

Remoción simultánea de hierro y manganeso de soluciones acuosas utilizando como sorbente una zeolita natural mexicana

García Mendieta Alfredo^{1,2}, Solache Ríos Marcos José^{1*} y Olgún Gutiérrez María Teresa^{1**}

1 Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Depto. de Química; Km. 36.5 Carretera México-Toluca, Salazar, Estado de México; México.

2 Instituto Tecnológico de Toluca, Av. Instituto Tecnológico s/n; Ex Rancho La Virgen, Metepec, Estado de México; México

agarciamendieta@yahoo.com.mx ,* marcos.solache@inin.gob.mx,

** teresa.olguin@inin.gob.mx

Resumen

Se evaluó la capacidad de remoción de hierro y manganeso de soluciones acuosas utilizando una zeolita natural mexicana. Se observó que el modelo de Freundlich describe adecuadamente el proceso de sorción y que existe un efecto competitivo entre ambos metales por los sitios de intercambio de la zeolita, cuando se parte de soluciones que contienen a ambos metales, impactando principalmente en la remoción de manganeso.

Introducción

El hierro y el manganeso llegan a los depósitos de agua subterránea principalmente por la filtración de aguas pluviales, superficiales y residuales que pueden contener a ambos metales o arrastrarlos de los minerales que forman las capas del suelo con que entran en contacto, así mismo el hierro puede incorporarse al agua en forma de óxidos, debido a la corrosión que ocurre en los tanques y tuberías de acero o hierro fundido de los sistemas de extracción, almacenamiento y distribución de agua potable, que por esta razón presentan un subsiguiente proceso de incrustaciones y caídas de presión (Trujillo *et al.*, 2008; WHO, 2004).

En condiciones anaerobias como las que caracterizan al agua subterránea, prevalecen las especies químicas solubles Fe(II) y Mn(II), sin embargo en condiciones aerobias como las que se presentan al

extraer y distribuir el agua potable, el oxígeno disuelto las oxida y las convierte en las especies Fe(III) y Mn(IV), las cuales son insolubles, dicha conversión es influenciada principalmente por el pH y es mucho más rápida para el hierro que para el manganeso (Baird, 2001; Droste, 1997).

El agua contaminada con hierro y manganeso genera problemas de olor y sabor metálico en alimentos y bebidas, manchas de color negro-marrón en la ropa, utensilios de baño y cocina; lo cual provoca el rechazo de los consumidores. Desde el punto de vista toxicológico, la ingestión crónica de agua contaminada con manganeso puede tener efectos adversos en el sistema nervioso y generar la enfermedad degenerativa conocida como manganismo o parkinsonismo (Bouchard *et al.*, 2007; USEPA, 2004). Por ello, la normatividad mexicana vigente establece un límite máximo permisible en agua potable para hierro y manganeso de

0.3 y 0.15 mg/L respectivamente (Modificación NOM-127-SSA1-1994).

Las zeolitas naturales son aluminosilicatos con estructura cristalina que poseen gran capacidad de adsorción e intercambio iónico, son selectivas hacia los metales pesados y abundantes en la naturaleza (Bish y Ming, 2001; Breck, 1974), siendo por ello materiales de bajo costo que han sido utilizados como sorbentes de iones metálicos en solución acuosa (Dimirkou y Doula, 2008; Wingenfelder *et al.*, 2005; etc.). El objetivo del presente trabajo fue determinar el comportamiento de sorción de hierro y manganeso de soluciones acuosas por un material zeolítico mexicano.

Metodología

Se utilizó una zeolita natural procedente del Estado de Puebla, México. El material se molió y tamizó a un tamaño de malla 30 y se acondicionó con una solución 0.5N de cloruro de sodio. Posteriormente se caracterizó mediante microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos X.

La remoción de hierro y manganeso se realizó colocando muestras de 100mg de zeolita sódica en contacto con 10 mL de soluciones que contenían Fe^{3+} , Mn^{2+} , o ambos (Fe^{3+} - Mn^{2+}), con agitación mecánica a temperatura ambiente. La concentración inicial de cada metal en solución fue de entre 2.5 y 100mg/L. El tiempo de contacto fue de 24 horas, el pH inicial se ajustó a 6.0 y cada experimento se llevó a cabo por triplicado. Después del tiempo de contacto, se separaron las fases por centrifugación y la fase acuosa se analizó mediante espectroscopia de absorción atómica para cuantificar la cantidad de hierro o manganeso en las soluciones remanentes.

Resultados y discusión

Los resultados de difracción de rayos X mostraron que la zeolita natural utilizada está constituida principalmente por zeolitas tipo clinoptilolita, heulandita y mordenita, además de cuarzo. Mediante microscopía electrónica de barrido, se identificaron estructuras con forma de ataúd, características de la clinoptilolita; descritas por Mumpton y Ormsby (1976).

Los datos experimentales para los sistemas monocomponentes se ajustaron a los modelos de las isothermas de Langmuir, Freundlich y Langmuir-Freundlich, observándose que el modelo de Freundlich fue el que mejor describió el proceso de sorción. La capacidad máxima de remoción fue 322.58 meq/kg para hierro y 232.55 meq/kg para manganeso.

