Mn por evaporación del $Mn(NO_3)_2$ respectivamente. Los métodos menos efectivos fueron por reducción del $KMnO_4$ con $Na_2S_2O_3$, y por oxidación del $MnSO_4$ con $KMnO_4$.

Sustrato sólido	Método de recubrimiento					
	Sin Recubrir	$KMnO_4 + HCl$	$KMnO_4 + Na_2S_2O_3$	$MnSO_4 + KMnO_4$	$Mn(NO_3)_2 + KMnO_4$	Evap. de $Mn(NO_3)_2$
	Contenido de Mn ($mg\ Mn/g$ material)					
Zeolita	$0,36 \pm 0,1$	$1,81 \pm 0,1$	$0,37 \pm 0,1$	$0,38 \pm 0,1$	$2,59 \pm 0,1$	$43,91 \pm 0,5$
Glauconita	$0,65 \pm 0,1$	$5,86 \pm 0,5$	$0,89 \pm 0,1$	$0,77 \pm 0,1$	$2,67 \pm 0,1$	$28,31 \pm 0,5$
Carbón activado	$0,08 \pm 0,01$	$48,55 \pm 0,5$	$0,26 \pm 0,1$	$0,21 \pm 0,1$	$4,40 \pm 0,1$	$9,27 \pm 0,1$
Arena	$0,03 \pm 0,01$	$3,57 \pm 0,5$	$0,12 \pm 0,1$	$0,20 \pm 0,1$	$0,32 \pm 0,1$	$9,83 \pm 0,1$




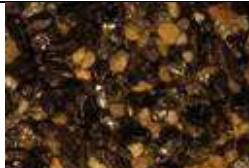




















Sustratos Sólidos	METODOS PARA RECUBRIR SUSTRATOS SOLIDOS CON MnO _x				
	KMnO ₄ + HCl (a)	KMnO ₄ + Na ₂ S ₂ O ₃ (b)	MnSO ₄ + KMnO ₄ (c)	Mn(NO ₃) ₂ + KMnO ₄ (d)	Mn(NO ₃) ₂ evaporation (e)
 Arena					
 Glauconita					
 Zeolita					
 Carbón Activado					

Figura III.1: Se observa que los métodos de recubrimiento que produjeron un mayor cambio en la apariencia fueron por reducción del KMnO₄ con HCl (a) y por oxidación del Mn mediante la evaporación del Mn(NO₃)₂ (e), mientras que los métodos que produjeron un menor cambio fueron por reducción del KMnO₄ con Na₂S₂O₃(b), oxidación del MnSO₄ con KMnO₄ en medio básico (c) y por oxidación del Mn(NO₃)₂ con KMnO₄ en solución alcalina (d).

Los materiales recubiertos presentan contenidos de Mn en el rango de 0,12 (arena tratada con la reducción del KMnO_4 con $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) y 48,5 (C.A. tratado con la reducción del KMnO_4 con HCl) mg Mn/g sorbente. Los métodos más efectivos fueron a través de la evaporación de $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ y por reducción del KMnO_4 con HCl. Los sustratos sólidos que favorecieron más el recubrimiento fueron el C.A. y la zeolita. La arena en general tuvo recubrimientos más bajos (9, 83 mMn/g) comparado con los otros materiales

Estos resultados son consistentes con la literatura, alcanzándose en algunos casos mayores recubrimientos que los reportados en la literatura. La Tabla III.2 presenta una comparación de estos métodos reportados en la literatura.

Tabla III.2: Comparación de cantidad de Mn en diferentes sustratos reportados en la literatura y lo obtenido experimentalmente en este estudio.

Autor	Metodología Empleada	Literatura	Experimental
Bajpai & Chaudhuri, 1999	La producción de birnesita ($\delta\text{-MnO}_2$) se realizó por oxidación del MnCl_2 con KMnO_4 .	0,1 mg Mn/g arena	0,2 mg Mn/g arena
Guha et al., 2001	El recubrimiento de la arena con pirolusita ($\beta\text{-MnO}_2$) se realizó con $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a 157 °C por 3 días.	2,47 mg Mn/g arena	9,83 mg Mn/g arena
Han et al., 2006	El recubrimiento de MnO_x se realizó adicionando HCl. a una solución en ebullición de KMnO_4	5.46 mg Mn/g arena	3,57 mg Mn/g arena
Jahn B., 2005	El recubrimiento del carbón activado, arena y zeolita se realizó mediante la reducción del KMnO_4 con $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	0,35 mg Mn/g C.A. 0,36 mg Mn/g arena	0,26 mg Mn/g C.A. 0,12 mg Mn/g

3.2. Estudio batch de sorción de As(V) para la selección del método de recubrimiento

Los resultados de las pruebas batch de remoción de 1 y 10 mg/L de As(V) por los distintos sorbentes recubiertos con MnO_x y en su estado natural se presentan en la Tabla III.3, y se grafican en las Figuras III.2 y III.3.

Las máximas eficiencias de remoción del As(V) fueron logradas con los sustratos sólidos recubiertos por descomposición termal del $Mn(NO_3)_2$. Para 1 mg/L As(V) se lograron eficiencias de remoción superiores al 99% con el C.A, zeolita y glauconita, y para 10 mg/L As(V) estas eficiencias disminuyeron al 98,7%, 98% y 92% para el C.A., zeolita y glauconita respectivamente. Otro método de recubrimiento efectivo fue mediante la reducción del $KMnO_4$ con HCl, obteniendo eficiencias de remoción desde 55% hasta 99%. Sin embargo ninguno de estos métodos fue efectivo para la arena porque la máxima eficiencia de remoción fue 76% para 1 mg/L As(V), empleando el método por descomposición termal del $Mn(NO_3)_2$.

Tabla III.3: Eficiencias de remoción y capacidades de sorción de As (V) por los materiales sorbentes recubiertos con MnO_x y en su estado natural para 1 y 10 mg/L de As(V), F.I. 0,01 M, pH=5, velocidad = 200 rpm y t = 24 h. Las remociones observadas se encuentran en el rango de 0 a 99,9%. Las mejores eficiencias de remoción se observan para el C.A. recubierto con MnO_x empleando el método por descomposición termal del Mn(NO₃)₂.

