

Study of the adsorption capacity of Fe(II) dissolved in water by using a mineral rich in Manganese Dioxide (MnO_2) from Colombia

Jhonnathan Machado-Infante ^a, Gustavo Ramírez-Caballero ^a & Martha Barajas-Meneses ^a

^a Grupo de Investigación en Polímeros, Escuela de Ingeniería Química, Universidad Industrial de Santander (UIS), Bucaramanga, Colombia.
marthabm@uis.edu.co

Received: October 14th, 2015. Received in revised form: January 18th, 2016. Accepted: February 15th, 2016.

Abstract

In Colombia, a mineral rich in MnO_2 is extracted from the mines of Mallama, Nariño. In this work we studied the adsorption capacity of this mineral for Fe(II) dissolved in aqueous solution of open systems. The characterization was done through ICP-AES, XRF and Raman spectroscopy. The effect of different pretreatments on the mineral with oxidizing agents such as $KMnO_4$ and $NaClO$ was evaluated. Studies of equilibrium and kinetics of adsorption showed that the mechanism fits well to the Langmuir isotherm and its kinetics to a model of pseudo-second order. At the conditions studied was found that the adsorption capacity for the mineral modified with $KMnO_4$ and $NaClO$ were 59.209 and 51.279 mg/g respectively. It is concluded that the mineral is a potential alternative in water treatment.

Keywords: Adsorption of Fe (II); Pyrolusite; Maximum adsorption; Kinetics; Isotherms.

Estudio de la capacidad de adsorción de Fe(II) disuelto en agua usando un mineral rico en Dióxido de Manganeso (MnO_2) de origen colombiano

Resumen

En Colombia, un mineral rico en MnO_2 es extraído de las minas de Mallama, Nariño. En este trabajo se estudió la capacidad de adsorción de Fe(II) del agua en sistemas abiertos de este mineral. La caracterización del mineral se hizo a través de ICP-AES, XRF y Espectroscopía Raman. Se evaluó el efecto de diferentes pretratamientos realizados al mineral con agentes oxidantes como $KMnO_4$ y $NaClO$. Los estudios de equilibrio y cinética de adsorción demostraron que el mecanismo se adapta muy bien a la isoterma de Langmuir y su cinética a un modelo de pseudo-segundo orden. A las condiciones estudiadas se encontró que la capacidad de adsorción del mineral tratado con $KMnO_4$ y $NaClO$ fue 59,209 y 51,279 mg/g respectivamente. Se concluye que el mineral presenta alto potencial en el tratamiento de aguas.

Palabras clave: Adsorción de Fe (II); MnO_2 ; Adsorción máxima; Cinética; Isotermas.

1. Introducción

El hierro es un elemento esencial en la nutrición. Se estima que el requerimiento mínimo diario de hierro depende de la edad y el sexo. Un rango promedio de la dosis diaria está entre 8 y 18 mg/día [1]. Sin embargo el hierro es indeseable tanto en el agua potable como en el agua industrial causando problemas en la apariencia del agua y problemas operacionales. Por ejemplo, el hierro imparte un color rojo, amarillo o marrón en el agua, un sabor astringente y hasta turbiedad, dando la impresión de que el agua estuviera contaminada.

Adicionalmente, el hierro puede promover el crecimiento de microorganismos que pueden formar una película maloliente, requiriendo altas dosis de cloro para la desinfección [2]. Como aspecto a favor, el hierro puede contribuir a la precipitación de contaminantes tóxicos como Cr(VI), siendo una potencial alternativa para remover cromo de los cuerpos de agua [3–5].

Pero puesto que el hierro es el cuarto elemento más abundante y el segundo metal más abundante en la corteza de la tierra, es un constituyente a altas concentraciones en el agua subterránea. Por lo tanto la remoción de hierro del agua es una principal preocupación para la mayoría de las compañías

relacionadas con el agua. La American Water Works Association (AWWA) ha sugerido una concentración límite de hierro de 0,05 mg/L para un agua de buena calidad mientras que la World Health Organization (WHO) recomienda que la concentración del hierro en agua potable sea menor de 0,3 mg/L [2].

Es por tales motivos que hay muchos esfuerzos e investigaciones en la remoción de hierro del agua. Por ejemplo, en el año 2005 en Malasia, carbón activado granular (GAC) obtenido de la cáscara del coco macerado a 850 y 1000 μm fue usado para la remoción de Fe (II). Estudios preliminares demostraron que la adsorción de Fe (II) sobre GAC alcanza el equilibrio al cabo de 6 horas. Los datos experimentales se adaptaron mejor a una isoterma de Langmuir. La capacidad máxima de adsorción correspondió a 3,601 mg de Fe (II) por g de GAC [6].

