

01177 18
21



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

**FACULTAD DE INGENIERIA
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO
DEPARTAMENTO DE INGENIERIA AMBIENTAL**

**REMOCION DE MANGANESO DISUELTO
MEDIANTE ZEOLITAS NATURALES
RECUBIERTAS CON OXIDOS DE MANGANESO;
CASO DE ESTUDIO**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRO EN INGENIERIA AMBIENTAL**

**PRESENTA:
ING. MARTIN PIÑA SOBERANIS**

**DIRECTOR DE TESIS:
M. EN I. VERGUINIA PETKOVA SIMEONOVA**



CUERNAVACA, MOR.

1997

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

*A mi Esposa y mi Hija:
Berenice y Diviana
con mucho cariño*

*A mis Padres y Hermanos
con admiración y respeto*

**ESTE TRABAJO SE REALIZÓ EN EL INSTITUTO MEXICANO DE TECNOLOGÍA
DEL AGUA, COORDINACIÓN DE TRATAMIENTO Y CALIDAD DEL AGUA,
SUBCOORDINACIÓN DE POTABILIZACIÓN, BAJO LA DIRECCIÓN DE LA
M.I. VERGUINIA PETKOVA SIMEONOVA**

**REMOCIÓN DE MANGANESO DISUELTO
MEDIANTE ZEOLITAS NATURALES
RECUBIERTAS CON ÓXIDOS DE MANGANESO;
CASO DE ESTUDIO**

RESUMEN

En el presente trabajo se estudió una técnica alternativa para la remoción de manganeso disuelto en el agua para consumo humano. Esta técnica utiliza zeolita natural recubierta con óxidos de manganeso como medio de contacto, el cual actúa como un adsorbente altamente selectivo de iones manganeso y se regenera en línea con la adición de cloro.

Las ventajas que ofrece esta tecnología son: más económica que un tratamiento convencional (inversión, operación y mantenimiento), de alta eficiencia (remociones mayores del 95%) y utiliza zeolita natural que es un mineral existente en el país.

Además el acondicionamiento se puede realizar fácilmente *in situ*; el cual consiste en un intercambio iónico entre el manganeso disuelto y los iones presentes en la estructura de la zeolita (Na y K) para posteriormente ser oxidado con cloro provocando la formación de una capa de óxidos de manganeso fuertemente adherida sobre las superficies de los granos de zeolita.

En la primera parte de la tesis se hace una descripción de los problemas que ocasiona el manganeso en el agua; se mencionan además los estados de oxidación del manganeso y sus formas presentes en el agua, así como las técnicas actuales para la remoción y control del mismo con sus limitaciones, posteriormente se describen los fundamentos teóricos para la realización de este estudio.

Se analiza la problemática existente debido a la presencia de manganeso en el agua para consumo humano, en la ciudad de Guaymas, Sonora; se hace una descripción del sistema de distribución y se analiza la calidad de dicha agua para identificar si se encuentran otros factores que contribuyan en la incrustación de las tuberías.

Se establecen los objetivos y la metodología que se siguió durante el desarrollo de este trabajo; describiendo el modelo experimental con los materiales, equipo y métodos analíticos.

Se realizaron estudios a nivel laboratorio para posteriormente ser aplicados en campo en las fuentes de abastecimiento de agua en la ciudad de Guaymas, Sonora (caso de estudio) para remover el manganeso del sistema, proveniente de una batería de once pozos cuyas concentraciones varían de 0.1 a 1.5 mg/L de manganeso.

Las remociones promedio de manganeso e hierro a tasa de $5 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$ en laboratorio fueron del 99 y 97% y a tasa de $15 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$ fueron del 100 y 70% respectivamente.

Las remociones de manganeso en campo fueron mayores del 95% utilizando tasas de filtración de hasta $15 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$.

En ambos casos se obtuvieron concentraciones de manganeso inferiores al límite máximo permisible por la Norma Oficial Mexicana 127 SSA de agua para uso y consumo humano

CONTENIDO

LISTA DE FIGURAS	1
LISTA DE TABLAS.....	2
1. INTRODUCCIÓN	3
1.1. Formas del manganeso en el agua	4
1.2. Técnicas de remoción y control de hierro y manganeso	5
1.3. Fundamentos teóricos	7
2. SISTEMA DE ABASTECIMIENTO Y CALIDAD DEL AGUA EN GUAYMAS, SONORA; <u>CASO DE ESTUDIO</u>	8
2.1. Antecedentes generales	8
2.2. Descripción del sistema de abastecimiento de Guaymas, Sonora	9
2.3. Aspectos de la calidad de agua de las fuentes de suministro.....	10
3. OBJETIVOS	13
4. METODOLOGÍA.....	13
4.1. Descripción del modelo experimental.....	13
4.2. Materiales y métodos analíticos	15
4.2.1. <i>Materiales</i>	15
4.2.2. <i>Métodos analíticos</i>	16
5. PRUEBAS A NIVEL LABORATORIO	17
6. RESULTADOS.....	18
6.1. Resultados de las pruebas a nivel laboratorio.....	18
6.1.1. <i>Filtración con arena y zeolita natural</i>	18
6.1.2. <i>Filtración con zeolita acondicionada</i>	20
6.2. Resultados obtenidos del estudio en campo	28
6.2.1. <i>Planta de Bombeo No. 2 (PB-2)</i>	29
6.2.2. <i>Pozo No. 1</i>	33
6.2.3. <i>Válvula de expulsión de aire</i>	41
6.3. Consumo de cloro en el medio de contacto	46
6.4. Características físicas del medio de contacto	47
6.4.1. <i>Propiedades físicas del medio recubierto con óxidos de manganeso</i>	47
6.5. Evaluación comparativa de los resultados	49
6.5.1. <i>Comparación con un sistema convencional</i>	49
6.5.2. <i>Comparación con el uso de polímeros</i>	49
6.6. Validación del modelo de B.M. Coffey <i>et al.</i> para remoción de manganeso soluble.....	49
7. CONCLUSIONES	52
8. BIBLIOGRAFÍA	53

LISTA DE FIGURAS

	Página
figura 1-1 Diagrama de estabilidad pE-pH de las formas de manganeso presentes en el agua, a 25°C y 1 atm.....	4
figura 2-1 Esquema general del sistema de abastecimiento de Guaymas, Sonora	9
figura 4-1 Esquema del sistema de adsorción-oxidación en laboratorio	14
figura 4-2 Esquema del sistema de adsorción-oxidación en campo	15
figura 4-3 Granulometría del material de contacto	16
figura 6-1 Filtración en arena para remoción de hierro y manganeso (5 m ³ /m ² h).....	19
figura 6-2 Filtración en zeolita natural para remoción de hierro y manganeso (5 m ³ /m ² h)	19
figura 6-3 Remoción de manganeso en zeolita recubierta con óxidos de manganeso (5 m ³ /m ² h)	22
figura 6-4 Remoción de hierro en zeolita recubierta con óxidos de manganeso (5 m ³ /m ² h)	23
figura 6-5 Remoción de manganeso en zeolita recubierta con óxidos de manganeso (15 m ³ /m ² h).....	25
figura 6-6 Remoción de hierro en zeolita recubierta con óxidos de manganeso (15 m ³ /m ² h).....	25
figura 6-7 Pérdidas de carga en la filtración con zeolita recubierta con óxidos de manganeso	28
figura 6-8 Remoción de manganeso en la planta de bombeo No. 2 (PB-2)	30
figura 6-9 Pérdidas de carga en la planta de bombeo No. 2 (PB-2)	31
figura 6-10 Evolución del color y turbiedad en la planta de bombeo No. 2 (PB-2)	32
figura 6-11 Remoción de manganeso en el pozo No. 1 (primera etapa; sin aplicación de oxidante)	35
figura 6-12 Remoción de hierro en el pozo No. 1 (primera etapa; sin aplicación de oxidante)	35
figura 6-13 Evolución del color y turbiedad en el pozo No. 1 (primera etapa)	36
figura 6-14 Pérdidas de carga hidráulica en el pozo No. 1 (primera etapa)	36
figura 6-15 Concentración de cloro libre residual en pozo No. 1 (segunda etapa)	38
figura 6-16 Remoción de manganeso en pozo No. 1 (segunda etapa; con aplicación de oxidante)	38
figura 6-17 Evolución del color en el pozo No. 1 (segunda etapa)	39
figura 6-18 Evolución de la turbiedad en pozo No. 1 (segunda etapa)	39
figura 6-19 Pérdidas de carga hidráulicas en pozo No. 1 (segunda etapa).....	40
figura 6-20 Remoción de manganeso en la válvula de expulsión de aire.....	43
figura 6-21 Monitoreo del cloro libre en la válvula de expulsión de aire	43
figura 6-22 Evolución del color en la válvula de expulsión de aire	44
figura 6-23 Evolución de la turbiedad en la válvula de expulsión de aire.....	44
figura 6-24 Pérdidas de carga hidráulica en la válvula de expulsión de aire	45
figura 6-25 Consumo de cloro en el medio de contacto	46
figura 6-26 Granulometría de la zeolita utilizada como material de contacto	47
figura 6-27 Tasas de filtración (reales y calculadas del modelo de Coffey)	51

LISTA DE TABLAS

	Página
Tabla 4-1 Granulometría del material de contacto	15
Tabla 6-1 Filtración a través de un lecho de arena para remoción de hierro y manganeso a una tasa de $5\text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$ con adición de oxidante (NaOCl).	18
Tabla 6-2 Filtración a través de un lecho de zeolita natural para la remoción de hierro y manganeso a una tasa de $5\text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$ sin adición de oxidante.	19
Tabla 6-3 Filtración a través de un lecho de zeolita recubierta con óxidos de manganeso a una tasa de $5\text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$ durante 73 horas sin adición de oxidante.	21
Tabla 6-4 Filtración a través de un lecho de zeolita recubierta con óxidos de manganeso a una tasa de $15\text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$ durante 32 horas sin adición de oxidante.	23
Tabla 6-5 Selectividad del medio de contacto (laboratorio)	27
Tabla 6-6 Pérdidas de carga hidráulicas en la filtración por zeolita recubierta con óxidos de manganeso.....	27
Tabla 6-7 Monitoreo en la planta de bombeo No. 2 (PB-2).....	30
Tabla 6-8 Monitoreo en el pozo No. 1 (primera etapa; sin aplicación de oxidante).....	34
Tabla 6-9 Monitoreo en el pozo No. 1 (segunda etapa; con aplicación de oxidante).....	37
Tabla 6-10 Válvula de expulsión de aire (estación 100+340)	42
Tabla 6-11 Selectividad del medio de contacto ($\text{MnO}_{2(s)}$)	45
Tabla 6-12 Efecto del cloro libre en el color del agua	45
Tabla 6-13 Extracción de manganeso e hierro de los medios de contacto utilizados	48
Tabla 6-14 Tasas de filtración (real y calculada por el modelo de Coffey).....	50

1. INTRODUCCIÓN

Gran parte de las fuentes de abastecimiento de agua subterráneas se ven afectadas por la presencia de hierro y manganeso, provocando serios problemas en los sistemas de distribución.

Se han encontrado en diferentes partes de la República Mexicana concentraciones de 3 a 5 mg/L de hierro (alcanzando hasta 15 mg/L) y de 0.5 a 1.5 mg/L para el manganeso, con concentraciones extremas de 3 mg/L; siendo que la Norma Oficial Mexicana 127-SSA de agua para uso y consumo humano establece una concentración máxima de 0.3 mg/L para el hierro y 0.15 mg/L para el manganeso .

En los cuerpos de agua subterráneos el hierro y el manganeso se encuentran en forma soluble, pero al oxidarse, ya sea al momento de la cloración o con el oxígeno del aire, se precipitan generando un color oscuro que provoca el rechazo de los consumidores, además de que manchan la ropa, obstruyen tuberías y accesorios de bombas sin ser nocivo para la salud, pero las concentraciones elevadas de manganeso pueden acelerar el crecimiento biológico en los sistemas de distribución y contribuir a los problemas de sabor y olor en el agua.

El manganeso se encuentra en una amplia variedad de concentraciones en aguas superficiales y subterráneas. En ambientes aerobios las especies predominantes son los precipitados de óxidos de manganeso ($MnO_{x(s)}$) mientras que la concentración de manganeso soluble es de menos de 0.05 mg/L; sin embargo en ambientes reducidos, que normalmente se encuentran en aguas subterráneas, la concentración de manganeso soluble puede exceder 1.0 mg/L (Knocke W. *et al.*, 1990).

Los tratamientos convencionales remueven el manganeso usando procesos de oxidación seguidos por coagulación (alternativo), sedimentación y/o filtración de los precipitados resultantes. Los agentes oxidantes más usados en las instalaciones existentes de tratamiento en México son el cloro gaseoso y el hipoclorito de sodio.

Entre los problemas asociados con estos métodos de remoción está la ineficiente separación de los óxidos de manganeso producidos, los cuales pasan a través del lecho debido a que son partículas muy pequeñas y no son retenidas en los filtros.

1.1. Formas del manganeso en el agua

Aunque el manganeso tiene ocho estados de oxidación: (0):Mn, (II):Mn²⁺, (8/3):Mn₃O_{4(s)}, (III):Mn₂O_{3(s)}, (IV):MnO_{2(s)}, (V):MnO₄³⁻, (VI):MnO₄²⁻ y (VII):MnO₄⁻, no todos son relevantes en el campo del tratamiento de agua (O'Connor 1971). Los estados de oxidación del manganeso de mayor interés son los (II), (III), (IV) y (VII).

En los diferentes cuerpos de agua el manganeso puede encontrarse en forma reducida o en forma oxidada. En la figura 1-1 se muestran las condiciones de estabilidad de las formas de manganeso, presentes en el agua a 25°C.

Generalmente, en el agua de los pozos existen condiciones reducidas, por lo que el manganeso se encuentra en forma disuelta. Para separar éste manganeso reducido, se emplea la oxidación y posteriormente la separación de Mn(III) ó Mn(IV) mediante una sedimentación o filtración.

Es posible llegar a las formas insolubles (figura 1-1) mediante:

- A un pH constante introducir un oxidante fuerte con lo que el potencial de oxidación se incrementará.
- A un potencial de oxidación dado, aumentar el pH con la adición de oxidantes débiles.
- aumentando el pH y el potencial de oxidación.

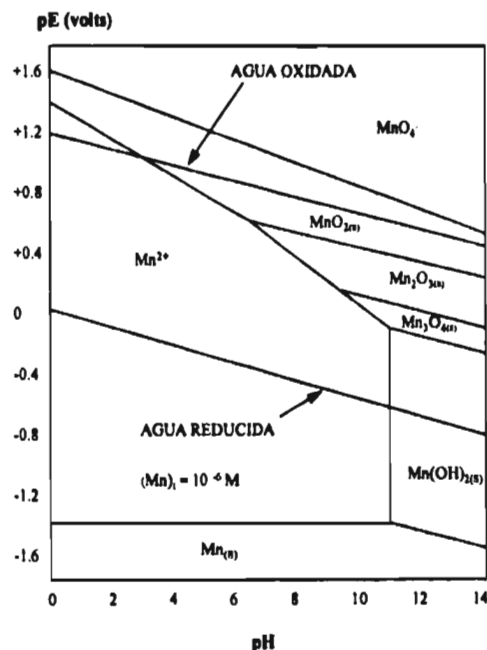


figura 1-1 Diagrama de estabilidad pE-pH de las formas de manganeso presentes en el agua, a 25°C y 1 atm.

1.2. Técnicas de remoción y control de hierro y manganeso

Las técnicas que actualmente se aplican para la remoción del hierro y manganeso tienen ciertas limitaciones y son de un costo elevado.

Oxidación-filtración

El hierro y manganeso pueden ser removidos de varias formas. La forma más común utilizada en los Estados Unidos es la oxidación de hierro(II) y manganeso(II) solubles a sus formas insolubles de hierro(III) y manganeso(IV), donde estos precipitados son posteriormente removidos mediante una filtración. El oxígeno molecular, el cloro libre, y el permanganato de potasio son agentes oxidantes que se han utilizado dando exitosos resultados (Pontius W. F. 1990).

En procesos de aireación-filtración, el oxígeno de la atmósfera reacciona con el manganeso en el agua cruda, produciendo óxidos de manganeso insolubles. La velocidad de oxidación depende del pH de la solución; a valores de pH altos (> pH 9.5) la reacción se lleva a cabo rápidamente (Morgan y Stumm 1964, Wong 1984). Ya que el manganeso tiene una velocidad de oxidación lenta vía $O_{2(ac)}$ excepto a pH muy altos, esta técnica no es muy efectiva para la remoción de Mn^{+2} . Con estos sistemas de tratamiento se requieren mayores tiempos de retención y tratamiento químico suplementario como la adición de un coagulante y un ajuste de pH con $Ca(OH)_2$ o NaOH si es necesario para disminuir la concentración de manganeso a los niveles deseados (Knocke *et al.*, 1990).

Los filtros convencionales de arena no garantizan una remoción eficiente del hierro y manganeso, cuyos óxidos/hidróxidos atraviesan el filtro y rápidamente llegan a su propio "punto de quiebre" en el efluente. Por lo general, la remoción de manganeso es mucho más complicada que la del hierro, incluso cuando se logra su oxidación completa.

Ablandamiento

El tratamiento por ablandamiento es aplicable únicamente para agua con alta dureza, donde la remoción de hierro y manganeso es un efecto secundario. En el proceso de ablandamiento del agua se logra remover parte de hierro y manganeso mediante la coprecipitación con la cal, acelerando la oxidación del hierro y manganeso por el aumento de pH. Cuando se utiliza el ablandamiento con el solo propósito de remover hierro y manganeso, resulta un proceso de un costo muy elevado para dicha finalidad (Pontius W. F., 1990).

Estabilización

La estabilización por secuestro con hexametáfosfato o silicato de sodio, se utiliza para prevenir su precipitación en la red de distribución. Estos compuestos estabilizan los coloides de hierro y manganeso, evitando también la coloración del agua. En realidad, esta técnica no remueve el hierro y el manganeso, por lo que se recomienda limitar su uso a pequeños sistemas y concentraciones menores a 0.5 mg/L.

Intercambio iónico

Con el intercambio iónico operando a ciclo de Na^+ se logra la remoción total del Fe^{2+} y Mn^{2+} con un aumento en la concentración de sodio en el efluente de la resina además de que se requiere de la interrupción frecuente del proceso para la regeneración de la misma.

Como resina de intercambio, en la práctica se utilizan zeolitas sintéticas, pero su uso ha sido limitado por la selectividad al Ca^{2+} , Mg^{2+} y otros iones de mayor valencia, comúnmente presentes en agua, y con los que el hierro y manganeso tienen que competir desfavorablemente. En la aplicación de esta técnica para remoción de hierro y manganeso se recomienda no aplicar oxidantes al influente de la resina, puesto que los precipitados $\text{Fe}(\text{OH})_3$ o MnO_2 saturan el medio.

Los procesos de intercambio iónico para la remoción de hierro y manganeso soluble son muy similares a los procesos de intercambio para remover dureza. El hierro y manganeso son removidos durante la operación normal de ablandamiento de agua; posteriormente el hierro y el manganeso junto con el calcio y el magnesio son removidos del medio de intercambio durante la regeneración y retrolavado. Algunas resinas de ablandamiento son capaces de tratar agua con concentraciones mayores a 10 mg/L. Sin embargo, otros están limitados a tratar agua con concentraciones no mayores a 1 mg/L (Kemmer N. F., 1989).

Otra de las desventajas del intercambio iónico para remoción de hierro y manganeso es la precipitación provocada por el oxígeno; algunos de los precipitados pequeños quedan atrapados en la resina de intercambio y reduce la capacidad de intercambio al bloquear los sitios de intercambio.

Filtración por minerales mangánicos

La zeolita mangánica (greensand) es un mineral obtenido por tratamiento alternativo con soluciones de una sal de manganeso y permanganato de potasio, esto produce un precipitado negro de óxido de manganeso sobre los granos (Griffin, 1960). Los óxidos hidratados de manganeso depositados sobre el medio filtrante tienen alta capacidad para adsorber cationes inorgánicos, entre ellos el Mn^{+2} , de soluciones acuosas (Posselt *et al.*, 1968). La sorción de Mn^{+2} sobre $\text{MnO}_{2(s)}$ depende del pH, aumentando la capacidad cuando se incrementa el pH de la solución.

Las desventajas de esta técnica para la remoción de Mn^{+2} son la capacidad oxidativa limitada de la zeolita y el hecho de que el medio agotado debe ser regenerado con KMnO_4 (Knocke *et al.*, 1990).

La regeneración con KMnO_4 provoca que los óxidos de menor estado de oxidación presentes en la superficie del medio, se transformen en óxidos con números de oxidación más altos para restaurar las propiedades catalíticas del lecho. Estas propiedades catalíticas no pertenecen realmente a los granos de zeolita sino al óxido de manganeso presente en la superficie (Wilmarth, 1968). Esta cubierta oxidada sirve como sitio de adsorción para la remoción rápida de Mn^{+2} .

