

UNIVERSIDAD ESTATAL DE SONORA
UNIDAD ACADÉMICA SAN LUIS RIO COLORADO

MAESTRIA EN CIENCIAS EN SISTEMAS DE PRODUCCIÓN
BIOSUSTENTABLES



“SISTEMA DE REMOCIÓN DE FIERRO Y MANGANESO DEL AGUA
DE LOS POZOS DE ABASTECIMIENTO MEDIANTE EL USO DE
ZEOLITAS MODIFICADAS QUÍMICAMENTE”.

TESIS

QUE COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA:

RAUL CAMPUZANO CHAVEZ

SAN LUIS RIO COLORADO, SONORA.

AGOSTO DE 2016

UNIVERSIDAD ESTATAL DE SONORA
UNIDAD ACADÉMICA SEDE SAN LUIS RIO COLORADO
MAESTRÍA EN CIENCIAS EN SISTEMAS DE PRODUCCIÓN
BIOSUSTENTABLES



T E S I S


**SISTEMA DE REMOCIÓN DE FIERRO Y MANGANESO DEL AGUA DE
LOS POZOS DE ABASTECIMIENTO MEDIANTE EL USO DE
ZEOLITAS MODIFICADAS QUÍMICAMENTE**

COMITÉ REVISOR

Presidente


Dr. Lorenzo Valenzuela Vásquez

Secretario


Dr. Rafael Jordán Hernández

Vocal


Dr. Jesús Arturo Sol Uribe

AGRADECIMIENTOS

Con estas líneas no me es suficiente para agradecer a todos aquellos que me brindaron su apoyo incondicional para la realización de este proyecto. Por parte de la Universidad Estatal de Sonora agradecer a mis mentores el Dr. Lorenzo Valenzuela Vásquez, al Dr. Rafael Jordán Hernández y al Dr. Jesús Arturo Sol Uribe, que sin su apoyo, consejo y guía este proyecto no hubiera culminado, les doy gracias por los consejos y ánimos que me llevaron a ser la persona que ahora soy.

Al director general del Organismo Operador Municipal de Agua Potable, Alcantarillado y Saneamiento, Ing. Jesús Antonio Navarro Acosta por permitirme plantear y planear la aplicación de este proyecto en el municipio, igual gracias por su apoyo y consejo. Al Ing. Martín Humberto Hernández Aguilar por haberme permitido realizar esta investigación dentro de mis deberes laborales, principalmente agradecer sus consejos y apoyo incondicional y por instruirme en el estudio de la problemática de la turbiedad en nuestro municipio. Igualmente agradecerle su apoyo incondicional, al Ing. Manuel de Jesús Campa Lastra por permitirme realizar los estudios de campo pertinentes para la realización de este proyecto, también al Agradezco también a mis compañeros del área de saneamiento y área técnica, por su apoyo en la realización de este proyecto.

Agradecer a mi esposa María de los Ángeles por su apoyo incondicional y ánimos cuando pensaba en rendirme, igualmente a mi familia por su apoyo y ánimo.

Muchas gracias a todos.

DEDICATORIA

A mis padres que desde el cielo siguen dándome la fuerza y voluntad para seguir día a día, pero sobre todo a mi esposa María de los Ángeles y a mi futura hija Eyllin por darme la motivación de seguir progresando en mi profesión.

A mis tutores el Dr. Lorenzo Valenzuela y el Dr. Rafael Jordán por su apoyo incondicional y consejos brindados.

A mi familia por toda la comprensión que me tuvieron a ánimos brindados.

*Hay una fuerza más poderosa que el vapor, la electricidad y la
energía atómica: la voluntad.*

Albert Einstein

RESUMEN

El agua y el saneamiento son uno de los principales motores de la salud pública, lo que implica que se debe garantizar el acceso al agua potable e instalaciones sanitarias adecuadas para todos, mejorando indiscutiblemente las condiciones de vida (OMS, 2004).

El municipio de San Luis Río Colorado, Sonora, tiene como Cabecera Municipal a la Ciudad del mismo nombre; colinda al Norte con el Condado de Yuma, Arizona, USA, al Sur con el Golfo de California, al Este con el Municipio de Puerto Peñasco, Sonora y al Oeste, con el Estado de Baja California. El Organismo Operador Municipal de Agua Potable, Alcantarillado y Saneamiento (OOMAPAS) es un organismo paramunicipal y autosuficiente de los servicios de agua y de recursos públicos, estatales y federales, dentro de la estructura del H. Ayuntamiento de San Luis Río Colorado. La paramunicipal ha ido creciendo conforme aumenta la población, por lo que ha sido necesario la perforación de pozos para abastecimiento de agua potable, y actualmente se cuenta con 21 pozos en operación en la ciudad.

La calidad del agua es buena, cumple con los parámetros establecidos en la norma 127 de la secretaria de salud (NOM-127-SSA1-1994), sin embargo, existe un problema en particular que es la turbiedad provocada por la oxidación de Hierro (Fe) y Manganeseo (Mn) al clorarla en cumplimiento de la norma antes citada. El consumo humano de aguas con alto contenido en hierro y manganeso no tiene efectos nocivos para la salud. Así mismo la presencia del precipitado hierro y manganeso interfieren las operaciones domesticas regulares como lavado de ropa, trastes, higiene personal, además de que imparten tinciones indeseables a la ropa y causa estancamiento en los accesorios de la conducción del agua potable lo que genera gastos de operación y manteniendo para su limpieza.

La mayoría de los esquemas típicos de tratamiento para la remoción de elementos se basan en la oxidación química de los mismos mediante cloro o permanganato de potasio, seguida de la remoción de los precipitados de estos por sedimentación y

filtración; otro más novedosos es el uso de resinas intercambiadoras que funcionan por intercambio iónico pero al igual que los otros métodos de remoción suele ser muy cara su aplicación. (Rojas, 2000). Otra alternativa de remoción es el uso de zeolitas naturales, que son aluminosilicatos de estructura de armazón, formada de aniones O_2^- unidos a cationes Si^{4+} y Al^{3+} , sin embargo; además posee una serie de cationes intercambiables o de compensación como: Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ y K^+ , cuyo papel es estabilizar la carga del material (Coombs D.S. y Col., 1997; Milovski y Col., 1998). Existen más de 170 tipos mineralógicos de zeolitas, pero la Clinoptilolita es una de las más abundantes y de las que más aplicaciones se han encontrado.

Actualmente el uso de las zeolitas naturales para el tratamiento de agua ha ido aumentando alrededor del mundo. En Sonora la zeolita es un mineral abundante, cuya calidad la convierte en un importante factor corrector para las aguas contaminadas. El objeto de este proyecto es la utilización de la zeolita Clinoptilolita del yacimiento “El Cuervo” en un sistema para remoción de fierro y manganeso mediante intercambio iónico, empleando técnicas sustentables.

Al utilizar zeolitas modificadas químicamente con HCl aumentamos la eficiencia de este material al hacer intercambio iónico con la fase que interactúa, esto nos ayuda también hacer un material altamente selectivo para cationes como Fe, Cu y al final de la lista de selectividad el Mn.

Las experimentaciones realizadas en este proyecto fueron realizadas con muestras tomadas a diario de los pozos 17, 13 y Rio Norte, el pozo 17 fue seleccionado ya que es el que mayor problema de concentraciones de Fe, Cu y Mn tiene, el pozo 13 fue analizado ya que muestra una tendencia al incremento en las concentraciones de estos tres cationes, por último el pozo del poblado rural de Rio Norte se seleccionó para probar el material zeolítico modificado en casos extremos ya que la concentración de los cationes de estudio es muy elevada. Las muestras fueron tomadas bajo el criterio más estricto para evitar contaminación o alteración de la muestra.

Durante la experimentación con el material zeolítico modificado se mostraron varios comportamientos, pero el que más llamo la atención fue el hecho de que al pasar el

agua por los lechos filtrantes, el contenido de Fe y Cu se disminuían drásticamente mientras que la concentración del Mn persistía o disminuía muy poco, situación que causo incertidumbre del proyecto, pero al momento de realizar los ensayos de cloración en las muestras tratadas se observó que la turbiedad ya no se presentó, las muestras cloradas se dejaron 48 horas en observación mostrando los mismos resultados, lo que hizo que surgiera una discusión sobre la metodología y resultados obtenidos. En la revisión bibliográfica se encontró que el autor Okkun en 1982 realizo experimentaciones para explicar los procesos de oxidación de estos cationes, donde se nos mostró que al momento de que el agua tenga contenido de bicarbonatos que es una condición muy peculiar en el agua subterránea, estos cationes adquirirían correlaciones con otros elementos del agua para poder oxidarse tal es el caso de la correlación con el pH y el potencial redox del agua; tales características arrojaban que en nuestra agua el Mn tiene tiempos de oxidación muy altos mientras que para el Fe los tiempos de oxidación estaban entre los 3 y 5 minutos, otra cosa que nos señaló el autor es que la presencia de Cu actúa como catalizador de las reacciones de oxidación del Fe disminuyendo los tiempos de oxidación de este a 2 a 3 minutos.

Al lograr encontrar el origen de la turbiedad en el agua de la región, se realizaron estudios en un prototipo de campo donde estudiaron variables como perdida de presión y material en los lechos, los resultados de dichos experimentos arrojaron que la zeolita modificada con HCl y tamizada a 2mm es la ideal para implementación como sistema de remoción para Fe y Cu ya que se demostró que el Mn en la región se comporta en estado elemental lo que hace que sus reacciones sean muy difíciles y muy tardadas.

ÍNDICE DE GENERAL	Pag
AGRADECIMIENTOS	iii
DEDICATORIA.....	iv
RESUMEN	v
INTRODUCCIÓN	12
CAPITULO 1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	17
1.1 Justificación	18
1.2 Objetivo General	18
1.2.1 Objetivos Específicos	19
1.3 Hipótesis	19
CAPITULO 2. MARCO TEÓRICO.....	20
2.1. Hierro y manganeso en el agua subterránea.....	20
2.2. Conductividad eléctrica y pH en calidad del agua.....	25
2.3. Turbiedad del agua.....	26
2.4. Dureza del agua	27
2.5. Clasificación del acuífero de la región	28
2.6. Zeolita clinoptilolita	29
2.7. Modificación química de zeolitas.....	31
2.8. Adsorción, absorción e intercambio iónico.....	33
2.8.1. Análisis de proceso de adsorción.....	35
2.9. Filtración.....	36
2.9.1. Pérdida de carga en filtros	37
CAPITULO 3. METODOLOGÍA.....	40
3.1. Determinación del área de estudio	40
3.2. Análisis de la calidad del agua de los pozos de estudio.....	40
3.3. Modificación química de la zeolita.....	41
3.4. Ensayos de remoción con zeolitas modificadas	43
3.5. Determinación de variables hidromecánicas del material zeolítico modificado	45
CAPITULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	47
4.1. Selección del material zeolítico.....	48
4.2. Modificación química del material zeolítico.....	50

4.3. Análisis de calidad de los pozos muestreados.	54
4.3.1. Pozo 17	54
4.3.2. Pozo 13	57
4.3.3. Pozo Río Norte.....	60
4.3.4. Tendencia a correlación de las variables de calidad del agua.	62
4.4. Remoción Fe, Cu y Mn en los pozos de estudio.	63
4.5. Isotherma de adsorción de las zeolitas modificadas.	68
CAPITULO 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	72
BIBLIOGRAFÍA	74

ÍNDICE DE FIGURAS

Pág.

Figura 1 Diagrama pE para un sistema Fe (II)-Fe (III) a 25°C	21
Figura 2 Tasa de oxigenación del Fe y Mn en presencia de bicarbonatos.....	24
Figura 3 Mapa Geológico del área de San Luis Rio Colorado. Fuente CONAGUA (2010).....	28
Figura. 4 Ejemplos de principios de sorción.....	34
Figura. 5 Zonas de mayor concentración de Fe y Mn en San Luis Rio Colorado, Sonora.....	40
Figura 6 Ubicación de los pozos sujetos al análisis.	41
Figura 7. Zeolita utilizada en al estudio	42
Figura 8 Sistema para modelar y estudiar el proceso de descationización.....	42
Figura 9 Estudio de la conductividad eléctrica durante el proceso de descationización	43
Figura 10 Determinación de Mn, Fe y Cu de izquierda a derecha	44
Figura 11 Prototipo empleado para el estudio de variable de perdida de presión y material	46
Figura. 12 Análisis de campo en el prototipo.....	46
Figura 13 Ubicación del área de estudio.	47
Figura 14 Pérdida de Presión por el Material Zeolitico.....	48
Figura 15 Comportamiento de la densidad durante la operación del prototipo.	49
Figura. 16 Etapas de la sorción del material zeolitico.	50
Figura 17 Descationización de la zeolita con HCl a 0.1 molar.	51
Figura 18 Descationización con HCl a 0.5 molar.....	52
Figura 19 Descationización con HCl a 1 molar.....	53
Figura 20 Comportamiento de pH de los pozos seleccionados para el estudio.	54
Figura 21 Comportamiento del Hierro del pozo 17	55
Figura 23 Comportamiento del Cobre del pozo 17	56
Figura 22 Comportamiento del Manganeso del pozo 17	56
Figura 24 Comportamiento del Hierro del pozo 13	58
Figura 25 Comportamiento del Manganeso del pozo 13.....	59
Figura 26 Comportamiento del Cobre del pozo 13.....	59
Figura 27 Comportamiento de Hierro del pozo Rio Norte.....	61
Figura 28 Comportamiento de Manganeso del pozo Rio Norte.....	61
Figura 29 Comportamiento del cobre en el pozo Rio Norte.	62
Figura 30 Comportamiento de la conductividad eléctrica del pozo 17	64
Figura 31 Comportamiento de la conductividad eléctrica del pozo 13	65
Figura 32 Comportamiento de la conductividad eléctrica del pozo Río Norte	65
Figura 33 Tasa de oxidación del Fe y Mn en presencia de bicarbonatos.....	67

Figura 34 Muestra tratada y clorada a las 48 hrs.	68
Figura 35 Isotherma de Freundlich para la adsorción de Fe	70
Figura 36 Isotherma de Langmuir para adsorción de Fe.....	70

ÍNDICE DE TABLAS

	Pág.
Tabla1: Cationes y aniones presentes en el agua subterránea.....	27
Tabla 2 Análisis de algunos elementos del pozo 17.....	57
Tabla 3 Análisis de algunos elementos del pozo 13.....	60
Tabla 4 Comportamiento de los elementos de estudio de los pozos analizados.	63
Tabla 5 Comportamiento de los elementos de estudio de los pozos analizados	66

INTRODUCCIÓN

En México y en el mundo las fuentes de aguas subterráneas pueden verse afectadas por la presencia de hierro (Fe) y manganeso (Mn), elementos que se encuentran en forma soluble, que 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, manchan la ropa, obstruyen tuberías, accesorios y bombas. Hasta el momento no se conocen efectos nocivos para la salud de estos elementos, sin embargo, las concentraciones elevadas de Mn pueden acelerar el crecimiento biológico en los sistemas de distribución y contribuir a los problemas de sabor y olor en el agua, así mismo aumentan la demanda de cloro u otros oxidantes aplicados en la desinfección. Otros de los problemas frecuentes asociados a la presencia de Fe y Mn en el agua, es el arrastre de los óxidos depositados en los interiores de las tuberías por el mismo flujo del agua.

San Luis Río Colorado (SLRC), ubicado en la porción noroeste del estado de Sonora México; colinda al Norte con el Condado de Yuma, Arizona, E.U.A, al Sur con el Golfo de California, al Este con el Municipio de Puerto Peñasco, Sonora y al Oeste, con el Estado de Baja California, tiene una población aproximada de 178,380 (INEGI, 2010).

El abastecimiento de agua a la población se realiza a través del Organismo Operador Municipal de Agua Potable, Alcantarillado y Saneamiento (OOMAPAS), que debido al crecimiento poblacional ha tenido la necesidad de perforar un mayor número de pozos llegando a 21 en la actualidad para satisfacer las necesidades de la población. La fuente de abastecimiento de agua está, definida con la clave 2601 en el Sistema de Información Geográfica para el Manejo del Agua Subterránea (SIGMAS) de la CONAGUA, se localiza en la porción noroeste del Estado de Sonora, entre las coordenadas geográficas 31° 38' y 32° 29' de latitud norte, y 114° 17' y 115° 03' de longitud oeste, cubriendo una superficie de 4,397 km². OOMAPAS, continuamente se reciben quejas y molestias de los usuarios a causa de la turbiedad del agua que abastece, la cual es de color marrón oscuro y ocasiona problemas en

labores domésticas lo que provoca desconfianza de su calidad.

La Norma Oficial Mexicana (NOM-127-SSA1-1994) para abastecimiento de agua de consumo humano, establece los límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización, la Secretaría de Salud, exige la dosificación de cloro y un residual que va de 0.2 a 1.5 mg/L de cloro libre, lo que no permitiría aplicar dosis de desinfección menores a los establecidos por la norma, por lo que cambiar de método de desinfección no es opción. La calidad del agua es buena, cumple con los parámetros establecidos en la norma 127 de la Secretaría de Salud (NOM-127-SSA1-1994), sin embargo, existe un problema en particular que es la turbiedad provocada por la oxidación de Hierro (Fe) y Manganeso (Mn) al clorarla en cumplimiento de la norma antes citada. La mayoría de los esquemas típicos de tratamiento para la remoción de estos elementos se basan en la oxidación química de los mismos mediante cloro o permanganato de potasio, seguida de la remoción de los precipitados de estos por sedimentación y filtración; otro más novedosos es el uso de resinas intercambiadoras que funcionan por intercambio iónico pero al igual que los otros métodos de remoción suele ser muy cara su aplicación (Rojas, 2000). Una alternativa de remoción podría ser el uso de zeolitas naturales en particular Clinoptilolita, que recientemente se le ha puesto la atención en el tratamiento de aguas residuales como intercambiadores de iones de bajo costo, un recurso mineral abundante en el Estado de Sonora, cuya calidad lo convierte en una alternativa para la eliminación de estos elementos. Son aluminosilicatos de estructura de armazón, formada de aniones O^{2-} unidos a cationes Si^{4+} y Al^{3+} además posee una serie de cationes intercambiables o de compensación como: Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^{+} y K^{+} , cuyo papel es estabilizar la carga del material (Coombs D.S. y Col., 1997; Milovski y Col., 1998), por lo que el objetivo de este trabajo es: Modificar químicamente, la zeolita mediante descationización para la eliminación de hierro y manganeso en agua de consumo humano.

Las zeolitas se caracterizan por su alto grado de hidratación, baja densidad, sirven como tamices moleculares, intercambio de iones, habilidad de adsorber gases. La propiedad de intercambio iónico se debe a la presencia de iones aluminio trivalente, originando un desequilibrio en la estructura caracterizado por un exceso de cargas

negativas. Para compensar ese exceso de cargas, las zeolitas tienden a incorporar iones como Na^+ , K^+ , etc. La estructura Si-Al-O es rígida, pero los otros cationes no forman parte de esta red y se suelen llamar cationes intercambiables, al ser bastante móviles y fácilmente sustituibles por otros cationes de diferente tamaño y carga, confiriéndole a la zeolita una elevada capacidad de intercambio iónico.

Woinarski, et al., (2003) Clasifican a las zeolitas como aluminosilicatos cristalinos, hidratados de cationes alcalinos y alcalinotérreos que se caracterizan por una capacidad para hidratar/deshidratar de forma reversible y para el intercambio de algunos de sus constituyentes cationes con cationes disueltos en solución, ambos sin un cambio importante en la estructura. Y consideran que la propiedad de intercambio iónico ha generado interés en todo el mundo para su uso en diversas aplicaciones, tales como el tratamiento de aguas residuales de procedencia nuclear, municipal e industrial.

Las zeolitas son de origen natural. Pertenecen a la clase de minerales conocidos como "Tectosilicatos." Las zeolitas naturales más comunes se forman por la alteración de las rocas ricas en vidrio volcánico (toba) con agua dulce en lagos playa o por el agua de mar. La clinoptilolita es la zeolita natural más abundante y tiene la fórmula química $\text{Na}_{0.1}\text{K}_{8.57}\text{Ba}_{0.04}(\text{Al}_{9.31}\text{Si}_{26.83}\text{O}_{72}) \cdot 19.56\text{H}_2\text{O}$. Consta de marcos tridimensionales de SiO_4 y tetraedros de AlO_4 . El ion de aluminio es lo suficientemente pequeño para ocupar la posición en el centro del tetraedro de cuatro átomos de oxígeno, y la sustitución isomorfa de Si^{4+} por Al^{3+} produce una carga negativa en la red. La carga negativa neta se equilibra por el catión intercambiable (sodio, potasio o calcio). Estos cationes son intercambiables con ciertos cationes en soluciones tales como plomo, cadmio, zinc, y manganeso (Mumpton, 1999). Por consiguiente, la composición química de una zeolita consta de tres componentes básicos como son: Cationes de compensación electroestático $[\text{X}_{n/m}^{x+}]$, la estructura tetraédrica $[\text{Si}_{1-n}\text{Al}_n\text{O}_2]$ la fase sorbida y H_2O .

Los denominados cationes de compensación son intercambiables y de este principio se derivan todas las bondades de las zeolitas. Todas estas particularidades son resultado de la microporosidad del material y la topología de la estructura de

almazón (Dutta, 2003).

Con la finalidad de conocer el comportamiento del fierro y manganeso en el acuífero de San Luis Rio Colorado, se utilizaron análisis químicos de muestras de agua de los pozos 17, 13 y Rio Norte, del Organismo Operador y un análisis histórico utilizando el valor promedio de los parámetros del agua, a partir de 2 a 6 análisis consecutivos. Para cumplir los objetivos planteados se utilizó una zeolita procedente del yacimiento “Los Cuervos” ubicada en el Municipio de Guaymas Sonora México.