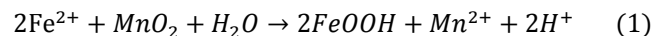
En el 2007 en Turquía, los efectos de pretratamientos de la clinoptilolita en la capacidad de adsorción de Fe (III) fueron evaluados. Los pretratamientos incluyeron lavados con $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ a 20°C (1), $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ a 70°C (2), HNO_3 a 20°C (3) y HNO_3 a 70°C (4). Los estudios de la zeolita sin ningún pretratamiento demuestran que la capacidad disminuye de 20 a 15 mg/g desde un pH de 3 a 5. La zeolita sin tratamiento y modificada con los tratamientos (1), (2) y (3) mostraron una capacidad similar de adsorción y más alta que el tratamiento (4). Los datos obtenidos de los estudios cinéticos se adaptaron mejor a una ecuación de pseudo-segundo orden y los de equilibrio se adaptaron mejor al modelo Langmuir [7].

En el 2008 en Jordán, residuos de la oliva verde y negra después de la extracción del aceite fueron usados para la remoción de hierro después de ser lavada varias veces, posteriormente secada y molida. Los estudios de eficiencia en la remoción de hierro se realizaron a 28, 35 y 45°C y a un pH entre 2 y 10. Se observó que un pH de 5 es un pH óptimo de la remoción. Los autores discutieron que a un pH mayor de 5, hay suficientes cargas negativas y el hidróxido de hierro podría empezar a precipitar. También se evidenció que la dosis óptima de adsorbente es de 5 g/L a 28°C. Los datos experimentales se adaptaron bien a las isotermas de Langmuir, Freundlich y Dubinin-Kaganer-Radushkeich, aunque con Freundlich los coeficientes de correlación fueron levemente más altos. La capacidad máxima de adsorción fue de 58.479, 45.249, y 39.370 mg/g a 28, 35 y 45°C, respectivamente. Los estudios termodinámicos demostraron la espontaneidad del proceso y los estudios cinéticos demostraron que la adsorción correspondía a un proceso de pseudo-segundo orden [8].

En el año 2014 la ceniza de la cáscara de arroz fue evaluada como medio adsorbente para la remoción de hierro. La cascarilla de arroz fue molida y lavada con agua destilada. Después fue secada a 105°C entre 5 y 6 horas. El tamaño de partícula seleccionado para los estudios fue entre 300 y 250 μm . Este material fue calentado en una mufla a 550°C hasta obtener ceniza. Para realizar los estudios de adsorción las muestras de cenizas producidas a partir de la cascarilla de arroz fueron agitadas por 5 horas en soluciones acuosas con diferentes concentraciones iniciales de Hierro y Manganeseo. Se observó que a mayor concentración inicial, la capacidad de adsorción del material se incrementó, y que el material fue más selectivo para el Hierro que para el Manganeseo. El tiempo tomado para llegar al equilibrio fue de 100 minutos para el Manganeseo y 50 minutos para el Hierro. El estudio termodinámico demostró un proceso

espontáneo con un delta en la energía libre de Gibbs negativo y un proceso exotérmico dado por un delta de entalpía negativo. Los resultados de los estudios de equilibrio se adaptaron a los modelos de Freundlich, Langmuir, y Temkin, pero el mejor que se adaptó fue la isoterma de Freundlich. Los datos cinéticos demuestran que un pseudo-orden secundario se adapta mejor a los datos, siendo el proceso más rápido para Manganeseo que para el Hierro. La capacidad máxima de adsorción fue de 66,66 mg/g para el Hierro [9].

Los sedimentos marinos, altamente ricos en MnO_2 , son un intercambiador iónico [10,11] y pueden oxidar Fe(II). Este proceso ha estado bajo estudio y se ha propuesto la siguiente reacción [10] :



Usando MnO_2 soluble en agua se ha encontrado que la reacción es de primer orden con respecto a MnO_2 y Fe(II), siendo el orden total dos [12]. La reacción de oxidación de hierro causada por sedimentos ricos en MnO_2 también fue estudiada a través de curvas de ruptura [10]. Se observó la baja concentración de Mn^{+2} antes de la ruptura de Fe(II). Esta observación fue atribuida a la presencia de manganita MnOOH en los sedimentos, que fue desproporcionada a MnO_2 y Mn^{+2} en presencia de los protones producidos en la reacción dada por eq. (1). Un estudio comparativo de la cinética de este proceso bajo atmósfera de aire y nitrógeno demostró que birnesita, un mineral rico en MnO_2 , y sintetizado a través de la reducción de Permanganato de Potasio, mantuvo una alta estabilidad en aire y permitió una rápida remoción de Fe(II) atribuida al oxígeno presente en el aire. Mientras que en condiciones anóxicas la remoción de hierro fue más lenta [13].

