



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

MAESTRÍA EN QUÍMICA

TESIS

**USO DE ÓXIDOS DE Mn SOPORTADOS EN TOBA
ZEOLÍTICA PARA LA DESCONTAMINACIÓN DE
AGUAS GRISES DOMICILIARIAS**

Para obtener el grado de

Maestra en Química

PRESENTA

Ing. Perla Rubí Trejo Bustillos

Directora

Dra. Gabriela Alejandra Vázquez Rodríguez

Comité tutorial

Dra. Claudia Coronel Olivares

Dr. Màrius Ramàrez Cardona (AACTyM)

Dra. María Elena Pàez Hernández

Mineral de la Reforma, Hgo., México, abril 2023



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería

School of Engineering and Basic Sciences

Área Académica de Química

Department of Chemistry

Número de control: ICBI-AAQ/1011/2023

Asunto: Autorización de impresión

Mtra. Ojuky del Rocío Islas Maldonado
Directora de Administración Escolar
Presente.

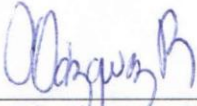
El Comité Tutorial de la **Tesis de Maestría** titulada **“Uso de óxidos de Mn soportados en toba zeolítica para la descontaminación de aguas grises domiciliarias”**, realizado por la sustentante **Perla Rubí Trejo Bustillos** con **número de cuenta 454906** perteneciente al programa de **Maestría en Química**, una vez que ha revisado, analizado y evaluado el documento recepcional de acuerdo a lo estipulado en el Artículo 110 del Reglamento de Estudios de Posgrado, tiene a bien extender la presente:


AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN


Por lo que la sustentante deberá cumplir los requisitos del Reglamento de Estudios de Posgrado y con lo establecido en el proceso de grado vigente.


Atentamente
“Amor, Orden y Progreso”
Mineral de la Reforma, Hidalgo a 10 de abril de 2023


El Comité Tutorial


Dra. Gabriela Alejandra Vázquez Rodríguez
Directora de Tesis


Dra. María Elena Páez Hernández


Dr. Marius Ramírez Cardona


Dra. Claudia Coronel Olivares


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería
Área Académica de Química

Ciudad del Conocimiento
Carretera Pachuca-Tulancingo km 4.5 Colonia
Carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo,
México. C.P. 42184
Teléfono: +52 (771) 71 720 00 ext. 2200, 2201
Fax 6502
aaq_icbi@uaeh.edu.mx



www.uaeh.edu.mx

A mí, por la valentía
y la fortaleza de crecer.

AGRADECIMIENTOS

A mis padres, siempre serán mi más grande inspiración en cada paso que doy. Estoy eternamente agradecida por lo todo lo que me han brindado y enseñado.

Por el apoyo, los conocimientos y la confianza brindada, a la Dra. Gabriela Vázquez Rodríguez. Gracias por permitirme colaborar en este maravilloso proyecto.

A los integrantes de mi comité tutorial, gracias por siempre brindarme su tiempo y ayuda para poder culminar este trabajo.

A toda mi familia por apoyarme incondicionalmente y especialmente a mi abuelita por siempre creer en mí.

A mis grandes amigos: Karla, Jesús y Zetia, gracias por ser parte del proceso, y estar siempre para mí.

A Enrique que me inspiró y motivó incondicionalmente para poder concluir esta meta. Gracias por hacerme mejor persona.

A mis compañeras y amigas: Fany, Bety y Mariana, qué hermoso haber coincidido con ustedes.

A todas las personas que me ayudaron de distintas formas para completar este trabajo: Dr. Iván, Dr. Roberto, Dra. Monse, Dra. Judith, Dr. Andrés, Rosangel, Bri, Jessica, Erick y Mariana. Infinitas gracias por su apoyo.