Mineral / Método	Unid	Sin Recubrir		Método 1 (KMnO ₄ +HCl)		Método 2 (KMnO ₄ +Na ₂ S ₂ O ₃)		Método 3 (MnSO ₄ +KMnO ₄)		Método 4 (Mn(NO ₃) ₂ +KMnO ₄)		Método 5 (Evap. del Mn(NO ₃) ₂)	
Zeolita													
Conc. Inicial de As (V)	mg/L	1,01	10,39	1,02	10,4	1,03	10,37	1,01	10,43	1,04	10,36	1,03	10,35
Conc. de equilibrio de As (V)	mg/L	0,22	6,16	0,07	4,63	0,19	5,85	0,25	6,52	0,26	6,71	0,004	0,25
Capacidad de adsorción	mg As/g	0,03	0,17	0,04	0,22	0,03	0,17	0,03	0,16	0,03	0,14	0,04	0,39
Rend. de adsorción	%	78,5	40,7	92,9	55,5	81,9	43,6	75,3	37,5	74,7	35,2	99,6	97,6
Glauconita													
Conc. Inicial de As (V)	mg/L	0,99	10,51	1,03	10,45	1,02	10,34	0,86	10,28	0,90	10,42	0,94	10,33
Conc. de equilibrio de As (V)	mg/L	0,25	5,45	0,01	0,88	0,23	5,42	0,35	6,03	0,26	6,10	0,006	0,80
Capacidad de adsorción	mg As/g	0,03	0,20	0,04	0,38	0,03	0,19	0,02	0,16	0,02	0,17	0,04	0,37
Rend. de adsorción	%	75,2	48,1	99,2	91,6	77,7	47,6	59,1	41,3	71,6	41,4	99,3	92,3
Carbón activado													
Conc. Inicial del adsorbato As (V)	mg/L	1,03	11,02	0,93	11,02	1,02	11,02	0,96	11,02	0,90	11,02	0,93	11,02
Conc. de equilibrio de As (V)	mg/L	1,02	10,44	0,02	1,47	1,02	10,58	0,96	10,38	0,08	7,69	0,0008	0,15
Capacidad de adsorción	mg As/g	0,0003	0,02	0,04	0,38	0	0,02	0	0,03	0,03	0,13	0,04	0,43
Rend. de adsorción	%	0,7	5,3	97,6	86,7	0	4,0	0	5,8	90,9	30,2	99,9	98,7
Arena													
Conc. Inicial del adsorbato As (V)	mg/L	1,09	10,22	1,02	10,16	1,02	10,03	1,02	10,06	1,04	10,03	0,99	10,13
Conc. de equilibrio de As (V)	mg/L	1,08	8,66	0,83	7,96	1,01	8,39	1,01	8,48	0,97	8,49	0,24	7,32
Capacidad de adsorción	mg As/g	0,0003	0,06	0,01	0,09	0,0004	0,06	0,0002	0,06	0,003	0,06	0,03	0,11
Rend. de adsorción	%	1,1	15,3	19,1	21,7	1,1	16,4	0,3	15,7	7,2	15,4	75,5	27,7

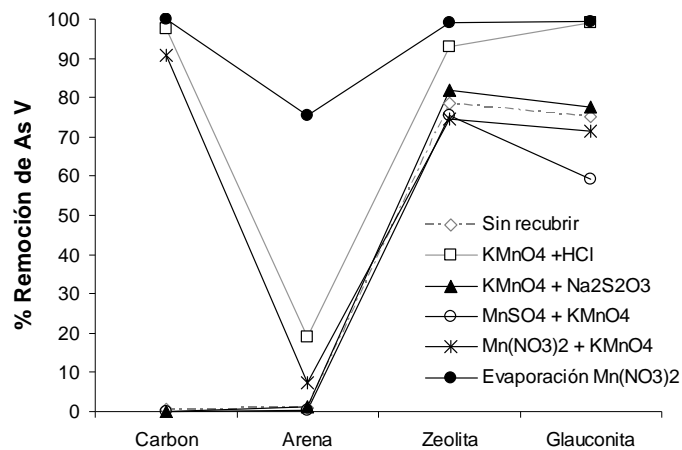


Figura III.2: Eficiencias de remoción de As(V) empleando diversos sustratos recubiertos, para $C_0 = 1 \text{ mg/L As (V)}$, $\text{pH}=5$, F.I. $0,01 \text{ M}$, velocidad = 200 rpm y $t=24 \text{ h}$. Las máximas eficiencias se obtienen a través del método de evaporación del $\text{Mn(NO}_3)_2$.

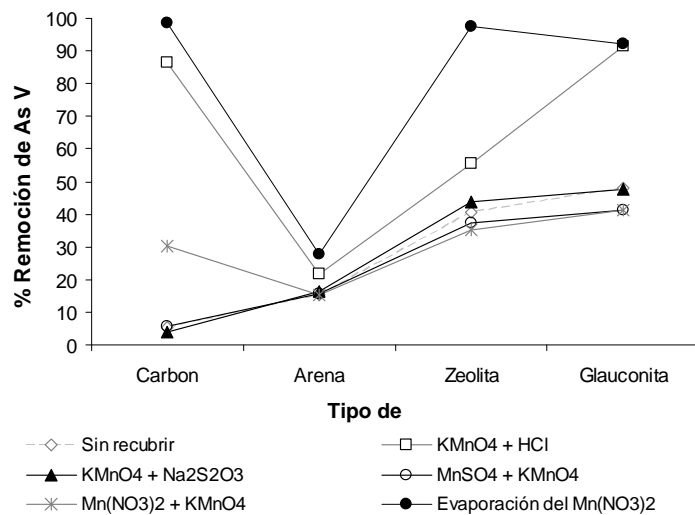


Figura III.3: Eficiencias de remoción de As(V) empleando diversos sustratos recubiertos, para $C_0 = 10 \text{ mg/L As (V)}$, $\text{pH}=5$, F.I. $0,01 \text{ M}$, velocidad = 200 rpm y $t=24 \text{ h}$. Las máximas eficiencias se obtienen a través del método de evaporación del $\text{Mn(NO}_3)_2$.

3.3. Características del C.A. y del MOCC

De los resultados anteriores se destaca que el material sorbente de mayor interés es el C.A. recubierto con MnO_x (MOCC) empleando el método de recubrimiento por descomposición termal del $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$. Por esta razón, se procedió a realizar una caracterización más profunda de su comportamiento.

Las micrografías SEM del C.A. y del MOCC son presentados en la Figura III.4. El C.A. no recubierto tiene una superficie con escasa rugosidad a una escala de $10\ \mu\text{m}$. comparado con la superficie del MOCC que es muy rugosa.