Desafortunadamente muy poca información es conocida de los procesos de oxidación del hierro presente en aguas en sistemas abiertos y por minerales ricos en MnO_2 extraídos de minas. Esta información es básica para el diseño de operaciones continuas para la purificación del agua. De esta manera, este trabajo está enfocado en la caracterización cinética y los procesos de equilibrio de los fenómenos de adsorción de Hierro acuoso usando un mineral rico en MnO_2 , extraído de las minas localizadas en Mallama, Nariño. Este material está siendo comercializado por CCM Ingeniería actualmente. Este trabajo presenta un estudio con mucha aplicabilidad puesto que materiales adsorbentes de hierro basados en MnO_2 deben ser importados, como los son Pirolox, Catalox, y Filox. Así que la razón de ser de este trabajo es demostrar las propiedades de adsorción de este mineral de origen colombiano en la remoción de Fe (II), y su potencial para ser usado como una alternativa viable en el tratamiento de aguas.

2. Metodología

2.1. Calibración de equipo de espectrofotometría UV-visible

El espectrofotómetro de UV-vis corresponde a un Spectroquant Pharo 300 de Merck. Para la calibración se preparó una solución madre de Fe (II) de 200 mg/L a partir de la sal Sulfato Amónico Ferroso Hexahidratado $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. A partir de la dilución de esta solución madre se obtuvieron 5 soluciones patrón para

calibrar el equipo. Este procedimiento se realizó siguiendo los métodos propuestos en la norma técnica colombiana NTC 4754 [14], y el método 3500-Fe D de la American Public Health Association (APHA), AWWA, y Water Environment Federation (WEF) [15]. Ambos métodos siguen los mismos parámetros con algunas modificaciones.

2.2. Calibración del pH-metro

El pH-metro es un Schott Instruments, referencia Lab 850. Este equipo se calibró utilizando tres soluciones buffer de referencia de pH 4, 7 y 10.

2.3. Caracterización del mineral

El material fue caracterizado por Espectroscopía de Emisión Atómica por Plasma acoplado inductivamente (ICP-AES) que fue usada para realizar el análisis elemental, y Espectroscopía de Fluorescencia por Rayos X (XRF) usada para el análisis de óxidos. Estos análisis fueron llevados a cabo por ALS Minerals de Colombia. Adicionalmente se hicieron estudios de tamaño de partícula a través de tamices para obtener información acerca del tamaño de partícula.

2.4. Pretratamiento de las muestras del mineral rico en MnO_2 con $NaClO$ y $KMnO_4$. Caracterización.

Para retirar posible contaminación sobre la superficie del mineral por efecto de exposición al ambiente, este material fue lavado bajo el siguiente procedimiento. Muestras diferentes fueron tratadas por separado con solución 0,25 molar de $KMnO_4$ y solución de $NaClO$ al 1% en volumen. Luego fueron enjuagadas con abundante agua destilada para retirar residuos de los químicos usados para el lavado. Posteriormente fueron sometidas a secado en un horno a 60 °C durante 24 horas para su activación. Muestras de mineral sin tratar y tratadas con los dos agentes oxidantes fueron caracterizadas a través de Espectroscopía Raman utilizando un láser de 532 nm y una potencia de 10 mW.

2.5. Estudio del efecto de pH sobre la adsorción

El estudio de pH se realizó para determinar el pH óptimo de adsorción de Fe (II) sobre la superficie del mineral. Se preparó una solución de 100 mg/L de Fe (II) a partir de Sulfato Amónico Ferroso Hexahidratado ($(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$) y se dispuso en 5 matraces de 100 ml previamente cargados con 0,015 g de mineral modificado con $KMnO_4$. El pH de los matraces fue ajustado con ácido sulfúrico a valores de 2, 3, 4, 5, 6 y 7. Los matraces fueron sometidos a agitación durante 8 horas y 230 rpm en un Shaker Heidolph Unimax 2010. Las soluciones obtenidas después de filtración fueron sometidas a análisis de absorbancia UV-vis para medir la concentración de Fe (II) en la solución.