La zeolita mangánica se regenera continua o intermitentemente con KMnO_4 . La regeneración intermitente consiste en retrolavado, regeneración con una solución de KMnO_4 al 0.5 - 1% y

un enjuague subsecuente. La regeneración intermitente permite carreras de filtración más largas a tasas de filtración más altas, ya que las pérdidas de carga se incrementan más lentamente. Las pérdidas de carga más bajas se deben al hecho de que el manganeso no es retenido dentro del lecho filtrante; sino que el manganeso se oxida directamente en la superficie de los granos del medio filtrante, formando una película de alta densidad, lo cual previene la obstrucción del medio. En la regeneración continua, se usa más lentamente la capacidad oxidativa del medio, ya que la mayoría del manganeso es oxidado antes de entrar al filtro. Esto reduce la cantidad de manganeso soluble que entra al filtro. El medio entonces actúa como una zona amortiguadora, esto es, si el KMnO_4 alimentado no oxida totalmente el Mn^{+2} , el manganeso en exceso puede ser oxidado por el mismo medio. En contraste, si el KMnO_4 es alimentado en exceso respecto a la demanda, éste es usado para regenerar el medio (Knocke *et al.*, 1990).

Los medios filtrantes utilizados en estos procesos, generalmente están compuestos de dos capas: zeolita y antracita. La antracita se coloca en la parte superior del lecho con objeto de remover la mayoría de los precipitados, evitando la obstrucción del lecho de zeolita y por lo tanto el incremento en la pérdida de carga (Ficek, 1980). El retrolavado se usa frecuentemente una vez que la pérdida de carga se ha incrementado a un nivel específico (Knocke *et al.*, 1990).

1.3. Fundamentos teóricos

Una vez analizadas las diferentes alternativas de tratamiento para remover el manganeso presente en el agua así como sus limitaciones prácticas, en el presente trabajo se estudió una técnica alternativa de tratamiento no convencional y que aún no es aplicada en nuestro País, que es la de remover manganeso por medios de contacto no convencionales usando un proceso de adsorción-oxidación.

Dicho proceso consiste en utilizar zeolita natural tipo clinoptilolita proveniente de las minas de Oaxaca, la cual se aprovecha su capacidad de intercambio iónico para intercambiar el sodio y potasio presentes en la estructura de la zeolita por el manganeso disuelto (Mn^{+2}) que se encuentra en el agua a tratar, una vez intercambiado continúa un proceso de oxidación del manganeso en la superficie de la zeolita formándose una capa de óxidos de manganeso los cuales tienen una alta capacidad de adsorción de Mn^{+2} .

Dichos óxidos después de adsorber Mn^{+2} son regenerados en forma continua con hipoclorito de sodio (NaOCl) (proceso de adsorción-oxidación).

La técnica antes descrita se fundamenta con lo siguiente:

- 1.- La capacidad de MnO_2 para adsorber manganeso en el intervalo de $\text{pH}=7-8$ es de 0.3 a 0.75 Mol de manganeso por Mol de MnO_2 , reportada por Werner Stumm, 1964.
- 2.- El óxido de manganeso (MnO_2) actúa como catalizador en la oxidación de Mn^{2+} .
- 3.- La zeolita natural es un intercambiador iónico, sobre el cual se fijan fácilmente los iones de Mn^{2+} , posteriormente oxidando el Mn^{2+} adherido a la superficie de la zeolita se forma una película de $\text{MnO}_{x(s)}$.

Los estudios realizados por Morgan y Stumm, encaminados a determinar la capacidad de adsorción de los iones Mg^{+2} , Ca^{+2} y Zn^{+2} mediante MnO_2 , demostraron que la afinidad del MnO_2 para el Zn^{+2} es ligeramente menor que para el Mn^{+2} y la capacidad de adsorción para el Mg^{+2} y Ca^{+2} es mucho menor que para el Mn^{+2} y Zn^{+2} .

De esta manera se elimina la competencia de los demás iones (Ca^{+2} y Mg^{+2}) por los sitios activos de adsorción en el medio recubierto con óxidos de manganeso, obteniéndose un medio de contacto que remueve selectivamente los iones manganeso, evitando las desventajas de remoción de manganeso por intercambio iónico.

En México existen considerables yacimientos naturales de zeolita, ubicados en Etlá, Oaxaca; Ixtlán de los Hervores, Michoacán; Rayón y Agua Prieta, Sonora, estimados en más de 15×10^6 toneladas (Bosch P. y Schifter I., 1988).

Cabe destacar que aún cuando en esta época se han descubierto grandes depósitos de zeolitas naturales en el país, hasta el momento no se ha evaluado la factibilidad de aplicación de las mismas en el campo de la potabilización.

La zeolita es un mineral natural del cual se conocen más de 30 especies, donde la proporción de los elementos componentes (Si, Al, Ca, Na, K) varía en muy amplio intervalo. Su uso se ha limitado generalmente en la industria como medio de intercambio iónico para remoción de metales pesados en el agua y como tamiz molecular para adsorción y deshidratación de gases, entre otros.

2. SISTEMA DE ABASTECIMIENTO Y CALIDAD DEL AGUA EN GUAYMAS, SONORA; CASO DE ESTUDIO

2.1. Antecedentes generales

El agua de abastecimiento de la ciudad de Guaymas, Sonora, presenta problemas de manganeso con concentraciones promedio de 0.5 mg/L, la cual es extraída de once pozos ubicados cerca de ciudad Obregón, Sonora (río Yaqui), y es transportada por una tubería de asbesto cemento de 36 pulgadas de diámetro y 120 kilómetros de longitud.

Los pozos del río Yaqui presentan diferentes concentraciones de manganeso, que van de 0.1 hasta 1.5 mg/L.

Los problemas de coloración en el agua e incrustación en los sistemas de distribución se manifiestan en mayor grado cuando hay interrupciones de energía eléctrica en los pozos y al restablecerlos se arrastran precipitados acumulados a lo largo de la tubería y llegan hasta las tomas domiciliarias.

La precipitación del manganeso es provocada por el aire que introducen las bombas en la tubería por los cedazos; y cuando se aplica cloración, el manganeso disuelto se oxida y precipita impartiendo color al agua.

Esto ha originado el rechazo del agua por parte de los consumidores, exigiendo una mejor calidad de la misma, además de que el manganeso mancha la ropa durante su lavado.

Debido a lo anterior se consideró que el lugar era adecuado para realizar pruebas y aplicar esta técnica para remover el manganeso directamente en las fuentes de abastecimiento.

Se realizaron las pruebas de remoción en tres lugares diferentes del sistema, por tal razón se consideró importante describir el sistema de abastecimiento y analizar la calidad del agua para corroborar su estabilidad y descartar la posibilidad de la presencia de depósitos carbonáceos.

2.2. Descripción del sistema de abastecimiento de Guaymas, Sonora

En la figura 2-1 se muestra un esquema general del sistema de abastecimiento de Guaymas

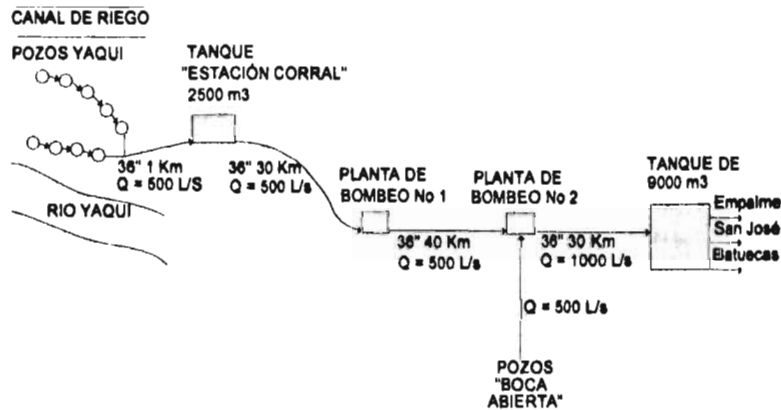


figura 2-1 Esquema general del sistema de abastecimiento de Guaymas, Sonora

El sistema de abastecimiento de Guaymas, Sonora, consta de las siguientes partes:

Acueducto Río Yaqui-Guaymas de asbesto cemento de 36" de diámetro diseñado para una capacidad de 1000 L/s, con longitud aproximada de 120 km. En agosto de 1993 se terminó la colocación del tramo Río Yaqui-Planta de Bombeo No. 2, el cual actualmente conduce cerca de 500 L/s desde los pozos en la zona del Yaqui hasta la ciudad de Guaymas.

Fuentes de abastecimiento integrada por 18 pozos profundos, de los cuales 11 están ubicados a unos 120 km al sur de la ciudad de Guaymas, en el valle del Yaqui, margen izquierda del río del mismo nombre y los 7 restantes se ubican en la zona denominada "Boca Abierta".

Los pozos en la zona del Yaqui fueron perforados en los años 1981 y 1982 con una capacidad global de diseño de 850 L/s (actualmente se extraen aproximadamente 500 L/s), estos pozos se alimentan por infiltración del río Yaqui y el canal de riego derivado del mismo río.

Los pozos de "Boca Abierta" actualmente se utilizan para cubrir el déficit de la demanda y/o como fuente de emergencia con un aporte de hasta 500 L/s. Estos pozos muestran tendencia a aumentar su salinidad debido a la cercanía con el mar, por lo que es conveniente incorporar la capacidad global de los pozos del Yaqui en el sistema de abastecimiento con el fin de suspender completamente la explotación de los pozos de "Boca Abierta" y evitar su salinización.

El agua de los pozos de la zona del Yaqui se une con la de "Boca Abierta" en la Planta de Bombeo No. 2 donde posteriormente se dirige al tanque de almacenamiento y distribución. El caudal total suministrado, aproximadamente de 1000 L/s asegura una dotación de 300 L/día per cápita y garantiza un servicio continuo durante 24 horas.

Planta de Bombeo No. 1 y Planta de Bombeo No. 2

La Planta de Bombeo No. 1 (actualmente en construcción) permitirá la conducción de 800 a 1000 L/s desde el valle Yaqui hasta la ciudad de Guaymas, incorporando la capacidad global de los pozos del Yaqui y asegurando así el reemplazo completo de la fuentes de "Boca Abierta".

Tanque de cambio de régimen "Estación Corral" de 2500 m³, ubicado en el punto más alto del trazado del acueducto a una cota aproximada de 64 m.

Tanque de almacenamiento de 9000 m³ de donde el agua se distribuye a Empalme, San José y Batuecas. En la zona de este tanque esta ubicada la caseta de desinfección a base de gas cloro suministrado en cilindros de 960 L de capacidad.

2.3. Aspectos de la calidad de agua de las fuentes de suministro

Los análisis del agua de los pozos del Yaqui en los períodos de julio de 1990, agosto a septiembre de 1993 y abril a agosto de 1994 (proporcionados por la CNA) indican las siguientes concentraciones promedio de la mezcla de los 11 pozos:

- pH = 8.10 - 8.40
- Alcalinidad total = 196.6 mg/L como CaCO₃ (en forma de bicarbonatos a este pH)
- Dureza total = 234.63 mg/L como CaCO₃
- Dureza de calcio = 160.37 mg/L como CaCO₃ ⇒ Ca²⁺ = 160.37/2.5 = 64.15 mg/L
- Dureza de magnesio = 74.26 mg/L como CaCO₃ ⇒ Mg²⁺ = 74.26/4.11 = 18.06 mg/L
- Cloruros = 108.85 mg/L Cl⁻
- Sulfatos = 79.8 mg/L
- SDT = 459.41 mg/L; SDV = 131.48 mg/L; SDF = 327.93 mg/L
- C.E. = 673.8 µs/cm
- Fe_{total} = 0.44 mg/L
- Mn_{total} = 0.86 mg/L
- K⁺ = 55.6 mg/L
- F⁻ = 0.35 mg/L
- Na⁺ = 42.19 mg/L
- Color = 15-20 UPt-Co
- Turbiedad característica = 1 UTN, alcanzado hasta máximo de 9.5 UTN.

Con base en este análisis se realizó un balance de los principales constituyentes minerales en el agua (balance iónico de los elementos), sumando los cationes de las sales básicas y los aniones dominantes en el agua, expresados en mg-equiv/L. Los resultados del análisis del agua son confiables cuando la diferencia del balance iónico no sobrepasa el 5%.

$$\frac{Na^+}{22.9} + \frac{K^+}{39.1} + \frac{Ca^{+2}}{20.05} + \frac{Mg^{+2}}{12.16} + \frac{Fe^{+2}}{27.92} + \frac{Mn^{+2}}{27.47} = \frac{Cl^-}{35.5} + \frac{HCO_3^-}{61.03} + \frac{SO_4^+}{48.03}$$

El balance iónico de la mezcla de agua de los pozos del Yaqui, hecho con base en los datos anteriores indica lo siguiente:

$$\frac{42.19}{22.9} + \frac{55.6}{39.1} + \frac{64.15}{20.05} + \frac{18.06}{12.16} + \frac{0.44}{27.92} + \frac{0.86}{27.47} = \frac{108.85}{35.5} + \frac{239.02}{61.03} + \frac{79.8}{48.03} \Rightarrow 8.02 \approx 8.65$$

La diferencia obtenida fue de 8.02 menor de 8.65 lo que representa un error de 7.3% que es aceptable porque los análisis se consideran confiables para los cálculos preliminares.

Los valores de dureza, alcalinidad, manganeso, magnesio, calcio, color, turbiedad y conductividad eléctrica antes descritos se comprobaron en campo durante el presente estudio, excepto la concentración de hierro que fue monitoreada en el punto de mezcla del agua y fue del orden de 0.05 mg/L, la cual difiere considerablemente del dato proporcionado (0.44 mg/L) debido, probablemente a los cambios que se manifiestan en el subsuelo. Como puede apreciarse, el único parámetro que no cumple con la Norma Oficial Mexicana 127-SSA de agua para consumo humano, es el manganeso.

Con base en estos análisis, se determinó la estabilidad del agua. Para efectuar los cálculos se utilizaron los siguientes parámetros del agua cruda:

SDT = 460 mg/L, Temperatura = 20°C, Dureza de calcio = 160.37 mg/L como CaCO₃, Alcalinidad = 196.6 mg/L como CaCO₃ y pH = 8.0.

Ya que se encontraron depósitos de considerable espesor (aproximadamente ½") en el interior de la tubería de conducción, se decidió evaluar el carácter de dichos depósitos calculando el índice de saturación para descartar la posibilidad de depósitos carbonatados, también se cuantificó el efecto de corrosión.

Índice de Saturación (Índice de Langelier)

$I = \text{pH} - \text{pH}_s$, donde pH_s es el pH de saturación.
 $\text{pH}_s = (9.30 + A + B) - (C + D)$;

Los valores de A, B, C y D se estimaron de tablas provistas en la literatura (anexo I) y dependen respectivamente de los SDT, la temperatura (en °F), la dureza cálcica (como CaCO_3) y la alcalinidad total expresada como CaCO_3 .

SDT = 460 mg/L por lo que $A = 0.17$;
 $t = 20^\circ\text{C} = 68^\circ\text{F}$ entonces, $B = 2.09$
Dureza_{Ca} = 160.4 mg/L se obtiene $C = 1.81$;
Alcalinidad total = 196.6 y $D = 2.29$

$$\text{pH}_s = (9.30 + 0.17 + 2.09) - (1.81 + 2.29) = 7.46$$

$I = 8.0 - 7.46 = 0.54 > 0$ Este valor indica que el agua tiene ligera tendencia a incrustar depósitos de carbonatos.

Cuantificación del efecto de incrustación o corrosión

Este efecto se evaluó por el índice de Ryznar: $\text{RI} = 2\text{pH}_s - \text{pH} = 2 \times 7.46 - 8.0 = 6.92$

El nomograma en el anexo II, indica que para el valor obtenido ($\text{RI} = 6.92$), en la práctica no habrá complicaciones ocasionadas por la dureza del agua cruda.

Las dos estimaciones anteriores indican que el agua cruda es estable; en la práctica no formará incrustaciones carbonáceas y por lo tanto no necesita tratamiento especial de estabilización. Sin embargo, como ya se mencionó anteriormente, en una reparación de la tubería de 36", aguas arriba del tanque de estación corral, se han detectado depósitos de alrededor de 1/2" de espesor en el interior de la tubería. Los depósitos se han formado en los dos años que tiene en operación del acueducto. Las incrustaciones son de color negro y se desmoronan rápidamente al dejarlas a la intemperie por un tiempo. Las características de estas incrustaciones indican que son depósitos de óxidos de manganeso, esto fue corroborado por las altas concentraciones del mismo en el sistema y su baja dureza.

3. OBJETIVOS

En este estudio se evaluó la remoción del manganeso disuelto mediante un proceso de adsorción-oxidación donde se utilizó hipoclorito de sodio (NaOCl) como oxidante para la regeneración del medio de contacto, debido a que el NaOCl no es un oxidante fuerte permite que el manganeso adsorbido se oxide sobre la superficie del medio. Este debe ser aplicado justamente antes de la entrada al filtro para poder penetrar en el medio y de esta manera dar tiempo para ser adsorbido y posteriormente oxidado.

Para evaluar dicho proceso se establecieron los siguientes objetivos de este estudio:

1. Comprobar la eficiencia de remoción de manganeso, mediante adsorción-oxidación sobre lechos de zeolita recubiertas con óxidos de manganeso y llevarlo a la práctica en el sistema de abastecimiento de la Ciudad de Guaymas, Sonora.
2. Evaluar el efecto de las tasas de filtración y la granulometría del material de contacto sobre la eficiencia del proceso.
3. Determinar la dosis óptima de cloro requerida por el proceso.

4. METODOLOGÍA

La metodología que se siguió en este estudio fue la siguiente:

En primer lugar se realizaron algunas pruebas de filtración en laboratorio utilizando como medios de contacto zeolita natural, arena y zeolita recubierta con óxidos de manganeso con la finalidad de analizar el comportamiento de cada uno de ellos en la remoción de manganeso.

La zeolita natural se utilizó para evaluar su capacidad de intercambio con el manganeso, y la arena para evaluar la capacidad de remoción de manganeso con la adición de un oxidante y sin la presencia del mismo.

La zeolita recubierta con óxidos de manganeso se utilizó para cuantificar su capacidad de adsorción de manganeso disuelto a diferentes tasas de filtración.

Posteriormente se realizaron pruebas de filtración en campo utilizando zeolita recubierta con óxidos de manganeso, regenerando el medio en continuo con hipoclorito de sodio.

4.1. Descripción del modelo experimental

El modelo experimental consta de dos columnas de acrílico de 9 cm de diámetro, provistas de válvulas para el control del flujo a través del lecho, asimismo, para efectuar el retrolavado y verificar el avance de las pérdidas de la carga. Las columnas se empacaron con material de contacto de 0.40 m de espesor, colocado sobre una capa de gravilla de 7 cm de espesor.

Las paredes transparentes permiten observar el medio de contacto durante la filtración y el retrolavado, y también facilitan la medición de las pérdidas hidráulicas. Las pérdidas hidráulicas se midieron por diferencia de niveles entre el agua en la columna y los piezómetros de manguera transparente, colocada entre la gravilla y el material de contacto. De esta manera se detectaron las pérdidas totales (iniciales, por el lecho limpio y las adicionales, debidas a los sólidos retenidos en el lecho filtrante).

Las dos columnas siempre trabajaron en paralelo alimentados con agua cruda a través de una bomba peristáltica, acoplada con dos cabezales, uno para cada una de las dos columnas; este arreglo permitió asegurar las tasas deseadas de operación. El flujo a través de las columnas fue ajustado manualmente con la válvula del efluente de las columnas, lo que requirió una constante atención.

El flujo de la bomba hacia la columna fue evaluado por método volumétrico y la tasa de operación se calculó por la siguiente ecuación

$$V = \frac{Q}{A} = \frac{m^3}{m^2 h}$$

donde Q : volumen del agua, aforado por la bomba en un minuto

A : área transversal de la columna; $A = 6.36 \times 10^{-3} \text{ (m}^2\text{)}$

El oxidante NaOCl fue dosificado con otra bomba peristáltica con dos cabezales, uno para cada una de las columnas.

La dilución del reactivo en campo se hizo con agua purificada envasada marca comercial, disponible en las tiendas locales, la cual también fue utilizada para el lavado del material de análisis y para el "blanco" de referencia. En laboratorio se utilizó agua desionizada.

En la figura 4-1y 4-2 se muestran los filtros piloto con los arreglos para ser utilizados en laboratorio y en campo.