La granulométrica de la zeolita seleccionada fue de 2 mm para realizar las pruebas de filtración en laboratorio, utilizando una columna de tamices que va desde los 4mm hasta 1mm seleccionando la del de 2 mm para realizar la descationización. La zeolita ya tamizada primero se lavó con agua desionizada para eliminar polvos propios de la molienda y cribado y se dejó secar a 100°C hasta llegar a peso constante. En el ensayo de descationización se utilizaron unos vasos de precipitados de 1 litro, un agitador con plancha térmica, un agitador metálico, un pHmetro, conductímetro, malla protectora, agua desionizada, ácido clorhídrico, soporte para sonda universal y termómetro. El procedimiento utilizado fue preparar las soluciones de HCl a 1, 0.5 y 0.1 M, realizar pruebas y seleccionar al que presente mayor cantidad de hidrogeno basándose en la conductividad eléctrica; después se colocaron 10 gr de zeolita dentro de una malla protectora esto con el fin de evitar el contacto del agitador con la zeolita durante el proceso, añadiéndole 200 ml de HCl, agitándose mediante el equipo de agitación y la plancha a una temperatura constante de 60 grados centígrados y a 400 rpm hasta lograr el equilibrio químico; durante este tiempo se tomaron los parámetro de pH y conductividad con el fin de trazar las curvas de saturación. Una vez terminado el proceso se dejó secar la zeolita a temperatura ambiente, esta muestra ya seca se consideró que ya estaba descationizada.

Después del proceso de descationización y utilizando la curva de saturación de la solución con mayor productividad, se establecieron criterios, para posteriormente realizar ensayos en un prototipo para evaluar filtración. Para los ensayos de filtración se hizo pasar agua a través de pequeños lechos de 10 gr de zeolita descationizada a

las diferentes concentraciones y un blanco sin descationizar, el flujo fue directo con tiempo de retención hidráulico de 0 segundos, esto con la intención de medir el porcentaje de remoción de Fe y Mn al contacto con el lecho descationizado.

Los resultados obtenidos en el experimentos nos muestran como el Fe y su interacción con el Cu son los causantes de la turbiedad de acuerdo y correlacionando los datos con la calidad y características hidrogeoquímicos del acuífero de la región dejando al Mn con un comportamiento elemental dificultando sus reacciones de oxidación en el medio en que se encuentra.

CAPITULO 1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

En OOMAPAS, continuamente se reciben quejas y molestias de los usuarios a causa de la turbiedad del agua que abastece, la cual es de color marrón oscuro y ocasiona problemas en labores domésticas lo que provoca desconfianza de su calidad.

La NOM-127-SSA1-1994 para agua de consumo humano, establece los límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización, la Secretaria de Salud, exige la dosificación de cloro y un residual que va de 0.2 a 1.5 mg/L de cloro libre, lo que no permitiría aplicar dosis de desinfección menores a los establecidos por la norma, por lo que cambiar de método de desinfección no es opción. Existen alternativas para eliminar la turbiedad como son sistemas oxidación-sedimentación y filtración estos se basan en la oxidación física o química de fierro y manganeso mediante aireación, o la dosificación de sustancia químicas como cloro y permanganato de potasio, seguida de la remoción de los precipitados de fierro y manganeso por sedimentación y filtración. La oxidación de fierro y manganeso por aireación ha demostrado ser un proceso muy lento e ineficiente (Rojas, 2000). Si el contenido de Fe^{++} es alto y el pH es mayor de 7.5, la reacción se ve limitada por la baja tasa de transferencia del oxígeno a solución; sin embargo, la remoción de fierro se ve favorecida por qué un pH entre 5 y 11 el $Fe(OH)_3$ es muy insoluble; en el caso del manganeso es más difícil la oxidación por lo que los procesos de aireación resultan ineficientes ante él. Para el caso de los procesos de dosificación de sustancias tales como cloro y permanganato de potasio el proceso se tiene complementar con un proceso de sedimentación y filtración lo que hace que este tipo de proceso sea incosteable para el OOMAPAS dado la cantidad de pozos que tiene, otros motivos por lo cual es inconveniente el uso de permanganato como oxidante es el hecho de que las dosificaciones deben de ser muy exactas, un exceso de este que genere residuo podría generar daños a la salud por tinciones a la piel. Por lo que sería importante investigar otras alternativas

utilizando materiales minerales que permiten la disminución o remoción de estos elementos. Uno de los minerales más utilizados es la zeolita natural de especie clinoptilolita cuyo uso en filtros es muy popular por el intercambio iónico que contiene esta especie, las zeolitas son aluminosilicatos de estructura de armazón, formada de aniones O^{2-} unidos a cationes Si^{4+} y Al^{3+} , sin embargo; además posee una serie de cationes intercambiables o de compensación como: Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^{+} y K^{+} , cuyo papel es estabilizar la carga del material.

Como se mencionó anteriormente no hay una solución totalmente eficiente para el problema que se tiene, hoy en día en el OOMAPAS, se utilizan polímeros para el secuestro de estos metales y retrasar la reacción que tienen estos con el cloro, es de suma importancia implementar tecnologías alternativas utilizando materiales y minerales accesibles en nuestra región.

Pregunta de investigación ¿Podrá la zeolita clinoptilolita modificada químicamente remover Fe y Mn a niveles donde al agregar la dosis de cloro no cause turbiedad?

1.1 Justificación

La solución al problema del fierro y manganeso en el agua potable de la ciudad de San Luis Rio Colorado, es una acción prioritaria toda vez que es necesario ofrecer agua con estándares de calidad. Es necesario proporcionar agua de consumo que cumpla con los requerimientos de la NOM-127-SSA1-1994, además de buscar alternativas al proceso estándar para disminuir la presencia del fierro y manganeso en el agua. El uso de las zeolitas tratadas es una alternativa viable a la solución de la turbidez del agua, ya que es una solución sustentable basada en recursos regionales, que además evita el consumo constante de productos químicos. La aplicación de este proyecto es importante ya que permitirá abrir una línea de investigación empleando materiales zeolíticos para mejora de tecnologías existentes en tratamiento de agua y otros problemas a resolver en el OOMAPAS.

1.2 Objetivo General

Obtener un sistema de tratamiento para la remoción de fierro y manganeso del agua de abastecimiento mediante el uso de zeolitas modificadas químicamente, aplicadas directamente en los pozos de extracción de San Luis Rio Colorado.

1.2.1 Objetivos Específicos

Caracterizar física y químicamente el agua de abastecimiento mediante análisis fisicoquímicos para determinar las características del agua que será sometida al tratamiento. Caracterizar la capacidad de intercambio iónico real de las zeolitas tipo clinoptololita modificadas químicamente para determinar su isoterma de adsorción y determinar variables del sistema de tratamiento.

Diseño de prototipo de banco para determinar variables de escalado para implementar el sistema a escala comercial, esto para generar una tecnología aplicable para tratamiento de agua potable.

1.3 Hipótesis

La zeolita tipo clinoptololita modificada químicamente es capaz de remover los cationes fierro y manganeso a valores que al momento de aplicar la cloración estos ya no causen turbiedad en el agua de abastecimiento.

CAPITULO 2. MARCO TEÓRICO

2.1. Fierro y manganeso en el agua subterránea.

El agua es el solvente más abundante, y es capaz de incorporar una gran cantidad de sustancias al estar en contacto con los terrenos por los cuales circula; es por eso que debido a las prácticas del uso de la tierra tienen impactos importantes, tanto en la disponibilidad como en la calidad de los recursos hídricos (Kiersch, 2000).

Existen abundantes fuentes de hierro en la corteza terrestre. Entre los minerales y grupos mineralógicos que pueden contener y aportar grandes cantidades de hierro están la magnetita, la pirita, la biotita, los piroxenos, los anfíboles y los granates. La descomposición de estos minerales por la acción de los agentes meteóricos deja en libertad a grandes cantidades de hierro que generalmente pasan a formar óxidos relativamente estables e insolubles (Davis, et.al., 1971).

La mayor parte del hierro disuelto se supone que se encuentra en forma ionizada; sin embargo, en el caso de las aguas superficiales, su presencia en forma de complejos orgánicos puede ser muy importante. Cuando el pH del agua es inferior a 3.0, el hierro se presenta en forma férrica (Fe^{+++}). Por encima de este valor de pH. El hierro férrico puede estar presente en forma de ion complejo. Cuando el pH no es muy alto, el hierro se presenta como hierro ferroso. La concentración de iones ferrosos en el agua está limitada por la solubilidad misma del carbonato ferroso, pero puede, llegar a variar entre una gama que va desde 1 a 10 ppm, cuando el pH está comprendido entre 6.0 y 8.0 y cuando la concentración de bicarbonato es relativamente baja. (Davis, et.al., 1971).

El hierro es muy abundante en la tierra, y el agua rica en anhídrido carbónico, al escurrirse a través de sustratos con hierro, lo disuelve para formar bicarbonato ferroso $Fe (HCO_3)_2$ que se oxida muy fácilmente, transformándose en hidróxido férrico, $Fe (OH)_3$ el cual se precipita en forma de sedimento de herrumbre. La existencia de hierro en el agua va acompañada de un crecimiento bacteriano de la especie crenotrix que incrementa la coloración, la obstrucción de las tuberías y otras perturbaciones. (Rojas, 2000).

La química del hierro esta principalmente regida por las reacciones redox que interactúan con él. La oxidación de minerales de hierro reducidos, como la pirita produce aguas acidas. La oxidación reducción del hierro en el suelo y aguas subterráneas determina el contenido de hierro de estas. Las reacciones redox intervienen estrechamente en la eliminación de hierro de las aguas. (Snoeyink, et.al., 1980).

Los equilibrios del hierro en aguas subterráneas se pueden representar muy bien con los diagramas de Pourbaix, donde se represente las especies de hierro con sulfuro y bicarbonato (Figura 1).

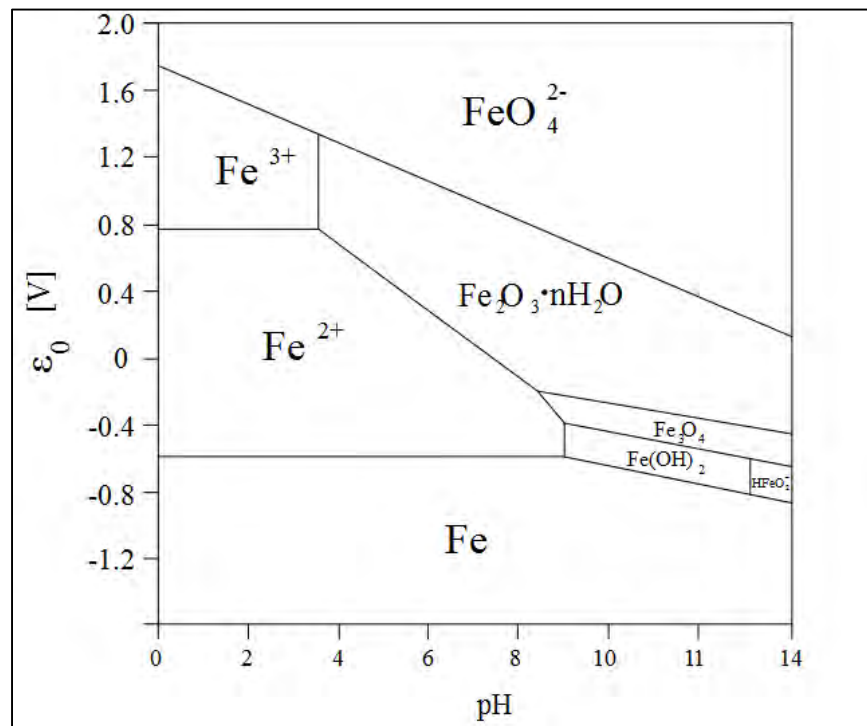


Figura 1 Diagrama pE para un sistema Fe (II)-Fe (III) a 25°C

Fuente: Myer-Okkun

El manganeso se encuentra en el agua con menos frecuencia que el Fe y en menos cantidades. Puede ir asociado con el Fe y se provocaran, probablemente, problemas si las cantidades de estos metales superan las 0.3 o 0.5 ppm. El manganeso se oxida también generando un sedimento que obstruye las tuberías de abastecimiento, mancha los tejidos y estimula los crecimientos orgánicos. El color de los depósitos y

manchas varia del pardo oscuro, si está mezclado con hierro, al negro, si el óxido de manganeso es puro.

El Mn es uno de los metales más abundantes de la corteza terrestre, y su presencia suele estar asociada al hierro. Los estados de oxidación más importantes para el medio ambiente son el Mn^{2+} , Mn^{4+} y el Mn^{7+} (IPCS, 1999). En acuíferos sin zona de aireación cubiertos de suelos de alto contenido de material orgánico, se encuentran elevadas concentraciones de Fe y de Mn en el agua, bajo condiciones reductoras.

Este mineral ocupa el décimo lugar en abundancia en la corteza terrestre, esta contiene aproximadamente 0.1% de Mn. Geoquímicamente, el Mn se comporta como el Fe, Ni y Co y tiende a estar presente en las primeras capas de formación magmática. El Mn se agota fácilmente a partir de las rocas ígneas y metamórficas por la interacción con las aguas superficiales, las aguas subterráneas y es muy móvil, como Mn^{+2} , en sistemas acuosos ácidos. (Robles, 2015).

La presencia de hierro y Manganeso en el agua subterránea es controlada por muchos factores, siendo los principales la geoquímica de roca, la química del agua y la actividad microbológica. (Sally, et al. 2010). Se menciona también que la complejación con sustancia húmicas inhibe la oxidación de Mn y precipitación, aunque la formación de complejos con ligandos inorgánicos puede agravar la oxidación de Mn.

La solubilidad del hierro y manganeso dependen directamente del pH de las aguas naturales y se presentan mayoritariamente en Fe^{+2} y Mn^{+2} . Dentro de los límites de pH 6 a 9 de las aguas que contienen carbonatos y bicarbonatos, su solubilidad en el estado bivalente de oxidación se gobierna por los productos de solubilidad de sus carbonatos y no de sus hidratos. En esta forma tanto el hierro y manganeso soluble depende máximamente del pH y el contenido de bicarbonatos (Fair et al., 1981).

La solubilidad de Fe^{+3} en las aguas naturales está regida por la del hidróxido férrico, $Fe(OH)_3$. Para evaluar esto se deben considerar constantes de formación de los complejos hidroxoférricos solubles. La solubilidad de Mn gobernada por el MnO_2 sólido es la única fase del manganeso con valencia elevada que es termodinámicamente estable en las aguas naturales.

La reducida solubilidad del Fe^{+3} y la insolubilidad del Mn^{+4} parecen contradecir la información analítica sobre las aguas naturales. Sin embargo, los óxidos de valencia más elevados de Fe y de Mn, se encuentran algunas veces como dispersiones coloidales de estabilidad extensa.

Las reacciones redox de estos dos elementos nos enmarca la comparación entre las relaciones de solubilidad de los iones metálicos bivalentes con los otros estados de oxidación más elevados de los iones ferrosos y manganesos a óxido férrico y a los óxidos del manganeso de valencia mayor, los convertirá en insolubles. En presencia de oxígeno disuelto, tanto el Mn^{+2} y el Fe^{+2} son termodinámicamente inestables a todos los valores de pH de las aguas naturales (Fair et al., 1987)

Las reacciones de oxigenación van acompañadas de una reducción en el pH. Los datos del potencial redox sugieren que todas las sustancias orgánicas y algunas inorgánicas, son reductores potenciales tanto del Fe^{+2} y del Mn^{+4} , las relaciones del equilibrio sugieren que el hierro y el manganeso solubles se encuentren en el agua únicamente en estado bivalente y en ausencia de oxígeno.

Si se mantiene al oxígeno fuera del sistema, se puede precipitar el Fe^{+2} en la misma forma que el calcio en la suavización por cal-carbonato. Los precipitados de Fe y Mn se pueden remover fácilmente por filtración. Los filtros de presión son los que generalmente se utilizan. La oxidación a óxidos férricos y mangánicos se puede obtener mediante una variedad de oxidantes, entre ellos oxígeno disuelto, el permanganato, ozono y el cloro.

La cinética de oxigenación que afecta tanto al Fe y Mn es aplicable para diferentes maneras y no hay que perder de vista los fenómenos de desferrización y desmanganización. Al observar la figura 2 podemos observar que las velocidades de reacción de oxigenación dependen totalmente del pH, se observa que la oxigenación de Fe^{+2} tiene lugar solo lentamente a un pH menor de 6.5, la oxidación del Mn^{+2} es aún más lenta y es mensurable únicamente a un pH de 8.5. La velocidad de reacción de iones ferrosos aumenta 100 veces con el incremento de una unidad de pH. Los catalizadores presentes en aguas naturales que aceleran las reacciones de oxidación

principalmente Cu^{+2} y el Co^{+2} aceleran significativamente la velocidad de reacción del hierro.

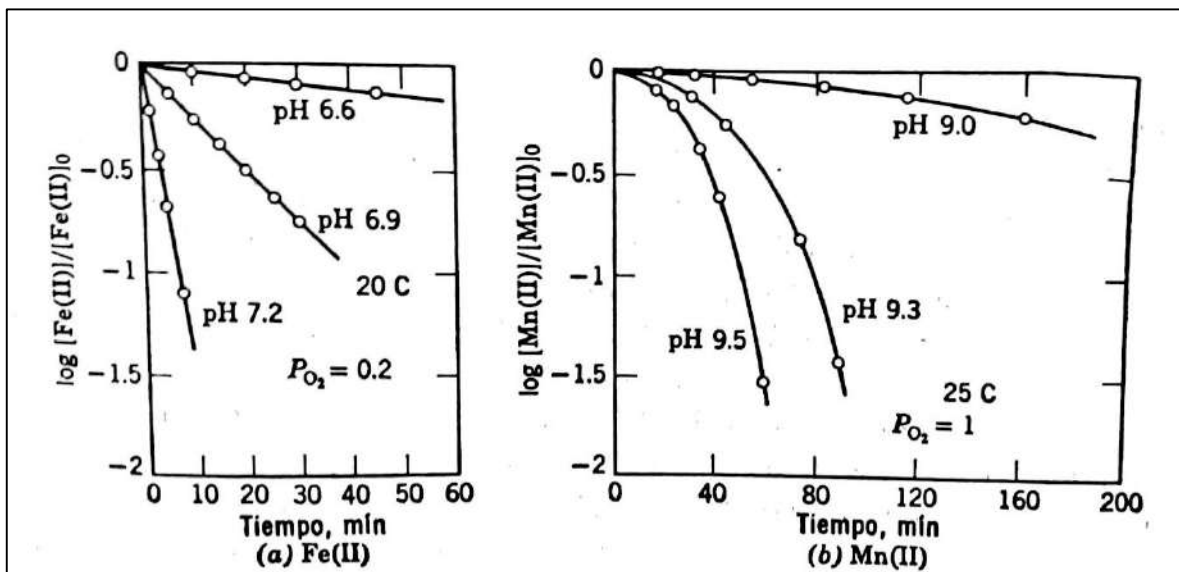


Figura 2 Tasa de oxigenación del Fe y Mn en presencia de bicarbonatos.

Fuente: Myer-Okkun

Según la figura 2 podemos ver que el MnO_2 lentamente formado se convierte en absorbente de los iones Mn^{+2} . Sin embargo, la reacción subsecuente es extremadamente lenta. Consecuentemente los productos de oxidación de la oxigenación del manganeso son en general compuestos no estequiométricos. Las proporciones relativas del Mn^{+2} y del Mn^{+4} en la fase sólida dependen en gran parte del pH y de otras variables.

La presencia de Fe y Mn en el agua provocan dureza en esta, pero su efecto más importante es que, en pequeñas concentraciones, que van desde 0.3 ppm y más, provocan sabor y manchan los tejidos y cañerías de plomo dando origen a incrustaciones en los sistemas de abastecimiento de agua.

Como se mencionó tanto el hierro como el manganeso crean muchos problemas en los suministros de agua. Estos problemas se agravan cuando la fuente del agua de suministro es subterráneo. El Fe ferroso y el Mn manganoso son formas solubles invisibles existentes principalmente en medios reductores, es decir carentes de

oxígeno disuelto y con un pH bajo, como pueden serlo las aguas subterráneas y el hipolimnion de los embalses.

El consumo humano de aguas ricas en manganeso y hierro no tiene ningún riesgo nocivo para la salud; sin embargo, dichas aguas, al ser expuestas a agentes oxidantes pueden causar problemas estéticos y de operación en las redes de abastecimiento (Romero, 1999).

2.2. Conductividad eléctrica y pH en calidad del agua.

El pH es una forma de presentar la concentración del ion hidrogeno, o más exactamente, la actividad del ion hidrogeno (Romero, 1999).

Se usa para expresar la intensidad de la condición acida o alcalina de una solución, sin que esto quiera decir que mida la acidez total o la alcalinidad total. En el suministro de agua es de suma importancia su monitoreo al momento de realizar operaciones y procesos al agua tales como coagulación, desinfección, ablandamiento y control de la corrosión de los sistemas de abastecimiento. Este en si es la medida de los iones libres de hidrogeno en el agua. El agua se ionizará a un mayor o menor grado. La reacción de ionización del agua puede ser representada por la siguiente ecuación (McGhee, 1985).



En donde H es la actividad del ion hidrogeno, OH la del ion hidroxilo y HOH la actividad química del agua.