La capacidad de remoción de hierro partiendo de soluciones Fe^{3+} - Mn^{2+} (312.50 meq/kg) fue muy similar a la obtenida en soluciones de un componente, sin embargo la capacidad de remoción de manganeso disminuyó significativamente (133.33 meq/kg) en soluciones de dos componentes. Lo anterior puede deberse a la competencia que se establece entre ambos metales por los sitios de intercambio iónico de la zeolita, o bien; a la oclusión de los poros que genera la presencia del hierro, el cual forma compuestos insolubles bajo las condiciones experimentales estudiadas.

Los datos experimentales para el sistema Fe^{3+} - Mn^{2+} se ajustaron al modelo de Sheindorf-Rebuhn-Sheintuch, el cual está basado en el modelo de Freundlich (Srivastava *et al.* 2006, Sag *et al.*, 2002, Sheindorf *et al.*, 1981):

$$q_{e,i} = K_{F,i} C_{e,i} \left(\sum_{j=1}^N a_{ij} C_{e,j} \right)^{n_i-1}$$

Donde: $K_{F,i}$ y n_i son los parámetros obtenidos en las isotermas individuales de Freundlich para cada componente.

$C_{e,i}$ es la concentración no adsorbida o remanente en la solución en el equilibrio, $q_{e,i}$ es la concentración adsorbida o removida por el adsorbente en el equilibrio y a_{ij} es el coeficiente de competencia que describe la inhibición de la adsorción del componente i debido a la presencia del componente j .

La inhibición en la remoción de manganeso por la presencia de hierro resultó ser más importante que la inhibición en la remoción de hierro por la presencia de manganeso ($a_{MnFe}=1.8$, $a_{FeMn}= 0.23$), estos resultados concuerdan con el comportamiento de las capacidades de sorción determinadas en sistemas monocomponentes.

Conclusiones

La zeolita natural mexicana del estado de Puebla está constituida por zeolitas del tipo clinoptilolita, heulandita y mordenita, además de otros minerales como el cuarzo.

La zeolita natural es capaz de remover de manera eficiente tanto al hierro como al manganeso de soluciones acuosas, por un mecanismo de intercambio iónico principalmente; sin embargo existe una competencia entre ambos metales por los sitios activos del sorbente cuando se parte de soluciones bicomponentes (Fe^{3+} - Mn^{2+}), afectando principalmente la remoción de manganeso.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo económico del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (Proyecto CONACYT 46219-Q), así como de la Dirección General de Educación Superior Tecnológica (DGEST).

Bibliografía

Baird, C. (2001). Química Ambiental. Editorial Reverté.

Bish, D.L. y Ming, D.W. (2001). Natural zeolites: occurrence, properties, applications. Reviews in mineralogy and geochemistry. Mineralogical Society of America. Volume 45. USA.

Bouchard, M., Laforest, F., Vandelac, M., Bellinger, D., Mergler, D. (2007). Hair manganese and hyperactive behaviors: pilot study of school-age children exposed through tap water. Environmental Health Perspectives. 115, (1): 122-127.

Breck, D.W. (1974). Zeolite molecular sieves, structure, chemistry and use. USA. John Wiley & Sons Inc.

Dimirkou, A. and Doula, M. (2008). Use of clinoptilolite and an Fe-overexchanged clinoptilolite in Zn^{2+} and Mn^{2+} removal from drinking water. Desalination. 224 (1-3): 280-292.

Droste, R.L. (1997). Theory and practice of water and wastewater treatment. USA. John Wiley & Sons, Inc.

Modificación a la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, "Salud ambiental, agua para uso y consumo humano-límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización". Publicada el 22 de noviembre de 2000 en el Diario Oficial de la Federación.

Mumpton, F.F., Ormsby, W.C. (1976). Clays and Clay Minerals. 24 (1).

Sag, Y., Akcael, B., Kutsal, T. (2002). Ternary biosorption equilibria of chromium(VI), copper(II), and cadmium(II) on rhizopus arrhizus. Separation Science and Technology, 37(2): 279-309.

Sheindorf, C., Rebhum, M., and Sheintuch, M. (1981) A Freundlich-type multicomponent isotherm. *Journal of Colloid and Interface Science*. 79: 136–142.

Srivastava V. C., Mall I. D., Mishra, I. M. (2006). Modelling Individual and Competitive Adsorption of Cadmium(II) and Zinc(II) Metal Ions from Aqueous Solution onto Bagasse Fly Ash. *Separation Science and Technology*, 41: 2685–2710.

Trujillo, E., Martínez, V., Flores, N.S. (2008). Ajuste del equilibrio químico del agua potable con tendencia corrosiva por dióxido de carbono. *Información Tecnológica*. 19 (6).

USEPA (United States Environmental Protection Agency). (2004). Drinking Water Health Advisory for Manganese. Guía técnica EPA-822-R-04-003.

WHO (World Health Organization). (2004). Guidelines for drinking water quality. Third edition. Volume I. Geneva, Italy.

Wingenfelder, U., Hansen, C., Furrer, G., Schukin, R. (2005). Removal of heavy metals from mine waters by natural zeolites. *Environmental Science and Technology*. 39, (12): 4606-4613.