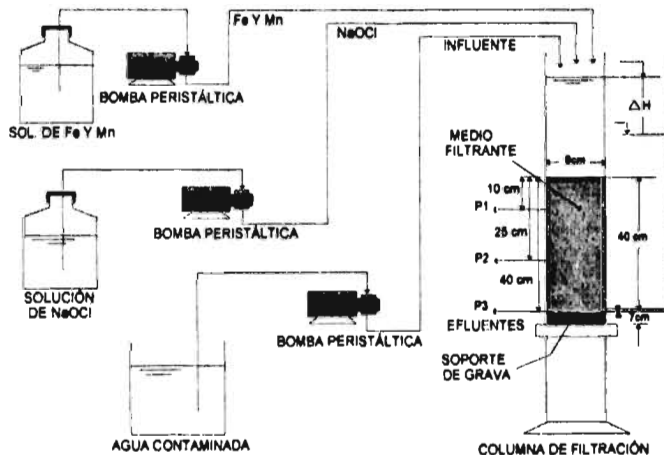


figura 4-1 Esquema del sistema de adsorción-oxidación en laboratorio

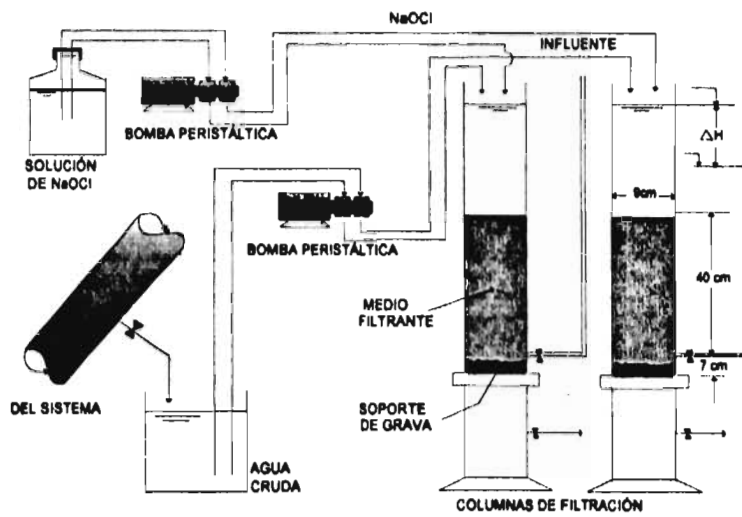


figura 4-2 Esquema del sistema de adsorción-oxidación en campo

4.2. Materiales y métodos analíticos

4.2.1. Materiales

Como materiales de contacto, colocados en las columnas-piloto, se utilizaron arena de cuarzo y zeolita natural de Oaxaca con la granulometría indicada en la Tabla 4-1.

Tabla 4-1 Granulometría del material de contacto

MATERIAL	CARACTERÍSTICA			
	Diámetro equivalente d.eq (mm)	Tamaño efectivo d.ef (mm)	Diámetro fracción 60 (mm)	Coefficiente de Uniformidad (C.U.)
ARENA I (LAB.)	0.93	0.89	1.2	1.35
ARENA II (CAMPO)	0.5	0.5	0.5	1.0
ZEOLITA FINA	1.01	0.96	1.07	1.11
ZEOLITA GRUESA	2.33	2.4	3.2	1.33

La figura 4-3 muestra los resultados del análisis granulométrico de los materiales, lo cual se realizó con un agitador de tamices *rotap testing sieve shaker, modelo b, tyler rotab*.

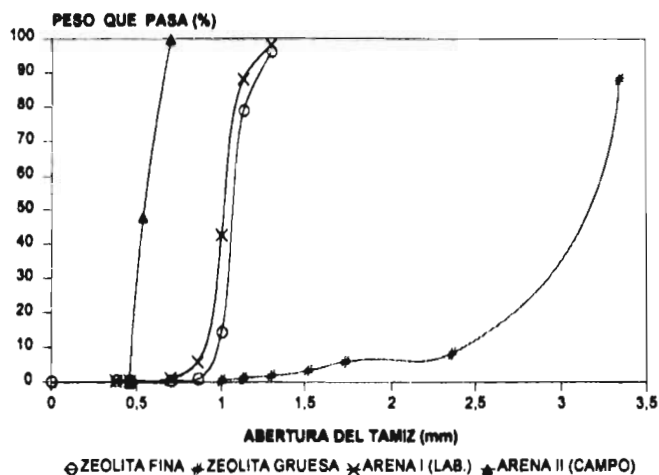


figura 4-3 Granulometría del material de contacto

La zeolita fina fue acondicionada en el laboratorio del IMTA con $MnSO_4$ y $KMnO_4$ con el fin de obtener y fijar la capa de $MnO_{x(s)}$ sobre los granos del material. La zeolita gruesa fue acondicionada con $MnSO_4$, pero en este caso como oxidante se aplicó $NaOCl$ comercial. Como material de soporte y distribución del flujo en las columnas-piloto se utilizó gravilla de río. Como oxidante para la regeneración del medio se aplicó $NaOCl$ marca comercial.

4.2.2. Métodos analíticos

En el estudio fueron monitoreados los siguientes parámetros: Mn, Fe, Cl_2 residual libre, color y turbiedad, utilizando un espectrofotómetro Hach drel 2000 con los siguientes métodos aprobados por la USEPA: 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN); 1-10 fenantrolina (ferrover); N,N-dietil-p-fenilendiamina (DPD); método estándar (Pt-Co) y de absorción (FTU), respectivamente.

En laboratorio, para la determinación de manganeso se utilizó el método de oxidación con periodato aprobado por la USEPA.

El pH y la conductividad eléctrica se analizaron con un potenciómetro y un conductímetro marca Hach.

Durante el estudio se analizó la dureza, la alcalinidad y el CO_2 por métodos volumétricos (titulación con EDTA para la dureza y titulación ácido-base para la alcalinidad y el CO_2).

5. PRUEBAS A NIVEL LABORATORIO

Antes de hacer la experimentación en campo, fue necesario hacer pruebas preliminares en laboratorio utilizando el modelo antes descrito, con el fin de evaluar la duración de los ciclos de filtración, las variables de operación y su influencia sobre la eficiencia del proceso.

En el laboratorio se simularon las mismas condiciones con las que se trabajó en campo, preparando soluciones sintéticas similares al agua de los pozos del Yaqui en Guaymas, Sonora.

Se utilizó agua de la llave del laboratorio para preparar las soluciones, cuya caracterización fue la siguiente:

- Mn = 0.5 a 1.2 mg/L
- Fe = 0.4 a 0.9 mg/L
- Dureza total = 235 mg/L como CaCO_3
- Dureza de calcio = 164 mg/L como CaCO_3
- Alcalinidad = 225 mg/L como CaCO_3
- Sulfatos = 59 mg/L
- pH = 7.6

Los reactivos utilizados para obtener la dureza de calcio, dureza de magnesio y alcalinidad de dichas soluciones fueron CaCl_2 , $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y NaHCO_3 respectivamente. Las concentraciones de hierro y manganeso se prepararon a partir de las siguientes sales: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Se efectuaron corridas de filtración variando en algunos casos el tipo de medio de contacto a una misma tasa y en otros variando la tasa de operación usando el mismo medio.

- Con arena de diámetro equivalente de 0.93 mm, espesor del lecho de 0.4 m, tasa de operación de $5 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$.
- Con zeolita natural de diámetro equivalente de 1.0 mm, espesor del lecho de 0.4 m, tasa de operación de $5 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$.
- Con zeolita acondicionada con óxidos de manganeso (diámetro equivalente de 1.0 mm), corrida de 72 horas a tasa de $5 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$ y corrida de 31 horas a tasa de $15 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$, espesor del lecho de 0.4 m, sin aplicación de oxidante.

6. RESULTADOS

6.1. Resultados de las pruebas a nivel laboratorio

A continuación se presentan los resultados obtenidos de las pruebas realizadas en el laboratorio, en las cuales se analizó la remoción del hierro y del manganeso mediante procesos de filtración con arena, zeolita natural y zeolita recubierta con óxidos de manganeso.

Las pruebas con zeolita natural y recubierta con óxidos de manganeso se efectuaron con la finalidad de verificar el agotamiento de los medios sin regenerarlos en línea y de esta forma evaluar la capacidad de saturación del medio.

6.1.1. Filtración con arena y zeolita natural

Con el fin de poder comparar los resultados, en la primera prueba se utilizaron dos filtros trabajando en paralelo, empacados con arena y zeolita natural respectivamente (la granulometría fue definida en la tabla 4-1).

Los resultados fueron los siguientes:

Tabla 6-1 Filtración a través de un lecho de arena para remoción de hierro y manganeso a una tasa de $5\text{m}^3/\text{m}^2\text{h}$ con adición de oxidante (NaOCl).

TIEMPO (horas)	PUNTO DE MUESTREO	Fe (mg/L)	Mn (mg/L)	COLOR (UPt/Co)	TURBIEDAD (UTN)	CONDUCTIVIDAD (ms/cm)	pH	CLORO LIBRE
0.0	INFLUENTE	0.58	0.8	23	4	0.871	8.25	---
	EFLUENTE	0.20	0.7	8	1	0.868	8.18	---
0.66	INFLUENTE	---	---	---	---	---	---	---
	EFLUENTE	0.16	0.7	7	1	0.873	8.27	---
2.0	INFLUENTE	0.55	0.7	24	4	0.870	8.14	---
	EFLUENTE	0.14	0.8	8	1	0.870	8.17	---
3.0	INFLUENTE	---	---	---	---	---	---	---
	EFLUENTE	0.10	0.7	7	1	0.868	8.14	---
4.75	INFLUENTE	0.53	0.7	20	3	0.882	8.17	1.80
	EFLUENTE	0.05	0.6	5	1	0.873	8.18	1.18
6.0	INFLUENTE	---	---	---	---	---	---	---
	EFLUENTE	0.05	0.6	6	1	0.872	8.10	0.01
7.25	INFLUENTE	0.61	0.8	23	4	0.886	8.11	1.75
	EFLUENTE	0.05	0.6	4	0	0.882	8.17	1.19
8.0	INFLUENTE	0.70	0.9	25	4	0.881	8.09	1.69
	EFLUENTE	0.04	0.8	3	0	0.880	8.03	1.14
9.33	INFLUENTE	0.57	0.8	27	4	0.878	8.23	---
	EFLUENTE	0.06	0.9	5	0	0.876	8.25	---

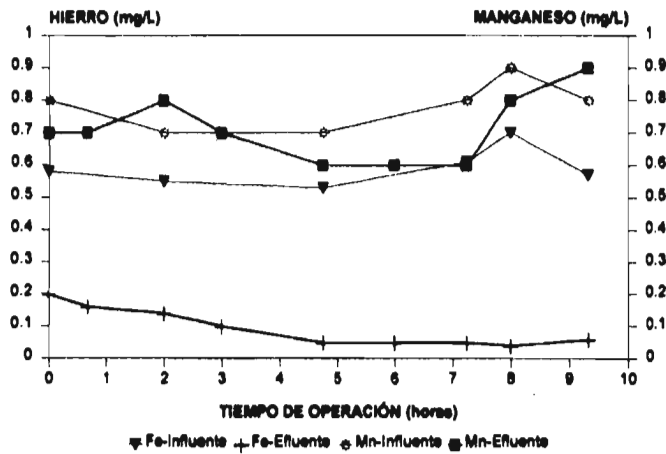


figura 6-1 Filtración en arena para remoción de hierro y manganeso ($5 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$)

Tabla 6-2 Filtración a través de un lecho de zeolita natural para la remoción de hierro y manganeso a una tasa de $5 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$ sin adición de oxidante.

TIEMPO (horas)	Fe (mg/L)	Mn (mg/L)	TURBIEDAD (UTN)	COLOR (UPt-Co)	pH	CONDUCTIVIDAD (ms/cm)
0.00	0.38	0.0	12	69	8.44	1.159
0.25	0.31	0.0	7	37	8.35	1.138
0.50	0.28	0.0	4	23	8.27	1.065
1.00	0.22	0.3	---	---	8.26	1.010
1.50	0.18	0.6	2	11	8.20	0.974
3.00	0.12	0.8	1	8	8.25	0.897

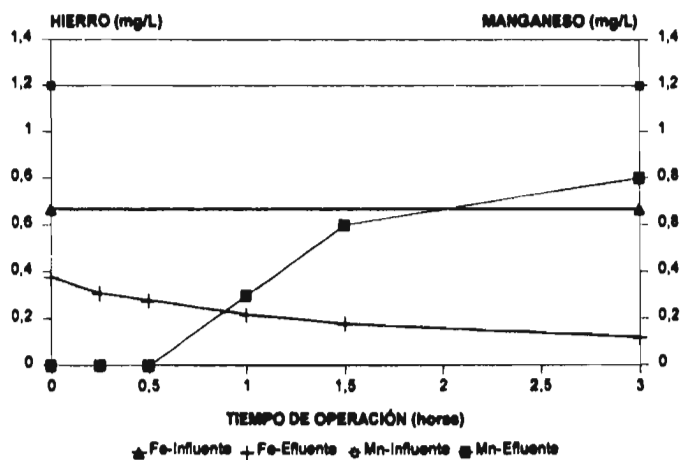


figura 6-2 Filtración en zeolita natural para remoción de hierro y manganeso ($5 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$)

En las figuras 6-1 y 6-2 se observa la ventaja de la zeolita natural en la remoción de manganeso con respecto a la arena durante la primera hora de operación de los filtros. La figura 6-2 muestra un rápido agotamiento de la capacidad de intercambio de zeolita con Mn^{+2} y una constante reducción del hierro en el efluente. La carrera de filtración con zeolita natural fue interrumpida a las tres horas de operación, por alcanzar la capacidad límite de la zeolita en cuanto a la remoción de manganeso.

Después de 2 horas de operación, en el influente del filtro de arena se inició la alimentación de NaOCl a dosis de 2 mg/L como Cl_2 , con el fin de evaluar su efecto sobre la eficiencia de la arena en la remoción de hierro y manganeso. El efecto observado fue una pequeña mejoría en la remoción de manganeso, indicada por el cambio de pendiente en la figura 6-1, a las 7 horas de operación la concentración de manganeso en el efluente comenzó a aumentar. La figura 6-1 muestra que la remoción de Mn^{+2} a través de filtración en arena es muy escasa, aún cuando el Mn^{+2} es oxidado con NaOCl, mientras que la remoción del hierro no sufrió un cambio significativo al agregar el oxidante.

La concentración del hierro en los dos efluentes disminuye notablemente durante las pruebas. Comparando las dos gráficas, se observa que la remoción del hierro aumenta en el lecho de arena. La evolución del color y turbiedad siguen el mismo comportamiento del hierro durante éstas pruebas.

6.1.2. Filtración con zeolita acondicionada

Las siguientes pruebas de filtración se realizaron con zeolita natural previamente acondicionada con sulfato manganoso ($MnSO_4 \cdot H_2O$) y permanganato de potasio ($KMnO_4$) para obtener una cubierta de óxidos de manganeso en los granos de la zeolita operando las columnas a tasas de 5 y 15 m^3/m^2h .

Los resultados se muestran en las tablas 6-3 y 6-4 y en las figuras 6-3 y 6-4.

Tabla 6-3 Filtración a través de un lecho de zeolita recubierta con óxidos de manganeso a una tasa de 5 m³/m²h durante 73 horas sin adición de oxidante.

TIEMPO (horas)	PUNTO DE MUESTREO	Mn (mg/L)	Fe (mg/L)	COLOR (UPt-Co)	TURBIEDAD (UTN)	pH	CONDUCTIVIDAD (ms/cm)
0.0	Influyente	1.1	0.74	27	5	7.76	0.844
	P3 (40 cm)	0.0	0.22	12	2	7.55	0.822
1.0	P3 (40 cm)	0.0	0.19	10	2	7.78	0.842
2.0	P3 (40 cm)	0.0	0.21	8	2	7.64	0.846
3.0	P3 (40 cm)	0.0	0.28	12	2	7.78	0.853
5.0	Influyente	1.2	0.78	31	6	7.99	0.850
	P1 (10 cm)	0.4	0.69	24	5	7.89	0.850
	P3 (40 cm)	0.0	0.19	9	2	7.86	0.840
7.5	Influyente	1.2	0.78	31	6	7.99	0.850
	P1 (10 cm)	0.5	0.53	21	5	8.30	0.850
	P3 (40 cm)	0.0	0.20	10	2	7.97	0.830
16.5	Influyente	1.3	0.85	35	7	8.04	0.840
	P1 (10 cm)	0.9	1.24	48	9	8.01	0.870
	P3 (40 cm)	0.0	0.54	20	4	8.04	0.860
22	Influyente	0.9	0.6	30	5	7.90	0.800
	P1 (10 cm)	0.6	0.34	15	2	7.87	0.768
	P2 (25 cm)	0.1	0.16	8	1	---	0.828
	P3 (40 cm)	0.0	0.08	5	1	7.86	0.792
26	Influyente	1.4	0.9	35	7	8.00	0.900
	P1 (10 cm)	0.9	0.58	24	4	8.01	0.862
	P2 (25 cm)	0.2	0.15	6	1	---	0.860
	P3 (40 cm)	0.0	0.06	4	1	8.00	0.855
44	Influyente	0.8	0.6	28	5	8.20	0.900
	P1 (10 cm)	0.7	0.19	10	2	8.11	0.836
	P2 (25 cm)	0.3	0.12	5	1	---	0.856
	P3 (40 cm)	0.0	0.05	5	1	8.17	0.845
46	Influyente	0.5	0.4	15	4	8.09	0.807
	P1 (10 cm)	0.4	0.12	6	1	8.15	0.830
	P2 (25 cm)	0.3	0.06	5	1	8.11	0.820
	P3 (40 cm)	0.0	0.03	3	1	8.12	0.790

Continuación de la tabla 6-3

TIEMPO (horas)	PUNTO DE MUESTREO	Mn (mg/L)	Fe (mg/L)	COLOR (UPt-Co)	TURBIEDAD (UTN)	pH	CONDUCTIVIDAD (ms/cm)
50	Influente	1.3	0.87	34	6	8.12	0.843
	P1 (10 cm)	1	0.71	28	5	8.11	0.842
	P2 (25 cm)	0.4	0.4	7	1	8.06	0.853
	P3 (40 cm)	0.0	0.05	3	1	8.05	0.843
68	Influente	0.8	0.53	23	5	8.06	0.860
	P1 (10 cm)	0.7	0.29	11	2	8.05	0.860
	P2 (25 cm)	0.5	0.14	9	1	8.02	0.860
	P3 (40 cm)	0.1	0.06	4	1	8.02	0.860
73	Influente	0.7	0.51	20	4	8.06	0.860
	P1 (10 cm)	0.7	0.20	9	2	8.11	0.860
	P2 (25 cm)	0.5	0.24	12	2	8.11	0.860
	P3 (40 cm)	0.1	0.15	6	1	8.11	0.860

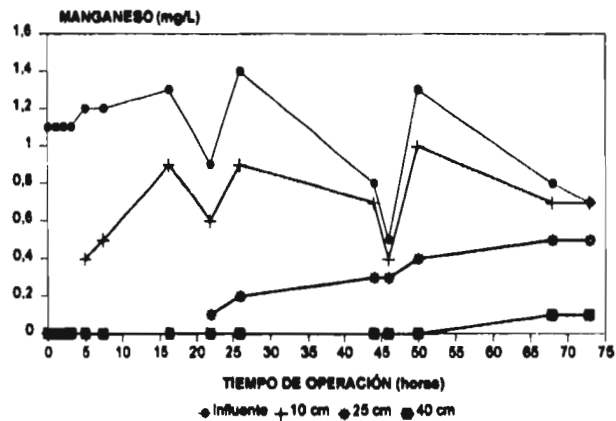


figura 6-3 Remoción de manganeso en zeolita recubierta con óxidos de manganeso ($5 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$)

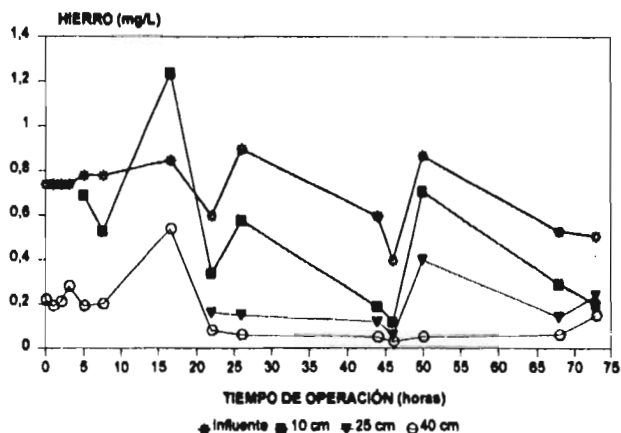


figura 6-4 Remoción de hierro en zeolita recubierta con óxidos de manganeso ($5 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$)

Tabla 6-4 Filtración a través de un lecho de zeolita recubierta con óxidos de manganeso a una tasa de $15 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$ durante 32 horas sin adición de oxidante.