Los métodos generales para la medición del pH son el colorimétrico y electrométrico, el primero consiste en utilizar indicadores, sustancias que exhiben diferentes colores de acuerdo con el pH de la solución y el segundo consiste en medir el potencial de un electrodo sensitivo a pH con referencia a un electrodo estándar.

La conductividad del agua es una expresión numérica de su habilidad para transportar una corriente eléctrica. La conductividad del agua depende de la concentración total de las sustancias disueltas ionizadas en el agua y de la temperatura a la cual se haga su determinación (Romero, 1999). Por lo tanto,

cualquier cambio en la cantidad de sustancias disueltas, en la movilidad de iones disueltos y en su valencia, implica un cambio en la conductividad eléctrica.

La forma más usual de medir este parámetro es mediante el uso de sensores de lectura directa en $\mu\text{mho/cm}$ a 25°C con un error menor de 1%. La conductividad eléctrica está relacionada con la suma de los cationes o aniones determinados químicamente.

2.3. Turbiedad del agua.

El concepto de turbiedad es una expresión de la propiedad o efecto óptico causado por la dispersión e interferencia de los rayos luminosos que pasan a través de una muestra de agua (Romero, 1999).

La turbidez en el agua puede ser causa de una gran variedad de materiales suspendidos variantes en su tamaño. Cuando la luz incide una suspensión de partículas en solución acuosa, puede ser reemitida por las partículas, en varias direcciones, con la misma longitud de onda de la luz incidente.

En el pasado la unidad de medida de la turbiedad más usada era la unidad de turbiedad de Jackson, actualmente el método más utilizado para la determinación de la turbiedad es el método nefelométrico en el cual se mide la turbiedad mediante un nefelómetro y los resultados se expresan en unidades de turbiedad nefelométrica, UTN.

La determinación de la turbiedad es de gran importancia en aguas para consumo humano, los valores de turbiedad sirven para determinar el grado de tratamiento requerido por una fuente de agua cruda, su filtrabilidad y, consecuentemente la tasa de infiltración más adecuada.

En aguas ricas de hierro y manganeso al ser expuestas al oxígeno del aire o a agentes oxidantes, se hacen turbias y coloreadas por la presencia de los óxidos de hierro y manganeso de color carmelita, producidos por la oxidación de hierro y manganeso a Fe^{+++} y Mn^{+4} , que forman precipitados coloidales que son desagradables estéticamente hablando.

2.4. Dureza del agua

Las aguas duras son aquellas en un ejemplo práctico es que requieren cantidades más razonables de jabón para producir espuma y producen incrustaciones en las tuberías. En términos de dureza las aguas pueden clasificarse como blandas si su concentración esta entre 0-75 mg/L, dureza media si esta entre los 75-150 mg/L y muy dura si los valores están por encima de 300 mg/L, los mg/L se expresan como miligramos por litro de CaCO_3 . (Romero, 1991).

Se considera que la dureza es causada por iones metálicos divalentes capaces de reaccionar con el jabón para formar precipitados y con ciertos aniones presentes en el agua para formar incrustaciones. Los principales cationes que causan dureza en el agua y los principales aniones según Romero (1991) son los siguientes:

Tabla 1: Cationes y aniones presentes en el agua subterránea.

Cationes	Aniones
Ca^+	HCO^{-3}
Mg^{+2}	SO^{-4}
Sr^{+2}	Cl^-
Fe^{+2}	NO^{-3}
Mn^{+2}	SiO^{-3}

Desde el punto de vista sanitario, las aguas duras son tan satisfactorias para el consumo humano como las aguas blandas, sin embargo, un agua dura requiere de más jabón para la formación de espuma generando más gastos en los sistemas de lavado, además deposita lodo e incrustaciones sobre las superficies de las tuberías.

En las aguas naturales los bicarbonatos son los principales formadores de dureza, por lo tanto podemos decir que la dureza es químicamente equivalente a los bicarbonatos presentes en el agua.

2.5. Clasificación del acuífero de la región

El sistema fluvio-deltáico del Río Colorado ha desarrollado potentes depósitos sedimentarios, que varían en espesor de 600 hasta posiblemente 4000 m y que



Figura 3 Mapa Geológico del área de San Luis Rio Colorado. Fuente CONAGUA (2010).

conforman el medio granular del acuífero. Estos sedimentos son de diversa granulometría, desde arena, grava y limo hasta arcilla, con una distribución errática y una estratificación ocasionalmente oblicua (Figura 3). Estas características sedimentológicas y las variaciones de permeabilidad de los materiales, originan condiciones anisotrópicas, tanto en sentido vertical y horizontal como en la dirección del flujo subterráneo; por lo anterior se deduce que el sistema funciona como acuífero libre. Las rocas metamórficas e ígneas intrusivas forman el basamento, fronteras y barreras laterales al flujo subterráneo, el cual fue identificado a 3200 m de profundidad mediante perforaciones exploratorias realizadas fuera del área. En el

área del acuífero estas rocas se presentan como afloramientos aislados (CONAGUA, 2010).

En 2005 se tomaron muestras de agua en 25 pozos para su análisis físicoquímico correspondiente. Los valores de Sólidos Totales Disueltos (STD) varían de 746 a 2610 mg/l. De acuerdo con el contenido de STD, el 36% de las muestras (9) se clasifican como agua dulce y el 64% restantes (16) como agua salobre. Los valores de conductividad eléctrica oscilan entre 1,140 y 3,820 S/cm con promedio de 2,123. Los sitios de muestreo clasificados como agua salobre se ubican en la porción noroeste del área, entre el ejido Hidalgo e Islita, entre el ejido Independencia y Mesa Rica, dos pertenecientes al Distrito de Riego 014 y un aprovechamiento muy aislado ubicado en el poblado Golfo de Santa Clara, ubicado al sur del área. Los aprovechamientos restantes se han clasificado de tipo agua dulce, se ubican principalmente en la porción norte del área de estudio en el Distrito de Riego 014, en el municipio de San Luís Río Colorado y en la porción W-SW.

Con respecto a las familias químicas del agua, se identifican las siguientes, en orden de importancia: Clorurada-Sódica (Cl-Na); Clorurada-Sulfatadas-Sódica (Cl-SO₄-Na) y Sulfatada- Clorurada- Sódica (SO₄-Cl-Na). Las familias del agua presentes en la región son típicas de agua de mala calidad. Una fuente importante de aporte de estos iones son las áreas agrícolas. La calidad del agua del acuífero también es afectada por el cauce del Río Colorado que aporta una gran cantidad de sales, principalmente sulfatos, que acarrea desde su cuenca alta. Otro factor muy importante del incremento en la concentración de sodio, es la alta evaporación que se registra en la zona.

2.6. Zeolita clinoptilolita

Las zeolitas fueron descubiertas y explicadas por primera vez por el sueco Barón Cronstedt en 1756, al descubrir, al estabilizarlas observo que perdía agua cuando se calentaba. A este mineral lo nombro zeolita, del griego zeo (hervir) y lithos (piedra), porque hervía cuando se calentaba. Hasta 1920 se descubrió la propiedad que tenía esta de adsorber moléculas diferentes del agua. Desde entonces, las zeolitas han sido consideradas como un grupo de minerales.

La zeolita es una roca volcánica natural, un mineral producido en millones de años por alteraciones naturales de cenizas volcánicas en aguas alcalinas lo que causa una cristalización de este mineral. Los minerales de zeolitas ocurren en una variedad de mareas geológicas y pueden formarse de una variedad de materiales salientes bajo extensos rangos de condiciones fisicoquímicas. Esto ocurre en rocas depositadas en diversos marcos y etapas geológicas. Su estructura es un arreglo de redes interconectadas.

Las zeolitas son aluminosilicatos, compuestos por aluminio, silicio, hidrogeno y oxígeno, cuya unidad básica estructural son tetraedros de $(\text{SiO}_4)^{-4}$ y $(\text{AlO}_4)^{-5}$, unidos entre si compartiendo los vértices a través de sus oxígenos.

Como el aluminio tiene una carga positiva menos que el silicio, la estructura tiene una carga negativa neta por cada átomo de aluminio, la cual es balanceada por un catión intercambiable. La unidad del anillo está formada por seis tetraedros formando un ciclo.

Las rocas características de clinoptololita contienen alrededor del 60 a 90% de clinoptololita y el porcentaje restante está formado por feldespatos, arcillas y cuarzo. La relación Si y Al para la clinoptololita está alrededor de 5 a 1. Algunas de las propiedades fisicoquímicas más importantes de este tipo de zeolita son: buena fuerza mecánica, densidad de 2.16 gramos por centímetro cubico, capacidad de intercambio iónico de aproximadamente 2.16 meq/gramo. Esta zeolita tiene una fuerte afinidad por los iones metálicos pesados, una propiedad que está siendo explotada en el control de la contaminación ambiental incluyendo la descontaminación de residuos radioactivos.

Las propiedades físicas y químicas de las zeolitas y su capacidad como tamiz molecular están determinadas por la naturaleza de los poros o canales interconectados. La mayoría de los sitios activos están presentes en los poros o en las cavidades. Las moléculas capaces de atravesar los canales de una zeolita han sido clasificadas de acuerdo al tamaño del poro en poro pequeño, intermedio y gran porosidad.

Las zeolitas se caracterizan por tener las siguientes propiedades: alto grado de hidratación, baja densidad, sirven como tamices moleculares, intercambio de iones, habilidad de adsorber gases. La propiedad de intercambio iónico se debe a la presencia de iones aluminio trivalente, originando un desequilibrio en la estructura caracterizado por un exceso de cargas negativas. Para compensar ese exceso de cargas, las zeolitas tienden a incorporar iones como Na^+ , K^+ , etc. La estructura Si-Al-O es rígida, pero los otros cationes no forman parte de esta red y se suelen llamar cationes intercambiables, al ser bastante móviles y fácilmente sustituibles por otros cationes de diferente tamaño y carga, confiriéndole a la zeolita una elevada capacidad de intercambio iónico.

El intercambio iónico en una zeolita depende de la naturaleza de las especies catiónicas, la temperatura, y la concentración de las especies catiónicas en solución, las especies aniónicas asociadas al catión en solución, el solvente y las características estructurales de la zeolita. El proceso de intercambio iónico está determinado fundamentalmente por la naturaleza y concentración de cationes y aniones, sorbentes, temperatura y pH del medio.

El efecto de la distribución iónica se refiere a la distribución entre el tamaño de los poros o canales de la zeolita y las dimensiones de los cationes intercambiables. Iones con tamaños inferiores a de los pros se difunden a través de ellos, pero iones mayores se difunden debido a las vibraciones térmicas de la estructura zeolítica, iones y moléculas presentes en los canales.

2.7. Modificación química de zeolitas.

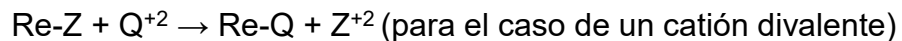
Una forma de disminuir la cantidad de iones presentes en el agua en forma selectiva o de manera total es empleando una modificación en los centros activos de las zeolitas para así convertirlas en resinas de intercambio naturales, lo que las hace una manera sustentable y económica de filtrar por intercambio iónico estos iones que pueden causar problemas en el abastecimiento de agua.

Los antecedentes de casos documentados sobre el estudio de intercambio iónico datan de 1850, cuando los químicos ingleses, Thompson y Way, hicieron observaciones del fenómeno, llegando a las siguientes conclusiones:

- El fenómeno observado es una reacción de intercambio químico entre iones.
- El intercambio de iones es equivalente.
- Hay selectividad entre iones lo que hace que unos sean más fáciles de intercambiar que otros.
- Las zeolitas son un buen agente de intercambio iónico.

En una reacción de intercambio iónico es aquella en la cual un átomo o una molécula que ha ganado o perdido un electrón y que, por lo tanto, adquiere una carga positiva o negativa se intercambia por una partícula de igual signo, pero de naturaleza diferente (Rocha, 2000), esta última partícula que al inicio está ligada a la superficie de un cuerpo sólido inerte y que posteriormente pasa a solución, y su lugar es ocupado por otra partícula que se queda retenida en la superficie de la fase soporte.

Una reacción de intercambio puede ser representada de la siguiente manera:



Rocha nos dice que R es la fase soporte, M^+ y Q^{+2} son las especies que reaccionan y X y Z son los cationes originalmente ligados al soporte.

Hablando químicamente estas reacciones de intercambio depende de factores como temperatura, pH, concentración de la especie en solución y la naturaleza del ion. La mayoría de estas reacciones son reversibles y la tendencia a desplazar la reacción en sentido directo o en sentido contrario, estará definido por el principio de Le Chatellier, (Romero, 1999).

La cinética o velocidad con la que se realizan los intercambios iónicos es rápida y ocurre en segundos cuando el catión o el anión tienen contacto con el grupo soporte.

Jordán et al., (2013) realizaron experimentos donde modificaron una zeolita natural para fines de mejoramiento de suelos, donde se le dio el concepto de descationización a la modificación de zeolitas. El trabajo consistió en aprovechar las capacidades de intercambio de la zeolita, modificándole sus centros activos con soluciones de NH_4OH y NH_4Cl a concentraciones de 0.1, 0.5 y 1 normal, el propósito

de la investigación fue crear un mejorador de suelos salitrados intercambiando el ion Cl^- por el ion NH_4^+ , basándose en una afinidad que tienen las zeolitas de captar NH_4^+ .

La modificación se llevó a cabo con las soluciones mencionadas mostrando un mayor rendimiento la de NH_4Cl a 1N. Los autores concluyeron que el pH es de suma importancia en los trabajos de intercambio iónico y que la temperatura debe permanecer estable para que se logre un intercambio más eficiente y no se altere la cinética del proceso.

Varios autores han recalcado que el tipo de zeolita que se maneje y el ambiente de reacción son variables fundamentales en la modificación química de zeolitas, más aún es la variable temperatura ya que un aumento mayor a los 70°C en el reactor provocara un colapso en la estructura zeolita provocando que ese material quede inútil, también el pH es un factor que no se debe descuidar en este tipo de procesos.

2.8. Adsorción, absorción e intercambio iónico.

La adsorción es el proceso mediante el cual se extrae materia de una fase y se concentra sobre la superficie de otra fase generalmente estas fases son sólidas. Por ello se considera como un fenómeno subsuperficial. La sustancia que se concentra en la superficie o se adsorbe se llama "adsorbato" y la fase adsorbente se llama "adsorbente". La absorción es un proceso en el cual las moléculas o átomos de una fase interpenetran casi uniformemente en los de otra fase constituyéndose una "solución" con esta segunda (Appelo and Postma, 1993).

El proceso de cambio iónico supone un intercambio de una sustancia o ion por otra sobre la superficie del sólido. El término adsorción incluye la adsorción y la absorción conjuntamente, siendo una expresión general para un proceso en el cual un componente se mueve desde una fase para acumularse en otra, principalmente en los casos en que la segunda fase es sólida. La principal distinción entre sorción (adsorción y absorción) y cambio iónico es que las ecuaciones que describen la sorción consideran solamente una especie química, de manera que la distribución del soluto entre la disolución y el sólido responde a una relación simple, lineal o no. Las ecuaciones para el cambio iónico tienen en cuenta todos los iones que compiten por los lugares de intercambio. En general, la adsorción desde una disolución a un

sólido ocurre como consecuencia del carácter liofóbico (no afinidad) del soluto respecto al disolvente particular, o debido a una afinidad elevada del soluto por el sólido o por una acción combinada de estas dos fuerzas. El grado de solubilidad de una sustancia disuelta es el factor más importante para determinar la intensidad de la primera de las fuerzas impulsoras. Cuanta mayor atracción tiene una sustancia por el disolvente menos posibilidad tiene de trasladarse a la interface para ser adsorbida.

La sorción y el cambio iónico son procesos de gran interés en hidrogeoquímica ya que regulan de manera notable el transporte de contaminantes químicos en acuíferos y suelos.

Entre los tipos de adsorción (Figura 4) que hay destacan tres tipos que dependen de la atracción entre el soluto y el adsorbente, estos son de naturaleza química, de afinidad eléctrica y de Van der Waals. La adsorción del segundo tipo cae dentro del intercambio iónico y a menudo se le llama adsorción por intercambio, que es un proceso mediante el cual los iones de una sustancia se concentran en una superficie como resultado de la atracción electroestática en los centros cargados de la superficie.

La adsorción que tiene lugar a las fuerzas de Van der Waals se llama generalmente adsorción física. En estos casos, la molécula adsorbida no es fija en un lugar específico de la superficie, sino más bien está libre de trasladarse dentro de la interface. Esta adsorción, en general, predomina a temperaturas bajas. Respecto a la adsorción por naturaleza química en forma de ejemplo se encuentran aquellas que se dan entre el agua y el carbón activado.

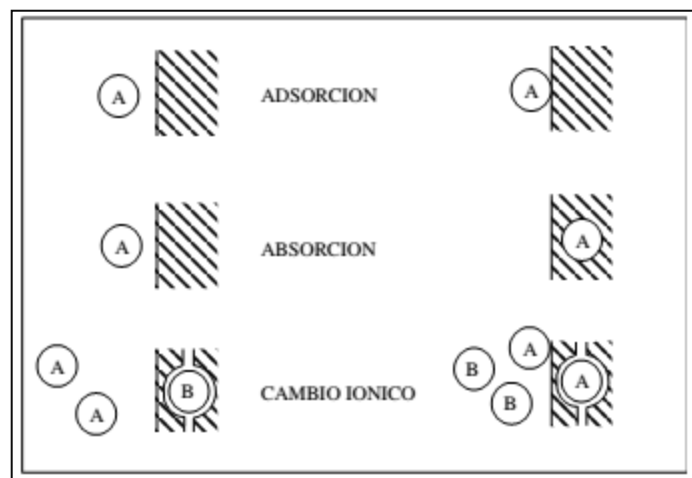


Figura 4 Ejemplos de principios de sorción.

Fuente: Rocha 2004

En el transcurso del trayecto subterráneo, las aguas entran en contacto con diferentes sustancias minerales, algunas de las cuales tienen la propiedad de

intercambio de ciertos iones con otros contenidos en el agua, fenómeno que tiene una particular relevancia en la química del agua subterránea.

Algunos sólidos tienen su superficie cargada eléctricamente y cuando están en contacto con las aguas naturales, su carga provoca que iones de carga opuesta, presentes en el agua, se concentren en la interface solución-sólido. La causa del intercambio obedece a que los iones adsorbidos en la superficie están muy débilmente unidos de modo que pueden ser fácilmente reemplazados por otros iones, conservándose la carga. En general, la fuerza de enlace de los cationes depende de su valencia, tamaño efectivo e hidratación y de las características del adsorbente.

En principio, los iones de igual carga, son adsorbidos con igual fuerza sobre la superficie sólida cargada; sin embargo, el radio hidratado determina la fuerza de adsorción, siendo más fuertemente retenidos los de menor radio hidratado.

El proceso de intercambio iónico puede provocar importantes cambios en la composición química del agua subterránea especialmente en la concentración de elementos alcalinos, alcalinotérreos, metales pesados y elementos de transición.

2.8.1. Análisis de proceso de adsorción

El proceso de adsorción se lleva a cabo en tres etapas, macrotransporte, microtransporte y sorción. El macrotransporte es el movimiento del adsorbato en la fase líquida y su interrelación con la fase sólida por advección y difusión. El microtransporte envuelve lo que es la difusión del adsorbato en los microporos del adsorbente. La adsorción por lo general ocurre en la superficie en los mesoporos.

La cantidad de adsorbato está en función de las características y concentración del adsorbato y de la temperatura. Generalmente la medida del material adsorbido es determinada en función de la concentración a temperatura constante, resultando así una función llamada isoterma de adsorción.

Las ecuaciones más comunes para representar los datos experimentales son las de Freundlich, Langmuir y BET. De las tres, la isoterma de Freundlich es la más común para describir las características de adsorción.

La isoterma de Langmuir nos explica la adsorción en monocapa en la cual gracias al equilibrio adsorción-desorción no hay formación de monocapas, el límite de capacidad del adsorbente está delimitada una monocapa completa.

Dentro de esta podemos calcular la velocidad que va en proporción a la ecuación 1 y el equilibrio de adsorción (ecuación 2).

$$V = kP(1 - \theta) \quad \text{Ecuación 1}$$

$$Vd = k\theta$$

La isoterma de Freundlich tiene origen empírico, pero se puede explicar considerando que la magnitud del calor de adsorción varía exponencialmente con el recubrimiento de la superficie, en esta isoterma no hay ni un recubrimiento límite ni se propone una adsorción monomolecular, si no multimolecular.

A presiones moderadamente bajas la dependencia de la cantidad adsorbida con la presión presenta un comportamiento igual a la de la ecuación 3.

$$y = kP^{1/n} \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde:

y = Cantidad de adsorbato adsorbido por unidad de peso del adsorbente.

P = Concentración de equilibrio del adsorbato en solución después de la adsorción

K y *n* Constantes empíricas

2.9. Filtración

La sedimentación, con coagulación o sin ella, no brinda exactamente un tratamiento satisfactorio al agua. La obtención de agua clara y transparente, con la máxima garantía requiere de un sistema de filtración. La filtración ayuda a la remoción de fierro, manganeso, color, de los gustos y de los olores.

Un filtro consiste en un lecho de material de diferentes granulometrías. La cinética de la eliminación de las partículas de tamaño inferior al de los huecos del lecho se ha descrito en dos etapas, una de transporte, y otra de fijación. El transporte hasta la superficie del medio filtrante puede producirse por difusión, intercepción,

sedimentación, choque o transporte hidrodinámico. El proceso de transporte esta ayudado por la floculación.

La fijación de las partículas después de entrar en contacto con el medio filtrante es de naturaleza química y está influenciada por el pH, composición iónica del agua y por la condición de la superficie del filtro (Steel, 1981).