2.6. Estudio de la cinética de adsorción

El principal objetivo de los estudios cinéticos fue determinar el tiempo de contacto de equilibrio y cuál era el modelo cinético que mejor describía el fenómeno de adsorción. Para esto se puso en contacto 0,04 g del mineral modificado con

$KMnO_4$ en un matraz con 250 ml de solución de Fe (II) de 200 mg/L a una temperatura de 23 °C con agitación constante de 230 rpm. La primera muestra se tomó 30 minutos después de iniciar la agitación y las siguientes cada 60 minutos, con un total de 8 muestras. Todas las muestras fueron analizadas en el espectrofotómetro UV-vis donde se obtuvo la concentración final de cada una de ellas. El procedimiento anterior fue repetido para el mineral modificado con $NaClO$.

2.7. Estudio de distribución de Fe (II) en equilibrio

La distribución del Fe(II) entre las fases sólida y líquida es de gran importancia para tener una noción aproximada de como interactúa el Fe(II) con el mineral rico en MnO_2 . En esta etapa se dispusieron en 5 matraces 0,015 g de mineral modificado con $KMnO_4$ con 50 ml de solución de Fe(II) de concentración inicial 5, 10, 20, 40 y 60 mg/L a pH=4, 23°C y con agitación constante de 230 rpm durante 8 horas. Todas las muestras fueron analizadas en el espectrofotómetro UV-vis donde se obtuvo la concentración final de cada una de ellas. Se repitió el procedimiento anterior pero esta vez para la muestra de mineral modificado con $NaClO$.

3. Resultados y análisis

A continuación, se muestran los resultados obtenidos de los estudios de caracterización y adsorción de Fe (II) del mineral tratado con $KMnO_4$, $NaClO$ y sin tratamiento como adsorbentes. Estos ensayos permitieron comparar la efectividad de los tratamientos previamente mencionados.

3.1. Caracterización del mineral rico en MnO_2

3.1.1. Espectroscopía de Fluorescencia por Rayos X (XRF)

El análisis de óxidos por Espectroscopía de Fluorescencia por Rayos X mostrado en la Tabla 1 evidencia un alto porcentaje de MnO_2 . Este óxido es el responsable de la oxidación del Fe (II) a Fe (III).

Este análisis demuestra que además de que el material presenta un contenido muy alto de MnO_2 , también presenta un contenido importante de óxido de Silicio (9,24%). En una proporción menor están los óxidos de Bario, Aluminio y Hierro. (2,34, 1,38, y 1,47%).

Tabla 1.
Óxidos presentes en el mineral rico en MnO_2

Óxido	Porcentaje en peso
SiO_2	9.24
Al_2O_3	1.38
Fe_2O_3	1.47
CaO	0.28
MgO	0.05
Na_2O	0.06
K_2O	0.21
Cr_2O_3	0.01
TiO_2	0.02
MnO_2	82.87
P_2O_5	0.13
SrO	0.03
BaO	2.34

Fuente: Análisis de ALS Minerals Colombia Ltda, suministrado por CCM Ingeniería S.A.

Tabla 2.

Análisis Elemental del mineral rico en MnO₂

Elemento	Concentración mg/Kg	Elemento	Concentración mg/Kg
Ag	0.30	Mn	>50000
Al	<0.001	Mo	0.96
As	120.00	Na	<0.001
Au	<0.2	Nb	0.17
B	<10	Ni	28.4
Ba	>10000	P	500
Bi	0.48	Pb	3.5
Ca	<0.001	Rb	4.5
Cd	1.60	Re	<0.001
Ce	3.49	S	<0.001
Co	20.40	Sb	17
Cr	1.00	Sc	2
Cs	0.44	Sn	0.2
Cu	390.00	Sr	360
Fe	0.001	Ta	<0.01
Ga	7.57	Te	0.14
Ge	1.41	Ti	<0.001
Hf	0.06	Tl	0.05
Hg	10.00	U	1.81
In	0.05	V	26
K	<0.001	W	25.7
La	4.70	Y	16.35
Li	11.2	Zn	192
Mg	<0.001	Zr	2

Fuente: Análisis de ALS Minerals Colombia Ltda, suministrado por CCM Ingeniería S.A.

3.1.2. Espectroscopía de Emisión Atómica por Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-AES)

El análisis elemental es mostrado en la Tabla 2. Este muestra que el contenido de Manganeseo es el más alto con respecto a todos los demás elementos, con un contenido mayor de 50000 mg/Kg, seguido por un contenido de Bario mayor de 10000 mg/Kg.

3.1.3. Tamaño de partícula

El estudio de tamaño de partícula del mineral rico en MnO₂ mediante el uso de tamices estándar para ensayos mostró que el material pasa a través de la malla N° 325 con un porcentaje de retención de aproximadamente 7%, lo que indica que aproximadamente el 93% del material corresponde a un tamaño de partícula no mayor a 45 µm. Este resultado indica que el material fue finamente pulverizado lo que representa una mayor área expuesta para la adsorción.