TIEMPO (horas)	PUNTO DE MUESTREO	Fe (mg/L)	Mn (mg/L)	COLOR (UPt-Co)	TURBIEDAD (UTF)	CONDUCTIVIDAD (ms/cm)	pH
0.0	Influente	0.60	0.9	24	5	0.896	7.93
	P1 (10 cm)	0.42	0.4	13	3	0.895	7.98
	P2 (25 cm)	0.37	0.0	13	2	0.887	7.99
	P3 (40 cm)	0.30	0.0	11	1	0.882	8.03
0.5	Influente	0.61	0.8	23	4	0.883	7.83
	P1 (10 cm)	0.40	0.0	17	2	0.879	7.94
	P2 (25 cm)	0.32	0.0	11	2	0.872	7.94
	P3 (40 cm)	0.28	0.0	10	1	0.876	7.98
1.67	Influente	0.67	0.9	25	4	0.892	7.91
	P1 (10 cm)	0.41	0.1	16	2	0.815	7.88
	P2 (25 cm)	0.32	0.0	11	2	0.853	7.95
	P3 (40 cm)	0.23	0.0	5	1	0.865	7.96
2.67	Influente	0.69	0.9	28	5	0.882	7.97
	P1 (10 cm)	0.41	0.2	19	3	0.875	7.94
	P2 (25 cm)	0.29	0.0	12	2	0.879	7.96
	P3 (40 cm)	0.25	0.0	7	1	0.883	7.93
4.67	Influente	0.64	0.8	27	4	0.866	7.86
	P1 (10 cm)	0.46	0.4	25	4	0.871	7.93
	P2 (25 cm)	0.22	0.0	10	1	0.881	7.94
	P3 (40 cm)	0.14	0.0	5	1	0.916	7.95

Continuación de la tabla 6-4

TIEMPO (horas)	PUNTO DE MUESTREO	Fe (mg/L)	Mn (mg/L)	COLOR (UPt-Co)	TURBIEDAD (UTF)	CONDUCTIVIDAD (ms/cm)	pH
5.67	Influyente	0.66	0.9	28	5	0.863	7.94
	P1 (10 cm)	0.29	0.4	14	2	0.880	7.97
	P2 (25 cm)	0.19	0.0	9	1	0.884	7.98
	P3 (40 cm)	0.16	0.0	7	1	0.889	7.96
6.67	Influyente	0.57	0.8	24	4	0.885	7.96
	P1 (10 cm)	0.29	0.4	12	2	0.883	7.97
	P2 (25 cm)	0.23	0.0	10	1	0.876	7.98
	P3 (40 cm)	0.14	0.0	5	1	0.875	7.97
7.67	Influyente	0.57	0.7	26	4	0.890	7.92
	P1 (10 cm)	0.25	0.4	11	2	0.875	7.91
	P2 (25 cm)	0.22	0.1	10	1	0.883	7.90
	P3 (40 cm)	0.13	0.0	5	1	0.889	7.93
8.67	Influyente	0.67	0.9	25	4	0.886	7.83
	P1 (10 cm)	0.34	0.5	18	3	0.894	7.90
	P2 (25 cm)	0.20	0.1	6	1	0.887	7.86
	P3 (40 cm)	0.19	0.0	5	1	0.910	7.88
9.67	Influyente	0.56	0.9	23	4	0.878	8.18
	P1 (10 cm)	0.36	0.6	13	2	0.885	8.20
	P2 (25 cm)	0.26	0.1	14	2	0.888	8.15
	P3 (40 cm)	0.14	0.0	8	1	0.910	8.07
29.17	Influyente	0.66	0.9	26	5	0.877	7.76
	P1 (10 cm)	0.46	0.6	18	3	0.882	7.83
	P2 (25 cm)	0.28	0.2	12	2	0.874	7.83
	P3 (40 cm)	0.20	0.0	8	1	0.889	7.82
31.67	Influyente	0.59	0.8	23	4	0.882	7.76
	P1 (10 cm)	0.34	0.6	11	2	0.869	7.86
	P2 (25 cm)	0.24	0.3	10	2	0.895	7.84
	P3 (40 cm)	0.20	0.0	8	1	0.881	7.79

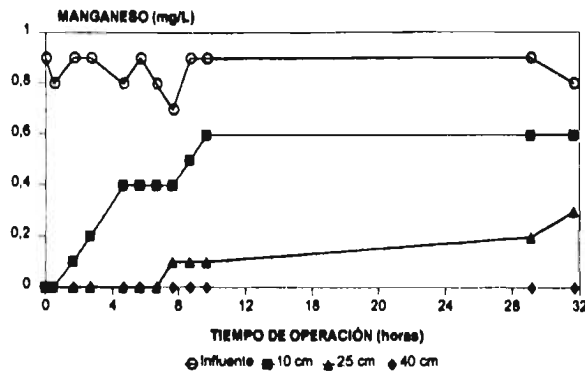


figura 6-5 Remoción de manganeso en zeolita recubierta con óxidos de manganeso ($15 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$)

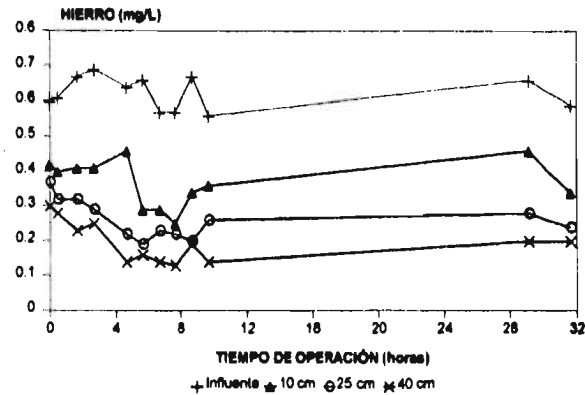


figura 6-6 Remoción de hierro en zeolita recubierta con óxidos de manganeso ($15 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$)

En estas corridas se monitorearon tres puntos (10, 25 y 40 cm del lecho), con la finalidad de observar el agotamiento del mismo a diferentes alturas.

En la corrida de filtración a tasa de 5 m/h se obtuvo una alta remoción de manganeso a los 40 cm de profundidad hasta las 68 horas de operación. Las líneas trazadas por el efluente de manganeso a 10 cm muestran un comportamiento similar a la del influente, mientras que el medio de contacto en los efluentes a 25 y 40 cm presentó un agotamiento gradual al paso del tiempo, es decir, a mayor profundidad del lecho se reflejan en menor grado las variaciones del influente por la mayor capacidad de adsorción de manganeso que presenta el medio a mayor área de contacto. En el caso del hierro, únicamente el efluente a 40 cm no refleja las variaciones del influente.

En las figuras 6-3 y 6-4, a las 16.5 horas se observa un repentino incremento en la concentración de los efluentes debido a un inadecuado monitoreo, ya que se abrió demasiado la válvula y se desprendieron algunos precipitados atrapados en el lecho.

En la corrida de filtración a tasa de 15 m/h también se observó una alta remoción de manganeso a los 40 cm durante toda la operación, la línea a 25 cm refleja un paulatino agotamiento a partir de las 7 horas de operación, mientras que a 10 cm se observó un rápido agotamiento en la primera hora de operación. Las líneas de remoción para el hierro en todos los puntos monitoreados presentan el mismo comportamiento del influente demostrando con esto que se tiene un aporte uniforme en cada una de las capas durante todo el proceso.

Con estos resultados podemos evaluar el aporte de cada una de las capas del lecho (10, 25 y 40 cm) para la remoción de hierro y manganeso, donde el carácter de las líneas nos muestra el avance del frente de saturación del medio,

A tasas de filtración de 15 m/h el agotamiento se presenta más rápidamente en cada una de las capas en la remoción de manganeso como se aprecia en la figura 6-5, donde se observa más claramente el frente de trabajo del filtro debido a la saturación de los diferentes niveles. Al inicio de operación hay una alta remoción de manganeso en todos los puntos y conforme avanza el tiempo la capa de 10 cm es la primera en presentar un agotamiento. En las horas sucesivas, la capa de 25 cm inicia de igual forma su agotamiento, pero con una pendiente menor debido a que el área de contacto es mayor, por lo tanto, el agotamiento de los sitios de adsorción es más lento, siguiendo así sucesivamente hasta los 40 cm, donde no se alcanzó a observar fuga de manganeso debido a que la sensibilidad del método fue de 0.1 mg/L.

En el caso del hierro a una tasa de 15 m/h como se mencionó anteriormente, todas las capas presentan un comportamiento similar ya que se tiene un menor tiempo de contacto con el lecho, y por lo tanto el agotamiento que se presenta es constante en todo el lecho mostrando un frente de saturación uniforme (ver figura 6-4).

Durante éstas últimas pruebas, efectuadas a tasas de operación de $5 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$ y $15 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$, la concentración del hierro y manganeso no sobrepasaron el límite máximo permisible establecido por la NOM-127 de agua para consumo humano. Las gráficas de éstas pruebas muestran que los óxidos formados previamente sobre la superficie de la zeolita, tienen una gran capacidad de adsorción de Mn^{+2} , lo que garantiza largos ciclos de operación y una remoción mayor al 95% de manganeso.

Los resultados indican que el proceso de intercambio iónico que se lleva a cabo en la zeolita natural, es superado por el proceso de adsorción con zeolita recubierta con óxidos de manganeso como se aprecia en las figuras 6-2, 6-3 y 6-5. La limitada capacidad de intercambio de la zeolita natural se refleja después de $\frac{1}{2}$ hora de operación cuando el lecho se empieza a agotar. Esto nos da un ciclo de filtración muy corto y se tendría que interrumpir el proceso frecuentemente para regenerar la capacidad de la zeolita, lo que sería impráctico y antieconómico. En cambio con lechos de zeolita recubiertos con óxidos de manganeso los ciclos de filtración son mucho más largos aún trabajando a altas tasas de filtración.

Durante la experimentación con zeolita recubierta con óxidos de manganeso, se comprobó que no se reduce la dureza ni la alcalinidad del agua cruda. Esto indica que los óxidos de manganeso no exhiben selectividad por el Ca y el Mg, característica para la zeolita natural. Por lo tanto, la tecnología es muy eficiente para tratar el manganeso e hierro presentes en agua con alta dureza. Se analizó la dureza y alcalinidad en dichas corridas en forma aleatoria, los resultados se presentan en la Tabla 6-5.

Tabla 6-5 Selectividad del medio de contacto (laboratorio)

Tasa de 5 m ³ /m ² h	Dureza total (mg/L como CaCO ₃)	Dureza de calcio (mg/L como CaCO ₃)	Alcalinidad (mg/L como CaCO ₃)
Influyente	250	174	234
Efluyente	250	174	231
Tasa de 15 m ³ /m ² h			
Influyente	249	176	230
Efluyente	249	179	221

Las pérdidas de carga, como pueden apreciarse en la tabla 6-6 y figura 6-7, son de carácter exponencial, alcanzando un total de 40 cm en el caso de operar a tasa de filtración de 5 m³/m²h, y de 55 cm cuando se opera a tasa de filtración de 15 m³/m²h (incluyendo las pérdidas por lecho limpio). El carácter exponencial es debido a la colmatación del lecho, esto es, la formación de pequeños conglomerados de óxidos de manganeso que se forman durante la filtración porque parte del manganeso disuelto no es adsorbido por las superficies de la zeolita y se oxida antes de entrar en contacto con el lecho.

Tabla 6-6 Pérdidas de carga hidráulicas en la filtración por zeolita recubierta con óxidos de manganeso

Punto de muestreo	Tiempo de operación (horas)												
	0.0	1.0	2.5	3.5	4.0	5.5	7.0	7.5	8.5	16.5	21	22	26.5
	Pérdidas de carga en cm (Tasa de filtración de 5 m ³ /m ² h)												
P1	1	1.1	1.45	1.6	1.6	2.1	2.25	2.5	2.75	5.25	6.3	2.4	2.05
P2	2	2.2	2.85	3	3.1	3.9	4	4.3	4.75	8.5	9.3	5.6	4.85
P3	3.6	4.2	4.85	4.9	5.1	6	6.25	6.6	6.95	11.05	12	7.8	8.25
	29.5	31	32	32.5	33.5	42	45	49.5	51	56.5	57	68	72
	Pérdidas de carga en cm (Tasa de filtración de 15 m ³ /m ² h)												
P1	2.75	3.25	3.25	3	3.25	6.4	9	11.7	13	17.2	16.5	22.1	26
P2	5.25	5.85	5.85	5.5	6	9	11	14.8	17.5	21.2	21	28.3	34.5
P3	8.5	9	9	8.5	9.2	12	14	18	20.2	24.2	24.5	32.3	39

Punto de muestreo	Tiempo de operación (horas)												
	0.0	0.5	1.67	3.0	4.67	5.67	6.67	7.67	8.67	27.42	29.17	30.67	31.67
	Pérdidas de carga en cm (Tasa de filtración de 15 m ³ /m ² h)												
P1	2.6	3	3.9	4.4	6.2	7.3	9	10.3	10.9	15.4	19.3	29.3	31.5
P2	6	6.8	7.9	8.9	11.7	13.1	15.7	17.6	18.6	25.6	30	41.6	47.5
P3	10	11.5	12.4	13.7	17.1	18.7	22	24.1	25.3	33.8	38	49.6	55.3

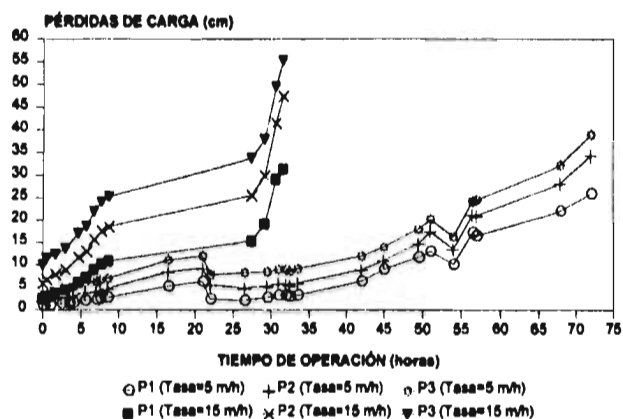


figura 6-7 Pérdidas de carga en la filtración con zeolita recubierta con óxidos de manganeso

En la figura 6-7 se observa un repentino cambio de pendiente a la hora 22 en el proceso a tasa $5 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$ debido a un mal monitoreo, ya que las válvulas se abrieron demasiado provocando un desfogue de sólidos retenidos en el filtro.

Una vez que se obtuvieron los resultados en el laboratorio, donde se evaluaron principalmente las carreras de filtración con zeolita recubierta con óxidos de manganeso, que fueron con las que se obtuvieron mejores resultados de remoción de manganeso, se decidió aplicar este sistema de filtración en un lugar donde se presentan problemas reales de contaminación de manganeso en el agua de abastecimiento (Guaymas, Sonora). Para poder evaluar de forma directa el proceso de adsorción y oxidación con dicha zeolita, fue necesario la aplicación de hipoclorito de sodio para la regeneración continua del medio, ya que en el laboratorio el objetivo principal fue el de evaluar la regeneración intermitente del medio y así de esta manera, obtener los ciclos de filtración.

Con la regeneración continua del medio de contacto se evaluaron de igual forma la duración y eficiencia de las carreras de filtración a diferentes tasas de operación, mediante el monitoreo del agua del efluente de los filtros para cuantificar la remoción de manganeso y evaluar, el efecto que ocasiona el cloro en la misma, así como las pérdidas de carga hidráulicas generadas durante el proceso.

6.2. Resultados obtenidos del estudio en campo.

El estudio en campo fue llevado a cabo en tres diferentes lugares del sistema de abastecimiento de Guaymas, Sonora:

1. **Planta de Bombeo No. 2 (PB-2)**, ubicada aproximadamente a 77 km de la zona de los pozos, donde se trabajó durante tres días.

2. **Pozo No. 1** que es el que mas contribuye con manganeso al sistema aportando aproximadamente 1.4 mg/L y con una capacidad de 130 L/s. Las pruebas en este lugar se efectuaron durante cinco días.
3. **Válvulas de Expulsión de Aire**, ubicada en la estación 100+340, donde se obtiene una mezcla de todos los pozos y la calidad de agua cruda es característica. En este lugar se trabajó durante cuatro días.

6.2.1. Planta de Bombeo No. 2 (PB-2).

Con el fin de comparar la eficiencia de un medio no convencional (zeolita) con la de arena, en la PB-2 se instalaron en paralelo dos filtros-piloto: uno de arena y uno de zeolita fina de granulometría indicada en la tabla 4-1. Las dos columnas se empacaron con 0.4 m de cada material. El agua cruda se tomó de la tubería de 36" a través de una llave instalada cerca de la válvula de expulsión de aire colocada sobre la tubería de entrada (36") a PB-2.

La bomba peristáltica de flujo constante para las columnas, se alimentó de un recipiente plástico de 100 L, el cual funcionó como un cárcamo de bombeo. Este arreglo también permitió disminuir la succión de aire por la bomba peristáltica.

Las características del agua cruda, analizadas en la tubería de 36" son las siguientes:

- Alcalinidad total = 198 mg/L como CaCO_3
- Dureza total = 208 mg/L como CaCO_3
- Dureza de calcio = 202 mg/L como $\text{CaCO}_3 \Rightarrow \text{Ca}^{2+} = 80.8 \text{ mg/L}$
- Dureza de magnesio = 6 mg/L como $\text{CaCO}_3 \Rightarrow \text{Mg}^{2+} = 1.46 \text{ mg/L}$
- SDT = 360 mg/L
- C.E. = 0.72 $\mu\text{S/cm}$
- pH = 7.16
- $\text{Fe}_{\text{total}} = 0.04 \text{ mg/L}$
- $\text{Mn}_{\text{total}} = 0.084 \text{ mg/L}$
- Color = 8 UPt-Co
- Turbiedad = 2 UTF

Cabe mencionar que ninguno de los parámetros monitoreados en este punto sobrepasa los límites indicados en la Norma Oficial Mexicana 127 de agua para consumo humano.

Estos resultados, a excepción del pH, hierro y manganeso, son similares a los valores reportados por la CNA para la mezcla de los pozos.

Las primeras 26.5 horas los filtros operaron a tasas de: V_{zeolita} de 7 a 5.3 $\text{m}^3/\text{m}^2\text{h}$ y V_{arena} de 6.6 a 5.1 $\text{m}^3/\text{m}^2\text{h}$. Durante este período, la concentración del manganeso en los dos efluentes no sobrepasó 0.03 mg/L (figura 6-8), por lo que se decidió aumentar las tasas de operación a: V_{zeolita} de 16.2 a 14.5 $\text{m}^3/\text{m}^2\text{h}$ y V_{arena} de 15.1 a 15.3 $\text{m}^3/\text{m}^2\text{h}$. Con estas tasas las dos columnas operaron hasta el final de un ciclo de 46 horas.

La evolución del manganeso durante la corrida se observa en la figura 6-8

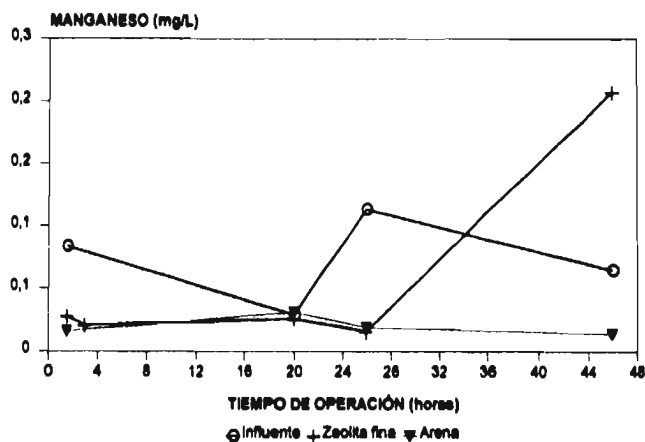


figura 6-8 Remoción de manganeso en la planta de bombeo No. 2 (PB-2)

Los resultados obtenidos en este punto de estudio se presentan en la Tabla 6-7.

Tabla 6-7 Monitoreo en la planta de bombeo No. 2 (PB-2)

TIEMPO DE OPERACIÓN	FILTRO	Mn (mg/L)	pH	Fe (mg/L)	COLOR (UPI-Co)	TURB. (UTN)	C.E. ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	PERD. (cm)	TASA ($\text{m}^3/\text{m}^2\text{h}$)	OBSERVACIONES
1.5 horas	INFLUENTE	0.084	7.16	0.04	8.0	2.0	0.72	---		
	ZEOLITA	0.028	---	0.02	5.0	1.0	---	10.0	6.98	
	ARENA	0.016	---	0.02	5.0	1.0	---	22.0	6.60	
3.0 horas	ZEOLITA	0.021						---		
	ARENA	---						26.5		
20 horas	INFLUENTE	0.029 0.066*	7.09	0.13	17.0	3.0	0.75	---		*ubería 36"
	ZEOLITA	0.026	7.20	0.05	4.0	1.0	0.75	15.0		**desprendimiento de manganeso
	ARENA	0.031**	7.31	0.02	5.0	1.0	0.77	36.0		
26 horas	INFLUENTE	0.114	7.11							cambio de tasas
	ZEOLITA	0.016	7.19					6.5	5.3	$V_{\text{Zeolita}} = 16.23\text{m}/\text{h}$
	ARENA	0.019	7.10					35.0	5.14	$V_{\text{Arena}} = 15.09\text{m}/\text{h}$
46 horas	INFLUENTE	0.065	7.06	--	5.0	1.0	0.77			2.0 Cl_2
	ZEOLITA	0.208	7.05		5.0	0.0	0.72	55.0	14.53	1.23 Cl_2
	ARENA	0.014	7.11		3.0	0.0	0.74		15.28	1.15 Cl_2

Debido al incremento de las tasas de operación, las pérdidas hidráulicas aumentaron en las columnas (figura 6-9), más rápidamente para la arena, alcanzando 88 cm a las 28.5 horas de operación.