La eliminación de las partículas en un filtro de medio granular, tiene lugar de la siguiente forma:

- La cantidad de partículas eliminadas por una capa de medio filtrante es proporcional a la concentración de aquellas que entran a la capa.
- El rendimiento del filtro varía con el tiempo, aumentando al principio para disminuir al final.
- La cantidad de partículas eliminadas por una capa de medio filtrante es igual a la cantidad acumulada dentro de los poros filtrantes.
- Cada capa del medio alcanza con el tiempo un punto, a partir del cual ya no se produce una clarificación de la suspensión y la concentración de partículas entrantes es igual a la de salida.
- La condición de equilibrio se alcanza, primeramente en la capa en la que se produce la entrada al filtro, y va progresando a través de este en la dirección del flujo.

La elección del medio filtrante debe hacerse en base a la durabilidad del material, el grado de purificación deseado, la duración de los ciclos de filtración y la facilidad del lavado a contracorriente. El medio ideal deberá de ser de tamaño y naturaleza tal que produzca un efluente de calidad satisfactoria, retener la máxima cantidad de sólidos y poder limpiarse con facilidad empleando la mínima cantidad de agua en el proceso (Cleasby, 2011).

2.9.1. Pérdida de carga en filtros

El flujo del agua a través de un filtro con las velocidades corrientemente usadas en el tratamiento del agua, es hidráulicamente el mismo que el flujo a través de un estrato subterráneo. El flujo sigue la ley de Darcy y es laminar por el lecho filtrante limpio.

A medida que se elimina la materia en suspensión, las oquedades disponibles para el flujo disminuyen y la velocidad de flujo a través de las mismas aumenta necesariamente. Para mantener una velocidad de filtración deseada, se requiere mucha energía para hacer pasar el agua a través del filtro y vencer la pérdida de carga dentro del mismo.

La pérdida de carga a través de los materiales granulados puede expresarse por la fórmula de Darcy.

$$v = KpSt$$

Ecuación 3

En donde:

v= velocidad de flujo superficial o velocidad de aproximación. (m/s)

Kp= coeficiente de permeabilidad

St= gradiente hidráulico = hf/L

Hf= pérdida de carga

L= longitud del filtro

El coeficiente de permeabilidad puede determinarse experimentalmente.

Al pasar un caudal Q a través de un lecho granular de profundidad L, la fricción del flujo a través de los poros del material filtrante produce una pérdida de carga. Al comenzar la filtración, la pérdida de carga se debe únicamente al tamaño, forma y porosidad de los granos del lecho, a la viscosidad y velocidad del agua. Si el agua no tuviera partícula en suspensión, esta pérdida de carga sería constante durante toda la carrera, pero como la mayoría contiene sólidos, estos se van depositando en la superficie de los granos provocando que los espacios entre estos se vayan reduciendo, motivo por el cual la velocidad del agua aumenta para conservar el mismo caudal, y con esto se produce un incremento en la pérdida de carga a medida que el tiempo transcurre (Cleasby, 1979).

La pérdida de carga final dentro de un filtro puede provocar que se presenten una carga hidrostática negativa, que puede ocasionar el taponamiento del filtro: cuando el

agua está saturada de aire, cualquier disminución de la presión sobre el líquido, rompe el equilibrio de la interface.

Dentro de un sistema de filtración las pérdidas se dividen en tres, pérdida inicial, perdida por colmatación y perdida final.

Para calcular la perdida de carga inicial se puede utilizar la siguiente ecuación.

$$\frac{h}{L} = \left(K \frac{\mu}{g} \right) \frac{(1-p_0)^2}{p_0^3} \cdot \Sigma \left(\frac{\vartheta}{d_i} \right)^2 (V) \quad \text{Ecuación 3}$$

Donde:

$$d_i = \sqrt{d_1 * d_2}$$

L= espesor del lecho filtrante

h= perdida de carga inicial

k= coeficiente 6 para régimen laminar

Σ= factor de forma = 6/π

p₀= porosidad del lecho no expandido

μ= viscosidad cinemática

d₁ y d₂= diámetro mayor y menor del material retenido entre dos mallas.

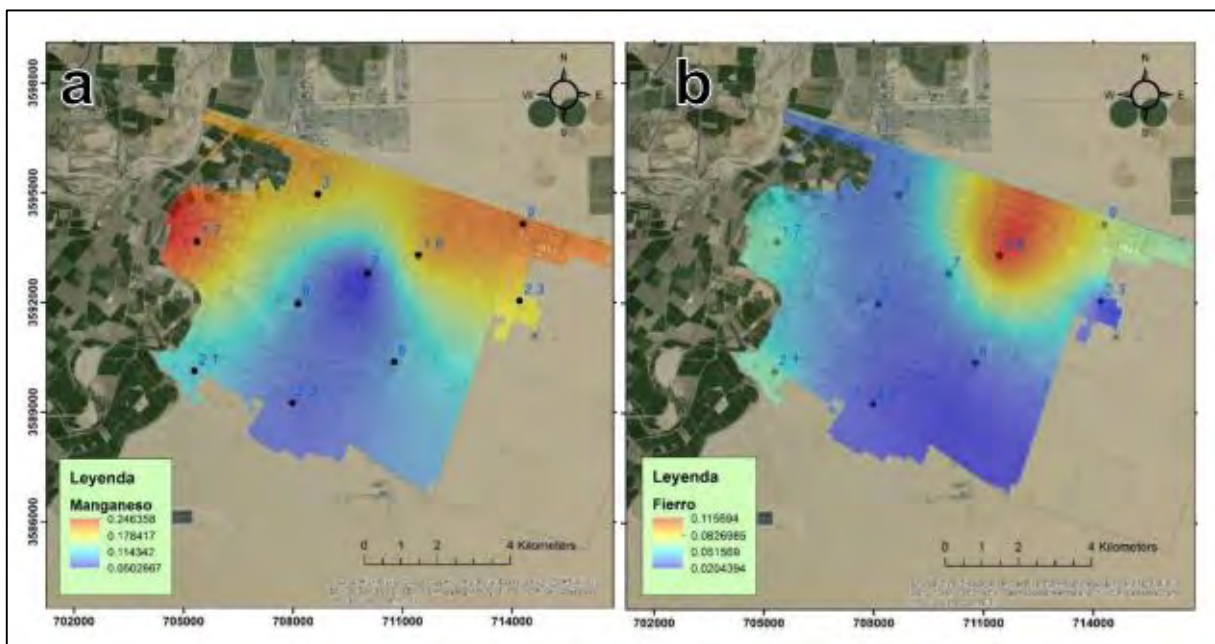
Es de suma importancia el monitoreo continuo de la presión ejercida dentro de los filtros y compararla con la del arranque del sistema para que así se haga la comparación del funcionamiento del mismo antes y después de la operación.

CAPITULO 3. METODOLOGÍA

3.1. Determinación del área de estudio

El estudio fue realizado en pozos seleccionados del Organismo Operador Municipal de Agua Potable, Alcantarillado y Saneamiento (OOMAPAS), del municipio de San Luis Rio Colorado, Sonora. Para la selección de los pozos se tomó como referencia los mapas de tendencia generados por Robles (2015), donde nos muestran cómo se comportan las concentraciones de Fe y Mn en el municipio, (Figura 5).

En el caso del pozo Rio Norte, este se seleccionó por los altos contenidos de Fe que contiene.



*Figura 5 Zonas de mayor concentración de Fe y Mn en San Luis Rio Colorado, Sonora
Fuente: Robles, 2015*

3.2. Análisis de la calidad del agua de los pozos de estudio.

La calidad del agua que abastece el OOMAPAS en general es buena a excepción de algunos pozos que contienen concentraciones elevadas de Fe y Mn, en este estudio se centró en los pozos de abastecimiento 17,13, (Figura 6) y el pozo que abastece el poblado de Rio Norte, son algunos de los pozos que tiene problemas con la concentración de estos minerales. A estos pozos se les realizó un análisis histórico del comportamiento de los minerales Fe, Mn y Cu, el cobre se agregó al estudio,

Según Romero, (1991) indica que el cobre actúa como catalizador de las reacciones de oxidación del Fe y que en concentraciones mayores a 1.5 mg/L puede ser causante de coloración en el agua. A esto también se le agregó un estudio de comportamiento del pH y conductividad eléctrica.



Figura 6 Ubicación de los pozos sujetos al análisis.

3.3. Modificación química de la zeolita.

El tipo de zeolita seleccionada para el proceso de modificación es del tipo clinoptilolita potásica del yacimiento “El Cuervo” de Guaymas, Sonora. (Figura 7).

La granulometría seleccionada para el proceso fue de 2 a 3 mm ya que según Metcalf (1981), esta granulometría es la indicada para aprovechar al máximo la superficie del material filtrante y reducir la pérdida de presión en los filtros donde se aplique. Una vez cribada la zeolita se procedió a lavar el material con agua destilada para eliminar impurezas y se dejó secar a temperatura ambiente.

Posteriormente se instaló el equipo para el proceso que conformado por un medidor de conductividad eléctrica marca Hach HQ40d Multi, con salida a CPU para captura y monitoreo de datos, también una plancha térmica con agitación y termómetro.



Figura 7 Zeolita utilizada en el estudio.

Para la modificación química se prepararon soluciones a 0.1, 0.5 y 1 molar de HCl, se utilizaron 200 ml, de cada solución para estudiar el proceso de modificación, Se precalentó la solución a $60^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ y se le agregaron 10 gr de zeolita lavada con una agitación laminar dentro de un vaso de precipitados de 500 ml, anterior a esto se insertó en la solución el medidor de conductividad para iniciar las lecturas previo al vertimiento del material zeolítico, estas lecturas eran monitoreadas en el CPU con

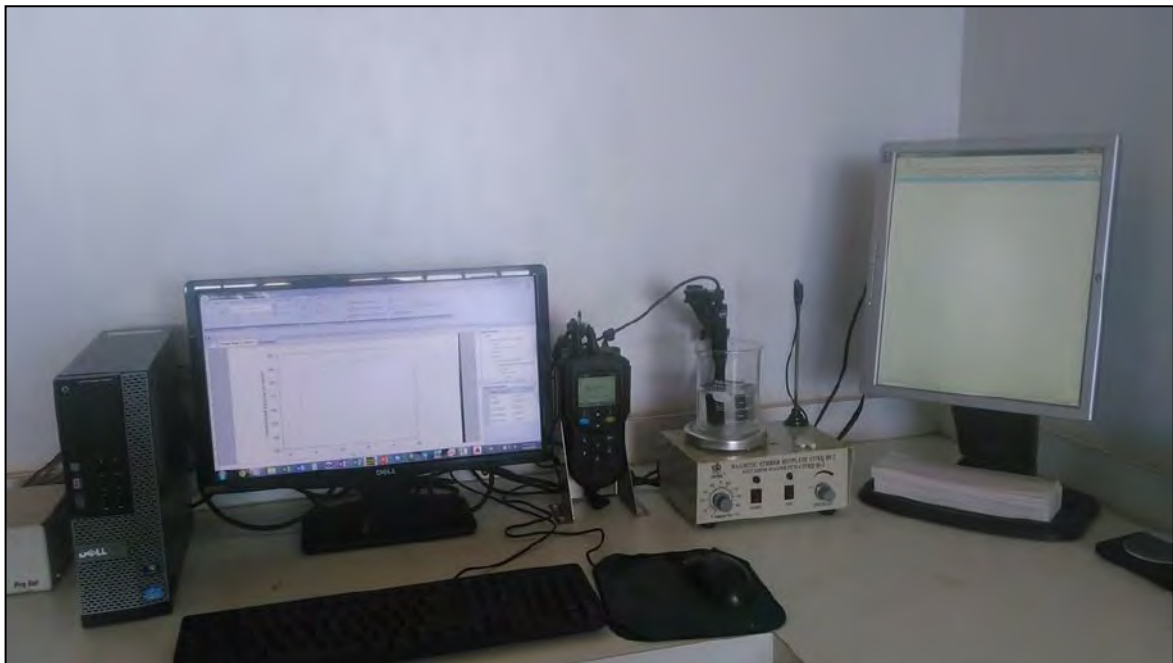


Figura 8 Sistema para modelar y estudiar el proceso de descationización.

ayuda del software Hach HQapp. El proceso de monitoreo se realizó hasta que se encontró el equilibrio en conductividad (Figura 8).

Una vez que la conductividad encontró el equilibrio se extrajo el material y se dejó sacar el material a temperatura ambiente y posteriormente se depositó en un envase con tapón para evitar contaminación del material.

3.4. Ensayos de remoción con zeolitas modificadas

La capacidad de remoción de las zeolitas modificadas fue medida a través de análisis de laboratorio utilizando muestras de los pozos de estudio tomadas diariamente para garantizar la calidad de la muestra, posteriormente utilizando el equipo de agitación y un vaso de precipitado de 1 litro se vertió 1 litro de muestra en agitación laminar con 1, 10, 100,500 y 1000 miligramos de zeolita modificada. Se realizó una medición del comportamiento de conductividad eléctrica.

El tiempo del proceso lo marco la tendencia al equilibrio mostrado en las lecturas de conductividad eléctrica.



Figura 9 Estudio de la conductividad eléctrica durante el proceso de decationización

Para la toma de muestras se utilizaron los métodos propuestos por Hach, que consisten en utilizar frascos de plástico previamente lavados y secados. Fue tomada de una llave de observación instalada en los pozos, dejando correr el agua por 5 minutos, y se analizó el mismo día no se vio en la necesidad de aplicar preservativo, basto con aplicar temperatura durante el traslado al laboratorio.

A todas las muestras antes de someterse al proceso se les determino el contenido de Fe, Mn y Cu utilizando la metodología Hach, así como la conductividad y pH. Para la medición de la concentración de los metales se utilizó un colorímetro marca Hach modelo DR890.

En la determinación de Fe, se utilizó el método Hach número 8008, que consiste en verter el reactivo FerroVer, que convierte el hierro soluble y todas las formas más insolubles en la muestra a hierro ferroso soluble, el hierro ferroso reacciona con el indicador 1.10 de fenantrolina, la reacción da como resultado un color anaranjado, que es proporcional a la concentración de hierro en la muestra, este análisis se realizó bajo una longitud de onda de 510 nm siendo la recomendada para el equipo utilizado. (Hach, 2003)

(Figura 10).

Para determinar el contenido de Mn se utilizó la técnica Hach número 8149, que consiste en verter una almohadilla de polvo de ácido ascórbico para reducir todas las formas oxidadas de Mn^{+2} de la muestra, después



Figura 10 Determinación de Mn, Fe y Cu de izquierda a derecha

se le agregan 15 gotas de cianuro alcalino para reducir las potenciales interferencias después se agregan 15 gotas del indicador PAN que sirve para combinar y formar complejos anaranjados de Mn^{+2} , este análisis se realiza bajo una longitud de onda de 560 nm.

El cobre fue medido con el método Hach número 8506 que consiste en una reacción acida que causa una coloración proporcional al contenido de Cu.

Una vez que las lecturas de conductividad tendieron al equilibrio, se repitieron los análisis de cada uno de los metales para ver la cantidad resultante del tratamiento.

Posteriormente se analizaron los datos y se trazaron las isotermas de adsorción de acuerdo a la metodología expuesta por Metcalf, (1981) las isotermas seleccionadas para este estudio fueron la de la Langmuir y Freundlich, son las que mayor representa este tipo de fenómeno de adsorción e intercambio, y así poder determinar la capacidad total de intercambio de la zeolita modificada y tiempo de vida útil.

3.5. Determinación de variables hidromecánicas del material zeolítico modificado

Se analizaron también la pérdida de presión por el material y el desgaste del material situado en el proceso de filtración, con resultados aceptables para complementar la investigación.

Para ello se desarrolló un prototipo a escala de banco instalado en un pozo de gasto pequeño. El prototipo consta de dos lechos filtrantes unidos a una derivación que divide el flujo del pozo en dos, esto para disminuir el gasto a tratar por lecho filtrante.

En la derivación 1 (figura 11), se colocó un manómetro y otro al final, otro con el fin de calcular la pérdida de presión por diferencia entre manómetros. La pérdida de material se calculó obteniendo el peso del material antes de la entrada del flujo y después del contacto con el flujo. Los ensayos consistieron en operar el prototipo 24 horas.

También se realizaron pruebas de la remoción de Fe, Mn y Cu aplicando la misma metodología que en el laboratorio.

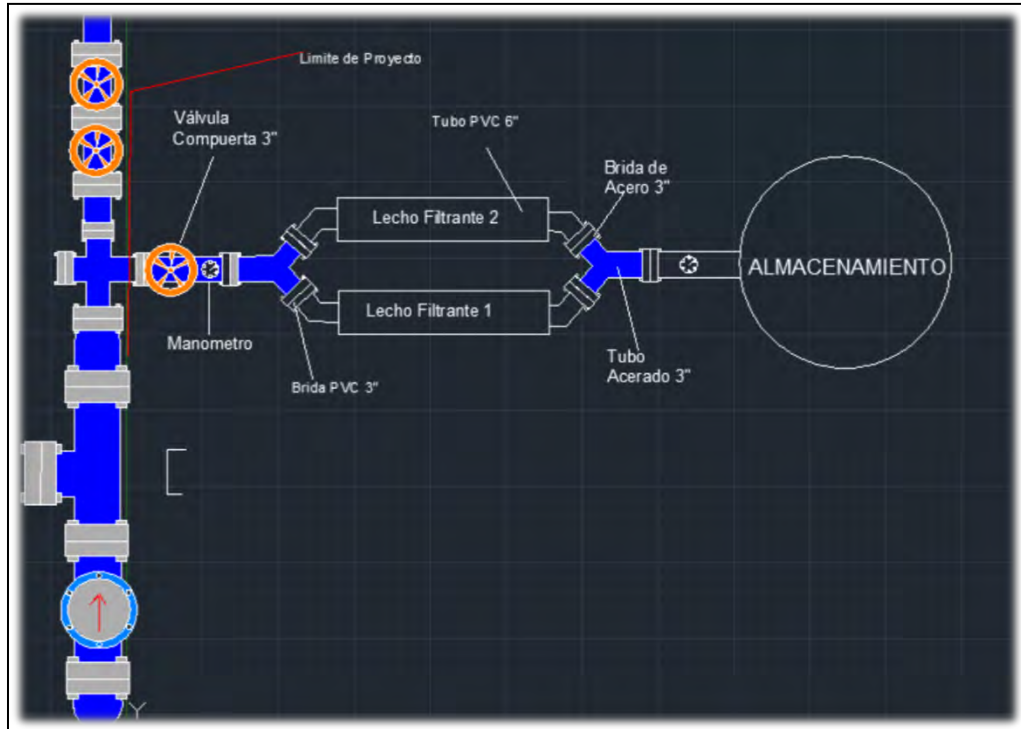


Figura 11 Prototipo empleado para el estudio de variable de perdida de presión y material



Figura. 12 Análisis de campo en el prototipo.

CAPITULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

San Luis Rio Colorado, Sonora, colinda al Norte con el vecino estado de Arizona, USA, al sur con el mar de Cortez, al este con los municipios de Sonoyta y Puerto Peñasco y al oeste, con el estado de Baja California Norte (Figura 13).

La fuente de abastecimiento de agua para consumo humano en el municipio es de origen subterráneo y es extraído a través de una red de 21 pozos que son administrados y operados por el Organismo Operador Municipal de Agua Potable, Alcantarillado y Saneamiento (OOMAPAS).



Figura 13 Ubicación del área de estudio.

El acuífero Valle de San Luis Rio Colorado, definido con la clave 2601 en el SIGMAS de la CONAGUA, se localiza en la porción noroeste del estado de sonora, cubriendo

una superficie de 4397 km². Del total de 21 se tomaron 3 pozos para el estudio Fe, Mn y Cu para correlacionarlos con el tratamiento propuesto.

4.1. Selección del material zeolítico.

El material zeolítico seleccionado fue el de 2 a 3 milímetros que ha mostrado una alta eficiencia a la hora de utilizarse en los lechos filtrantes (Metcalf, 1984), esto coincide en el experimento con 40 kilogramos de zeolita depositada en un prototipo de filtración instalado en un pozo de abastecimiento de 20 Lts/seg, donde se evaluó la pérdida de presión y de material.