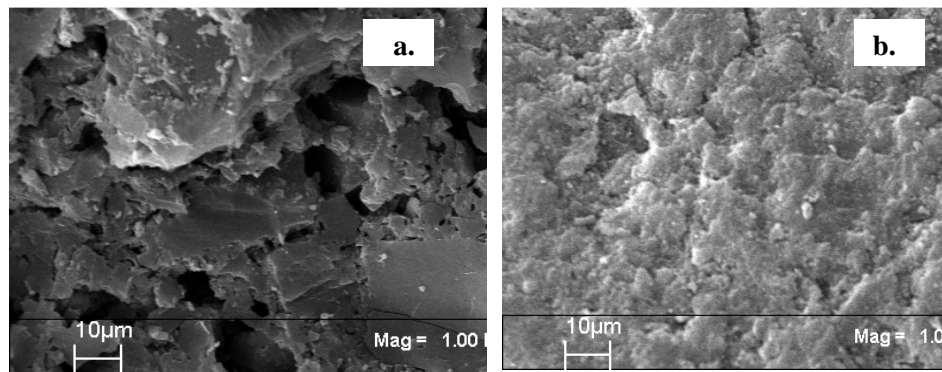


Figura III.4: Micrografía SEM de la superficie del C.A. (a) y del MOCC. (b). La escala gráfica es de $10\ \mu\text{m}$. Se observa que el recubrimiento con MnO_x produce un aumento en la rugosidad de la superficie del C.A.

La Figura III.5 presenta el espectro EDS que indican la siguiente composición elemental aproximada del C.A., del MOCC y del C.A. empleado en las isotermas para remover As. En la Figura III.5 (a) el C.A. aparte del peak de Au, que es el elemento principal debido al recubrimiento, contiene: 86% C, 9,6% O, 2,5% Si, 0,7% Al, 0,5% Fe y 0,4% Ca. En la Figura III.5 (b) el MOCC contiene: 73% C, 16% O, 2,2% Mn, 1,3% Cl, 1,3% Al, 1% Ca, 0,9% Si y 0,6% Fe. Y en la Figura III.5 (c) el MOCC luego de ser utilizado para

remover As (V) contiene aproximadamente: 65,3% C, 16,24% O, 7,32% Al, 5,08% Fe, 3,45% Mn, 1,48% Si, 0,42 % Cl, 0,37% Ca y 0,35% As.

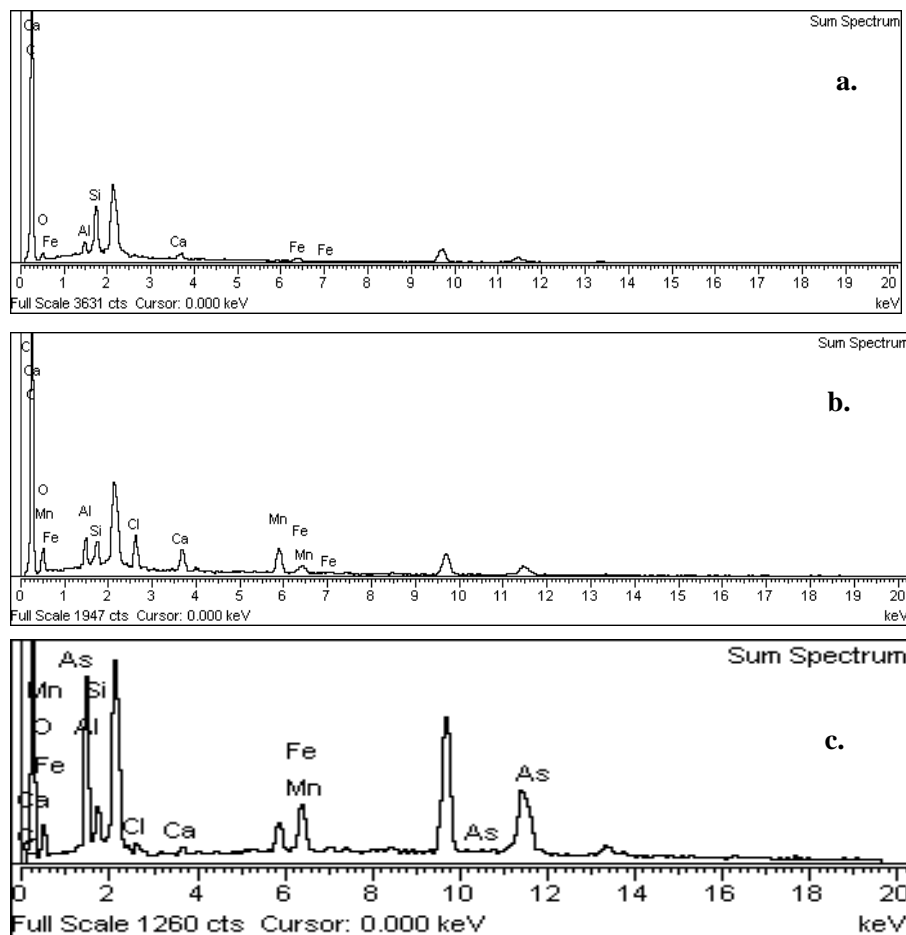
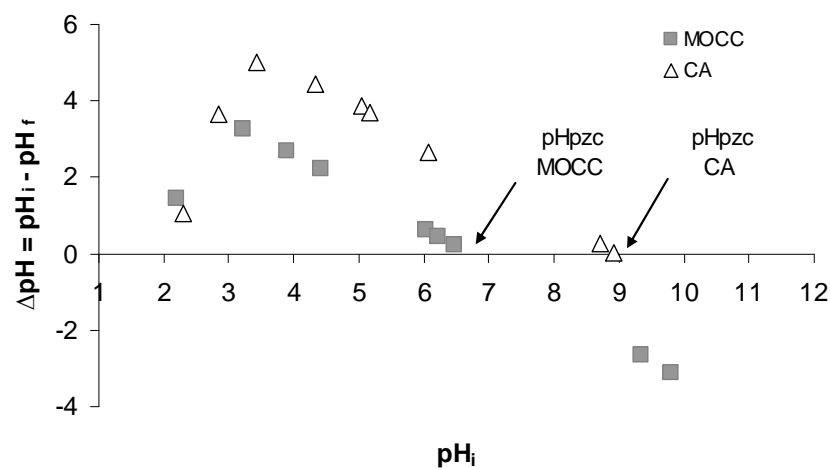


Figura III.5: Espectro EDS del C.A. (a), del MOCC (b) y del C.A. después de la sorción del As(c). Se observa Mn después del recubrimiento y As después de la sorción en el C.A.

El área superficial específica para el MOCC es $526 \text{ m}^2/\text{g}$ mientras que para el C.A. es $1274 \text{ m}^2/\text{g}$. Esta disminución se atribuye probablemente a la obstrucción de los poros del C.A. por los MnO_x .

La Figura III.6 muestra el resultado de la prueba para estimar el pH_{pzc} de los materiales sorbentes de acuerdo al método de Mohapatra et al. 2006. El pH_{pzc} del C.A. es 9, mientras que el pH_{pzc} del C.A. recubierto con Mn es de 6,85.