Al final de la corrida (46 horas de operación) en la capa superficial del lecho de arena se observaron claramente depósitos de precipitados de manganeso, los cuales ocasionan grandes pérdidas de carga.

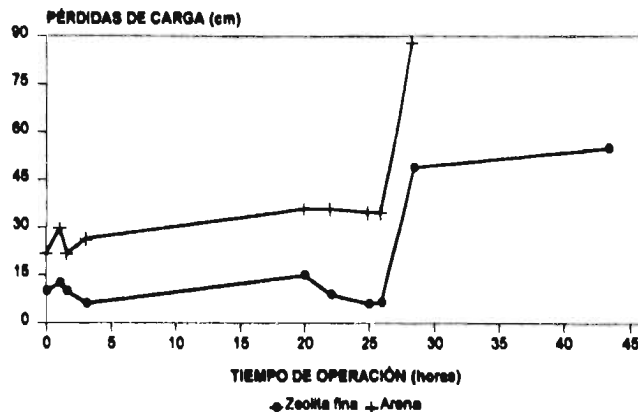


figura 6-9 Pérdidas de carga en la planta de bombeo No. 2 (PB-2)

A las 28.5 horas de operación se inició la alimentación de NaOCl en los dos filtros, con una dosis de 2 mg/L como Cl₂. A estas condiciones, los filtros se dejaron trabajando toda la noche y al día siguiente (46 horas de operación) se tomó la última muestra para apreciar la evolución de los parámetros durante las últimas 20 horas de esta corrida.

Al día siguiente se observó que el agua cruda sobrepasaba la parte superior de la columna de arena. Esta irregularidad surgió por el incremento de nivel de agua en la columna, debido al aumento de las pérdidas durante la noche y a la limitada altura disponible (0.9 m) para la columna de agua sobre la superficie del lecho. Por esta causa no se pudo evaluar la tasa con la que operó el filtro de arena en las últimas 20 horas.

Los resultados muestran que los dos filtros remueven eficientemente el manganeso cuando se operan a tasas de filtración de hasta siete m³/m²h. El aumento de la tasa de filtración (a partir de 26.4 horas), afecta no solamente a las pérdidas, sino también provoca el "arrastre" del manganeso retenido en el lecho de zeolita. Esto se concluye por la elevada concentración (más alta que en el influente) del manganeso en el efluente de este filtro, indicada por la pendiente de la figura 6-8.

En las primeras dos muestras (durante 20 horas de operación) se evaluó la remoción del hierro, que fue de 50% a 61.5% para la columna de la zeolita y de 50% a 84.6% para la arena. Este parámetro no fue analizado en los monitoreos subsecuentes, ya que en ningún momento durante este estudio, presentó concentraciones superiores a la Norma Oficial Mexicana.

La alimentación del NaOCl, efectuada en línea durante las últimas 17.5 horas, quedó sin efecto significativo para ambas columnas sometidas a la prueba.

La figura 6-10 muestra la reducción del color y la turbiedad en los dos filtros.

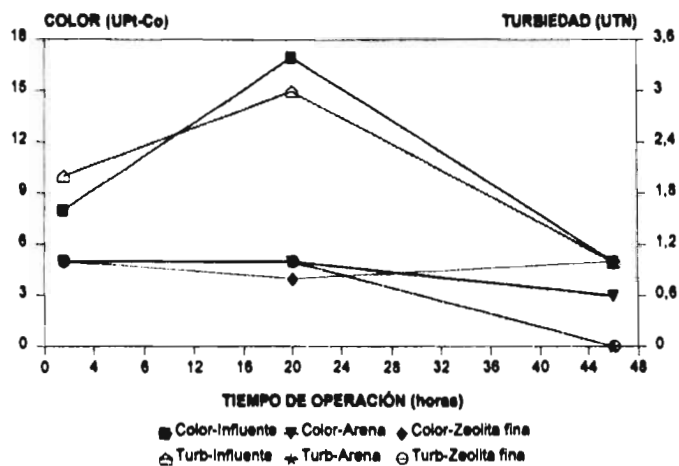


figura 6-10 Evolución del color y turbiedad en la planta de bombeo No. 2 (PB-2)

Como se puede apreciar en la figura 6-10, el efluente del filtro de arena no sufrió cambios significativos, manteniéndose casi constante durante 46 horas de operación. En esta columna no se pudo evaluar el efecto producido por el incremento de la tasa de filtración por el problema de desborde del agua, mencionado anteriormente.

Los resultados obtenidos en PB-2 muestran que el filtro de zeolita no alcanza la eficiencia esperada en la remoción de manganeso, especialmente a tasas de operación mayores a $7 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$. Es importante mencionar que en este punto del sistema de abastecimiento el manganeso ya se encuentra en forma oxidada, observándose los precipitados de óxido de manganeso en forma de "grumos" de color negro en el recipiente de plástico que funcionó como cárcamo de bombeo durante el monitoreo en PB-2.

La oxidación del manganeso se efectúa en la línea de conducción de 36" donde se tienen todas las condiciones para esto: a) gran cantidad de aire (O_2), cuya presencia fue observada en la toma de agua cruda instalada en la tubería de 36", b) el tiempo de contacto desde los pozos hasta PB-2 es suficiente para que el manganeso disuelto se oxide por el O_2 presente en la tubería, y c) la turbulencia originada en la tubería de conducción asegura una perfecta difusión de O_2 en el agua y promueve la oxidación del Mn^{+2} .

El tiempo de conducción del agua desde los pozos hasta PB-2 se puede calcular por la siguiente fórmula:

$$T_1 = \frac{L}{V_{pr}} (\text{horas})$$

donde T_1 : tiempo de retención en la línea de conducción (h)

L : distancia recorrida = longitud de la tubería = 77 km

V_{pr} : velocidad promedio del flujo en la tubería

$$V_{pr} = \frac{Q}{A} = \frac{0.5}{\frac{\pi(0.91)^2}{4}} = 0.77 \frac{m}{s}$$

donde Q : caudal conducido = 0.5 m³

A : área transversal de la tubería de 36" (0.914 m)

El tiempo de retención del agua en la tubería de conducción será:

$$T_1 = \frac{77 \times 10^3}{0.77} = 10^5 \text{ seg} = 27.78 \text{ h}$$

El tiempo de retención en el tanque "Estación Corral" (2500 m³) es:

$$T_2 = \frac{W}{Q} = \frac{2500}{0.5} = 5 \times 10^3 \text{ seg} = 1.4 \text{ h}$$

El tiempo de retención total es: $T = T_1 + T_2 = 27.78 + 1.4 = 29.18$ horas.

Otro de los problemas detectados es que los precipitados de manganeso son retenidos a lo largo de la tubería de conducción de 36", observado por la gran diferencia de concentración de manganeso en el agua cruda monitoreada en PB-2 (máxima de 0.114 mg/L) y en la válvula de expulsión de aire estación 100+340, donde el contenido de manganeso es del orden de 0.5 mg/L.

En PB-2 no fue el mejor lugar para la realización de las pruebas por dos razones: a) todos los parámetros del agua cruda están por debajo de la norma, y b) el medio de zeolita no es efectivo cuando se trata de remover el manganeso oxidado, por lo que se decidió seguir con la experimentación en la zona de pozos. Los dos medios se retrolavaron con el agua cruda y la zeolita se regeneró durante 12 horas con una solución de KMnO₄ al 1%.

6.2.2. Pozo No. 1

Las características del agua cruda en este punto fueron las siguientes:

- Alcalinidad total = 198 mg/L como CaCO₃
- Dureza total = 293 mg/L como CaCO₃
- Dureza de calcio = 235 mg/L como CaCO₃ ⇒ Ca²⁺ = 94.0 mg/L
- Dureza de magnesio = 58 mg/L como CaCO₃ ⇒ Mg²⁺ = 14.11 mg/L
- SDT = 410 mg/L
- C.E. = 0.82 μS/cm
- pH = 7.06
- Fe_{total} = 0.1 mg/L
- Mn_{total} = 1.316 mg/L
- CO₂ = 43.6 mg/L
- Color = 6 UPt-Co
- Turbiedad = 1 UTF

Como se puede apreciar, únicamente la concentración del manganeso en este punto excede el límite establecido en la NOM-127-SSA de agua para consumo humano.

En el Pozo No. 1 se instalaron nuevamente los dos filtros con las mismas características y espesor del lecho que en las pruebas anteriores, así como el mismo arreglo para la alimentación de las columnas. La conexión de agua cruda se efectuó de una toma de 1" colocada en la tubería de salida del pozo.

Los dos filtros operaron en paralelo a las siguientes tasas de filtración: $V_{zeolita}$ de 14.15 a 15.28 m^3/m^2h y V_{arena} de 4.5 a 14.43 m^3/m^2h . Los resultados obtenidos durante esta corrida se presentan en la tabla 6-8.

En la primera etapa de prueba en este punto no se aplicó cloro con la finalidad de evaluar la eficiencia del medio para remover manganeso sin regeneración.

Tabla 6-8 Monitoreo en el pozo No. 1 (primera etapa; sin aplicación de oxidante)

TIEMPO DE OPERACIÓN	FILTRO	Mn (mg/L)	pH	Fe (mg/L)	COLOR (UPI-Co)	TURB. (UTN)	C.E. ($\mu S/cm$)	PERD. (cm)	TASA m^3/m^2h	OBSERVACIONES
1.5 horas	INFLUENTE	1.437	7.06	---	6.0	1.0	0.82	---	---	
	ZEOLITA	0.033	7.24	---	5.0	0.0	0.844	11.5	14.15	
	ARENA	1.448	7.23	---	5.0	1.0	0.843	44.0	14.5	
3.5 horas	INFLUENTE	1.401	7.09	---	7.0	1.0	0.84	---	---	$Dz_{Total\ In}/Dz_{Tot.\ Zeolita} = 293/297$ $Dz_{Ca\ In}/Dz_{Ca\ Zeolita} = 235/247$
	ZEOLITA	0.014	7.21	---	3.0	0.0	0.836	12.0	13.77	
	ARENA	1.392	7.2	---	5.0	1.0	0.839	41.5	14.43	
5.5 horas	INFLUENTE	1.398	7.33	---	6.0	1.0	0.844	---	---	
	ZEOLITA	0.019	7.36	---	5.0	1.0	0.838	11.5	---	
	ARENA	1.428	7.38	---	5.0	0.0	0.84	37.0	---	
21.5 horas	INFLUENTE	1.41	7.02	0.09	8.0	2.0	0.844	---	---	
	ZEOLITA	0.951	7.27	0.02	3.0	0.0	0.828	13.5	15.28	
	ARENA	1.449	7.29	0.02	3.0	0.0	0.844	41.0	14.43	
23.75 horas	INFLUENTE	1.425	7.29	0.09	7.0	1.0	0.845	---	---	Preparación de la columna con zeolita gruesa
	ZEOLITA	0.897	7.19	0.03	4.0	0.0	0.841	---	---	
	ARENA	1.425	7.23	0.03	5.0	0.0	0.842	---	---	
26.5 horas	INFLUENTE	1.428	7.14	0.09	3.0	1.0	0.845	---	---	14:15 horas, lavado de zeolita fina. 16:00 horas, inicia cloración
	ZEOLITA	1.062	7.11	0.03	5.0	0.0	0.844	13.5	---	
	ARENA	FUNCIONAMIENTO SUSPENDIDO, LA ARENA ES REEMPLAZADA POR ZEOLITA GRUESA							---	

La concentración de manganeso en la entrada y la concentración remanente de manganeso en los dos efluentes de esta corrida se muestra en la figura 6-11.

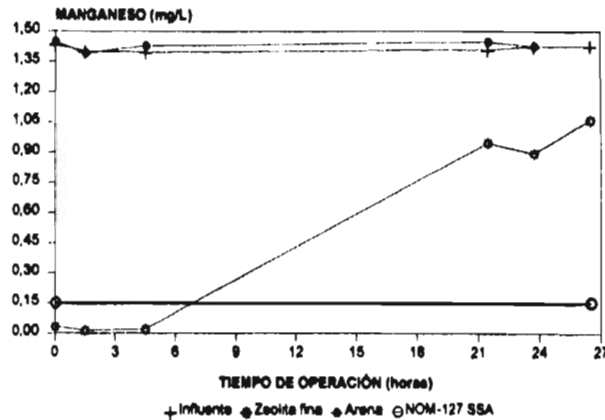


figura 6-11 Remoción de manganeso en el pozo No. 1 (primera etapa; sin aplicación de oxidante)

En la columna de arena se observa que prácticamente el lecho no retuvo el manganeso. La concentración del manganeso en el efluente de esta columna se mantuvo casi igual a la del influente durante todo el tiempo de operación (23.75 horas). Debido a esto la operación de esta columna fue suspendida y posteriormente se empacó con 0.4 m de zeolita gruesa de granulometría indicada en la tabla 4-1.

La granulometría de la zeolita gruesa fue seleccionada con el fin de poder evaluar la eficiencia del medio de contacto en el caso de que aumente su tamaño por la acumulación de los óxidos de manganeso en su superficie.

La zeolita mostró muy buena eficiencia durante las primeras 6 horas de operación (figura 6-11), después de este tiempo se observó un aumento progresivo en la concentración de manganeso en el efluente. La zeolita alcanza su propio punto de quiebre en las primeras 9 horas de operación, cuando la concentración del manganeso en el efluente deja de cumplir con la norma. Transcurridas 21.5 horas de operación, el medio logra remover sólo 32.6% de manganeso.

La concentración de hierro en el influente y efluente de los filtros se muestra en la figura 6-12

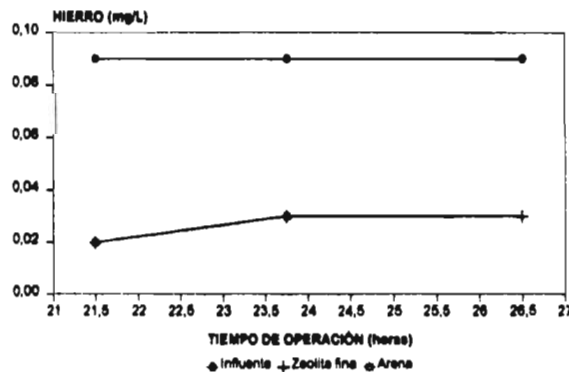


figura 6-12 Remoción de hierro en el pozo No. 1 (primera etapa; sin aplicación de oxidante)

La remoción del color y la turbiedad se puede apreciar en la figura 6-13.

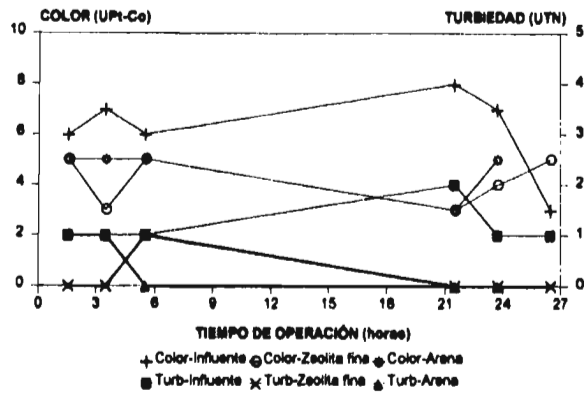


figura 6-13 Evolución del color y turbiedad en el pozo No. 1 (primera etapa)

El avance de las pérdidas de carga en los dos filtros-piloto durante la corrida de 23.75 horas se muestran en la figura 6-14

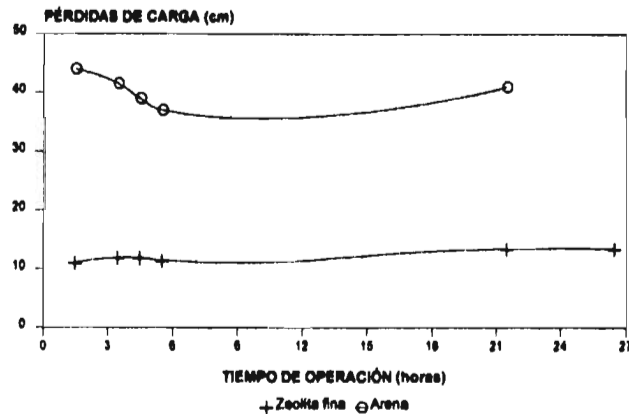


figura 6-14 Pérdidas de carga hidráulica en el pozo No. 1 (primera etapa)

Las pérdidas por la arena son despreciables pero mayores que en la zeolita debido al menor diámetro de partícula, ya que no hay remoción de manganeso con este medio. El manganeso pasa directamente a través del lecho sin ser removido, lo que origina pérdidas muy pequeñas, contrario a lo observado en PB-2 donde, la arena removió el manganeso oxidado originando grandes pérdidas de carga.

Las pérdidas de carga en la columna de zeolita son muy pequeñas, alcanzando 13.5 cm al final de la corrida de 26.5 horas, cuando la eficiencia fue apenas de 25.6% en la remoción de manganeso.

La operación de la columna de zeolita fue interrumpida y retrolavada con agua cruda de la tubería (sin regenerar el medio).

Después de 3.5 horas de operación, se analizó la dureza total y la dureza cálcica en el influente y efluente de la columna empacada con zeolita. Los resultados (Tabla 6-11) indican que no hay remoción de la dureza en el lecho, por lo que se concluyó que no hay competencia de los cationes Ca^{2+} y Mg^{2+} por los sitios de adsorción en el medio de contacto.

Las pruebas continuaron con las columnas de zeolita fina y zeolita gruesa con 0.4 m de espesor del lecho, y a partir de este momento, las columnas se alimentaron continuamente con NaOCl (las dosis están indicadas en la Tabla 6-9).

Tabla 6-9 Monitoreo en el pozo No. 1 (segunda etapa; con aplicación de oxidante)

TIEMPO DE OPERACIÓN	FILTRO	Cl ₂ mg/L	Mn (mg/L)	pH	Fe mg/L	COLOR UPI-Co	TURB. (UTN)	C.E. μS/cm	PERD. (cm)	TASA m ³ /m ² h	OBSERVACIONES	
2 horas	INFLUENTE	0.0	1.428	7.14	0.09	3.0	1.0	0.845	---	---	Inició la operación de Zeolita fina	
	ZEOL. F	En este momento la columna ha operado 26.5 horas (Tabla 6-8)										
	ZEOL. G	0.0	0.768	7.01	0.04	5.0	0.0	0.847	3.0	---		
5 horas	INFLUENTE	2.04	1.419	7.11	---	46*	8.0*	0.859	---	---	*Analizado a 30 minutos de la toma muestra.	
	ZEOL. F	0.4	0.405	7.15	---	14*	2.0*	0.832	8.5	13.77		
	ZEOL. G	0.93	0.717	7.15	---	28*	5.0*	0.838	3.0	14.34		
21 horas	INFLUENTE	1.11	1.395	7.30	---	84.0*	15.0*	0.840	---	---	Inició alimentación con NaOCl.	
	ZEOL. F	0.15	0.261	7.38	---	3.0*	0.0*	0.850	14.0	14.53		
	ZEOL. G	0.45	0.522	7.40	---	23.0*	3.0*	0.845	5.0	15.09		
24 horas	INFLUENTE	3.57	1.341	7.13	---	5/250*	2.0	0.862	---	---	*Después de 2.5 h. El NaOCl altera el color del agua	
	ZEOL. F	0.54	0.018	7.07	---	0/4*	0.0	0.856	14.5	---		
	ZEOL. G	1.77	0.261	7.00	---	0/110*	1.0	0.857	5.0	---		
27 horas	INFLUENTE	3.42	1.275	7.04	---	15.0	3.0	0.859	---	---		
	ZEOL. F	1.17	0.001	7.00	---	4.0	1.0	0.858	22.5	---		
	ZEOL. G	1.83	0.436	6.98	---	25.0	6.0	0.856	9.0	---		
29 horas	INFLUENTE	3.0	1.356	7.01	---	11/268*	3/48*	0.864	---	---	espesor de zeolita gruesa 0.6 m. *Después de 18.5 h.	
	ZEOL. F	1.34	0.018	6.93	---	0/3*	0/0*	0.846	28.0	---		
	ZEOL. G	1.92	0.435	7.07	---	1/78*	0/14*	0.864	9.5	---		
48 horas	INFLUENTE	2.04	1.416	7.04	---	16.0	3.0	0.862	---	---	Se suspendió la operación	
	ZEOL. F	0.68	0.000	6.97	---	5.0	1.0	0.860	36.5	---		
	ZEOL. G	1.08	0.429	6.95	---	8.0	1.0	0.864	29.5	---		
50 horas (2 h del inicio)	INFLUENTE	2.43	1.290	7.52	---	6.0	4.0	0.843	---	---	Las dos columnas se retrolavaron con agua cruda	
	ZEOL. F	0.9	0.05	7.28	---	5.0	0.0	0.854	9.5	15.85		
	ZEOL. G	1.47	0.432	7.45	---	2.0	2.0	0.852	4.0	15.28		
52 horas (4 h del inicio)	INFLUENTE	2.1	1.329	7.42	---	10.0	2.0	0.857	---	---	La zeolita gruesa no fue eficiente a esta tasa	
	ZEOL. F	0.82	0.032	7.43	---	2.0	0.0	0.846	10.5	---		
	ZEOL. G	1.29	0.492	7.43	---	4.0	2.0	0.856	4.0	---		
54 horas (6 h del inicio)	INFLUENTE	1.83	1.365	7.51	---	5.0	1.0	0.855	---	---	Se suspendió la prueba.	
	ZEOL. F	0.94	0.026	7.52	---	3.0	0.0	0.854	10.0	---		
	ZEOL. G	1.42	0.591	7.55	---	3.0	1.0	0.852	3.5	---		

h : horas; ZEOL. F : zeolita fina; ZEOL. G : zeolita gruesa; PERD.: pérdidas de carga hidráulica; C.E. : conductividad eléctrica

En esta corrida las columnas trabajaron 48 horas sin interrupción a las siguientes tasas: $V_{Zeol. f.}$ de 13.8 a 14.5 m^3/m^2h y $V_{Zeol. g.}$ de 14.3 a 15.1 m^3/m^2h . Después de lavar los filtros, se realizó otra corrida de 6 horas a las siguientes tasas: $V_{Zeol. f.}$ de 15.8 m^3/m^2h y $V_{Zeol. g.}$ de 15.28 m^3/m^2h . Los resultados se muestran en la Tabla 6-9 de 48 a 54 horas.