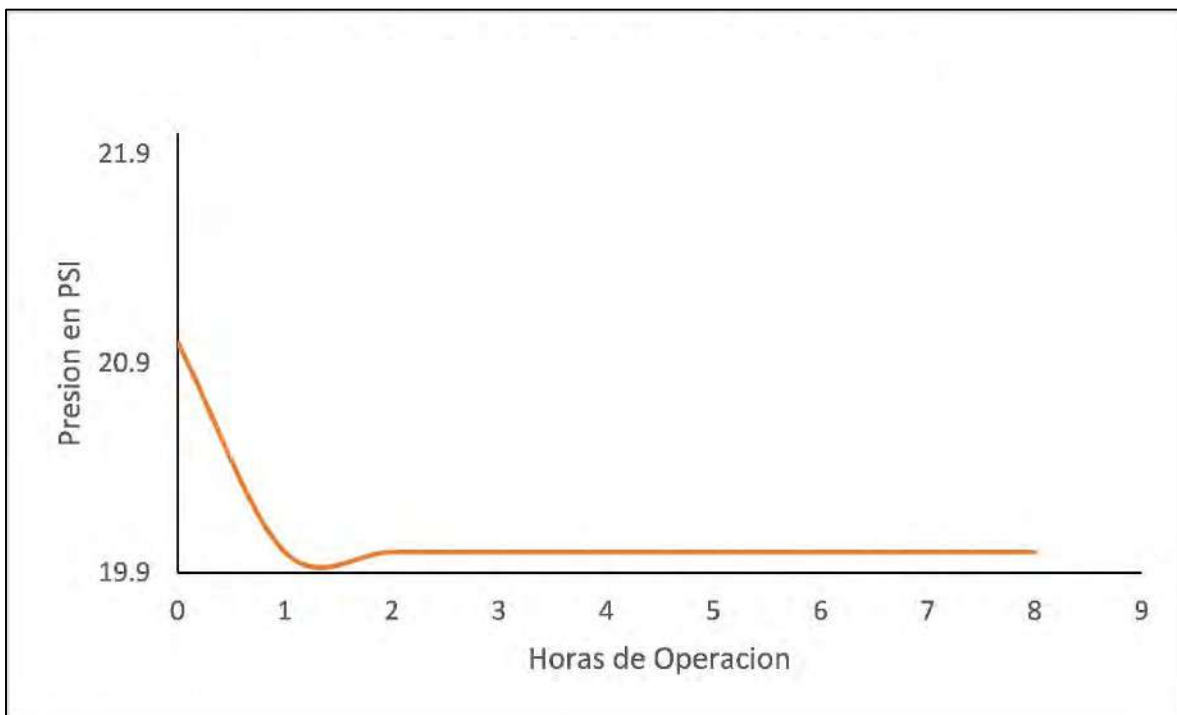


Figura 14 Pérdida de Presión por el Material Zeolítico.

Como se puede observar la pérdida de presión (figura 14) fue solo de 1 PSI y se mantuvo constante durante el tiempo de monitoreo, indicando que la pérdida de presión es muy baja por lo que el uso de este material no afectaría la operación de los pozos, que operan normalmente 20 PSI y la norma nos marca como mínimo 15 PSI.

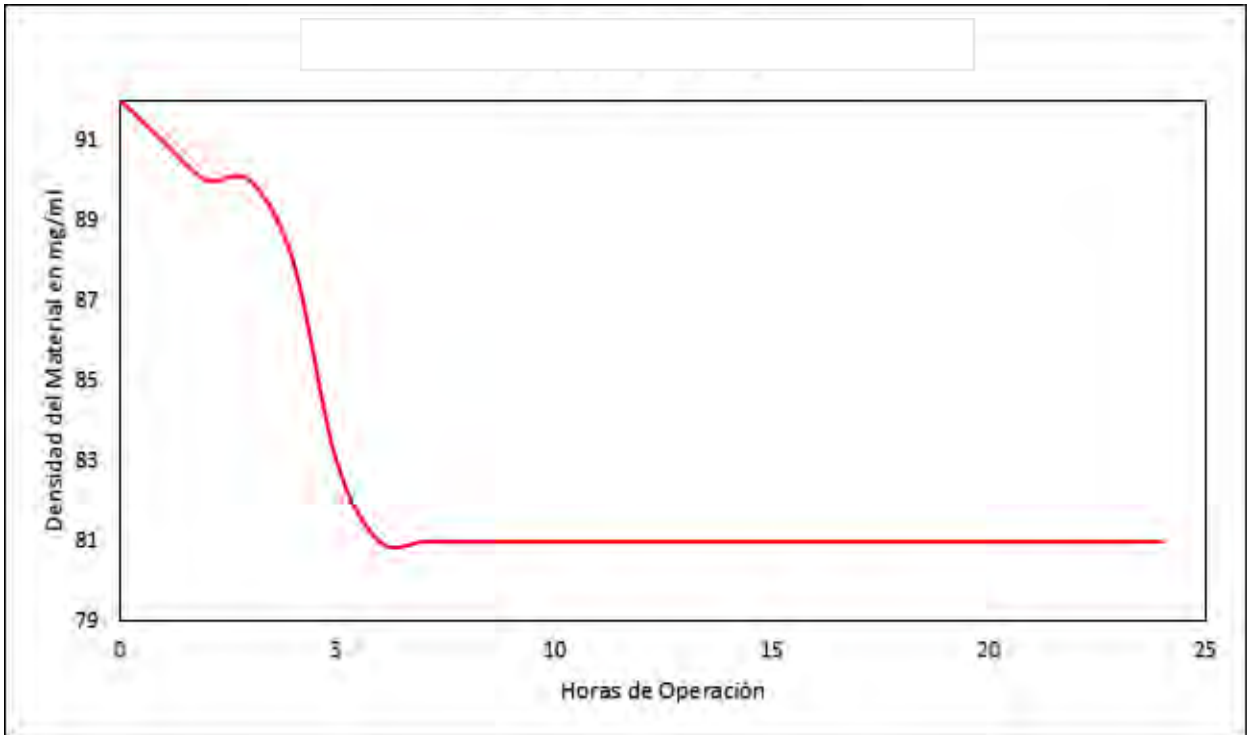


Figura 1 Comportamiento de la densidad durante la operación del prototipo.

El desgaste del material zeolítico se midió mediante densidad por peso del material dentro del lecho cuyo valor inicial fue de 91 mg/ml al inicio de la operación, se monitoreo durante 24 horas mostrando los resultados que se plasman en la figura 15

En la figura 15 se observa como la densidad del material desciende críticamente durante las primeras horas de la operación, debido al impacto del agua en el arranque del sistema, posterior a esto se presenta un reacomodo de partículas en el interior de los lechos filtrantes, es de suma importancia que en el arranque del sistema se inicie de manera laminar, cosa que en la mayoría de los pozos del organismo no será problema porque cuentan con variadores de frecuencia que hace que el arranque del motor sea suave, después de 5 horas de operación el desgaste se reduce de manera significativa.

El análisis del material zeolítico que se utilizó fue de suma importancia, permitió conocer la granulometría indicada para el sistema de filtración y que la pérdida del material no será significativa, con la ventaja que se pueden instalar los sistemas de retrolavado in-situ, además de que la pérdida de presión no es significativa lo que elimina los contratiempos de rebombeo a la red.

4.2. Modificación química del material zeolítico.

Las experimentaciones de descationización con HCl muestran una tendencia similar (Figura 16) se observa claramente las etapas del proceso. En la zona de sorción se generan los fenómenos de adsorción y absorción en la interacción de la fase líquida (solución) y la fase sólida (material zeolítico), posteriormente en la zona de transferencia predominan los fenómenos cinéticos, donde los iones H^+ compiten por un lugar en la estructura zeolítica generalmente ocupando el lugar de los cationes de compensación de la zeolita, en la etapa de desorción se desprenden los iones que fueron sustituidos y también aquellos que no lograron un enlace con la estructura zeolítica, aun durante esta etapa persiste la transferencia de masa hasta que logra entrar a la zona de equilibrio donde las reacciones de transferencia terminan.



Figura. 2 Etapas de la sorción del material zeolítico.

El principio para utilizar el HCl se basa en el tamaño de partícula del H^+ , dado su tamaño este lo hace ideal para que penetre a las capas internas de la zeolita y se ubique en alguno de los centros activos, igualmente para la superficie de esta, los

iones de H^+ sustituyen la carga de eléctrica de alguno de los centros activos, al momento de someter esta zeolita cargada con otra fase líquida que contenga otro tipo de iones, la zeolita buscará los iones que mayor carga y afinación a su estructura tengan, en este caso se pretende que los cationes responsables de la turbiedad sean los que sustituyan a estos iones H^+ por competencia de cargas.

En las concentraciones utilizadas, se mostraron comportamientos similares diferenciándose entre sí, solo por la cantidad de iones desprendidos en la etapa de desorción. Para la solución 0.1 molar de HCl, cuyo proceso se muestra en la figura 17, se observa como al momento de depositar el material zeolítico dentro de la solución la conductividad inmediatamente comienza a disminuir logrando el pico máximo de sorción a los 20 minutos, la zona de transferencia de masa registró un tiempo de una hora y el equilibrio fue alcanzado a las dos horas en el proceso,

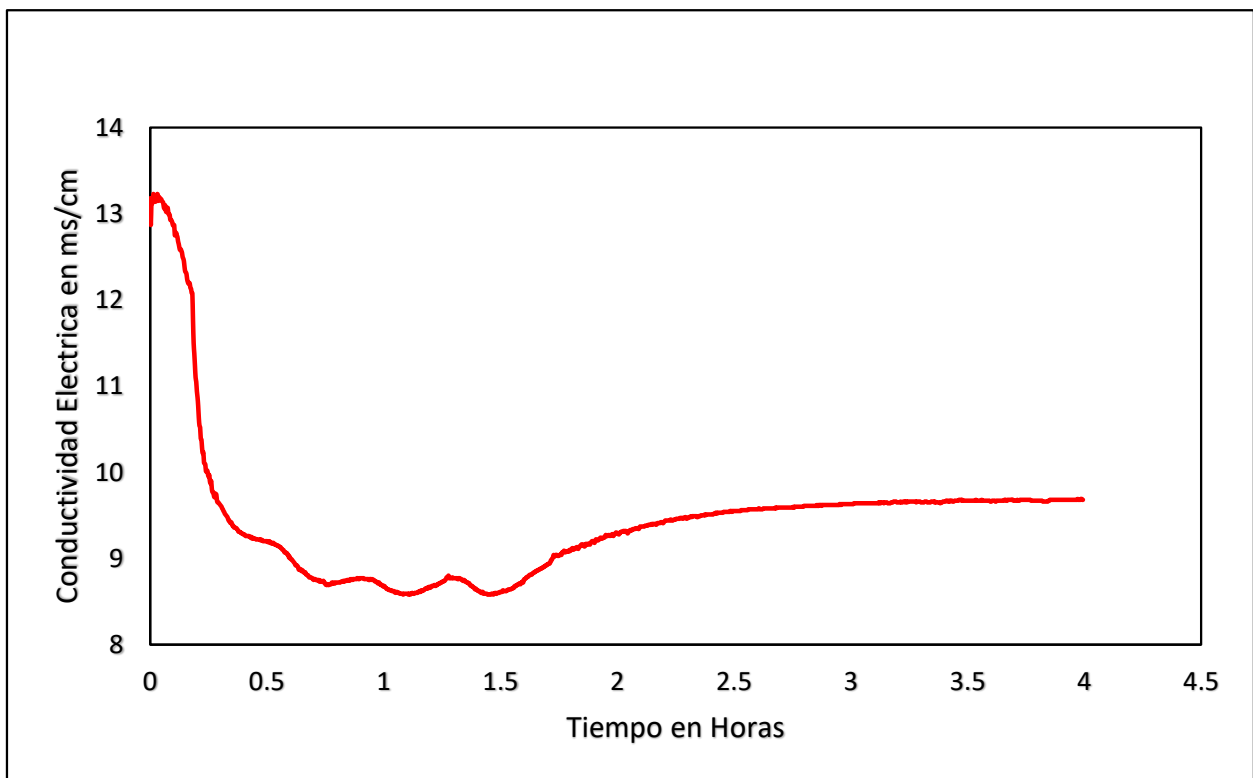


Figura 3 Descationización de la zeolita con HCl a 0.1 molar.

también se puede observar como la desorción es mínima lo que nos indica una delimitación en las reacciones en la zona de transferencia de masa, la cual es causada por la baja concentración de iones de transferencia en la fase líquida.

Para el proceso de la solución 0.5 molar de HCl, (figura 18), podemos observar un comportamiento similar en la zona de sorción, con mayor zona de transferencia de masa, lo que nos indica que hubo una mayor interacción entre fases, un mayor desprendimiento de iones en la zona de desorción que puede ser debido a que en la solución hay más concentración de iones que compiten por un lugar en la estructura de la zeolita generando un mayor desprendimiento de iones a la fase líquida hasta tender al equilibrio.

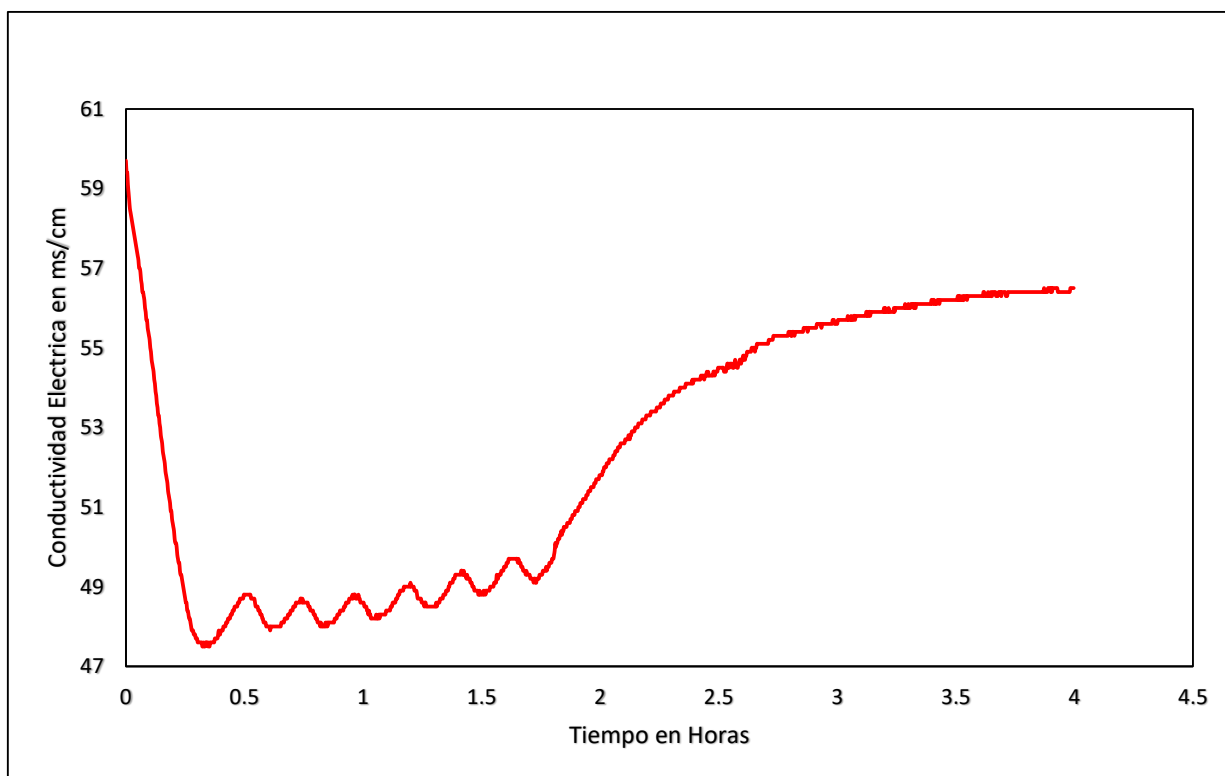


Figura 18 Descationización con HCl a 0.5 molar.

En el proceso de descationización utilizando una solución 1 molar de HCl, (figura 19), podemos observar un comportamiento similar en la zona de sorción, con mayor zona

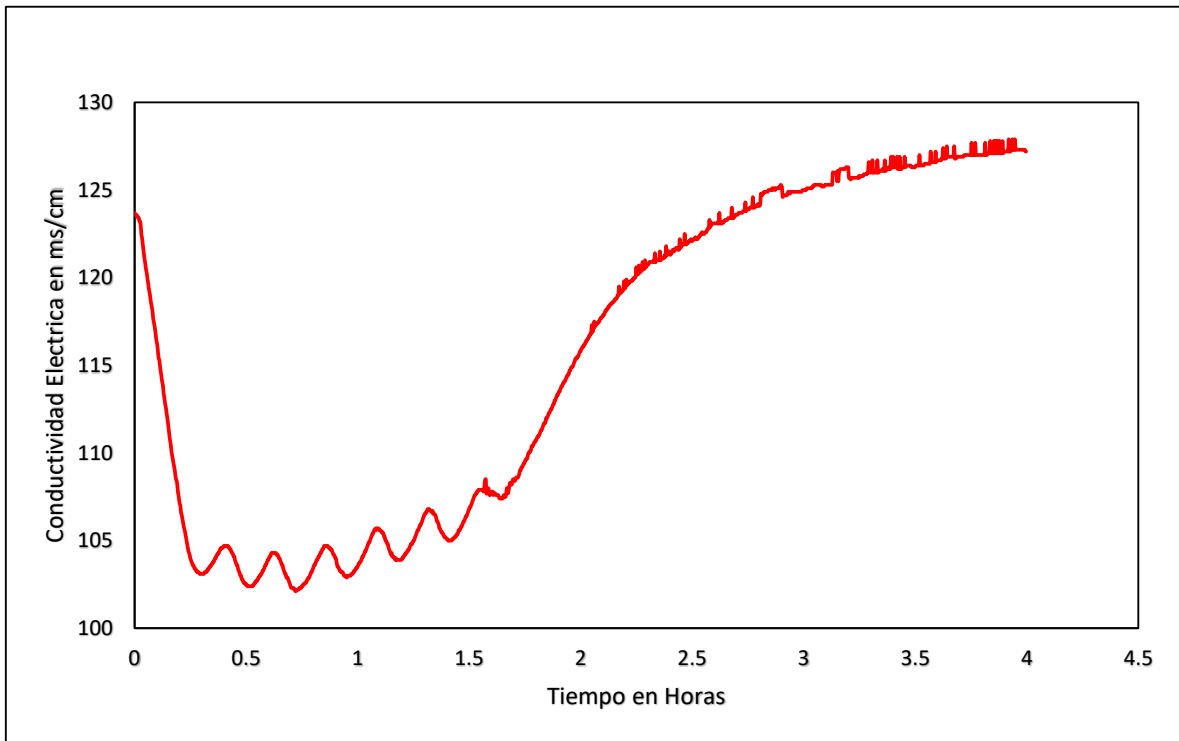


Figura 19 Descationización con HCl a 1 molar.

de transferencia de masa, lo que nos indica que hubo una mayor interacción entre fases, un mayor desprendimiento de iones en la zona de desorción superando a las soluciones anteriores, esto es a que en la solución existe una mayor concentración de iones H^+ que compiten por un lugar en la estructura de la zeolita generando un mayor desprendimiento de iones a la fase líquida hasta tender al equilibrio.

Las gráficas del proceso de descationización son de suma importancia ya que permiten identificar el comportamiento químico del proceso, también ayuda a establecer puntos de partida de variables importantes como el tiempo de adsorción-absorción y la del tiempo de saturación promedio de la fase sólida.

La que mejor comportamiento fue la de 1 molar, debido a que hay más interacción entre las fases por la alta concentración de iones H^+ , lo que aumenta la probabilidad de intercambio catiónico, tanto en el interior como en el exterior de la zeolita, esto se

muestra en la zona de desorción donde hubo un aumento mayor de la conductividad eléctrica que en la del inicio del proceso, lo que nos indica que fueron desprendidos casi la misma cantidad de iones que fueron adsorbidos y absorbidos. Es importante indicar que los iones desprendidos pueden ser también iones H^+ que no establecieron algún enlace con la estructura de la zeolita.

Para los procesos de remoción de zeolita en este trabajo se utilizó la solución 1 molar como sustancia de modificación para la zeolita utilizada en dichos procesos.

4.3. Análisis de calidad de los pozos muestreados.

El comportamiento histórico de la calidad del agua los pozos seleccionados (Figura 20) con respecto a los iones de estudio nos sirven para analizar sus reacciones al ser expuestos a la zeolita modificada.

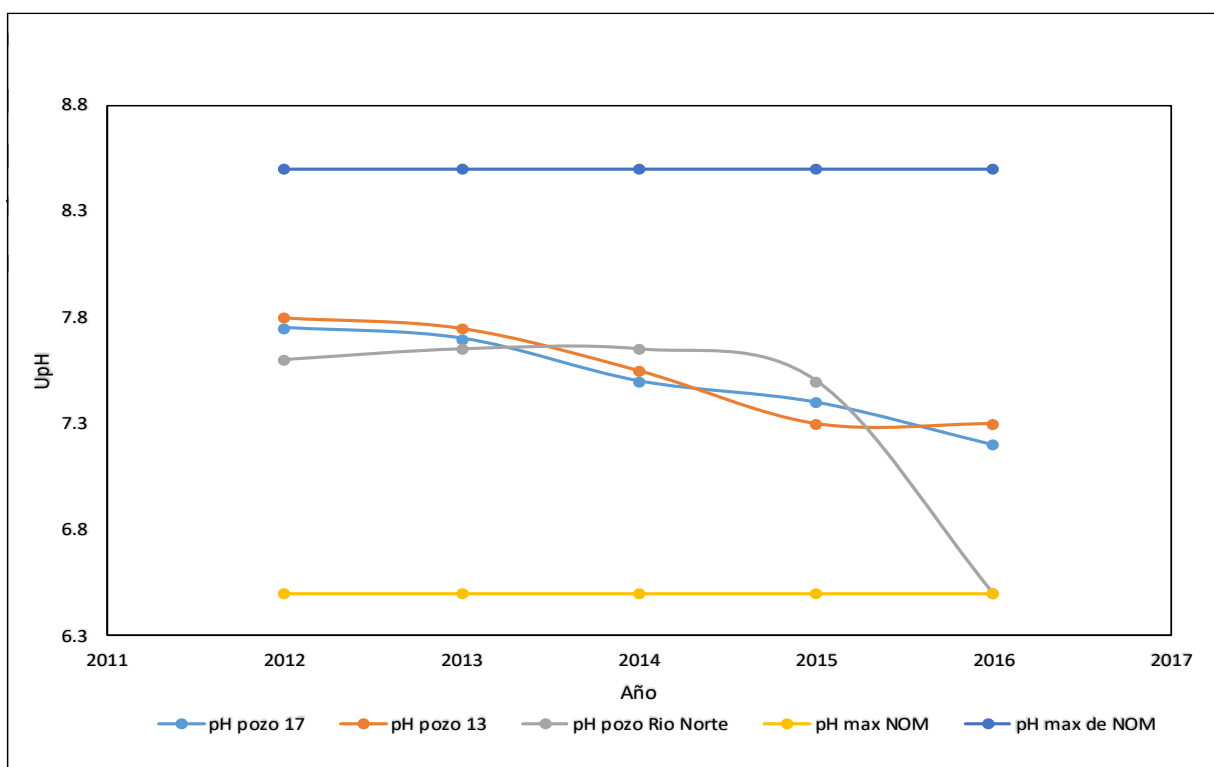


Figura 20 Comportamiento de pH de los pozos seleccionados para el estudio.