3.1.4. Caracterización de las muestras después del tratamiento con KMnO₄ y NaClO

Los estudios de Espectroscopía Raman demuestran que la banda observada en 646 cm⁻¹ en el mineral sin tratamiento fue desplazada hacia 632 cm⁻¹ después de que el mineral fuera tratado con ambos agentes oxidantes. Ver Fig. 1. La banda presente a 646 cm⁻¹ está muy cerca a la banda característica reportada para manganosita (MnO), de 647 cm⁻¹ [16]. Esta observación puede confirmar que el MnO presente se oxidó hacia MnO₂ debido a los tratamientos con KMnO₄ y NaClO. También se observa la desaparición del pico correspondiente a 461 cm⁻¹. Este pico puede ser relacionado con el Óxido de Silicio, SiO₂ presente [17]. La desaparición del SiO₂ puede ser debida a la formación de silicatos solubles en agua producidos por la oxidación.

3.2. Efecto del pH sobre la adsorción

El efecto del pH de la solución en la adsorción de Fe (II) sobre el mineral se muestra en la Fig. 2. La adsorción de Fe (II) en el material presenta un máximo en un pH de 4. Esto puede ser debido a que a pH por debajo de 4, donde hay una alta proporción de protones, se presenta una densidad de carga positiva alta en la superficie del mineral lo que conlleva una alta repulsión electrostática entre el adsorbente y Fe (II), disminuyendo la eficiencia de la remoción. Al aumentar el pH, la densidad de carga positiva disminuye, aumentando la eficiencia de la remoción. Sin embargo, por encima de un pH de 4 se presenta la precipitación de hidróxidos de hierro [8].

3.3. Cinética de adsorción de Fe (II)

La Fig. 3 muestra la relación entre la capacidad de adsorción (q) de Fe (II) y el tiempo de contacto (t) del mineral modificado con KMnO₄ y el modificado con NaClO. La concentración inicial de la solución de Fe (II) fue 200 mg/L. La capacidad de adsorción en equilibrio máxima (q_e) del modificado con KMnO₄ fue de 148,745 mg/g, alcanzada después de 6,5 horas. Teniendo en cuenta las concentraciones iniciales y finales de hierro, el porcentaje de eficiencia de remoción de hierro después de 6,5 horas, puede ser calculado así:

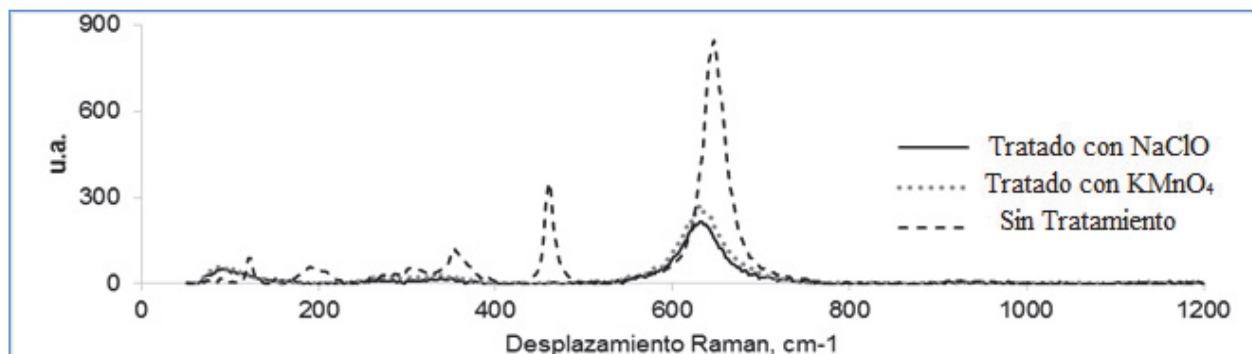


Figura 1. Espectros Raman para Mineral tratado con NaClO, tratado con KMnO₄ y sin tratamiento. (Los espectros fueron tomados en el Laboratorio de Espectroscopia Parque Tecnológico Guatiguará - Universidad Industrial de Santander)

Fuente: Autores.