Con la concentración de cloro utilizada, la recuperación de la capacidad de la zeolita fue muy lenta por lo que a partir de las 23 horas de operación se aumentó la dosis del mismo en el influente de las columnas (figura 6-15).

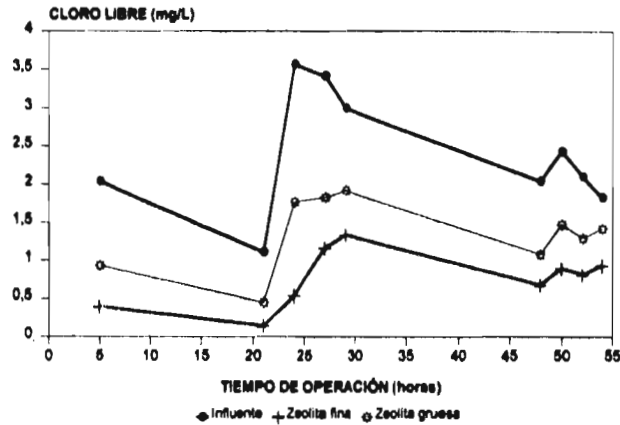


figura 6-15 Concentración de cloro libre residual en pozo No. 1 (segunda etapa)

Como resultado se obtuvo una evidente mejoría en la concentración remanente de manganeso en los efluentes de las columnas, indicado por el cambio de pendiente en la figura 6-16, más significativo para la zeolita fina.

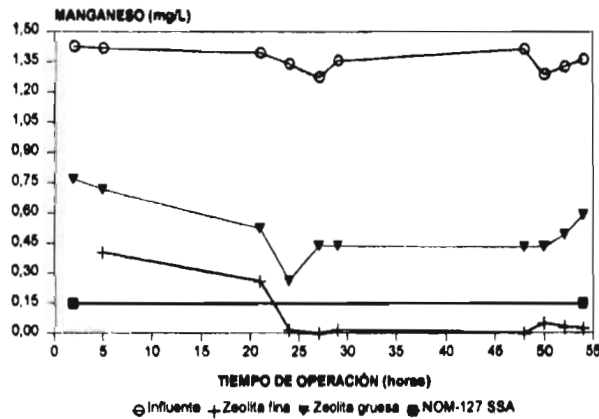


figura 6-16 Remoción de manganeso en pozo No. 1 (segunda etapa; con aplicación de oxidante)

En las siguientes 20 horas, hasta el final de esta corrida (44 horas para la Zeolita fina) la concentración de manganeso en el efluente de esta columna se mantuvo por debajo de 0.018 mg/L, alcanzando una eficiencia del 98.7% en la remoción de manganeso.

Este resultado comprueba la importancia del área superficial del medio de contacto y la oxidación del Mn^{+2} adsorbido sobre la superficie del medio.

La zeolita gruesa no logró reducir la concentración de manganeso a los límites indicados por la Norma, a pesar de la mejoría observada por el aumento de la dosis de NaOCl. La concentración remanente de manganeso en el efluente de esta columna no se logró reducir, aún cuando se incrementó el espesor del lecho a 0.6 m.

La evolución del color y turbiedad se observa en las figuras 6-17 y 6-18 respectivamente.

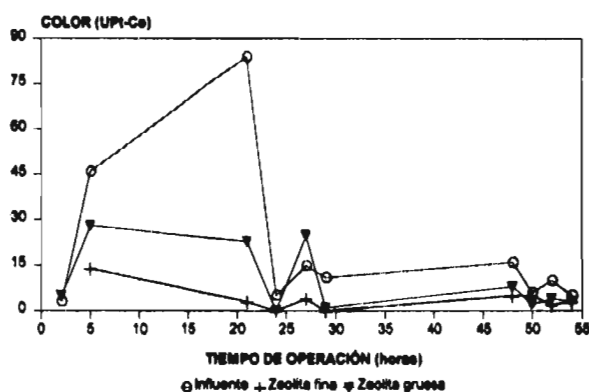


figura 6-17 Evolución del color en el pozo No. 1 (segunda etapa)

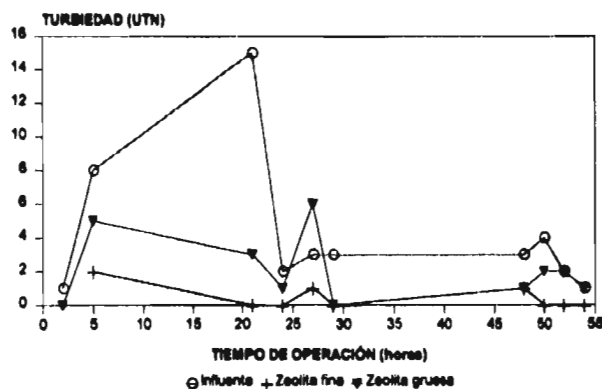


figura 6-18 Evolución de la turbiedad en pozo No. 1 (segunda etapa)

Como se puede apreciar, la mayor eficiencia en la remoción de color y turbiedad se observó en el período de máxima remoción del manganeso.

Comparando la figura 6-15 con las figuras 6-17 y 6-18 se observa que a dosis bajas de cloro no hay recuperación del lecho y como consecuencia, no hay una buena remoción de manganeso incrementándose el color y turbiedad en el efluente, mismos que disminuyen drásticamente cuando se aumenta la dosis de cloro, regenerando el medio de contacto y removiendo mayor cantidad de manganeso.

Las pérdidas de carga aumentan como consecuencia de la mayor eficiencia de las columnas debido a los contaminantes retenidos en el lecho de las columnas.

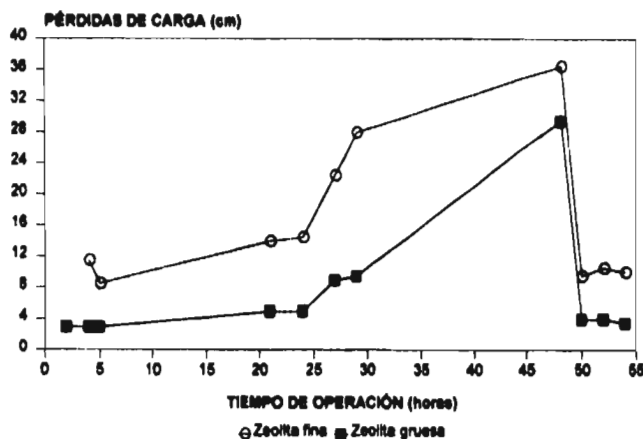


figura 6-19 Pérdidas de carga hidráulicas en pozo No. 1 (segunda etapa)

A las 48 horas de operación se retrolavaron las columnas, observándose una importante reducción de las pérdidas (figura 6-19).

Durante las ultimas 6 horas de operación la calidad de los efluentes se mantuvo casi sin cambios; los resultados se indican en la Tabla 6-9 y se muestran en los tres últimos puntos de las figuras de la 6-15 a la 6-19.

Las pruebas efectuadas en este lugar mostraron que a alta tasa de operación (aproximadamente $15 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$) la zeolita gruesa no alcanzó una buena eficiencia en la remoción de manganeso, por lo que en las pruebas efectuadas posteriormente en la estación 100+340, esta columna se operó a menores tasas de filtración.

También se observó una alta eficiencia de la zeolita fina en la remoción de manganeso, siempre y cuando la concentración del Cl_2 residual libre en el efluente sea mayor de 0.5 mg/L y su alimentación continua asegure la regeneración constante del medio.

Cabe mencionar que durante estas pruebas se observó un efecto adverso del NaOCl sobre el color y la turbiedad del agua. Para evaluar esta alteración, las muestras de 24 y 29 horas de operación se dejaron en contacto con el aire y después de cierto tiempo se analizó nuevamente el color y turbiedad de las mismas. Los resultados están indicados en la Tabla 6-9 y como puede apreciarse, el aumento de color y turbiedad es más significativo en la muestra del influente debido a la oxidación del manganeso.

6.2.3. Válvula de expulsión de aire

En la válvula de expulsión de aire (estación 100+340) que se encuentra sobre la tubería de 36", se analizaron los siguientes parámetros:

- Alcalinidad total = 209 mg/L como CaCO₃;
- Dureza total = 271 mg/L como CaCO₃
- Dureza de calcio = 202 mg/L como CaCO₃, \Rightarrow Ca²⁺ = 80.8 mg/L
- Dureza de magnesio = 69 mg/L como CaCO₃ \Rightarrow Mg²⁺ = 16.79 mg/L
- SDT = 380 mg/L
- C.E = 0.76 μ S/cm
- Fe_{total} = 0.046 mg/L
- Mn_{total} = 0.54 mg/L
- Color = 6 UPt-Co
- Turbiedad = 1 UTF
- CO₂ = 36 mg/L
- pH = 7.54

Únicamente la concentración de manganeso monitoreada en este punto sobrepasa el límite de 0.15 mg/L, establecido en la norma.

Durante las primeras 23 horas las columnas se operaron a las siguientes tasas: V_{Zeol. f.} de 15.1 a 15.3 m³/m²h y V_{Zeol. g.} de 6 a 7.2 m³/m²h. El NaOCl fue dosificado en línea a las dos columnas durante todo el tiempo de la prueba.

A las 23 horas fue temporalmente suspendida la operación de las columnas por problemas de alimentación en la zeolita fina. Después de la reparación de la bomba las tasas de operación se ajustaron. A las 23 horas de operación la columna de zeolita fina se retrolavó y se continuó trabajando a tasas de: V_{Zeol. f.} de 9.6 a 10.4 m³/m²h y V_{Zeol. g.} de 10.4 a 11.5 m³/m²h.

Los resultados, obtenidos durante esta corrida se presentan en la Tabla 6-10

Tabla 6-10 Válvula de expulsión de aire (estación 100+340)

TIEMPO DE OPERACIÓN	FILTRO	Cl ₂ (mg/L)		Mn (mg/L)		pH		C. (UPI-Co)		T. (UTN)		C.E. (μS/cm)		PERD. (cm)	TASA ³ ₂ (m/h)	OBSERVACIONES
		infl.	efl.	infl.	efl.	infl.	efl.	inf.	efl.	inf.	efl.	inf.	efl.			
1 hora	ZEOL.F	4.14	--	0.48	0.013	--	--	--	--	--	--	--	--	41.5	15.09	Se redujo la dosis aplicada de Cl ₂ .
	ZEOL.G	10.3	--	0.48	0.030	--	--	--	--	--	--	--	--	1.0	6.04	Se analizó la remoción de dureza y alcalinidad
2 horas	ZEOL.F	1.2	0.58	0.544	0.003	7.72*	7.89	4.0	6.0	0.0	1.0	0.759*	0.787	47.5	--	* Analizado antes de aplicar NaOCl.
	ZEOL.G	2.14	0.93	0.544	0.000	7.72*	7.86	4.0	2.0	0.0	0.0	0.759*	0.797	1.5	--	Las columnas operaron durante la noche.
19.5 horas	ZEOL.F	12.8	8.8	0.53	0.028	7.11	7.16	161	1.0	29.0	0.0	0.861	0.863	49.5	15.09	Problemas de alimentación en la zeolita fina.
	ZEOL.G	1.44	0.63	0.53	0.022	7.00	7.01	74.0	0.0	13.0	0.0	0.802	0.800	4.0	7.18	
21 horas	ZEOL.F	1.29	0.68	0.5	0.052	6.74	6.76	42.0	4.0	6.0	0.0	0.799	0.792	38.5	15.28	Inician problemas de alimentación a la zeolita fina.
	ZEOL.G	1.8	0.71	0.5	0.023	6.84	6.75	37.0	6.0	7.0	0.0	0.784	0.790	4.0	7.18	Se restableció el funcionamiento del filtro de zeolita fina después del retrolavado de la misma y el reajuste de tasas.
24 horas (1 h zeolita fina)	ZEOL.F	1.72	0.80	0.558	0.026	7.52	7.55	19.0	1.0	3.0	0.0	0.794	0.795	23.0	9.62	
	ZEOL.G	1.16	0.91	0.558	0.018	7.65	7.67	20.0	2.0	3.0	0.0	0.798	0.797	13.0	10.38	
25 horas (2 h zeolita fina)	ZEOL.F	1.82	0.73	0.548	0.023	7.66	7.65	9.0	1.0	2.0	1.0	0.794	0.792	39.0	--	Se observó mucho aire acumulado en los lechos de las columnas que afectó las pérdidas.
	ZEOL.G	1.94	1.06	0.548	0.025	7.64	7.63	10.0	2.0	3.0	1.0	0.792	0.795	30.0	--	
26 horas (3 h zeolita fina)	ZEOL.F	2.12	0.58	0.564	0.021	7.73	7.75	15.0	1.0	1.0	0.0	0.787	0.795	40.0	9.7	La operación de las columnas se suspendió en la noche por problemas de alimentación.
	ZEOL.G	1.5	0.64	0.564	0.035	7.85	7.70	9.0	4.0	1.0	0.0	0.771	0.792	12.0	10.40	
27 horas (4 h zeolita fina)	ZEOL.F	1.54	0.68	0.536	0.021	7.70	7.74	33.0	1.0	6.0	0.0	0.766	0.783	35.0	9.90	La muestra se dejó en contacto con el aire para evaluar el incremento de color en el agua.
	ZEOL.G	1.17	0.83	0.552	0.032	7.80	7.74	33.0	5.0	5.0	0.0	0.797	0.725	21.5	10.66	
29 horas (6 h zeolita fina)	ZEOL.F	1.50	0.65	0.547	0.022	7.63	7.59	24.0	1.0	4.0	0.0	0.778	0.793	41.0	--	
	ZEOL.G	1.04	0.91	0.547	0.039	7.73	7.61	23.0	8.0	4.0	1.0	0.756	0.773	12.0	--	
31 horas (8 h zeolita fina)	ZEOL.F	1.42	0.64	0.551	0.020	7.64	7.65	11.0	2.0	2.0	1.0	0.782	0.767	41.5	--	
	ZEOL.G	1.59	0.95	0.551	0.038	7.77	7.67	14.0	4.0	2.0	2.0	0.750	0.774	10.0	--	
32.5 horas (9.5 h zeolita fina)	ZEOL.F	1.55	0.72	0.556	0.019	7.70	7.70	9.0	3.0	2.0	1.0	0.775	0.778	32.5	--	Se analizó el color de las muestras después de 5.5 horas en contacto con el aire.
	ZEOL.G	1.89	0.99	0.556	0.030	7.74	7.73	11.0	7.0	2.0	1.0	0.792	0.767	13.5	--	
48 horas (25 h zeolita fina)	ZEOL.F	2.02	1.62	0.504	0.023	7.80	7.78	69.0	0.0	12.0	0.0	0.722	0.725	37.5	10.38	Las columnas operaron durante la noche.
	ZEOL.G	1.9	1.65	0.504	0.036	7.76	7.79	44.0	5.0	9.0	0.0	0.705	0.710	11.5	11.51	
50 horas (27 h zeolita fina)	ZEOL.F	2.50	1.31	0.437	0.016	7.80	7.73	55.0	2.0	10.0	0.0	0.801	0.795	48.5	--	
	ZEOL.G	1.90	1.83	0.437	0.018	7.69	7.68	63.0	0.0	11.0	0.0	0.800	0.785	39.5	--	
52 horas (29 h zeolita fina)	ZEOL.F	2.19	1.53	0.474	0.012	7.56	7.55	60.0	0.0	13.0	1.0	0.790	0.787	48.0	--	Se analizó el color de las muestras expuestas 25 horas en contacto con el aire.
	ZEOL.G	1.87	1.81	0.474	0.024	7.64	7.53	71.0	5.0	11.0	2.0	0.778	0.787	12.0	--	

ZEOL.F : zeolita fina; ZEOL.G : zeolita gruesa; h : horas; C. : color; T. : turbiedad; C.E. : conductividad eléctrica; PERD : pérdidas de carga hidráulicas.

La figura 6-20 muestra que la concentración de manganeso en los dos efluentes se mantiene muy por debajo de la establecida por la norma durante las 52 horas de operación de las columnas, aún cuando la tasa de operación con zeolita gruesa se incrementó de 6 a 11.5 m³/m²h. La concentración máxima de manganeso remanente en el efluente de esta columna fue de 0.039 mg/L operando a tasa de 10.7 m³/m²h.

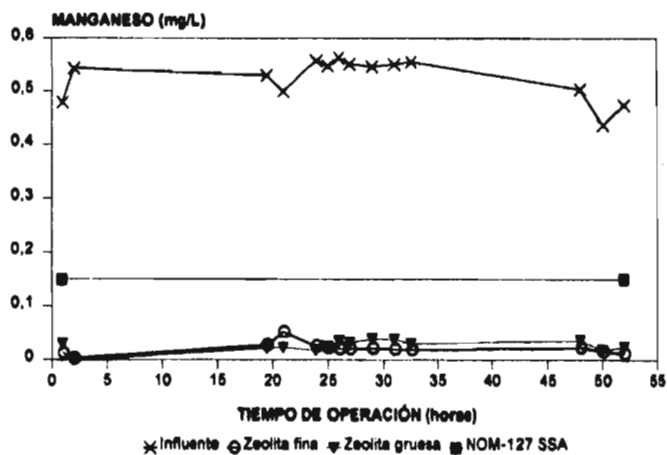


figura 6-20 Remoción de manganeso en la válvula de expulsión de aire

La dosificación de NaOCl se efectuó en línea, manteniendo una concentración de Cl₂ residual libre mayor de 0.5 mg/L, indicado en la figura 6-21.

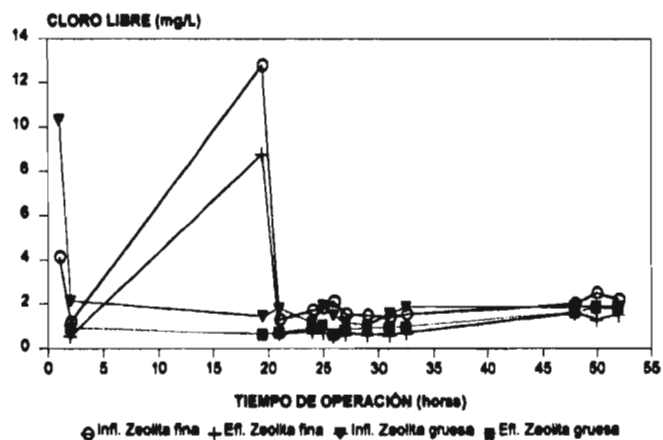


figura 6-21 Monitoreo del cloro libre en la válvula de expulsión de aire

Los dos puntos altos en la figura 6-21 de la columna de zeolita fina fueron a causa de una sobredosis de Cl_2 por problemas de alimentación del agua cruda, lo que provocó un incremento proporcional en el color y turbiedad del influente de dicha columna (figuras 6-22 y 6-23). Este mismo efecto también se observó en el influente de la columna de zeolita gruesa debido a la oxidación de los contaminantes presentes en el agua cruda. Estos precipitados son retenidos en el lecho de las columnas obteniéndose un efluente libre de color y turbiedad con valores inferiores a los límites establecidos por la norma.