El pozo 17, ubicado en calzada Aviación entre Calle Colombia, es el objeto principal de estudio, ya que es el que más problemas de turbiedad tiene en el municipio. El perfil histórico de calidad se plasmó en un conjunto de graficas que nos permiten entender el comportamiento de los iones estudiados.

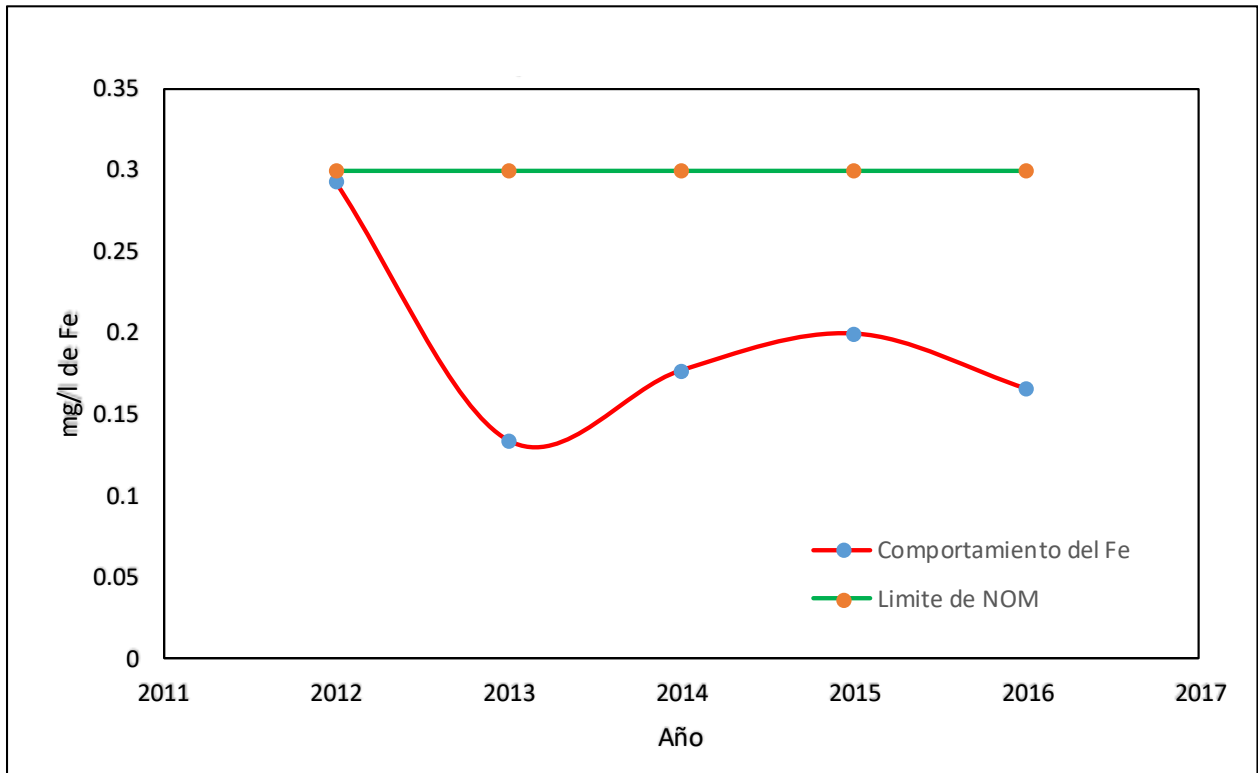


Figura 21 Comportamiento del Fierro del pozo 17

a.- **Comportamiento de fierro.** En el pozo 17 la concentración de Fe, se encuentra por debajo de la NOM-127-SSA, (Figura 21) ha ido disminuyendo a través de tiempo, con concentraciones promedio que varían desde 0.290 mg/l hasta 0.165 mg/l.

b.- **Comportamiento de Manganeso.** El comportamiento del Mn (Figura 22), muestra que la concentración de manganeso está muy por encima del límite de la norma presentando concentraciones promedio de 0.400 mg/l, con una tendencia a estabilizarse, no mostrando variación considerable en los análisis recientes.

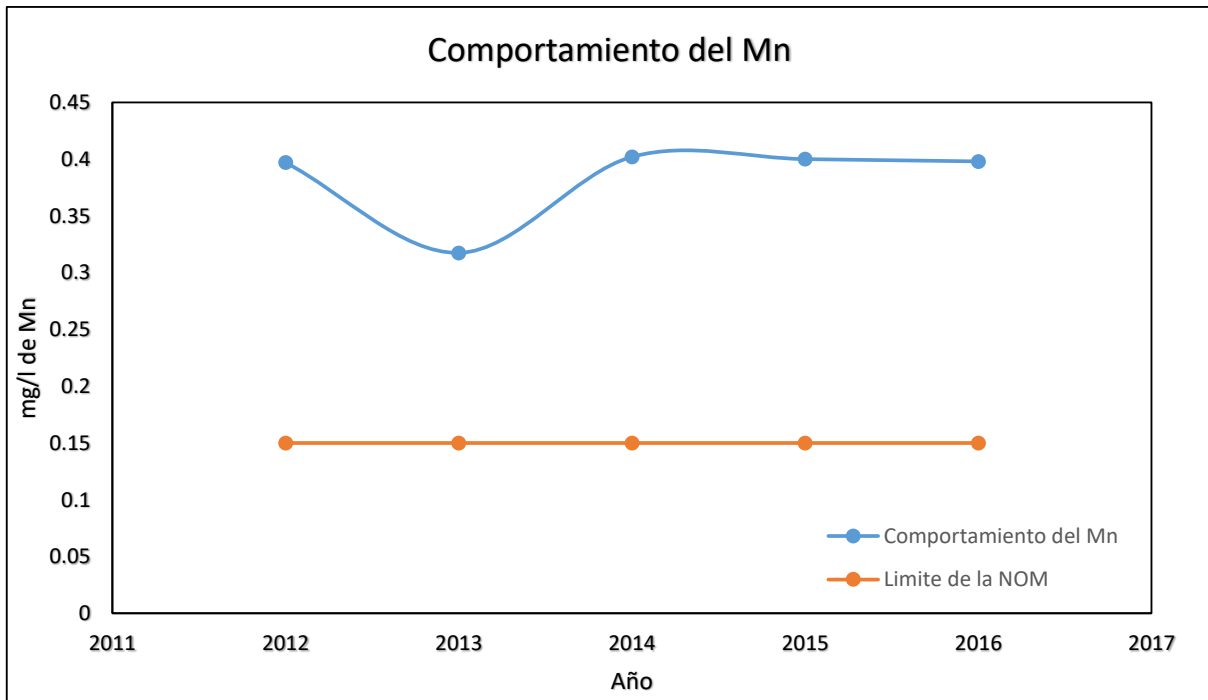


Figura 22 Comportamiento del Manganeso del pozo 17

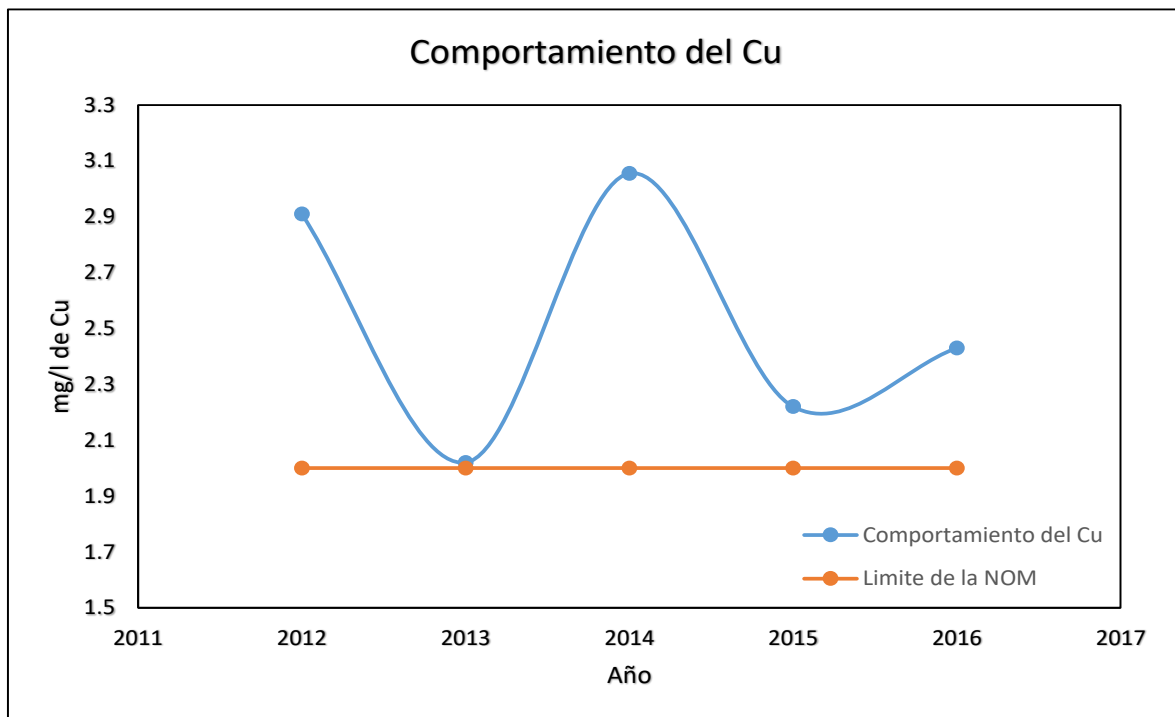


Figura 23 Comportamiento del Cobre del pozo 17

c.- **Comportamiento de Cobre.** Con respecto al Cu podemos decir que de acuerdo a la figura 23, también se encuentra por encima de la norma, pero con

comportamiento oscilatorio denotando un estado de reacción muy notorio de acuerdo a lo reportado por Okun (1972).

Otros elementos importantes del pozo 17 se muestran en la tabla 2, esto es con la finalidad de conocer su composición para así determinar cómo será su interacción con el tratamiento establecido.

Tabla 2 Análisis de algunos elementos del pozo 17

Elemento	Concentración en mg/l
Dureza	482
Cloruros	318
Sulfatos	294.5
Potasio	5.5
Calcio	154.4
Magnesio	47.6
Sodio	179.8
Conductividad	2230
SDT	1141

El pozo 17 sus concentraciones de los compuestos analizados son variables sin embargo los cationes Fe, Mn y Cu, tienden a permanecer estable, igualmente en la dureza y el contenido de cloruros, es por eso que se seleccionó para ser el caso de estudio principal.

4.3.2. Pozo 13

Este fue seleccionado dado la tendencia en aumento que tienen los cationes Fe, Mn y Cu, lo que puede representar en un futuro problemas de turbiedad en la zona que abastece este pozo.

a.- Comportamiento de fierro. La concentración de Fe en el pozo 13 (figura 24), se encuentra por debajo de la norma, presento un incremento en los años de 2012-2014 se estabilizo durante los años 2015 y actualmente la concentración de Fe en este pozo es de 0.200 mg/l.

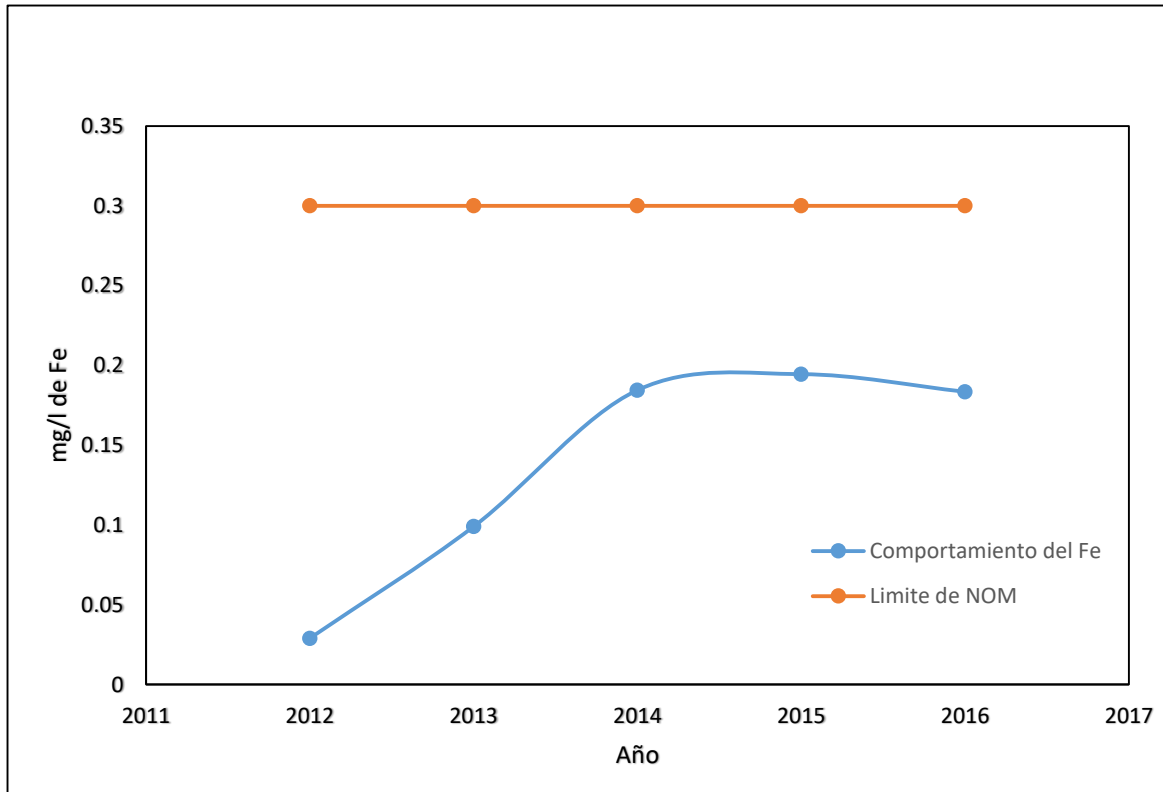


Figura 24 Comportamiento del Fierro del pozo 13

b.- Comportamiento de Manganeso. La tendencia del Mn en este pozo es a aumentar, en los análisis realizados en el 2016, incremento en 0.05 con respecto a 2014 llegando a 0.199 mg/l (Figura 25).

c.- Comportamiento de Cobre. Para este pozo el Cu muestra un comportamiento estable (Figura 26) con concentraciones por debajo de la norma, sin embargo, se puede apreciar pequeña tendencia de aumento durante el periodo analizado

El comportamiento de los cationes Fe, Mn y Cu en el pozo 13 tienden a aumentar lo que nos indica que este pozo pronto podría estar presentando problemas de turbiedad, bajo ese criterio, este pozo fue seleccionado para comprobación de resultados experimentales, otros elementos de calidad complementarios se muestran en la tabla 3.

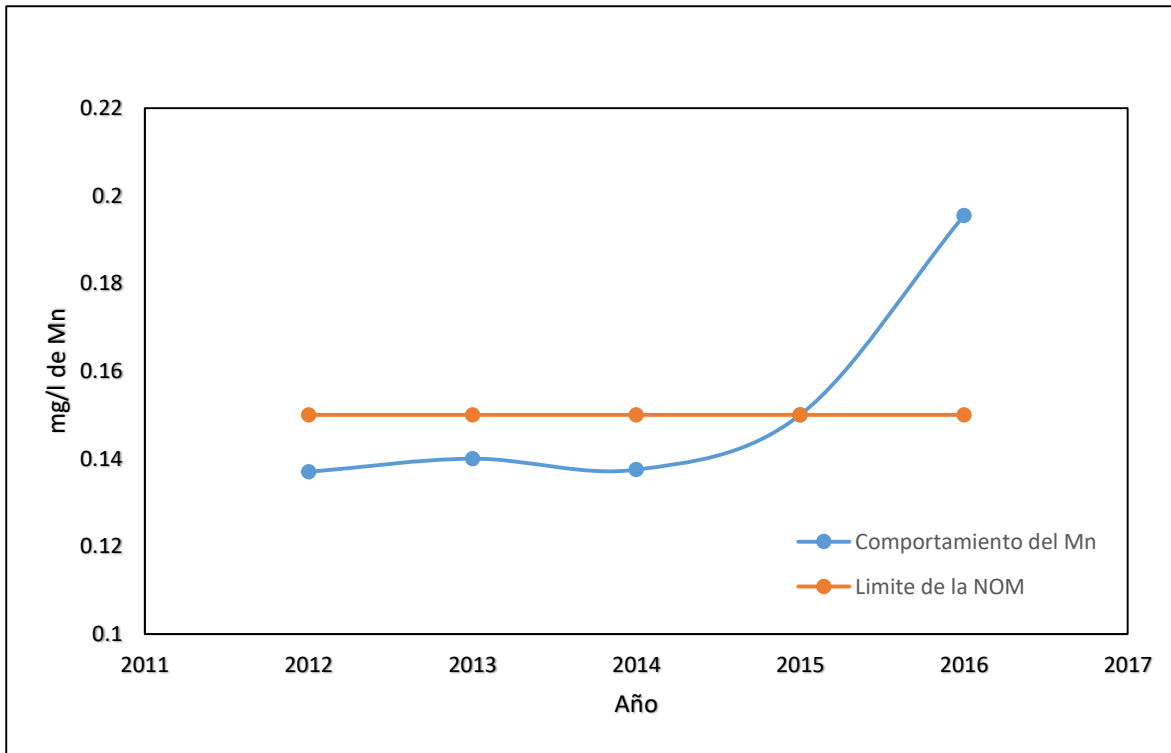


Figura 25 Comportamiento del Manganeso del pozo 13.

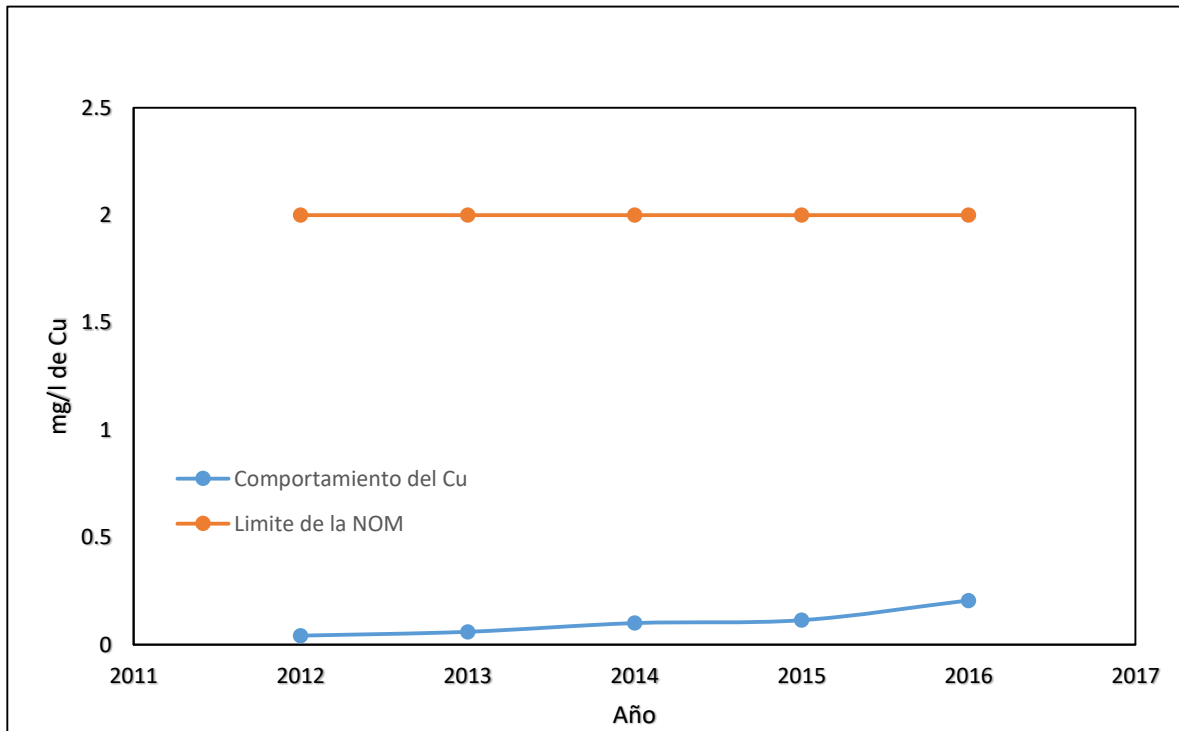


Figura 26 Comportamiento del Cobre del pozo 13

Tabla 3 Análisis de algunos elementos del pozo 13

Elemento	Concentración en mg/l
Dureza	392
Cloruros	289
Sulfatos	179.5
Potasio	5.4
Calcio	100
Magnesio	29
Sodio	180
Conductividad	1840
SDT	1035

4.3.3. Pozo Río Norte

El ejido Río Norte ubicado al sur del municipio cuenta con una población 250 habitantes, este pozo fue seleccionado por las altas concentraciones de Fe, Mn y Cu con las que cuenta, para comprobación de experimentos en casos extremos, la concentración de Fe de acuerdo a la figura 27 va de 0.650 mg/l, hasta caso máximo de 1.2 mg/l, muy por encima de la norma. El Manganeseo (Figura 28) varía de 0.320 mg/l a 0.370 mg/l, mientras que el Cobre (Figura 29), también por encima de la norma presenta concentraciones de 3.5 mg/l a 4.1 mg/l, que según el manual de agua potable de organización mundial de la salud (OMS) son suficiente para causar una cloración ámbar en el agua.