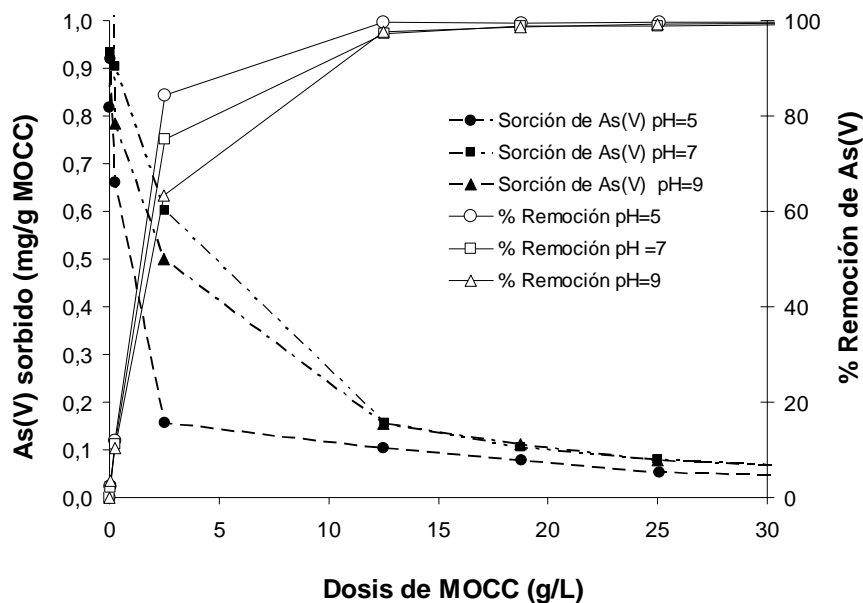
Fuente: Elaboración propia.

Figura III.6: pH_{pzc} para el C.A. y para el MOCC, para F.I. 0,01M ($NaNO_3$) realizado por el método de Mohapatra et al. (2006). Existe una disminución del pH_{pzc} cuando el C.A. es recubierto con MnO_x .

3.4. Isotermas de sorción de As(V) sobre el MOCC

3.4.1. Efecto de la dosis del MOCC sobre la remoción del As(V)

La Figura III.7 muestra la sorción y la eficiencia de remoción del As(V) en función de la dosis del MOCC. En este se observa el incremento del porcentaje de sorción de As(V) para pH 7 desde un 75% hasta 98% con el incremento de la cantidad del adsorbente desde 2,5 g/L hasta 12,5 g/L respectivamente. Esto se debe a la disponibilidad de más sitios de sorción para la complejación de los iones de As (V) a medida que se aumenta la dosis del material sorbente.



Fuente: Elaboración propia.

Figura III.7: Efecto de la dosis de MOCC, para pH 5, 7 y 9, F.I. 0.01 M, y $C_o = 2 \pm 0.2$ mg/L As(V), 25 °C. Se incrementa la sorción del As(V) cuando se incrementa la cantidad del adsorbente.

3.4.2. Isotermas de sorción para la remoción del As(V) con el MOCC

La máxima capacidad de sorción del As(V) por el MOCC fue 1,27 mg/g, logrando eficiencias de remoción sobre el 99% (0,002 mg As (V)) para pH 5, pero disminuye a 0,74 y 1,15 mg/g para pH 7 y 9 respectivamente. Esta observación es consistente con lo descrito por Scott & Morgan (1995) quienes señalan que la sorción del As (V) sobre la superficie de óxidos se produce cuando el pH de la solución es menor al pH_{pzc} pero desorben para valores de pH apreciablemente mayores al pH_{pzc} .

Los resultados de las experiencias de sorción para diferentes pH se muestran en la Tabla III.4 y en la Figura III.8. Los ajustes de los parámetros del modelo de complejación

superficial (tipo Langmuir) se realizaron por mínimos cuadrados los cuales se presentan en la Tabla III.5 Los valores de “C_{máx}” se encuentran en el rango de 0,71 a 1,09 mg As/g sorbente. El valor del parámetro K varía en el rango de 0,10 a 0,17.

De acuerdo a lo indicado en la Tabla III.6 se observa que el parámetro C_{máx} obtenido por diversos autores varía de 0,18 a 9 mg As/g, en este estudio se ha obtenido un C_{máx} de 1,09 mg As/g.

Tabla III.4: Comparación de los resultados experimentales de las concentraciones en equilibrio y los porcentajes de remoción para pH 5, 7 y 9.

Dosis de MOCC (g/L)	pH 5		pH 7		pH 9	
	Ce (mg/L)	% Remoción	Ce (mg/L)	% Remoción	Ce (mg/L)	% Remoción
0,04	1,907	3,21	1,99	1,30	1,955	2,70
0,3	1,738	11,82	1,83	9,17	1,802	10,30
2,5	0,213	89,20	0,64	68,07	0,567	71,78
12,5	0,013	99,32	0,053	97,40	0,039	98,05
18,8	0,014	99,29	0,027	98,64	0,025	98,75
25,0	0,006	99,68	0,022	98,92	0,015	99,24
37,6	0,005	99,74	0,012	99,43	0,011	99,44
50,1	0,004	99,78	0,010	99,50	0,008	99,61
55,1	0,002	99,90	0,006	99,68	0,005	99,73

Tabla III.5: Comparación de los parámetros de sorción obtenidos por mínimos cuadrados relativos y absolutos.

pH	Parámetros de sorción	Método de mínimos cuadrados relativos	Método de mínimos cuadrados absolutos
pH 5	Keq	0,10	0,21
	Cmax	1,09	1,40
pH 7	Keq	0,16	0,19
	Cmax	0,71	0,74
pH 9	Keq	0,17	1,14
	Cmax	0,89	1,75

Tabla III.6: Parámetros característicos de la sorción del As sobre los MnO_x obtenidos por otros autores.

Tipo de Oxido de Manganeso	Condiciones experimentales	Remoción	Referencia
Birnesita	pH 5 - 10 20 mM $NaNO_3$	8,6 mg As/g	Driehaus et al. (1995)
Natural	Agua potable real con 0,028 mg/L As	0,18 mg As/g	Ouvrard et al. (2001)
Birnesita	0,1 M NaCl 7,5 mg/L de As	9 mg As /g	Manning et al. (2002)
MnO_x	pH 5, 7 y 9 0,01 M $NaNO_3$ 2mg/L As(V)	1,09 mg As /g	Este estudio