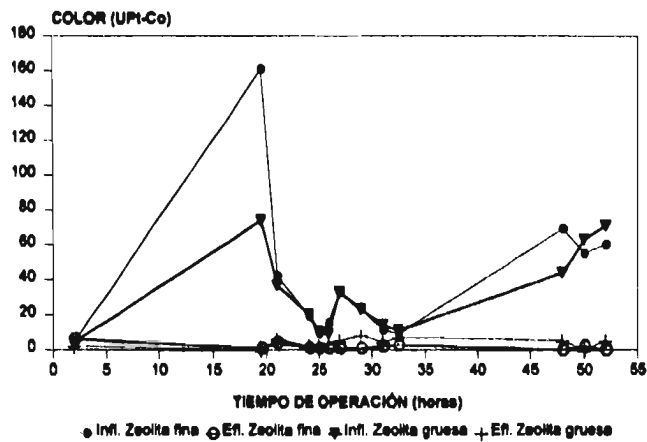


figura 6-22 Evolución del color en la válvula de expulsión de aire

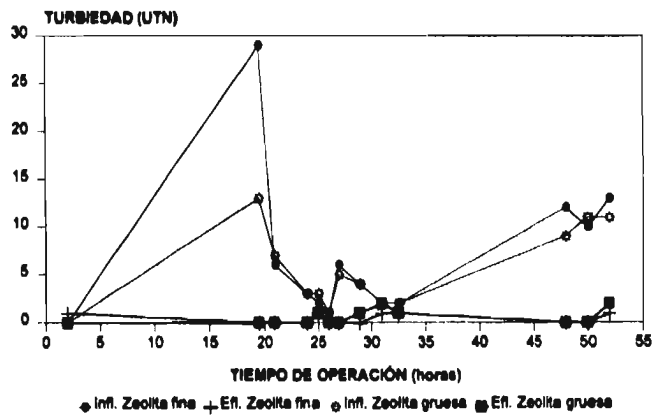


figura 6-23 Evolución de la turbiedad en la válvula de expulsión de aire

El avance de las pérdidas de carga, como se muestra en la figura 6-24 marca una frecuente variación debido a la acumulación de aire en el medio filtrante.

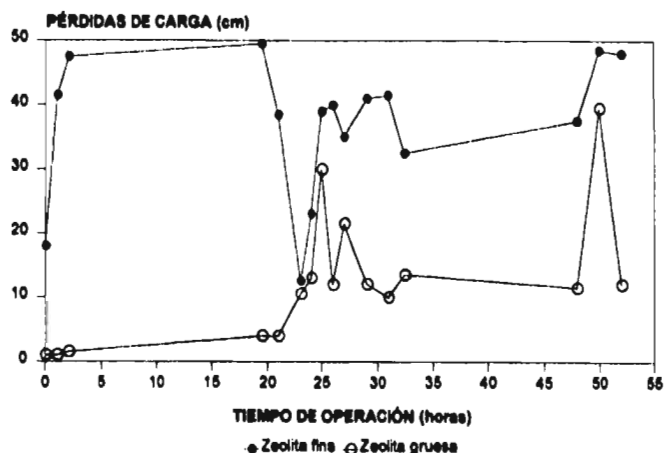


figura 6-24 Pérdidas de carga hidráulica en la válvula de expulsión de aire

En la figura 6-24 se observa el efecto del retrolavado de la columna de zeolita fina, a las 23 horas de operación, así como la disminución de las tasas de filtración una vez retrolavado el mismo.

También se analizó la dureza total y cálcica en el influente y efluente de las columnas. Los resultados (Tabla 6-11) indican que no hay remoción de dureza en el lecho, por lo que se concluye que no existe competencia de los cationes Ca^{+2} y Mg^{+2} por los sitios de adsorción en el medio de contacto.

Tabla 6-11 Selectividad del medio de contacto ($\text{MnO}_{x(s)}$)

TIEMPO DE OPERACIÓN	PUNTO DE MONITOREO	ALCALINIDAD (mg/L) (como CaCO_3)	DUREZA TOTAL (mg/L) (como CaCO_3)	DUREZA Ca (mg/L) (como CaCO_3)	DUREZA Mg (mg/L) (como CaCO_3)	CALCIO Ca^{+2} (mg/L)	MAGNESIO Mg^{+2} (mg/L)	Mn (mg/L)
1.0 hora	INFLUENTE	209.0	271.0	202.0	69.0	80.8	16.8	0.480
	ZEOLITA FINA	205.0	264.0	203.0	61.0	81.2	14.8	0.013
	ZEOLITA GRUESA	202.0	270.0	206.0	64.0	82.4	15.6	0.030

Durante esta corrida también se observó una alteración del color debido a la dosificación en exceso del NaOCl . Para evaluar este efecto la muestra tomada a las 27 horas de operación se dejó en contacto con el aire y después de 5.5 horas y 25 horas se analizó nuevamente el color y cloro residual libre en la misma.

Tabla 6-12 Efecto del cloro libre en el color del agua

MUESTRA	Tiempo de exposición al medio ambiente					
	0 HORAS		5.5 HORAS		25 HORAS	
	Muestras tomadas a las 27 horas de operación					
	COLOR (UPt-Co)	Cl_2 (mg/L)	COLOR (UPt-Co)	Cl_2 (mg/L)	COLOR (UPt-Co)	Cl_2 (mg/L)
INFLUENTE	33.0	1.54	77.0	0.56	62.0	0.56
ZEOLITA FINA	1.0	0.68	2.0	0.01	5.0	0.02
ZEOLITA GRUESA	5.0	0.83	3.0	0.02	3.0	0.02

Como puede apreciarse en la Tabla 6-12, el incremento de color y turbiedad es más significativo en el influente debido a la oxidación del manganeso y otros sólidos presentes en el agua cruda. Este efecto se reduce en los efluentes de las columnas puesto que los contaminantes y sus precipitados son retenidos en los filtros.

6.3. Consumo de cloro en el medio de contacto

En la figura 6-25 se muestra el consumo real de cloro en el medio filtrante y la demanda teórica del mismo, calculada en base al manganeso removido.

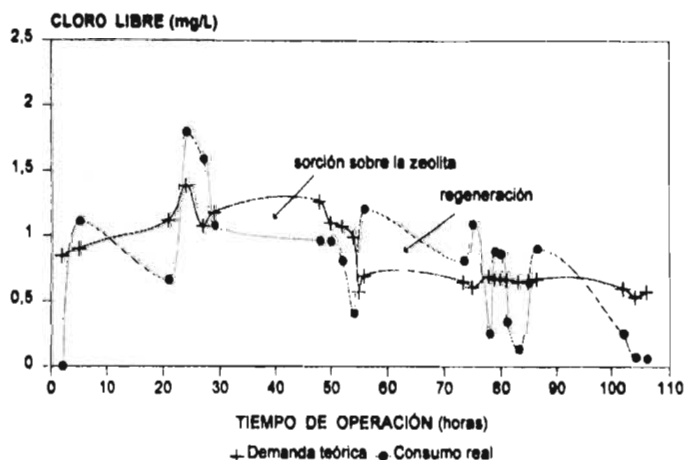


figura 6-25 Consumo de cloro en el medio de contacto

Las líneas limitan dos zonas que se repiten cíclicamente: una de las áreas corresponde a un menor consumo de Cl_2 comparado con la demanda teórica, lo que indica que el medio remueve más Mn^{+2} de lo que se puede oxidar teóricamente con el Cl_2 consumido en este lapso. La sobre-remoción de Mn^{+2} en este período, se atribuye a la sorción del mismo sobre el medio.

Las otras áreas corresponden a un mayor consumo de Cl_2 con respecto al manganeso removido indicando que el exceso de cloro consumido en este período, oxida el Mn^{+2} adsorbido en la fase anterior sobre el material filtrante, es decir, a la regeneración del medio de contacto. La cinética de la evolución del Cl_2 en el medio (figura 6-25) nos permite identificar y cuantificar dos mecanismos en el proceso de oxidación del Mn^{+2} :

1. Adsorción + posterior oxidación del Mn^{+2} sobre el MnO_x y
2. Oxidación directa del Mn^{+2} que se lleva a cabo en ambos períodos (Petkova, 1996)

6.4. Características físicas del medio de contacto

Se llevaron a cabo una serie de pruebas y cálculos teóricos con el fin de proveer una evaluación preliminar de la vida útil aproximada del medio de contacto.

6.4.1. Propiedades físicas del medio recubierto con óxidos de manganeso

Con el fin de valorar el crecimiento del grano por la cantidad del MnO_2 retenido sobre el mismo, se separaron 200 gramos de cada material de contacto utilizado en las pruebas (zeolita fina y zeolita gruesa). Las muestras se tamizaron con el fin de determinar su granulometría y se evaluó la cantidad del $MnO_{x(s)}$ retenido sobre el medio así como la densidad del mismo.

Se tomó una fracción de zeolita fina posterior al estudio en campo y se sometió a un crecimiento acelerado durante tres semanas en el laboratorio, el cual consistió en colocar la zeolita en un recipiente y agregar constantemente y de manera alterna una sal de manganeso ($MnSO_4$) e hipoclorito de sodio ($NaOCl$) con agitación, para forzar al medio a su capacidad máxima de adsorción y formar una capa de $MnO_{(x)}$ sobre la superficie del material.

La figura 6-26 muestra la granulometría de la zeolita obtenida antes y después de las pruebas en Guaymas así como la que fue sometida en laboratorio al crecimiento acelerado.

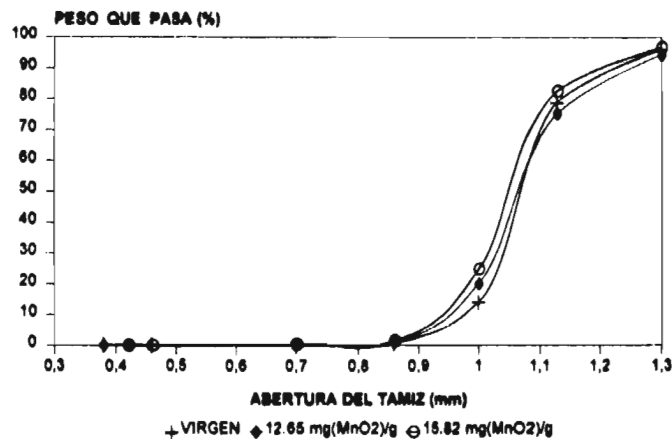


figura 6-26 Granulometría de la zeolita utilizada como material de contacto

El análisis granulométrico, figura 6-26, indica que prácticamente no hay un aumento significativo del grano a pesar de que se tienen adsorbidos 12.65 y 15.82 mg de MnO_2 por cada gramo de medio (Tabla 6-13). Los óxidos acumulados sobre la superficie del medio no afectan significativamente las características físicas del mismo como son el diámetro efectivo, coeficiente de uniformidad y su densidad.

De acuerdo a estos resultados se puede afirmar que los óxidos de manganeso que cubren la superficie de los granos no afectarán el funcionamiento de los filtros durante los períodos de filtración normal.

Los resultados obtenidos se pueden explicar con las masas relativas del medio y el óxido involucrado en el proceso. La gran cantidad de medio en comparación con el óxido retenido durante las pruebas, minimiza el efecto causado por la acumulación de la película de $MnO_{x(s)}$.

La cantidad total del manganeso retenido sobre el grano del medio fue evaluada por extracción del Mn^{2+} con ácido nítrico a pH de 1.

Estas pruebas se hicieron según el siguiente procedimiento: 4 gramos de cada medio (secado al medio ambiente) y 100 ml de HNO_3 al 0.5% se colocaron en dos matraces Erlenmeyer de 250 ml. Para solubilizar el MnO_2 , a cada frasco se le agregó 250 ml de un reactivo reductor (sulfato de hidroxilamina) y se dejó reaccionar durante 2 horas, posteriormente se filtró y se analizó la concentración de hierro y manganeso.

La cantidad extraída se calculó por la siguiente fórmula:

$$Mn = \frac{VC}{W} (mg / g)$$

donde V : volumen de HNO_3 usado (L)

C : concentración extraída (mg/L)

W : peso del medio de contacto sometido a la extracción (g)

La cantidad del MnO_2 adsorbida por un gramo del medio fue calculada con base al peso molar de sus compuestos.

Los resultados de esta prueba se indican en la tabla 6-13.

Tabla 6-13 Extracción de manganeso e hierro de los medios de contacto utilizados

TIPO DE MEDIO	CONCENTRACIONES DE METAL EXTRAÍDO (mg de metal/g del medio)						DENSIDAD GRAVEDAD ESPECÍFICA (T/m ³)
	EXTRACCIÓN CON ÁCIDO NÍTRICO (pH=1.0)				EXTRACCIÓN CON ÁCIDO NÍTRICO (pH=5.0)*		
	Mn	MnO ₂	Fe	Fe(OH) ₃	Mn	Fe	
ZEOLITA VIRGEN	0.0259	0.041	0.0235	0.045	0.00065	0.000	2.04
ZEOLITA FINA	8.0	12.65	0.22	0.421	0.0569	0.00125	---
ZEOLITA GRUESA	2.0	3.16	0.044	0.084	0.0355	0.001	---
ZEOLITA FINA, CRECIMIENTO ACELERADO	10.0	15.82	---	---	---	---	2.057

* Sin solubilizar las especies de $MnO_{x(s)}$ que cubren el medio

Para hacer una evaluación real de las características del medio de contacto y del impacto que tendrán con los parámetros operacionales, requiere de un largo período de observación durante la operación de una planta real.

6.5. Evaluación comparativa de los resultados

6.5.1. Comparación con un sistema convencional

Las ventajas que presenta la tecnología propuesta con respecto a una planta convencional, compuesta por unidades de oxidación, sedimentación y filtración son las siguientes:

1. Menor costo de construcción y operación.
2. Menor número de instalaciones y mas compactas.
3. Ya que la vía de remoción del manganeso es mediante adsorción, se obtienen ciclos de filtración mas largos con eficiencias mayores y menores pérdidas hidráulicas.
4. En la planta convencional se requiere mayor cantidad de agua para el retrolavado de los filtros debido a la frecuencia del mismo.
5. El volumen del filtro en una planta convencional es mayor por la menor tasa de filtración y por las altas pérdidas hidráulicas ocasionadas por la granulometría de la arena, generalmente de 0.5 a 0.8 mm.

6.5.2. Comparación con el uso de polímeros

En realidad esta técnica no remueve el hierro y manganeso y es conocida como secuestro puesto que los polímeros estabilizan los coloides de hierro y manganeso, evitando su precipitación y la coloración del agua. En las fuentes del Yaqui se ha probado un polifosfato denominado *acuadene*, el cual no remueve pero si secuestra al hierro y manganeso pero es de un costo elevado.

Los polifosfatos o silicatos de sodio por lo general se dosifican en la propia obra de captación.

6.6. Validación del modelo de B.M. Coffey *et al.* para remoción de manganeso soluble

B.M. Coffey, D.L. Gallagher y W.R. Knocke propusieron un modelo para la regeneración continua del medio de contacto de óxidos de manganeso con cloro, el cual nos indica la relación que existe entre las concentraciones de Mn^{+2} en el agua antes y después de la filtración con la velocidad de la carga hidráulica, la profundidad del lecho, la capacidad total de adsorción del medio recubierto de óxidos, la concentración de cloro libre aplicado en el filtro y el pH, expresado mediante la siguiente ecuación:

$$\frac{\delta_b z s_0}{\epsilon v} = \frac{1}{k_1} \ln \frac{[Mn^{2+}]_0}{[Mn^{2+}]} + \frac{1}{k_3} \ln \frac{[HOCl]_0}{[HOCl]_0 - \{[Mn^{2+}] - [Mn^{2+}]\}} + \frac{k_2 [H^+]^2}{k_1 k_3 \{[HOCl]_0 - [Mn^{2+}]\}} \left\{ \ln \frac{[Mn^{2+}]_0}{[Mn^{2+}]} - \ln \frac{[HOCl]_0}{[HOCl]_0 - ([Mn^{2+}] - [Mn^{2+}])} \right\}$$

Donde:

δ_b : densidad del medio (kg/m³)

z : profundidad del lecho (m)

s_0 : capacidad total de adsorción del medio (número total de sitios potenciales de adsorción (mol/kg))

ϵ : porosidad media

v : velocidad lineal promedio = velocidad de carga hidráulica/porosidad (m/min)

k_1, k_2 y k_3 : constantes de velocidad (245 L/(mol min), 5.84E9 L²(mol²min) y 62.6 L/(mol min) respectivamente)

$[Mn^{2+}]_0$: concentración de Mn²⁺ en el influente (mol/L)

$[Mn^{2+}]$: concentración de Mn²⁺ en el efluente (mol/L)

$[HOCl]_0$: concentración de cloro libre (Cl₂) en el influente (mol/L)

$[H^+]$: concentración de H⁺ (mol/L)

Teóricamente esta ecuación predice el comportamiento de cada una de las variables involucradas en el proceso para el diseño de un sistema real, incluyendo los parámetros de control como son la tasa y la concentración de cloro.

Se sustituyeron algunos de los datos obtenidos en campo (válvula de expulsión de aire) para hacer la validación del modelo.

Si se considera como incógnita la concentración de manganeso en el efluente del filtro y se sustituyen los demás datos en la ecuación, al encontrar la raíz que resuelve la ecuación para la incógnita elegida se obtiene como resultado una considerable disparidad entre la concentración real del manganeso y la calculada.

Debido a lo anterior se decidió despejar de dicha ecuación la tasa de filtración y sustituir todos los datos restantes para encontrar la tasa de filtración que calcula el modelo y compararla con la tasa real (campo), los resultados se muestran en la Tabla 6-14 y figura 6-27.

Tabla 6-14 Tasas de filtración (real y calculada por el modelo de Coffey)

Mn ²⁺ Efluente (E-7 mol/L)	Tasa real (m/min)	Tasa calculada (m/min)*	Desviación ([%])
9.471	0.25466	0.88301476	246.74
5.1	0.2515	1.00428792	299.32
4.735	0.160333	0.7756757	383.80
3.825	0.161666	0.76471209	373.02
3.825	0.165	0.72922696	341.96

* En la tasa calculada se consideró la densidad de 1040 kg/m³ y s_0 de 0.03 mol/kg

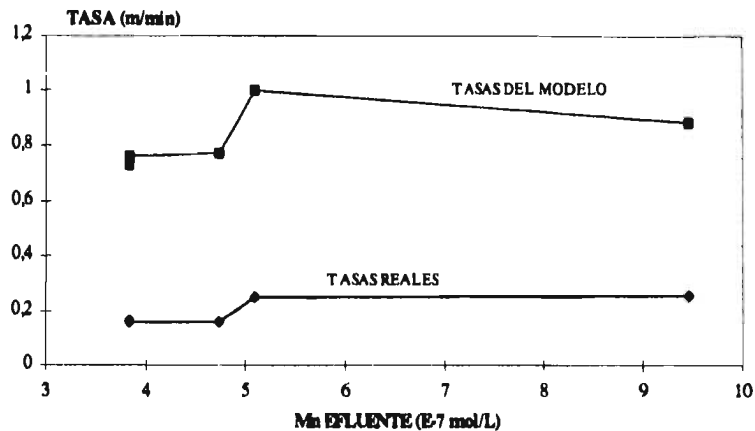


figura 6-27 Tasas de filtración (reales y calculadas del modelo de Coffey)

Como se puede apreciar en los resultados, la tasa real y la calculada del modelo siguen el mismo comportamiento pero difieren en relación a sus valores, lo que indica que el modelo predice una mayor tasa para las mismas condiciones de operación llevadas a cabo en campo.

De acuerdo a los estudios realizados en campo la mayor tasa que soportan las columnas es de 0.25 m/min con una alimentación de cloro de aproximadamente 2 mg/L para remover cerca de 0.5 mg/L de manganeso (0.55 mg/L en el influente con 0.02 mg/L en el efluente) contra 0.88 a 1.0 m/min que predice el modelo de Coffey.

Las variaciones de los datos reales respecto a los calculados a través del modelo, posiblemente se deban a las diferentes condiciones de operación en que se llevaron a cabo dichas pruebas, y probablemente cuando se realizaba la experimentación en laboratorio para hacer los cálculos de sus constantes de velocidad faltó demostrar como se comportaría el proceso en un sistema real de tratamiento, para de esta forma validar los resultados que el modelo predice.

Es importante validar tal modelo aplicándolo en un sistema real, ya que posiblemente se evitaría caer en errores de cálculos si se pretende diseñar un sistema de tratamiento basándose únicamente en los datos que el modelo provee.