Este es un pozo de gasto pequeño, que abastece de agua a una parte de los habitantes del ejido. La concentración elevada se puede relacionar con que la perforación está ubicada en terrenos arcillosos y si bien Robles en el 2015 reportó la aportación de Fe y Mn que brindan al agua con la que interaccionan.

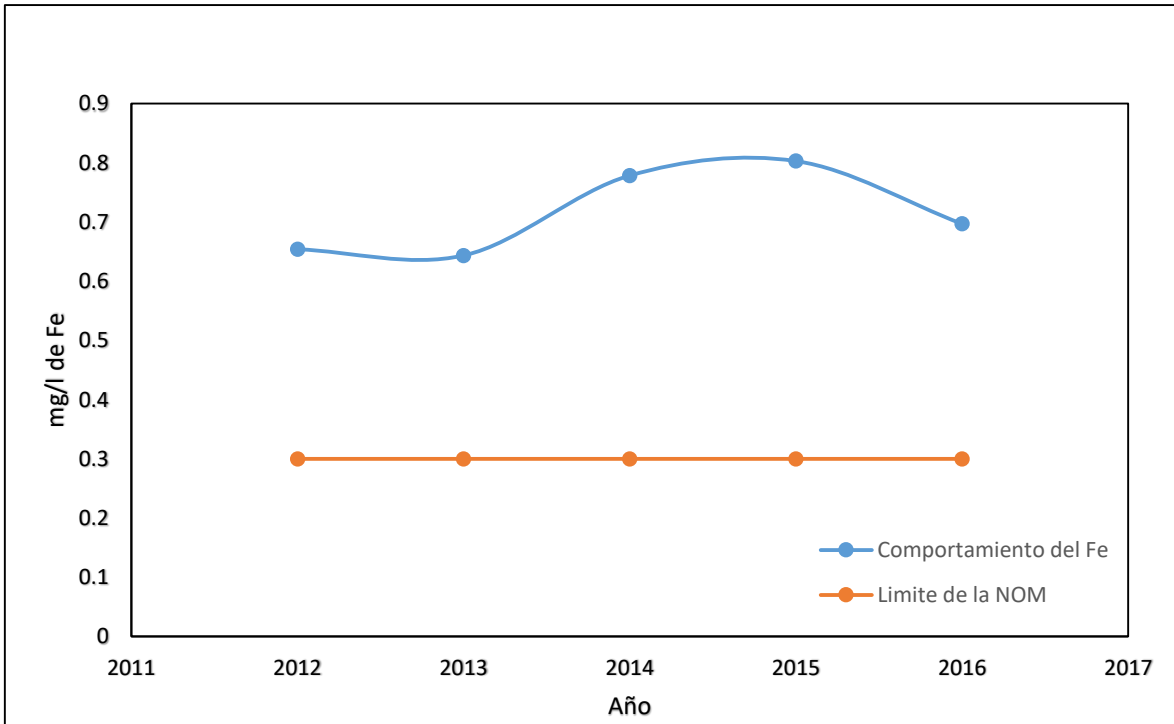


Figura 27 Comportamiento de Fierro del pozo Rio Norte

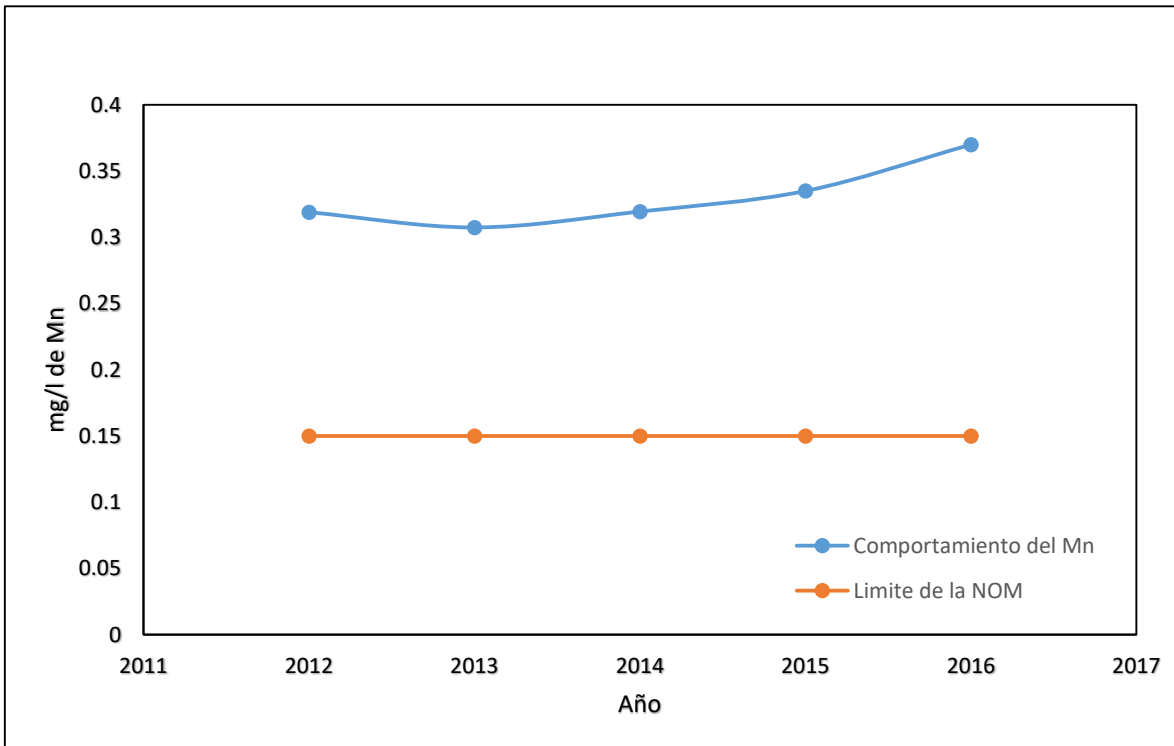


Figura 28 Comportamiento de Manganeso del pozo Rio Norte

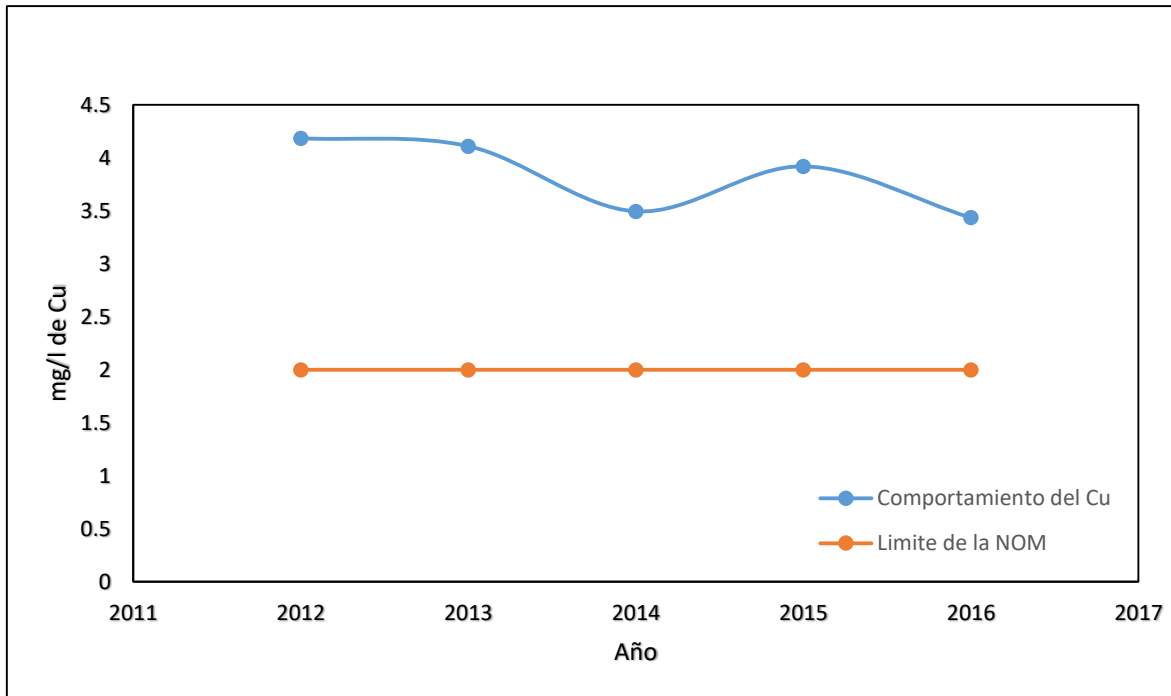


Figura 29 Comportamiento del cobre en el pozo Rio Norte.

4.3.4. Tendencia a correlación de las variables de calidad del agua.

En el análisis histórico de la calidad de los pozos de estudio nos muestra cómo se comportan los cationes a los que se les adjudica el problema de turbiedad, también nos permite establecer correlaciones entre los elementos de la calidad del agua, tal es el caso que podemos observar en el pozo 17, como a medida que el Fe va disminuyendo con el tiempo también lo hace el pH del agua, lo que puede explicar la tendencia a disminuir, ya que varios autores marcan que las reacciones de oxidación del Fe tienden a disminuir el pH de la solución donde se encuentren, acción que no podemos adjudicar al Mn, este tiende más a la estabilidad de concentración. Otra correlación que se muestra es la de Fe con el Cu, en algunos casos se puede observar que al disminuir la concentración de Fe este también tiende a disminuir.

Para establecer un sistema de tratamiento es de suma importancia entender las relaciones que hay entre los componentes del agua para así poder crear un tratamiento más afín de acuerdo a la calidad del agua a tratar.

4.4. Remoción Fe, Cu y Mn en los pozos de estudio.

Los ensayos de remoción se realizaron aplicando 1 gr/l de zeolita modificada con solución de HCl a 1 molar a muestras tomadas diariamente en los pozos de estudio, previo a la deposición del material zeolítico modificado se les realizó los análisis fisicoquímicos para la determinación de Fe, Cu, Mn, pH y conductividad, los resultados de las muestras crudas se muestran en la tabla 4.

Tabla 4 Comportamiento de los elementos de estudio de los pozos analizados.

Pozo	Unidad	Fe	Mn	Cu	pH	Conductividad en $\mu\text{S/cm}$
17	mg/l	0.389	0.328	1.89	7.56	2045
13	mg/l	0.315	0.299	0.952	7.48	2458
Río Norte	mg/l	0.499	0.189	0.186	7.56	4014

Las remociones se midieron en base a conductividad eléctrica de la muestra y se dejó en interacción con la fase zeolítica con agitación laminar durante 24 horas, el matraz se tapó para eliminar la entrada de aire y así evitar la oxidación de los cationes, tomando como referencia a simular un sistema de filtración cerrado como el propuesto en el prototipo.

El ensayo de remoción para el pozo 17 se puede observar en la figura 30, que en forma instantánea al verter la zeolita y hacer contacto con la muestra la conductividad comienza a disminuir indicativo de una absorción y adsorción muy rápida, y el equilibrio en la reacción se logró a las 10 horas esto sirve de apoyo al cálculo del tiempo empírico de saturación del material y saber qué vida útil tendrá el material zeolítico.

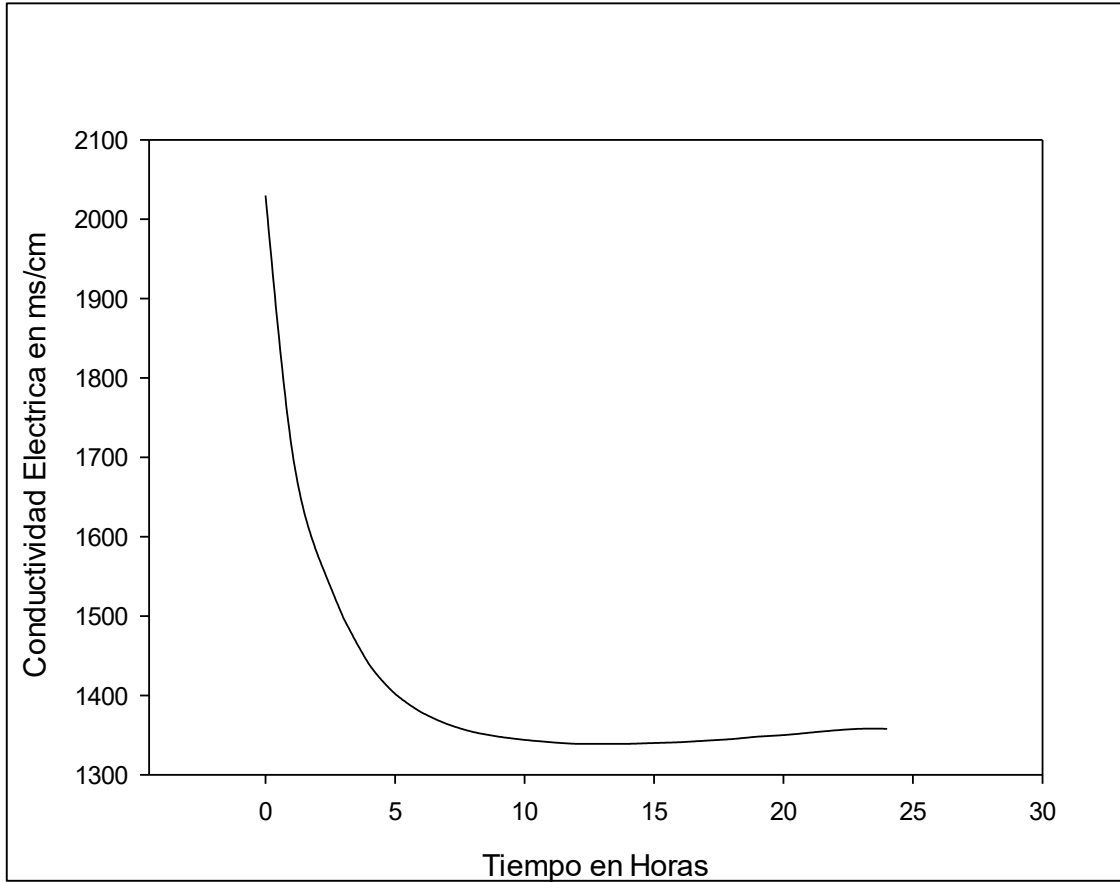


Figura 30 Comportamiento de la conductividad eléctrica del pozo 17

En el pozo 13 se presentó el mismo comportamiento, la conductividad disminuyó conforme paso el tiempo como se muestra en la figura 31 donde observa que el tiempo de equilibrio se logró a las 10 horas de reacción entre fases. Asimismo, el pozo del ejido Río Norte (figura 32) su comportamiento fue similar a los pozos 17 y 13.

En todos los casos la disminución de la conductividad eléctrica se reflejó en la disminución de los cationes estudiados, explicado por la razón que representa la cantidad de iones disueltos en el agua, por esta razón este parámetro se seleccionó como la variable de estudio.

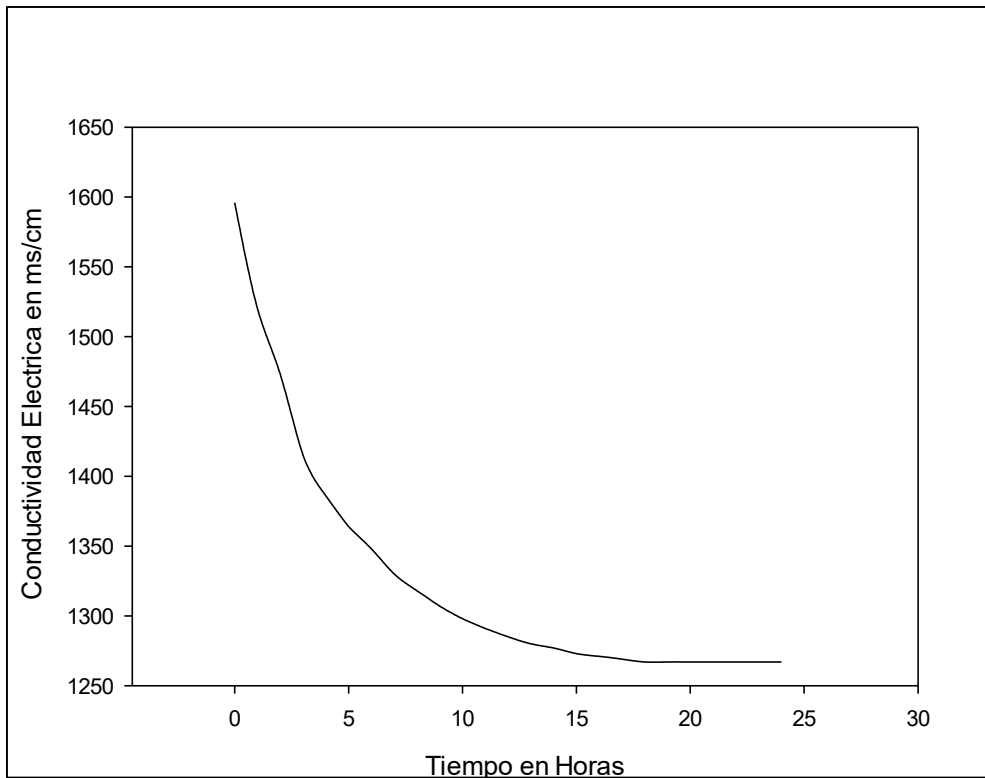


Figura 31 Comportamiento de la conductividad eléctrica del pozo 13

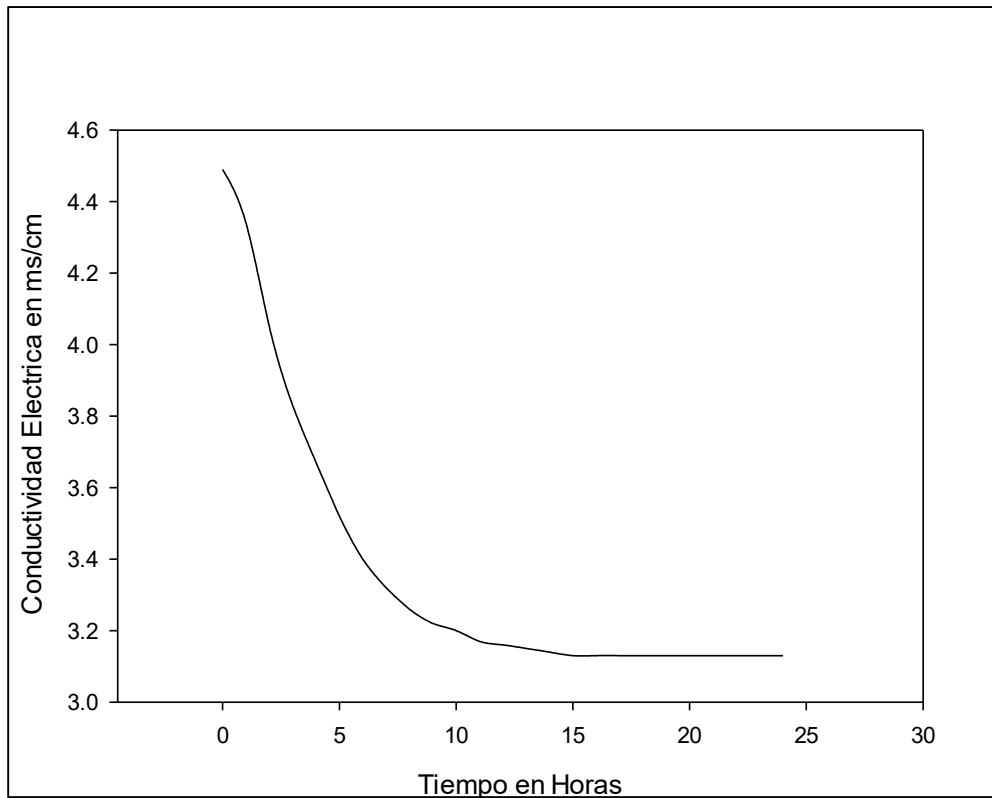


Figura 32 Comportamiento de la conductividad eléctrica del pozo Río Norte

Al momento que se presenta la adsorción-absorción, todos los iones presentes en la muestra son incorporados a la estructura zeolítica, por lo que el Fe, Mn y Cu, forman parte un porcentaje de los iones incorporados. En todas las muestras la disminución de la conductividad eléctrica se reflejó en la disminución de la concentración de los cationes de estudio, en la tabla 5, se muestran los resultados de los análisis fisicoquímicos realizados una vez que se terminó el proceso de remoción. El tiempo del ensayo se determinó de acuerdo con la planeación dejando la reacción 24 horas para ver una posible variación en el equilibrio sin embargo en algunos casos se dejó hasta 48 horas, y el equilibrio permanecía constante.

Tabla 5 Comportamiento de los elementos de estudio de los pozos analizados

Pozo	Unidad	Fe	Mn	Cu	pH	Conductividad en $\mu\text{s/cm}$
17	mg/l	0	0.327	1.56	7.56	1310
13	mg/l	0	0.299	0.563	7.48	1260
Río Norte	mg/l	0.09	0.185	0.100	7.56	3100

La remoción del catión Fe, fue en promedio del 97%, comparando los datos de la tabla 4 con los de la tabla 5, indicando que la afinidad del Fe con la zeolita modificada es muy alta, coincidiendo con Rocha (2002), quien en estudios con resinas sintéticas modificadas con HCl sucedió lo mismo, también el Mn persiste estable no hubo afinidad con la zeolita lo que nos indica que este se encuentre en estado elemental, lo que hace más difícil que reaccione, el Cu tuvo también baja afinidad con la zeolita, esto se explica por los estados de reacción del Cu lo que hace que sea muy difícil su adsorción dentro de la zeolita.