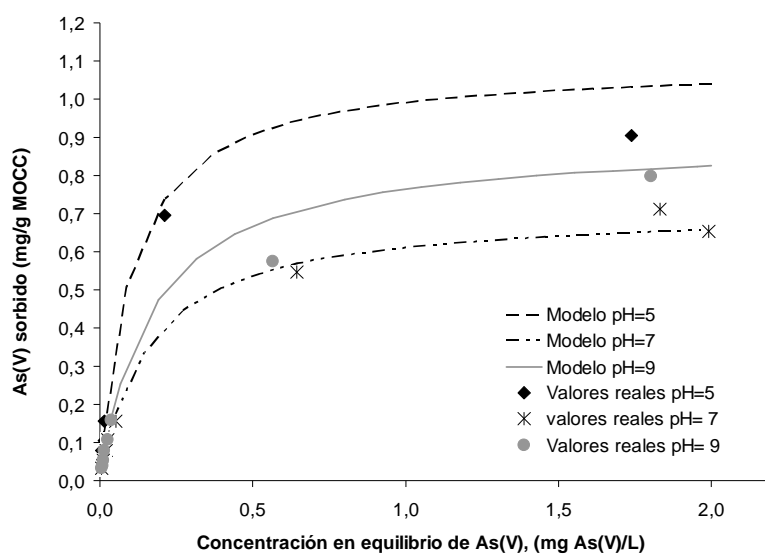


Figura III.8: Isotermas de sorción considerando el modelo de complejación superficial simple, con diferentes dosis de MOCC, para pH 5,1, 7,1 y 9,1 \pm 0,1 respectivamente, F.I. 0,01M $NaNO_3$, 25 °C, 200 rpm, 24 h, $C_o = 2$ mg As(V)/L. La máxima capacidad de sorción se observa para pH=5.

3.4.3. Cinética de sorción del As(V)

El efecto del tiempo de contacto en la sorción del As(V) para un reactor agitado a 200 rpm son ilustrados en la Figura III.9. Partiendo de una concentración inicial de 2 mg/L As(V), F.I. 0,01M para pH 5, 7 y 9, se observa una remoción de 58 %, 69% y 59% en 10 min. respectivamente.

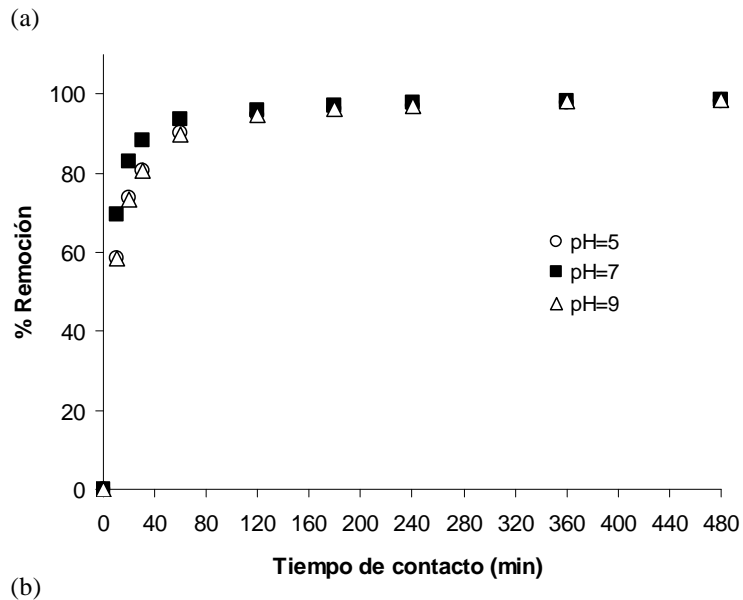
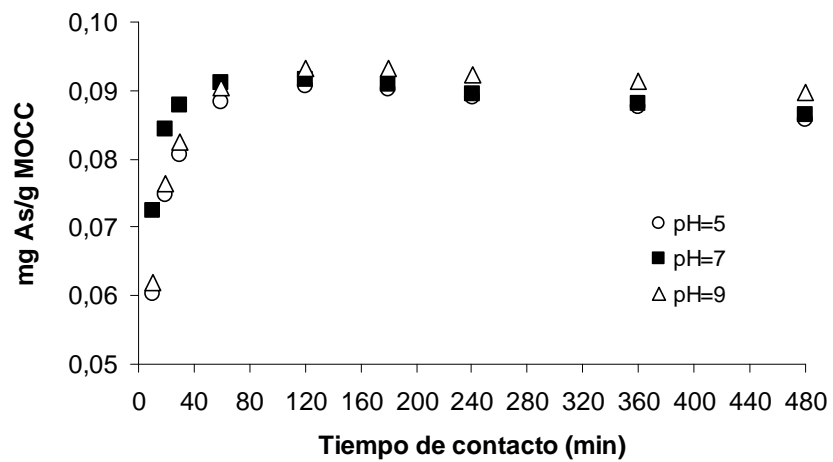


Figura III.9: Capacidad de sorción vs. tiempo (a). Porcentaje de sorción vs. tiempo (b), para $C_0 = 2$ mg/L As(V), F.I.= 0,01M, pH 5, 7 y 9, Se observa una cinética más lenta para pH 5 y 9.

3.4.4. Efecto del pH sobre la sorción del As(V)

En la Figura III.10 se muestra, que la cantidad de As(V) sorbido y precipitado en el MOCC desciende desde 0,074 a 0,071 mg/g As(V) cuando el pH se incrementa de 3 a 10. Estudios han confirmado que la retención del As(V) es usualmente alto para pH bajo, la máxima retención de As(V) es usualmente logrado en el rango de pH de 4 a 5. Por ejemplo, Takamatsu et al. (1985) determinó que sobre el 80% del arsenato fue sorbido por los MnO_x amorfos para pH 4. Es bastante conocido que el pH del sistema es una variable importante en el proceso de sorción. La carga del adsorbato y el adsorbente frecuentemente dependen del pH de la solución. Además, la carga superficial de los MnO_x es también dependiente del pH de la solución debido al intercambio de los iones H^+ . Los grupos superficiales de los MnO_x son anfóteros y pueden funcionar como ácido o base.

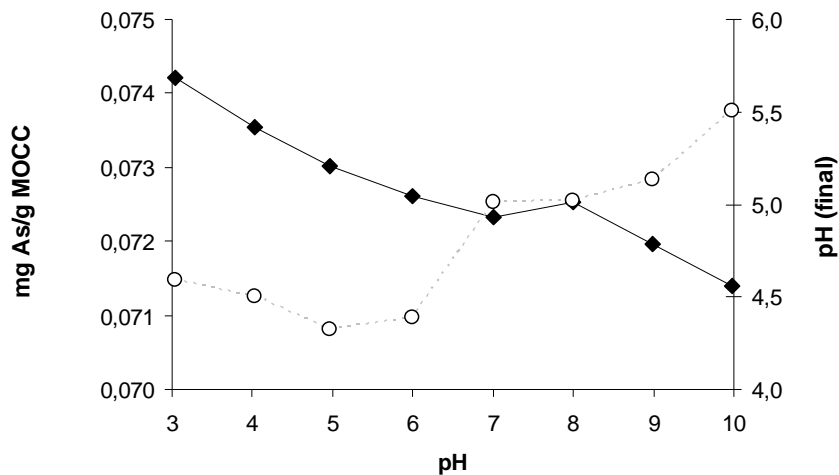


Figura III.10: Efecto del pH sobre la cantidad sorbida de As(V) por el MOCC. Para $C_o = 2\text{mg/L}$ As(V), $0,025\text{ g/L}$ MOCC, 24 h y $25\text{ }^\circ\text{C}$. La sorción del As(V) desciende para un incremento del pH.