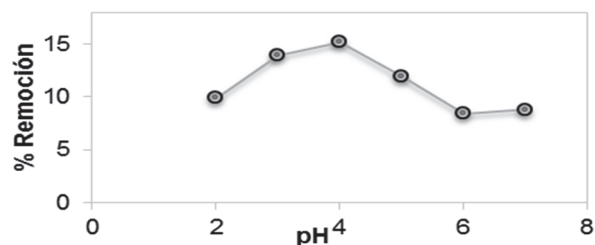


Figura 2. Efecto de pH sobre la remoción de Fe (II) en el mineral modificado con KMnO_4 . Fuente: Autores

$$\% \text{ Eficiencia} = \frac{\text{Concentración inicial} - \text{Concentración final}}{\text{Concentración inicial}} * 100 \quad (2)$$

Puesto que la concentración final de hierro en la solución es de 176.201 mg/L, la eficiencia de remoción es de 11.90%. La adsorción de equilibrio máxima (q_e) en el mineral modificado con NaClO fue de 140,236 mg/g, siendo esta alcanzada después de 6,5 horas. Este valor es obtenido teniendo en cuenta que la concentración final de hierro en la solución fue de 177.562 mg/L. Así que la eficiencia de remoción corresponde a un porcentaje de 11.21%, muy similar al anterior. Estos porcentajes pueden ser aumentados incrementando la razón de la masa de mineral a volumen de solución. También se observa que durante la primera media hora de contacto la adsorción fue rápida pero después de este tiempo el proceso se hace más lento hasta alcanzar el punto de equilibrio. La rapidez inicial de adsorción se debe a que hay mayor cantidad de sitios inicialmente disponibles en la superficie del adsorbente (significa que la superficie esta insaturada), pero luego se ralentiza debido a la falta de disponibilidad de estos sitios ya ocupados en su mayoría y así el tiempo de contacto aumenta gradualmente hasta que se alcanza el equilibrio. También se observa una leve diferencia en la capacidad de adsorción del modificado con KMnO_4 frente al modificado con NaClO.

Los resultados obtenidos al aplicar los modelos de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden se muestran en las Tablas 3 y 4 respectivamente. Mediante la revisión del parámetro de ajuste lineal r^2 para cada modelo se puede observar que los resultados obtenidos con el modelo de pseudo-segundo orden son más cercanos a los experimentales, evidenciando esto que la cinética de adsorción de Fe (II) en el mineral rico en MnO_2 modificado con ambos tratamientos se ajusta a un modelo de pseudo-segundo orden.

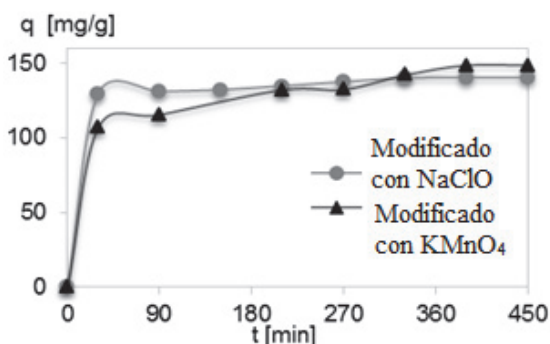


Figura 3. Perfil de adsorción de Fe (II) en el tiempo. Fuente: Autores

Tabla 3.

Parámetros cinéticos de Pseudo-primer orden de adsorción de Fe (II).

Adsorbente	q_e (exp) (mg/g)	Pseudo-Primer orden		
		q_e (Teor.) (mg/g)	K_1 (min ⁻¹)	r^2
Tratado- KMnO_4	148.745	53.543	0.0055	0.9143
Tratado- NaClO	140.236	25.556	0.0104	0.7378

Fuente: Autores

Tabla 4.

Parámetros cinéticos de Pseudo-segundo orden de adsorción de Fe (II).

Adsorbente	q_e (exp) (mg/g)	Pseudo-Segundo orden		
		q_e (Teor.) (mg/g)	K_2 (g/mg min)	r^2
Tratado- KMnO_4	148.745	151.515	0.0004	0.9892
Tratado- NaClO	140.236	142.857	0.0009	0.9993

Fuente: Autores

3.4. Estudios de distribución de Fe (II) en equilibrio.

Se utilizaron los modelos de adsorción de equilibrio de Langmuir y Freundlich para la descripción cuantitativa de la adsorción de Fe (II).

Se calcularon las constantes y coeficientes de correlación para las isotermas de adsorción de Fe(II) y los resultados presentados la Tabla 5. Los coeficientes de correlación r^2 del modelo de Langmuir para el mineral modificado con KMnO_4 , el modificado con NaClO y sin tratamiento fueron 0.999, 0.993 y 0.977 respectivamente, mientras que los coeficientes de correlación del modelo de Freundlich para los mismos adsorbentes fueron de 0.823, 0.848 y 0.588 respectivamente. Estos resultados permitieron concluir que el proceso de equilibrio se describe mejor por el modelo de Langmuir lo que indica la adsorción a través una monocapa.