El pH de la fase líquida (muestra) no varió con lo que podemos indicar el pH no se ve perjudicado en el proceso de remoción.

Posteriormente se realizaron de cloración a las muestras tratadas con una solución concentrada de hipoclorito de calcio, esto con el fin de ver el comportamiento de la muestra ante el cloro. Después de 24 horas no se presentaron problemas de turbiedad, repitieran los experimentos para aclaración de dudas dado la

concentración de Mn que persistió en la muestra, los ensayos se volvieron a repetir mostrando los mismos resultados.

Se concluyó que definitivamente en las muestras podía haber persistencia de Mn, pero al remover el Fe bastaba para eliminar la turbiedad del agua. La explicación de esto se basa en una correlación de variables de la calidad del agua más como pH, carbonatos, bicarbonatos y la presencia de Cu en las muestras y es explicado por Okkun, (1972), donde nos explica que al momento en que hay presencia de carbonatos y bicarbonatos el pH se vuelve un factor importante para determinar la oxidación del Fe y Mn, en la figura 33, muestra cómo se afectan las constantes de oxidación a los diferentes pH.

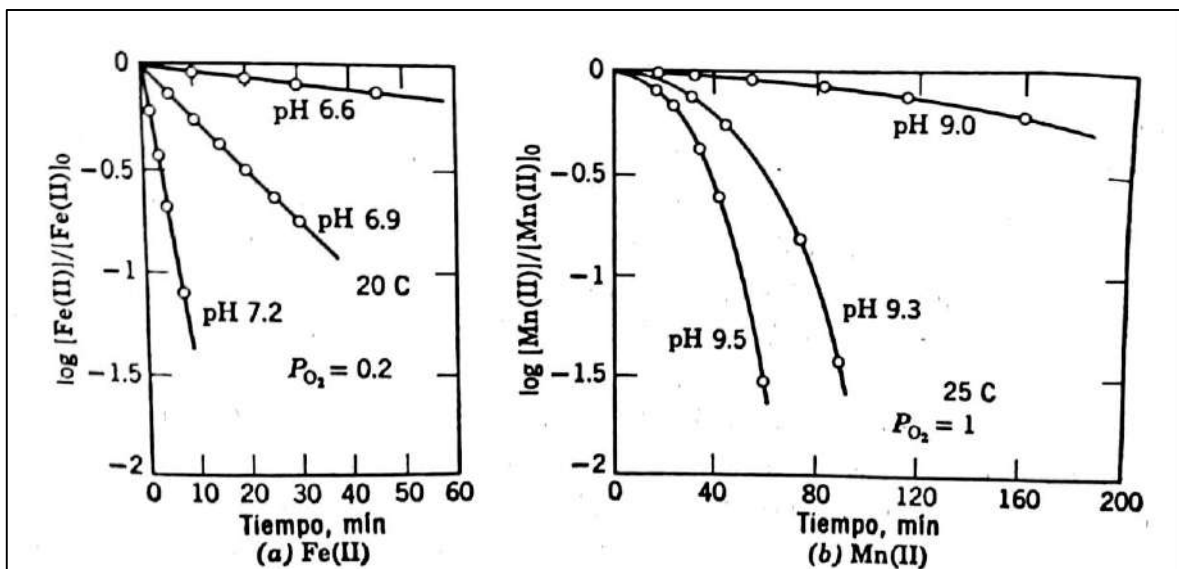


Figura 33 Tasa de oxidación del Fe y Mn en presencia de bicarbonatos.
Fuente: Myers-Okkun 1987

La presencia de carbonatos y bicarbonatos afecta directamente el tiempo de oxidación de estos cationes, la relación de esto es que el promedio de pH de los pozos del municipio oscila entre 7.2 a 7.4 UpH, para el caso del Fe este se oxida en un tiempo estimado de 10 minutos mientras el Mn requiere de un pH de 9.0 UpH para acelerar su oxidación con un tiempo de aproximadamente 3 horas, como el pH promedio del agua 7.2 a 7.4 el tiempo de oxidación del Mn es muy largo. Un factor importante es el tiempo de retención del agua en la red, según los manuales del

OOMAPAS de la red de agua potable la retención en la red en verano, oscila en promedio entre 6 a 7 horas mientras que en invierno oscila entre las 16 horas de retención

Otro factor importante a considerar es la presencia del Cu, que, según Rocha, (2002) éste cataliza considerablemente las reacciones de oxidación del Fe en el agua.

La calidad del agua del municipio propicia que la oxidación del Fe sea mucho más rápida que la del Mn, añadiéndole que de acuerdo con lo observado en los procesos de remoción que indican que el manganeso se encuentra en el estado elemental lo que dificulta más sus reacciones.

Los resultados anteriores nos llevaron a experimentar con acidificación de muestras, dado que el problema es ocasionado en mayor proporción por el Fe, se pensó en un sistema de tratamiento compacto y diseñado de acuerdo con las figura 33 reportadas por

Okkun (1972), para los pozos que no tengan altas concentraciones de Fe y Mn, en este punto cabe señalar que al decir que el Fe o Mn estén en norma no van a reaccionar y no provocaran la turbiedad, varios autores coinciden en que con el solo hecho de estar presentes pueden ocasionar el problema. Los ensayos de acidificación consistieron en verter solución de HCl 1 molar en la muestra de agua cruda hasta ajustar el pH a 6.6 aun permitido por la norma, los resultados también fueron favorables no se presentó la turbiedad en la muestra.

4.5. Isotherma de adsorción de las zeolitas modificadas.

En las experimentaciones anteriores se pudo observar que el catión Fe y su interacción con el Cu son los principales causantes de la turbiedad en el agua de acuerdo a la calidad manejada en la región.



Figura 34 Muestra tratada y clorada a las 48 hrs.

Los datos de remoción de hierro mediante la utilización de zeolitas modificadas se analizaron mediante los modelos de Langmuir y Freundlich realizando gráficas para obtener el ajuste a los modelos mencionados

Mediante la ecuación linealizada de Freundlich se obtuvieron los valores de q_e y C_e que son el equilibrio en la superficie y la concentración de la solución. El término K y n son constantes y las unidades son determinadas en base a las unidades de q_e y C_e , y está relacionada primeramente a la capacidad del adsorbente por el adsorbato y $1/n$ es una función de la fuerza de adsorción. Como $1/n$ se convierten en muy pequeña, la capacidad tiende a ser independiente de C_e y la isoterma se aproxima a la horizontal; el valor de q_e entonces esencialmente constante y la isoterma se llama irreversible. Si el valor de $1/n$ es grande, el enlace de adsorción es débil, y el valor de q_e cambió notablemente con pequeños cambios en C_e .

Para realizar las isotermas se tomaron como base concentraciones iniciales que van desde 0.285 hasta 0.311, como podemos observar en la figura 34 el proceso de adsorción se ajusta a tanto a la Isoterma de Freundlich con r^2 de 0.9756 como a la de Langmuir (figura 31) con una r^2 de 0.9642, sin embargo considerando que la isoterma de Langmuir tiende a un límite de adsorción, que podemos interpretar en términos de un recubrimiento completo de la superficie por una cantidad máxima de adsorbato (límite de monocapa). Este tipo de isoterma es típico de superficies homogéneas.

Para el caso de las superficies heterogéneas, la isoterma de adsorción no presenta un límite claro de adsorción en monocapa, que representa por la isoterma de Freundlich por lo que se considera que en este caso el mecanismo de adsorción de hierro se ajusta a este modelo con un valor de K de 0.3576 y el valor de $1/n$ de 0.7466. Considerando que el modelo de Freundlich supone que la superficie del adsorbente es heterogénea y que los sitios de adsorción tienen distintas afinidades, en primer lugar, se ocupan las posiciones de mayor afinidad y posteriormente se van ocupando el resto; así mismo, en su aplicación se asume también que la unión es de tipo físico.

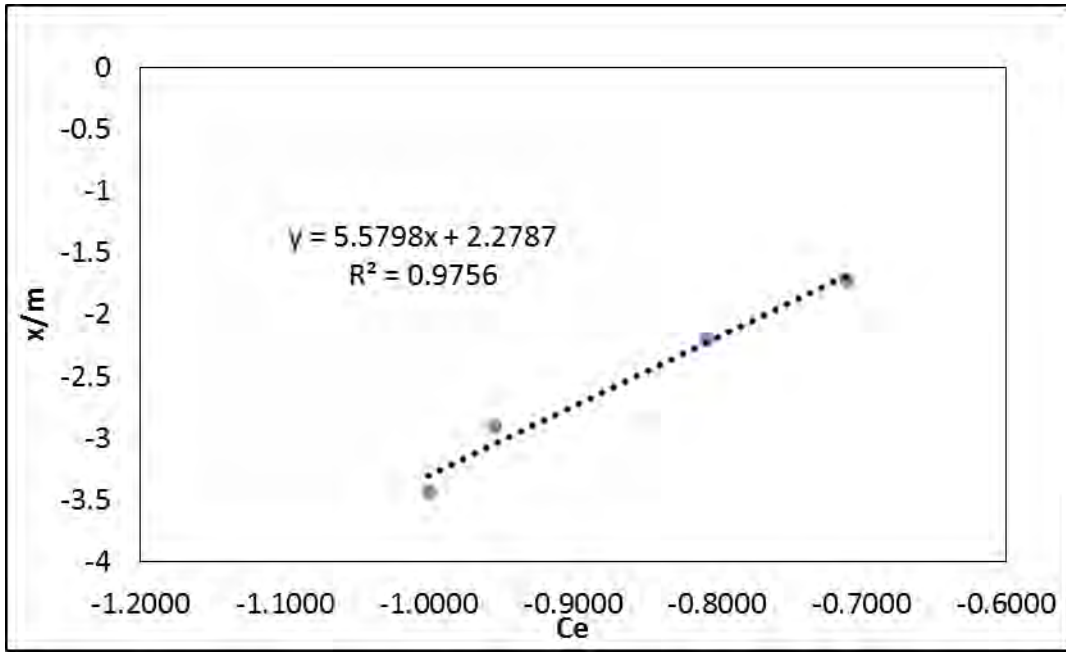


Figura 35 Isoterma de Freundlich para la adsorción de Fe

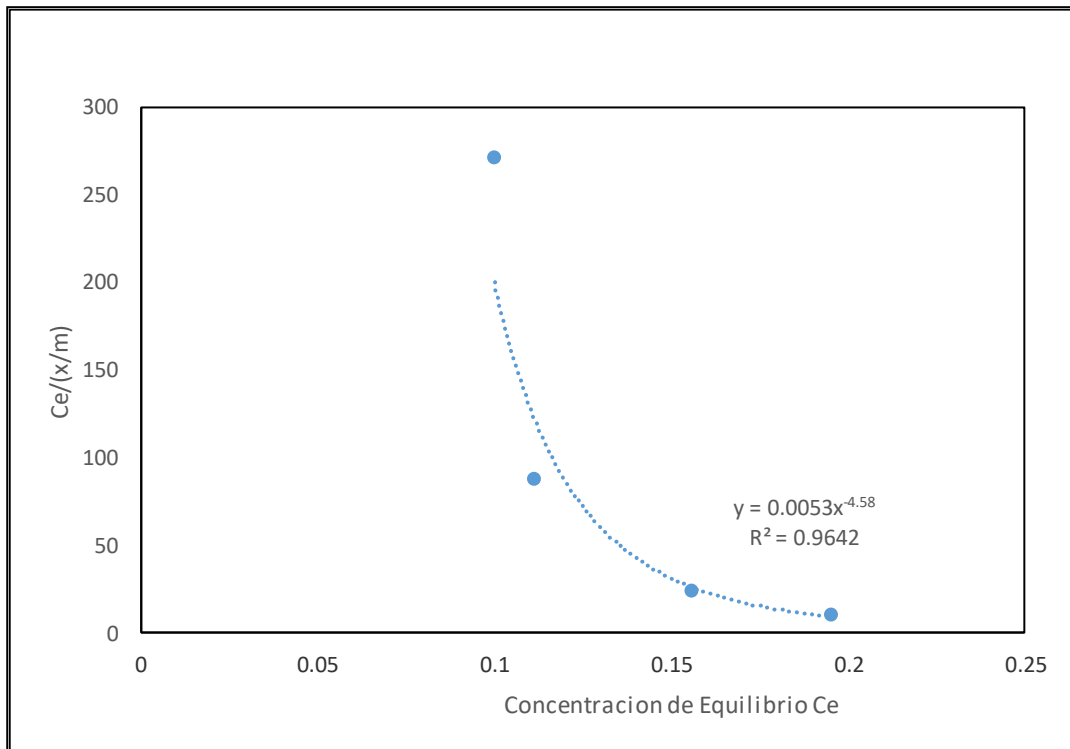


Figura 36 Isoterma de Langmuir para adsorción de Fe

La isoterma de adsorción nos ayuda a determinar el comportamiento de la reacción de sorción que se presenta en la interacción de las fases, como se mencionó, de acuerdo a las características la isoterma de Freundlich es la que más se ajusta y representa el fenómeno de sorción que se presenta, de ella podemos obtener que de acuerdo al valor de $K=0.3576$ la reacción de intercambio es muy rápida ya que valores elevados de esta constante es lo que nos indican, mientras que el valor de $1/n=0.7466$ nos indica una reacción variable lo que nos indica que puede presentarse desorción de los iones presentes fenómeno muy natural al utilizar zeolitas.

La ecuación que nos representaría el modelo de sorción queda de la siguiente manera:

$$\frac{x}{m} = (0.3576)C_e^{1/0.7466}$$

CAPITULO 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Los pozos seleccionados para experimentar con el material zeolítico modificado muestran en sus concentraciones de Fe, Mn y Cu tendencias que confirman una correlación entre el comportamiento de su cinética de reacción y su repercusión en el pH.

El material zeolítico con granulometría de 2 a 3 mm resulta la mejor opción para implementarse en un sistema de tratamiento ya que muestra muy poca pérdida de presión en sistema de filtración al igual que muy poca pérdida de material una vez que el sistema está estabilizado.

El material zeolítico modificado con la solución de HCl a 1 molar es el que mayor eficiencia en la remoción de Fe y Cu muestra, también es la mejor opción ya que al momento del proceso de modificación zeolítica fue el que mayor rendimiento en modificación mostro.

Según la isoterma de adsorción se requiere de una cantidad de 0.5 gr/l para llevar a una concentración de 0 mg/l el Fe y disminuir considerablemente el Cu.

El tiempo de contacto de la zeolita con el agua debe ser de aproximadamente 2 minutos para lograr la remoción del catión Fe.

El Fe y su interacción con el Cu son los causantes de la turbiedad que se presenta en la región, de acuerdo a la experimentación realizada y las características hidrogeoquímicas que presenta el acuífero de la región, tales como el pH y el contenido de bicarbonatos.

El Mn muestra un comportamiento que hace suponer que se encuentra en estado elemental, para confirmar esto es necesario la realización de un estudio de potencial redox al agua de la región para poder correlacionar con el pH y determinar donde se encuentra en la gráfica de equilibrio dinámico del Mn.

En general la aplicación de zeolita modificada con HCl 1 molar dentro de lechos filtrantes interconectados directamente al pozo de bombeo es aplicable y viable para probar en un pozo comercial.

Por lo anterior se recomienda:

Diseñar un sistema adecuado al pozo de bombeo que cumpla con las especificaciones de tiempo de retención, este sistema podrá contar con línea de retrolavado lo que mejorara el proceso.

Estudios extras al presente mostraron que un ajuste de pH en las muestras de agua a valores de UpH de 6.5 a 6.8 retarda en mucho la oxidación del Fe, hasta 72 horas, lo que los hace una alternativa aplicable.

Eliminar las puntas en la red de abastecimiento ya que el agua que se estanque en ellas podría dar origen a la oxidación de Fe y posteriormente dar origen a la turbiedad.

Para la implementación tanto de los lechos filtrantes como para el ajuste de pH es necesaria la sectorización de la red para tener mayor control de las cargas y dosificaciones.

Realizar un estudio completo de la calidad hidrogeoquímica del agua subterránea que nos abastece podría ser una buena opción para tener más criterio a la hora de toma de decisiones.

BIBLIOGRAFÍA

- Appelo, C. (1993). *Geochemistry groundwater and pollution* (vol. 2). Boca Raton: balkema publishers.
- Cerri G. de Gennaro M. Bonferoni M. C. Caramella C. (2004) Zeolite in biomedical application: Zn- Exchange clinoptilolite rich rock as active carrier for antibiotics in anti-acne topical therapy. Volumen 27. 141-150. *Applied Clay Science*
- Conagua. (2010). *Acuífero valle San Luis Río Colorado*. México: publicaciones Conagua.
- Coombs D.S.; Alberti A.; Armbruster T.; Artioli G.; (1997) Recommended nomenclature for zeolite minerals and de-odorase 11 for reducing odour and ammonia emissions from broiler houses. Vol. 35: 1571-1606. *The Canadian Mineralogist*
- Córdova J. L.; (1985) *Equivalente químico*. Volumen II. Número 6. 44-52.
- Dutta, P. K. (2003). *Handbook of Zeolite Science and Technology*. New York: Marcel Dekker.
- Fair, G.M., J.C. Geyer, y D.A. Okun. (1966). *Water and Wastewater Engineering*. Volume 2. Nueva York: John Wiley and Sons.
- Giannetto Pace G.; Montes Rendón A.; Rodríguez Fuentes G.; (2000) *Zeolitas: Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales*. 187-205. Caracas. Editorial Innovación Tecnológica.
- Harland, C. E. (1994) *Ion exchange: Theory and Practice*, Second edition. The Royal Society of Chemistry, Cambridge,
- INEGI. (2010). *Poblados del Norte de México*. Mexico: INEGI.
- Kiersch, Benjamín y FAO (2000). *Impactos del uso de la tierra sobre los recursos hídricos: una revisión bibliográfica*. Roma, Italia. Se puede buscar en: <http://www.fao.org/ag/agl/watershed/watershed/es/bckpapers/indbckes.stm>
- Langella A. Pansini M. Cappalètti P. De Gennaro B. De Gennaro M. Colella C.; (2000). NH_4^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} and Pb^{2+} Exchange for Na^+ in a sedimentary

clinoptilolite, North Sardinia, Italy. Volumen 3. 337-343. Microporous and Mesoporous Materials.

Lemic J.; Milosevich S.; Vukosenovic M.; (2006) Surface modification of a zeolite and the influence of pH and ionic strength on the desorption of an amine. 71(11). 1161-1172. Serbian Chemical Society.

McGhee, T. (1985). Water supply and sewerage. New York: Mcgraw-hill.

Metcalf (1981). Tratamiento y depuración de aguas residuales. New York: Mcgraw Hill.

Milovski A. V.; Kónonov O.V. (1988) Mineralogía. 160-168. Moscú. Editorial Mir.

Mumpton F. A. (1999) La roca mágica: Uses of natural zeolite in agricultura and industry. Volumen 96. 3463-3470. New York: National Academy Of Science, United States.

Mumpton F. A.; (1999) La roca mágica: Uses of natural zeolite in agricultura and industry. Volumen 96. 3463-3470. New York: National Academy Of Science, United States.

Muraviev D., Gorshkov, V., Warshawsky A., (2000) Ion exchange. M. Dekker, Inc. New York,

Nuffield Foundation. Intercambio iónico. Química avanzada Nuffield. Editorial Reverte, 1974 ISBN: 8429175482, 9788429175486.

OMS. (21 de ENERO de 1999). International Programme On Chemical Safety. Obtenido de WHO: www.who.int/pcs/

OMS. (4 de agosto de 2004). www.who.int/water_sanititation_health/facts2004/es/. Obtenido de www.who.int/water_sanititation_health/facts2004/es/:http://www.who.int/water_sanititation_health/facts2004/es/

Riaño Cabrera N.; (2007) Fundamentos de química analítica básica. Análisis cuantitativo. 150-185. Universidad de Caldas. Sevilla

- Rojas, j. a. (2000). Calidad del agua (vol. eliminación de Fe y Mn del agua). Colombia: Alfaomega grupo editor.
- Rojas, L. A. (2015). Identificación de los materiales geológicos que provocan elevaciones en las concentraciones de fierro y manganeso en el agua extraída del acuífero de San Luis Río Colorado Sonora. Tesis de grado. San Luis Río Colorado, Sonora: Universidad Estatal de Sonora.
- Snoeyink, V.L., and D. Jenkins. 1980. Water Chemistry. John Wiley and Sons., NY
- Tsitsishvili G. V.; Kirov G. N.; Filizova L. D.; (1992) Natural zeolites. 278-287. New York. Ellis Horwood
- Woinarski, A.Z.; Snape, I.; Stevens, G.W. & Stark, S.C., (2003), "The effects of cold temperature on copper ion exchange by natural zeolite for use in a permeable reactive barrier in Antarctica". Cold Regions Science and Technology, v. 37, n. 2, pp. 159-168.
- Zagorodni, A.A. (2006) Ion Exchange Materials: Properties and Applications, Elsevier, Amsterdam, 2006.
- Zarca Díaz J (1989). Intercambio iónico: equilibrio en sistemas multicomponentes. Tesis presentada ante la Universidad Complutense de Madrid, Facultad de Ciencias Químicas, Departamento de Ingeniería Química

ANEXO FOTOGRÁFICO