3.4.5. Efecto de la fuerza iónica sobre la sorción del As(V)

La Figura III.11, se muestra que al incrementar la fuerza iónica disminuye la capacidad de sorción de As(V) por el MOCC.

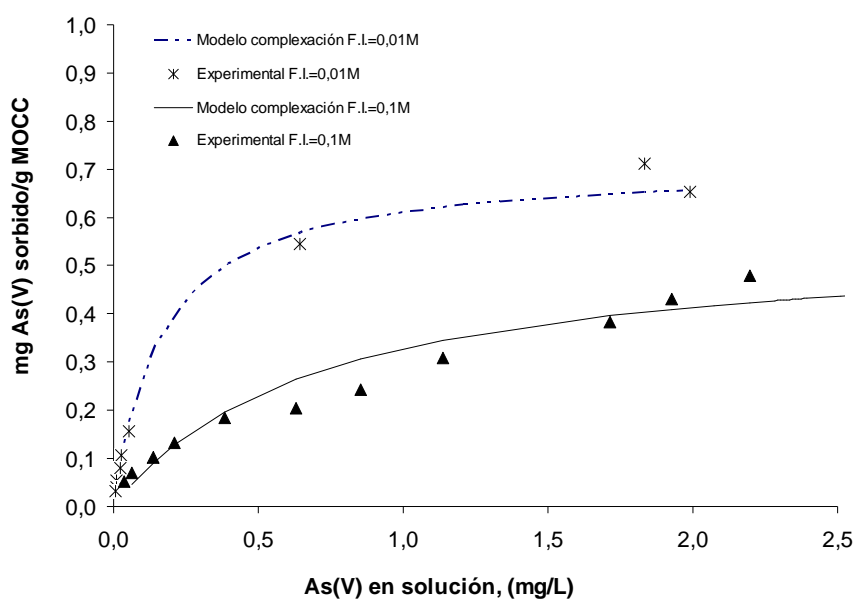
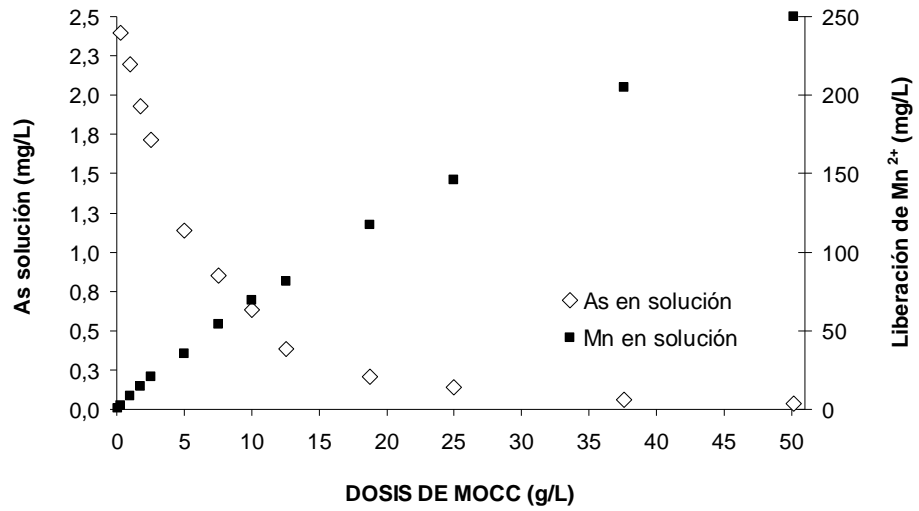


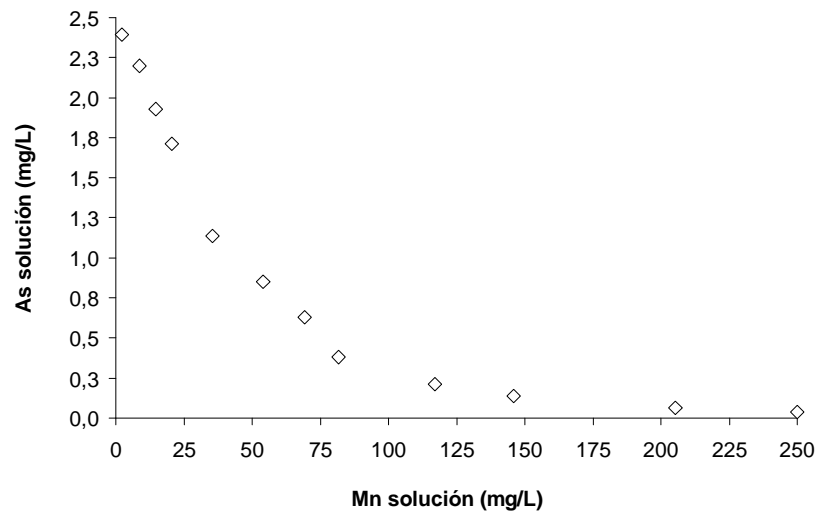
Figura III.11: Efecto de la F.I. en la sorción del As(V) por el MOCC, para $C_0 = 2,2 \pm 0,5$ mg/L As(V), dosis variable de MOCC (0,001-2 g), pH=7, 24 h y 25 °C. Con el incremento de la F.I. disminuye la capacidad de sorción del As(V).

3.4.6. Liberación de Mn^{2+} durante la sorción de As(V)

La Figura III.12 muestra un incremento de la liberación de Mn soluble en el proceso de sorción del As(V), en una suspensión de 2 mg/L As(V) con diferentes cantidades de MOCC, para pH 7, 25 °C y F.I. 0,1M. Estos resultados son consistentes con lo reportado por Scott & Morgan (1995), que observaron que la razón (Mn^{2+} liberado/As(V)) se incrementa desde 0,2 hasta 0,9 a medida que progresa la reacción.



(a)



(b)

Figura III.12: Liberación de Mn²⁺ a medida que se sorbe el As(V) (a), As en solución vs Mn liberado (b). Para C₀ = 2,2 ± 0,5 mg/L As(V), dosis variable de MOCC (0,001 – 2 g), pH=7, 24 h y 25 °C. Existe un incremento de la liberación de Mn soluble en el proceso de sorción del As(V).