La Tabla 5 muestra la capacidad máxima de remoción (q_m) para el mineral modificado con KMnO_4 , NaClO y sin tratar. Estos valores fueron 59.209, 51.279 y 0.233 mg/g, respectivamente. A través de este estudio se evidenció la favorabilidad del proceso de adsorción para los minerales modificados con KMnO_4 y NaClO. Estos materiales presentaron mayor capacidad de adsorción que el mineral sin tratamiento. Esto en gran medida debido a que el proceso de lavado remueve impurezas en la superficie del mineral y a su vez la acción oxidante del KMnO_4 y del NaClO promueve la reacción de oxidación de MnO a MnO_2 . El MnO se presenta probablemente por efecto de exposición del mineral a agentes reductores en el ambiente durante los procesos de pulverización, transporte y manipulación del mismo. También, y al igual que el estudio cinético, se obtuvo mejor resultado de remoción para el mineral modificado con KMnO_4 comparado con el modificado con NaClO aunque ambos resultados no distan en gran proporción.

Los factores de separación adimensional (R_L), se muestra en la Tabla 5. Los valores de R_L están en el rango de 0-1, indicando que la adsorción de Fe (II) en el mineral es favorable.

Tabla 5.

Parámetros de isoterma de adsorción de Langmuir y Freundlich.

Adsorbente	Parámetros Modelo Langmuir				Parámetros Modelo Freundlich	
	q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	r^2	R_L	K_F (mg/g) (L/mg) ^{1/n}	r^2
Tratado- KMnO ₄	59.209	1.238	0.9 99	0.0 13	29.799	0.823
Tratado- NaClO	51.279	0.682	0.9 93	0.0 24	23.812	0.848
No tratado*	0.233	0.776	0.9 77	0.0 61	0.113	0.588

Condiciones: pH 4; T 296 ± 2 K; 230 rpm; tiempo de contacto 8 horas

*Esta es una muestra de mineral sin pretratamiento, pH=2. Fuente: Autores

4. Conclusiones

El material estudiado corresponde a un material con excelentes propiedades de adsorción de Fe (II) y es una alternativa viable para ser usado en tratamientos de agua. Este material es de origen colombiano lo que ahorraría costos de importar materiales patentados del mismo tipo como Pirolox, Catalox, y Filox. El mineral rico en MnO₂, utilizado en este trabajo debió ser tratado a través de lavados con agentes oxidantes como KMnO₄ ó NaClO para favorecer el proceso de adsorción de Fe (II) en tratamiento de aguas. Las muestras del mineral tratadas con KMnO₄ y NaClO presentan capacidades de adsorción de Fe (II) de 59.209 mg/g y 51.279 mg/g, respectivamente. Estas capacidades de adsorción están en el mismo rango de otros materiales que han mostrado excelentes propiedades de adsorción. Los estudios de adsorción en equilibrio permiten concluir que el mineral presenta afinidad por el Fe (II) y que su adsorción se realiza en un solo tipo de sitio sobre el mineral rico en MnO₂ formando una monocapa que puede atribuirse a una quimisorción para este caso en particular.