También se podría realizar una experimentación mas intensiva en el laboratorio considerando las variables de control del proceso que se determinaron en campo, para corregir si es necesario, los valores de las constantes de velocidad que se proponen en el modelo.

7. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en el estudio comprueban la eficiencia de la tecnología propuesta en la remoción de manganeso (mayor del 95%) y su ventaja con relación a un sistema convencional y al uso de polímeros

El grado de remoción del manganeso garantiza valores por debajo de los establecidos en la Norma Oficial Mexicana 127 SSA de agua para consumo humano.

El aumento de la tasa de filtración hasta $15 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$ no afecta la calidad del efluente del filtro empacado con $d_{eq} \leq 1.01 \text{ mm}$, mientras para una granulometría $d_{eq} \geq 2.33 \text{ mm}$ la calidad del filtrado se mantiene por debajo de la norma únicamente operando a tasas menores de $10 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$.

El cloro debe aplicarse justo antes de los filtros con el fin de oxidar el manganeso sobre la superficie del medio de contacto, y así regenerar su capacidad en línea. Se recomienda dosificar un exceso de cloro con el fin de garantizar de 0.5 a 1.0 mg/L de Cl_2 residual libre en el efluente de los filtros, lo que asegura la regeneración del medio.

En el caso de utilizar otro tipo de oxidante la dosificación se debe de definir con base en la demanda del mismo a su propio punto de quiebre más un residual libre para asegurar la oxidación del Mn^{+2} en el medio de contacto.

La zeolita natural puede acondicionarse en línea directamente con el agua a tratar y la adición continua de cloro.

La duración de la carrera de filtración en este caso no esta definida por las pérdidas hidráulicas, puesto que la granulometría del material utilizado no ocasiona grandes pérdidas. Los óxidos formados sobre el grano no afectan significativamente el tamaño.

Con esta técnica se aseguran largas carreras de operación sin afectar la calidad del agua filtrada, como fue demostrado en el presente estudio.

El retrolavado en este caso se efectúa con el fin de evitar la colmatación del medio filtrante y mantener la porosidad del lecho.

Con el fin de tener más flexibilidad en el caso de aumentar la tasa de filtración y poder procesar mayor cantidad de agua, en caso de ser necesario, es preferible diseñar un lecho con d_{eq} de 1.0 a 1.2 mm y de 0.5 a 0.6 m de espesor.

8. BIBLIOGRAFÍA

- Bosch, P. y Schifter, I., *La zeolita una piedra que hierve*, Colección la Ciencia desde México. No. 55, FCE - SEP - CONACYT, México D.F., 1988.
- Coffey, B.M., Gallagher, D.L. and Knocke, *Modeling Soluble Manganese Removal by Oxide-Coated Filter Media*, Journal of Environmental Engineering, Vol. 119, No. 14, julio/agosto, 1993.
- Faust, S. D. and Aly, O. M., *Removal of Inorganic Contaminants*, In Chemistry of Water Treatment; Butterworths Publishers, Stoncham, Mass, 1983.
- Ficek, K. J., *Potassium Permanganate for Iron and Manganese Removal and Taste an Odor Control*, In Water Treatment Plant Design for the Practicing Engineer, Robert L. Sanks, ed., Ann Arbor Science, Ann Arbor, Mich., 1980.
- Griffin, A.E. Significance and Removal of Manganese in Water Supplies, AWWA, Oct., 1960)
- Knocke, R. William, Occiano, S., Hungate, R., *Removal of soluble manganese from water by oxide-coated filter media*, Published by the AWWA Research Foundation., march 1990, USA.
- Knocke, R. William; Hamon, R. Jeffrey, and Thompson, P. Carolyn, *Soluble Manganese Removal on Oxide-Coated Filter Media*, JAWWA, Vol. 80, 9-12, Sep-Dec, 1988.
- Knocke, R. W. and Van Benschoten, J. E. *Alternative Oxidants for the Removal of Soluble Iron and Manganese*, Final Rep., AWWA Research Foundation and American Water Works Association, March 1990.
- Kemmer, N. Frank, Nalco Chemical Company, *Manual del Agua, Su naturaleza, Tratamiento y Aplicaciones*, Tomo I, McGraw-Hill, 1989, pg 12-1 a 12-38.
- Langelier and Ryznar index, *Water and waste treatment data book*, U.S. Filter, United States Filter Corporation, 1993.
- Morgan, J.J. and Stumm, W. *Colloid Chemical Properties of Manganese Dioxide*, Jour. Colloid Sci, 19:347, 1964.
- Morgan, J. J., "Chemical Equilibria and Kinetic Properties of Manganese in Natural Waters", In *Principles and Applications of Water Chemistry*, S. D. Faust and J. V. Hunter eds. John Wiley and Sons, New York, 1967.

Norma Oficial Mexicana, NOM-127-SSA1-1994, Diario Oficial 15/08/1994.

O'Connor, J. T., "Iron and Manganese", In *Water Quality and Treatment*. McGraw Hill, New York, 1973.

Petkova, S. Verguinia, Rivera, H. Ma. de Lourdes, Piña, S. Martin, *Estudio piloto para la remoción de manganeso en las fuentes de abastecimiento de Guaymas, Sonora*, AIDIS, presentado en el XXV Congreso Internacional de Ingeniería Sanitaria y Ambiental, pg 158-165, vol. II. 1996.

Petkova, S. Verguinia, *Remoción de hierro y manganeso por adsorción-oxidación durante la filtración a través de zeolita natural*, presentación en el programa Universitario de Medio Ambiente, UNAM, México, oct. 1996.

Posselt, H., *Coagulation of Colloidal Hydrous Manganese Dioxide*, Journal AWWA, Jun. 1968. pg 48.

Pontius, W. Frederick, *Water Quality and Treatment, A Handbook of Community Water Supplies*, AWWA, Fourth Edition, 1990, pg 695.

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, AWWA, APHA, and WPCF, USA, Washington, D.C., 17th ed., 1989.

Sayell, K. M. and Davis, R. R., *Removal of Iron and Manganese from Raw Water Supplies Using Manganese Greensand Zeolite*, Indust. Wtr. Engrg. 12; 20, 1975.

Wong, J. M., *Chlorination-Filtration for Iron and Manganese Removal*, Jour. AWWA, 76; 1984.

Wilmarth, W. A., *Removal of Iron, Manganese and Sulfides*, Wtr. Wastes Engrg., 5; 52, 1968.

ANEXOS

ANEXO I

ÍNDICES DE ESTABILIDAD

Índice de saturación de CaCO₃ (Índice de Langelier)

1. $pH_s = (9.30 + A + B) - (C + D)$

(NOTA. Los valores de A, B, C y D se obtienen de las tablas A, B, C y D)

2. El índice de saturación = $pH - pH_s$

Si el índice es cero, el agua es químicamente estable

Si el índice es positivo, existe tendencia a la incrustación

Si el índice es negativo, existe tendencia a la corrosión

Índice de estabilidad de Ryznar

El índice de estabilidad de Ryznar es un método para cuantificar el efecto de incrustación o corrosión del agua, el cual se basa en el pH del agua y el pH de saturación de la misma.

El pH de saturación, "pH_s", es el pH en el cual el agua no puede mantener mas calcio en solución. La ecuación del índice de Ryznar es: $RI = 2pH_s - pH$. A valores mayores de seis, el índice de Ryznar indica una corrosividad progresiva, mientras que para valores menores de seis indica la formación de incrustaciones.

TABLA A ST en mg/L		TABLA B Temperatura en grados Fahrenheit					
ST (mg/L)		Décimas	Unidades				
			0	2	4	6	8
50	.07	30		2.60	2.57	2.54	2.51
75	.08	40	2.48	2.45	2.43	2.40	2.37
100	.10	50	2.34	2.31	2.28	2.25	2.22
150	.11	60	2.20	2.17	2.14	2.11	2.09
200	.13	70	2.06	2.04	2.03	2.00	1.97
300	.14	80	1.95	1.92	1.90	1.88	1.86
400	.16	90	1.84	1.82	1.80	1.78	1.76
600	.18	100	1.74	1.72	1.71	1.69	1.67
800	.19	110	1.65	1.64	1.62	1.60	1.58
1000	.20	120	1.57	1.55	1.53	1.51	1.50
2000	.23	130	1.48	1.46	1.44	1.43	1.41
3000	.25	140	1.40	1.38	1.37	1.35	1.34
4000	.26	150	1.32	1.31	1.29	1.28	1.27
5000	.27	160	1.26	1.24	1.23	1.22	1.21
6000	.28	170	1.19	1.18	1.17	1.16	

TABLA C
Dureza de calcio expresada como mg/L de CaCO₃ (de 3 a 209 mg/L)

Décimas	Unidades									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0				0.08	0.20	0.30	0.38	0.45	0.51	0.56
10	0.60	0.64	0.68	0.72	0.75	0.78	0.81	0.83	0.86	0.88
20	0.90	0.92	0.94	0.96	0.98	1.00	1.02	1.03	1.05	1.06
30	1.08	1.09	1.11	1.12	1.13	1.15	1.16	1.17	1.18	1.19
40	1.20	1.21	1.23	1.24	1.25	1.26	1.26	1.27	1.28	1.29
50	1.30	1.31	1.32	1.33	1.34	1.34	1.35	1.36	1.37	1.37
60	1.38	1.39	1.39	1.40	1.41	1.42	1.42	1.43	1.43	1.44
70	1.45	1.45	1.46	1.47	1.47	1.48	1.48	1.49	1.49	1.50
80	1.51	1.51	1.52	1.52	1.53	1.53	1.54	1.54	1.55	1.55
90	1.56	1.56	1.57	1.57	1.58	1.58	1.58	1.59	1.59	1.60
100	1.60	1.61	1.61	1.61	1.62	1.62	1.63	1.63	1.64	1.64
110	1.64	1.65	1.65	1.66	1.66	1.66	1.67	1.67	1.67	1.68
120	1.68	1.68	1.69	1.69	1.70	1.70	1.70	1.71	1.71	1.71
130	1.72	1.72	1.72	1.73	1.73	1.73	1.74	1.74	1.74	1.75
140	1.75	1.75	1.75	1.76	1.76	1.76	1.77	1.77	1.77	1.78
150	1.78	1.78	1.78	1.79	1.79	1.79	1.80	1.80	1.80	1.80
160	1.81	1.81	1.81	1.81	1.82	1.82	1.82	1.82	1.83	1.83
170	1.83	1.84	1.84	1.84	1.84	1.85	1.85	1.85	1.85	1.85
180	1.86	1.86	1.86	1.86	1.87	1.87	1.87	1.87	1.88	1.88
190	1.88	1.88	1.89	1.89	1.89	1.89	1.89	1.90	1.90	1.90
200	1.90	1.91	1.91	1.91	1.91	1.91	1.92	1.92	1.92	1.92

Centésimas	Dureza de calcio de 210 a 990 mg/L como CaCO ₃									
	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
200		1.92	1.94	1.96	1.98	2.00	2.02	2.03	2.05	2.06
300	2.08	2.09	2.11	2.12	2.13	2.15	2.16	2.17	2.18	2.19
400	2.20	2.21	2.23	2.24	2.25	2.26	2.26	2.27	2.28	2.29
500	2.30	2.31	2.32	2.33	2.34	2.34	2.35	2.36	2.37	2.37
600	2.38	2.39	2.39	2.40	2.41	2.42	2.42	2.43	2.43	2.44
700	2.45	2.45	2.46	2.47	2.47	2.48	2.48	2.49	2.49	2.50
800	2.51	2.51	2.62	2.52	2.53	2.53	2.54	2.54	2.55	2.55
900	2.56	2.56	2.57	2.57	2.58	2.58	2.58	2.59	2.59	2.60

TABLA D
Alcalinidad expresada como mg/L de CaCO₃ (de 1 a 209 mg/L)

Décimas	Unidades									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0		0.00	0.30	0.48	0.60	0.70	0.78	0.85	0.90	0.95
10	1.00	1.04	1.08	1.11	1.15	1.18	1.20	1.23	1.26	1.29
20	1.30	1.32	1.34	1.36	1.38	1.40	1.42	1.43	1.45	1.46
30	1.48	1.49	1.51	1.52	1.53	1.54	1.56	1.57	1.58	1.59
40	1.60	1.61	1.62	1.63	1.64	1.65	1.66	1.67	1.68	1.69
50	1.70	1.71	1.72	1.72	1.73	1.74	1.75	1.76	1.76	1.77
60	1.78	1.76	1.79	1.80	1.81	1.81	1.82	1.83	1.83	1.84
70	1.85	1.85	1.86	1.86	1.87	1.88	1.88	1.89	1.89	1.90
80	1.90	1.91	1.91	1.92	1.92	1.93	1.93	1.94	1.94	1.95
90	1.95	1.96	1.96	1.97	1.97	1.98	1.98	1.99	1.99	2.00
100	2.00	2.00	2.01	2.01	2.02	2.02	2.03	2.03	2.03	2.04
110	2.04	2.05	2.05	2.05	2.06	2.06	2.06	2.07	2.07	2.08
120	2.08	2.08	2.09	2.09	2.09	2.10	2.10	2.10	2.11	2.11
130	2.11	2.12	2.12	2.12	2.13	2.13	2.13	2.14	2.14	2.14
140	2.15	2.15	2.15	2.16	2.16	2.16	2.16	2.17	2.17	2.17
150	2.18	2.18	2.18	2.18	2.19	2.19	2.19	2.20	2.20	2.20
160	2.20	2.21	2.21	2.21	2.21	2.22	2.22	2.23	2.23	2.23
170	2.23	2.23	2.23	2.24	2.24	2.24	2.24	2.25	2.25	2.25
180	2.26	2.26	2.26	2.26	2.27	2.27	2.27	2.27	2.27	2.28
190	2.28	2.28	2.28	2.29	2.29	2.29	2.29	2.29	2.30	2.30
200	2.30	2.30	2.30	2.31	2.31	2.31	2.31	2.32	2.32	2.32

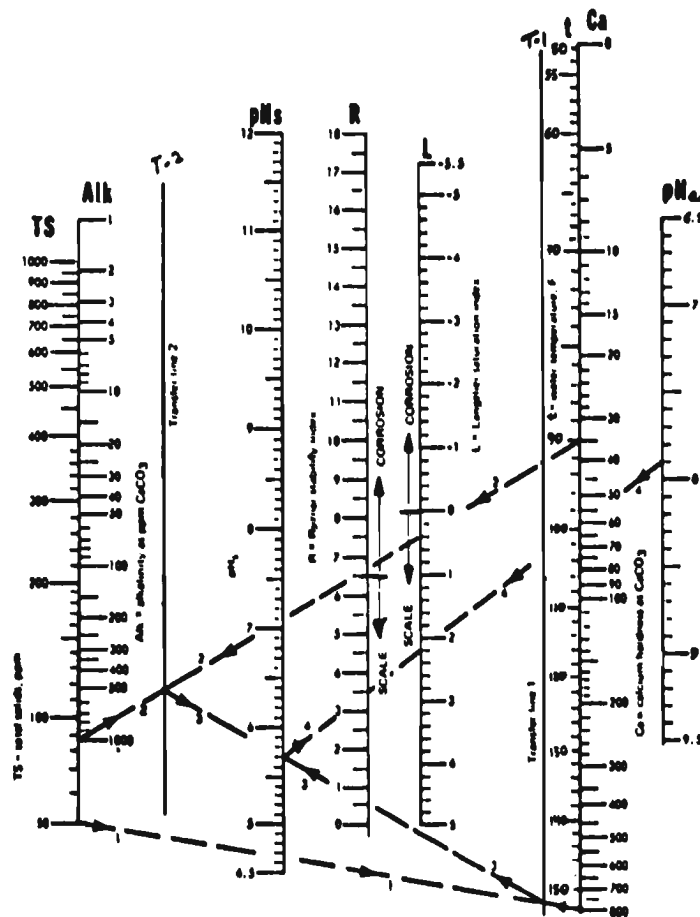
Centésimas	Alcalinidad de 210 a 990 mg/L como CaCO ₃									
	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
200		2.32	2.34	2.36	2.38	2.40	2.42	2.43	2.45	2.46
300	2.48	2.49	2.51	2.52	2.53	2.54	2.56	2.57	2.58	2.59
400	2.60	2.61	2.62	2.63	2.64	2.65	2.66	2.67	2.68	2.69
500	2.70	2.71	2.72	2.72	2.73	2.74	2.75	2.76	2.76	2.77
600	2.78	2.79	2.79	2.80	2.81	2.81	2.82	2.83	2.83	2.84
700	2.85	2.85	2.86	2.86	2.87	2.88	2.88	2.89	2.89	2.90
800	2.90	2.91	2.91	2.92	2.92	2.93	2.93	2.94	2.94	2.95
900	2.95	2.96	2.96	2.97	2.97	2.98	2.98	2.99	2.99	3.00

ANEXO II

Monograma para la determinación del índice de Langelier o Ryznar

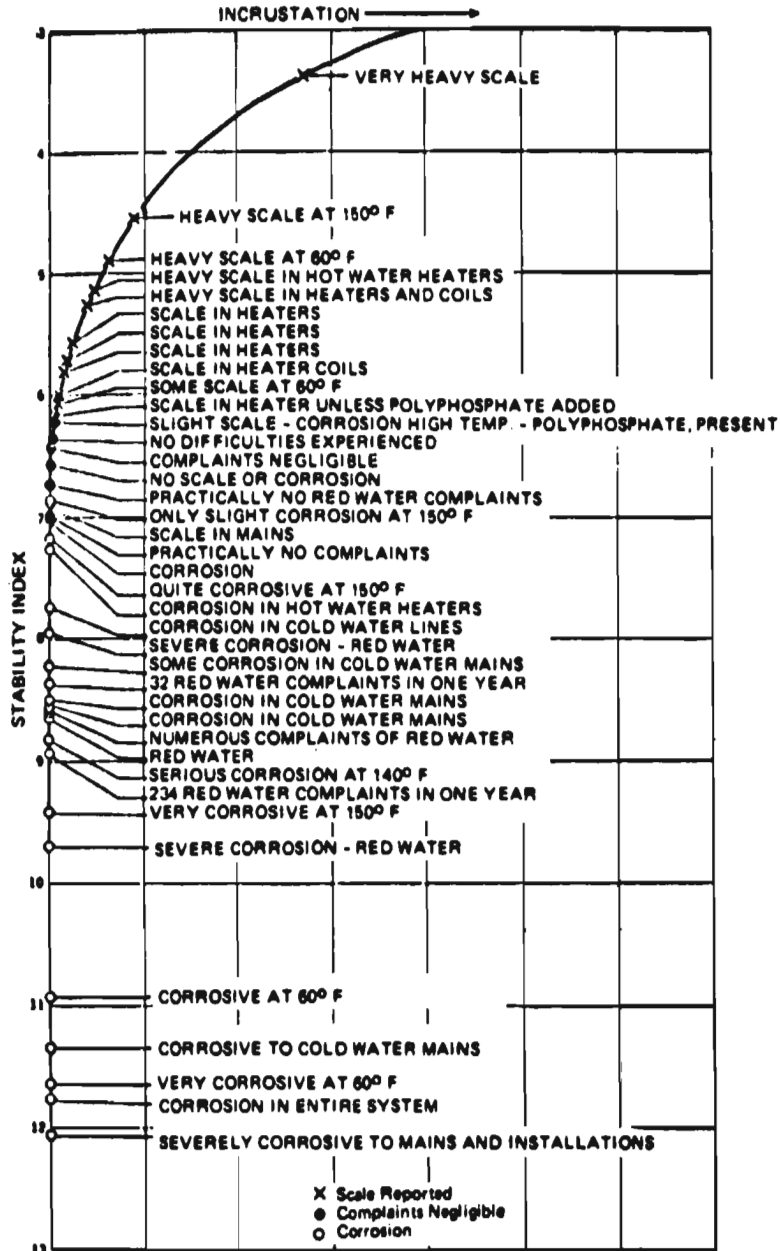
El monograma determina simultáneamente el índice de saturación de Langelier y el índice de estabilidad de Ryznar cuando se conocen los sólidos totales, la dureza de calcio, la alcalinidad, la temperatura y el pH del agua.

- Direcciones:**
1. Trace una línea de TS a Ca y marque T-1.
 2. Trace una línea de alcalinidad a t y marque T-2
 3. Una los puntos marcados en T-1 y T-2
 4. Lea el valor en la escala de pH_s y trace una línea a partir de este valor a la escala de pH_a . Lea los valores en L y R
 5. Índice de Langelier: positivo - forma incrustaciones
Índice de estabilidad de Ryznar: mayor de 6.5 es incrustativo, menor de 6.5 es corrosivo



ANEXO III

Gráfica del índice de Ryznar para evaluar los efectos de incrustación y corrosión del agua



Reproduced with permission from the JOURNAL, American Water Works Association.

Field Results Superimposed on Curve