IV. CONCLUSIONES

Se evaluaron metodologías para recubrir sustratos sólidos como el carbón activado, zeolita, glauconita y arena con óxidos de manganeso y se cuantificó su capacidad con la finalidad de emplearlos para remover As(V) del agua. De todas las metodologías empleadas, la más efectiva para la remoción del As fue la evaporación del $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, logrando remover bajo los niveles de 0,01 mg/L. El recubrimiento con Mn aumenta la rugosidad de la superficie del C.A., y disminuye el área BET de 1274 a 526 m^2/g . La eficiencia de remoción del As(V) es mayor a medida que se incrementa la dosis del MOCC y el pH de la solución desciende después de la sorción. A pH 5 se ha logrado eficiencias de remoción superiores al 99% para 2 mg/L As(V) con una cantidad equivalente a 12.5 g/L de MOCC, esta eficiencia disminuye al 98% para pH 7 y 9, durante las reacciones existe liberación de Mn^{2+} y con el incremento de la F.I. disminuye la capacidad de sorción del As(V). El MOCC es una alternativa para remover As pero es necesario seguir trabajando para poder regenerar los sustratos con MnO_x y evitar la liberación del Mn^{2+} .

BIBLIOGRAFÍA

Bajpai S. & Chaudhuri, M. (1999). Removal of arsenic from ground water by manganese dioxide-coated sand. *Journal of Environmental Engineering*. 125(8), 782-784.

Chiu V. & Hering J. (2000). Arsenic adsorption and oxidation at manganite surfaces. 1. Method for simultaneous determination of adsorbed and dissolved arsenic species. *Environmental Science & Technology*. 34(10), 2029-2034

Del Campo Nicolás (2004). Identificación de zeolitas. *Minera Formas* www.mineraformas.cl. Descargada el 12 de Noviembre de 2007.

Driehaus W., Seith R. & Jekel M. (1995). Oxidation of arsenate (III) with manganese oxides in water treatment. *Wat. Res.* 29, 1, 297-305.

Guha Hillol, Saiers James E., Brooks Scott, Jardine Phil, & Jayachandram Krishnaswamy; (2001). Chromium transport, oxidation, and adsorption in manganese-coated sand. *Journal of Contaminant Hydrology*. 49, 311-334.

Han R., Zou W., Zhang Z., Shi J. & Yang J., (2006) Removal of copper(II) and lead(II) from aqueous solution by manganese oxide coated sand I. Characterization and kinetic study. *Journal of Hazardous Materials B*. 137, 384-395.

Hanson A., Bates J., Heil D., & Bristol A., (1999). Arsenic removal from water using manganese greensand: laboratory scale batch and column studies. *Water Treatment Technology Program Report No. 41*.

Jahn B., (2005). Caracterización de medios de filtración cubiertos de óxidos de manganeso para la remoción de arsénico. Tesis para optar el grado de Magíster en Ciencias de la Ingeniería. P.U.C. - TUC 2005 J25c c.2

Jiménez Gregorio V. (1999). Especiación de arsénico en suelos contaminados tras el accidente minero de Aznalcollar. Universitat de Barcelona – Tesis de Master Experimental en Química.

Liu D., Sansalone J., Cartledge F. & Kolich J., (2001a) Divalent heavy metal removal using manganese oxide coated polymeric media for storm water treatment. WER and WEFTEC Research Symposium.

Liu D., Teng Z., Sansalone J., Member, ASCE & Cartledge F. (2001b) Surface characteristics of sorptive-filtration store water media. I: Low-density ($\rho_s < 1.0$) oxide-coated buoyant media. *Journal of Environmental Engineering*. 127(10), 868-878.

Manning Bruce A., Fendorf Scott E., Ostick Benjamin & Suarez Donald L. (2002). Arsenic(III) oxidation and arsenic(V) adsorption reactions on synthetic birnessite. *Environmental Science & Technology*. 36(5), 976-981.

McKenzie R. M. (1971) The influence of cobalt on the reactivity of manganese dioxide. *Aust. J. Soil Res.* 9, 55-58.

McKenzie R. M. (1981) The surface charge on manganese dioxides. *Aust. J. Soil Res.* 19, 41-50.

Merkle P., Knocke W., & Gallagher D. (1997). Method for coating filter media with synthetic manganese oxide. *Journal of Environmental Engineering*. 123, 7, 642-649.

Mohapatra M., Sahoo S.K., Anand S. & Das R.P. (2006). Removal of As (V) by Cu(II)-, Ni(II)-, or Co (II)- doped goethite simples. *Journal of Colloid and Interface Science*. 298, 6-12.

Oscarson D., Huang P., & Hammer U. (1983). Oxidation and sorption of arsenite by manganese dioxide As influenced by surface coating of iron and aluminum oxides and calcium carbonate. 20, 233-244.

Ouvrard S., Simonnot M., & Sardin M. (2001). Removal of arsenate from drinking water with a natural manganese oxide in the presence of competing anions. *Water Science and Technology: Water Supply*. 1, 2, 167-173.

Perez-Benito J. (2002). Reduction of colloidal manganese dioxide by manganese(II). *Journal of Colloid and Interface Science*. 248, 130-135.

Petkova V., Ma. Rivera L., Piña M., & Carvajal R. (1998a). Estudio piloto para la remoción de manganeso en las fuentes de abastecimiento de agua de Guaymas, Sonora. *Instituto Mexicano de Tecnología del Agua, Ingeniería Sanitaria*, Año 10, No. 34, 18-24.

Petkova V., Rivera Ma. De L., Piña M., Avilés M., & Pérez S. (1998b). Evaluación de diversos sustratos sólidos para la remoción de arsénico de agua para consumo humano. *Instituto Mexicano de Tecnología del Agua. Ingeniería Sanitaria y Ambiental*, Año 10, N°. 34, 18-24.

Romero L., Alonso H., Campano P., Fanfani L., Cidu R., Dadea c., Keegan T., Thornton I. & Farago M., (2003). Arsenic enrichment in waters and sediments of the Rio Loa (Second Region, Chile). *Applied Geochemistry* 18, 1399-1416.

Scott M., & Morgan J. (1995). Reactions at oxide surfaces. 1. oxidation of As(III) by synthetic birnessite. *Environmental Science & Technology*. 29, 8, 1898-1905.

Shaofen Wang J. & Wai Chien M. (2004). Arsenic in drinking water-A global environmental problem. *Journal of Chemical Education*. 81, 2, 207-213.

Smith A., Hopenhayn-Rich C., Bates M., Goeden H., Hertz-Picciotto I., Duggan H., Wood R., Kosnett M. & Smith M. (1992). Cancer risks from arsenic in drinking water. *Environmental Health Perspectives*. 97, 259-267.

Takamatsu T., Kawashima M., & Koyama M. (1985) The role of Mn²⁺-rich hydrous manganese oxide in the accumulation of arsenic in lake sediments. *Water Res.* 19, 1029-1032.

Thanabalasingam P. & Pickering W. F. (1986). Effect of pH on interaction between As (III) or As(V) and manganese (IV) oxide. 29, 205-216.