Referencias

- Benito-Peinado, P.J., Calvo-Bruzos, S.C. and Gómez-Candela, C., Alimentación y nutrición en la vida activa: Ejercicio físico y deporte, UNED Ciencias de la Salud, Madrid 2014.
- Sharma, S.K., Adsorptive iron removal from groundwater, in International Inst. Infrastructural, Hydraul. Environ. Eng., Academic Board of Wageningen University 2001.
- Vargas-Nieto, C., Carriazo, J.G. and Castillo, E., Estudio de materiales adsorbentes de bajo costo para remover Cr (VI) de efluentes acuosos. Ingeniería e Investigación, 31(1), pp. 154-162, 2011.
- Higuera-Cobos, O.F., Florez García, L.C. and Arroyave-Londoño, J.F., Estudio de la biosorción de cromo con hoja de café. Ingeniería e Investigación, 29(2), pp. 59-64, 2009.
- Buerge, I.J. and Hug, S.J., Kinetics and pH dependence of chromium(VI) reduction by iron(II). Environmental Science and Technology 31(5), pp. 1426-1432, 1997. DOI:10.1021/es960672i
- Jusoh, B.A., Cheng, W.H., Low, W.M., Nora'aini, A. and Noor, M.M., Study on the removal of iron and manganese in groundwater by granular activated carbon. Desalination, 182(1-3), pp. 347-353, 2005.
- Öztaş, N.A., Karabakan, A. and Topal, Ö., Removal of Fe(III) ion from aqueous solution by adsorption on raw and treated clinoptilolite samples. Microporous and Mesoporous Materials, 111(1-3), pp. 200-205, 2008. DOI: 10.1016/j.micromeso.2007.07.030
- Al-Anber, Z.A. and Al-Anber, M.A.S., Thermodynamics and kinetic studies of iron(III) adsorption by olive cake in a batch system. Journal of the Mexican Chemical Society, 52(2), pp. 108-115, 2008.
- Adekola, F.A., Hodonou, D.S.S. and Adegoke, H.I., Thermodynamic and kinetic studies of biosorption of iron and manganese from aqueous medium using rice husk ash. Applied Water Science, pp. 1-12, 2014. DOI: 10.1007/s13201-014-0227-1
- Postma, D. and Appelo, C.A.J., Reduction of Mn-oxides by ferrous iron in a flow system: Column experiment and reactive transport modeling. Geochimica et Cosmochimica Acta, 64(7), pp. 1237-1247, 2000. DOI: 10.1016/S0016-7037(99)00356-7
- Appelo, C.A.J. and Postma, D., A consistent model for surface complexation on birnessite (delta-MnO₂) and its application to a column experiment. Geochimica et Cosmochimica Acta, 63(19), pp. 3039-3048, 1999. DOI: 10.1016/s0016-7037(00)00480-4
- Siebecker, M., Madison, A.S. and Luther, G.W., Reduction kinetics of polymeric (soluble) Manganese (IV) Oxide (MnO₂) by Ferrous Iron (Fe²⁺). Aquatic Geochemistry, 21, pp. 143-158, 2015. DOI: 10.1007/s10498-015-9257-z
- Gao, T., Shen, Y., Jia, Z., Qiu, G., Liu, F., Zhang, Y., Feng, X. and Cai, C., Interaction mechanisms and kinetics of ferrous ion and hexagonal birnessite in aqueous systems. Geochemical Transactions, 16, [Online]. 2015. DOI: 10.1186/s12932-015-0031-3
- Instituto Colombiano de Normas Técnicas y Certificación, ICONTEC, Norma Técnica Colombiana-NTC 4754 Calidad del agua. Determinación de Hierro, Bogotá, Colombia 2000.
- APHA, AWWA, and WEF, Method 3500- Fe D, in Stand. Methods Exam. Water Wastewater.
- Julien, C., Massot, M., Baddour-Hadjean, R., Franger, S., Bach, S. and Pereira-Ramos, J.P., Raman spectra of birnessite manganese dioxides. Solid State Ionics, 159(3-4), pp. 345-356, 2003. DOI: 10.1016/S0167-2738(03)00035-3
- Holder, J., Wynn-Williams, D., Rull-Perez, F. and Edwards, H.G., Raman spectroscopy of pigments and oxalates in situ within epilithic lichens: Acarospora from the Antarctic and Mediterranean. The New Phytologist, 145(2), pp. 271-280, 2000. DOI: 10.1046/j.1469-8137.2000.00573.x

J. Machado -Infante, recibió su título de pregrado en Ing. Química en el año 2015 de la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad Industrial de Santander, Colombia. Desarrolló su proyecto de investigación con el aval del grupo de investigación en polímeros de la Universidad industrial de Santander. Sus intereses se centran en el estudio de nuevas alternativas en el tratamiento de aguas.
ORCID: 0000-0002-1791-914X

G.E. Ramírez-Caballero, recibió su título de pregrado de la Universidad Industrial de Santander, Colombia en el año 2006, y su grado de Dr. en Filosofía, PhD en Ingeniería y Ciencia de los Materiales de Texas A&M University, USA. Se unió a la Escuela de Ingeniería Química desde el año 2012 y es líder del Grupo de Investigación en Polímeros. Sus intereses están en la síntesis y caracterización de polímeros biodegradables.
ORCID:0000-0001-9665-4022

M.J. Barajas-Meneses, recibió su título de pregrado en Ing. Química de la escuela de Ingeniería Química en el año 2001 de la Universidad Industrial de Santander, Colombia, el título de MSc. en Ciencias de la Universidad de Puerto Rico en Mayagüez y el título de Dr. en Filosofía, PhD en el año 2013 de Michigan Technological University. Ella ha estado trabajando con el Grupo de Investigación en Polímeros de la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad Industrial de Santander desde inicios del año 2014. Sus intereses en investigación son Polímeros, degradación termal de polímeros, Espectroscopía y aplicaciones ambientales, específicamente, tratamiento de aguas.
ORCID: 0000-0001-6954-9526