Tournassat C.; Charlet L.; Bosbach D. & Alain M., (2002). Arsenic (III) Oxidation by Birnessite and Precipitation of Manganese (II) Arsenate. *Environmental Science & Technology.* 36, 3, 493-500.

Tripathy S.S., Bersillon J. & Gopal K. (2006). Adsorption of Cd²⁺ on hydrous manganese dioxide from aqueous solutions. *Desalination.* 194, 11-21.

United States Environmental Protection Agency EPA. (2000). Technologies and costs for removal of arsenic from drinking water. www.epa.gov/safewater, descargada el 15 de diciembre de 2007

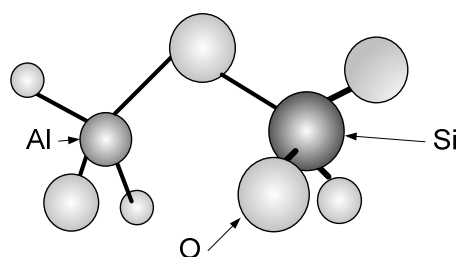
Wilson S., Kelly W., Holm T. & Talbott J. (2004) Arsenic Removal in Water Treatment Facilities: Survey of Geochemical Factors and Pilot Plant Experiments. Illinois State Water Survey & Illinois Waste Management and Research Center. <http://mtac.sws.uiuc.edu/mtacdocs/finalreports>

World Health Organization (2006). Mitigación de los efectos del arsénico presente en las aguas subterráneas – EB118/1. <http://www.who.int>.

ANEXOS

Anexo A: Características de la zeolita

Mineral compuesto por aluminosilicato (óxidos de aluminio (Al_2O_3) y cuarzo (SiO_2)) de Sodio, Calcio, Magnesio, Potasio y otros alcalinos y alcalinos térreos. Poseen una estructura cristalina eléctricamente cargada (Figura IV.1), con cavidades de dimensiones moleculares de 3-10 ángstrom, contiene iones grandes y moléculas de agua con libertad de movimiento, lo que permite el intercambio iónico. Existen diferentes tipos de zeolitas naturales de acuerdo a su composición mineralógica, entre las más comúnmente usadas y de mayor abundancia están los del tipo Clinoptilolita $Na_6[(AlO_2)_6(SiO_2)_{30}]24H_2O$ y Mordernita $(K,Ca,Na)_6(Al_9Si_{39})O_{96}.29H_2O$. (Del Campo (2004)).



Fuente: Del Campo (2004)

Figura IV.1: Estructura cristalina de la zeolita formada por tetraedros de la forma TO_4 , donde T puede ser Si, Al, B, Ga, Ge, Fe, P, Co unidos por átomos de Oxígeno.

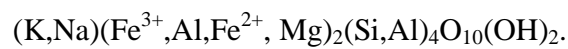


Figura IV.2: Fotografía de la zeolita empleada en el estudio.

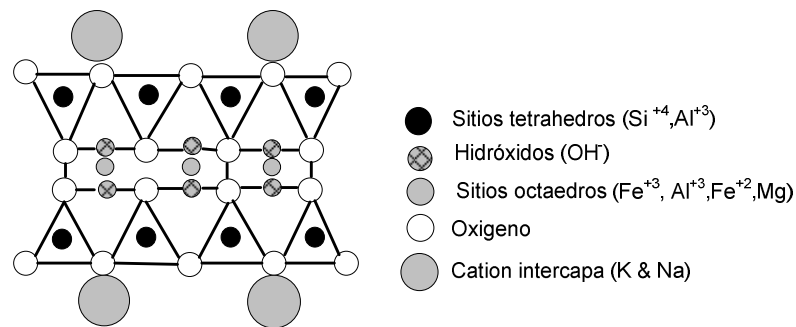
La zeolita del tipo clinoptilolita pertenece al grupo heulandita, el cual esta compuesto principalmente de sílice. El sodio es el elemento principal intercambiable, aunque, puede contener también otros cationes tales como potasio y calcio, en una proporción más pequeña. (Petkova et al. (1998a)).

Anexo B: Características de la glauconita

La glauconita es un filosilicato hidratado que pertenece al grupo llamado Illitas los cuales son miembros de un grupo de sustratos sólidos mas amplio llamado arcillas. Está compuesto principalmente por ~24% de Fe_2O_3 y ~53% de SiO_2 . La fórmula aproximada de la glauconita es:



Una representación en dos dimensiones de la estructura de la glauconita es mostrada en la Figura IV.3.



Fuente: Hanson et al. (1999)

Figura IV.3: Estructura de la glauconita.

La apariencia de la glauconita es levemente variable dependiendo de su composición exacta pero generalmente es verde con un brillo muy opaco, su forma generalmente es granular de tamaño pequeño tal como se muestra en la Figura IV.4. La glauconita que será empleada en los ensayos de laboratorio ha sido proporcionada por la Empresa Áridos Sirena S.A.



Fuente: www.unp.edu.ar/museovirtual/Minerales

Figura IV.4: Morfología/apariencia de la glauconita.

Del análisis EDS, los elementos químicos principales del C.A. son: 75-85 % Carbón, 5-10 % Oxígeno, 2-5 % Silicio, 0,5-1 % Aluminio, 0,1-0,5 % Hierro, 0- 0,5 % Calcio.

Anexo C: Primera aproximación para el dimensionamiento de una planta de tratamiento de agua potable destinada a la remoción de As(V) con MOCC.

Si consideramos una fuente de agua con concentraciones de As de 0,1 a 0,03 mg/L, pH de 7-9, sólidos disueltos totales de 100-200 mg/L (F.I.= 0,01), y se desea producir un efluente que no sobrepase el LMP de 0,01 mg/L As usando un sistema batch. Con cuatro reactores de 50 m³ en paralelo se requerirán de 25 a 111 Kg de MOCC para tratar un caudal de 56 a 333 L/s según las condiciones de operación señalados en la tabla siguiente

Tabla resumen de los parámetros de diseño para diferentes condiciones de operación mediante reactores batch para la remoción del As del agua.

Condiciones de operación				
pH	7	7	9	9
Concentración de As en el afluente de la PTA (mg/L)	0,1	0,03	0,1	0,03
Concentración de As en el efluente de la PTA (mg/L)	0,01	0,01	0,01	0,01
TSD de 107-207 mg/L. (F.I.= 0,01M)	0,01	0,01	0,01	0,01
Eficiencia de remoción requerido	90%	67%	90%	67%
Parámetros de diseño				
Volumen del reactor (m ³)	50	50	50	50
Cantidad de MOCC requerido (Kg)	111	25	108	24
Caudal de tratamiento de cada reactor (L/s)	28	83	14	42
Caudal total de tratamiento con 4 reactores (L/s)	111	333	56	167