ÍNDICE

ÍNDICE	i
NOMENCLATURA	vi
1. INTRODUCCIÓN	1
2. MARCO TEÓRICO	2
2.1 Definición y clasificación de las aguas grises	2
2.1.1 Características de las aguas grises	2
2.2 El papel del reúso del agua en la economía circular	3
2.3 Tratamiento de aguas grises	4
2.3.1 Sistemas descentralizados para tratamiento de aguas grises	5
2.4 Técnicas de adsorción para el tratamiento de aguas residuales.....	7
2.4.1 Tipos de adsorbentes	8
2.4.2 Columnas de lecho empacado para el tratamiento de aguas residuales	8
2.5 Características, propiedades y usos de las zeolitas.....	9
2.5.1 Características de las zeolitas	10
2.5.2 Propiedades de las zeolitas	11
2.5.3 Características y propiedades de la zeolita de tipo mordenita de Tezoantla, Hidalgo	11
2.5.4 Uso de zeolitas para el tratamiento de aguas grises	12
2.5.5 Mecanismos de descontaminación por zeolitas naturales	13

2.6	Óxidos de manganeso (MnOx).....	16
2.6.1	Estructura de los óxidos de manganeso.....	17
2.7	Características y propiedades de los óxidos de manganeso	19
2.7.1	Propiedades de adsorción	19
2.8	Aplicación de los óxidos de manganeso al tratamiento de agua	21
2.8.1	Recubrimiento de materiales adsorbentes con óxido de manganeso	21
2.8.2	Síntesis de óxido de manganeso como recubrimiento de materiales porosos	23
2.8.3	Mecanismos de remoción por óxido de manganeso.....	24
2.9	Técnicas de caracterización de materiales adsorbentes.....	25
2.9.1	Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis)	25
2.9.2	Espectroscopia Raman	26
2.9.3	Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS)	27
2.9.4	Difracción de Rayos X	28
2.9.5	Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)	29
2.9.6	La espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDS)	29
2.9.7	Área superficial BET.....	30
2.9.8	Técnica de estimación del área superficial específica (ASE) mediante la adsorción del azul de metileno.....	30
2.10	Modelos de adsorción.....	31
2.10.1	Modelo de Langmuir	31
3.	PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	32

4. HIPÓTESIS.....	32
5. JUSTIFICACIÓN.....	33
6. OBJETIVOS.....	34
6.1 Objetivo general	34
6.2 Objetivos específicos.....	34
7. MATERIALES Y MÉTODOS	35
7.1 Preparación de la zeolita recubierta con óxido de manganeso	35
7.1.1 Descripción de la zeolita natural (ZN)	35
7.1.2 Pretratamiento de la zeolita natural (ZN)	35
7.1.3 Recubrimiento de la zeolita natural con óxido de manganeso (Z-MnOx)	36
7.2 Caracterización de los materiales filtrantes	37
7.2.1 Área superficial específica (ASE) mediante adsorción de azul de metileno.....	37
7.2.2 Área superficial BET	39
7.2.3 Microscopía electrónica de barrido (MEB) y análisis elemental (EDS)	39
7.2.4 Difracción de Rayos X (DRX)	40
7.2.5 Espectroscopia Raman	40
7.2.6 Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS)	40
7.2.7 Medición de capacidad de intercambio catiónico (CIC)	41
7.3 Operación de las columnas de lecho empacado	41
7.3.1 Análisis del volumen de poro (Vp) de los materiales utilizados como lecho	42
7.3.2 Alimentación con aguas grises sintéticas (AGS)	43

7.3.3 Alimentación con aguas grises reales (AGR).....	45
7.4 Técnicas analíticas.....	46
7.4.1 Demanda Química de Oxígeno	46
7.4.2 Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO ₅).....	47
7.4.3 Amonio (N-NH ₄ ⁺)	47
7.4.4 Nitratos (N-NO ₃ ⁻)	47
7.4.5 Nitritos (N-NO ₂ ⁻).....	48
7.4.6 Fosfatos (PO ₄ ³⁻)	48
7.4.7 Contaminantes microbiológicos	49
7.4.8 Análisis de manganeso en solución.....	51
7.5 Análisis estadístico de diferencias significativas	52
8. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	53
8.1 Selección del óxido de manganeso a utilizar como material filtrante	53
8.2 Síntesis de la zeolita natural recubierta con óxido de manganeso (Z-MnOx).....	53
8.3 Caracterización de los materiales filtrantes.....	53
8.3.1 Área superficial específica (ASE) mediante adsorción de azul de metileno.....	54
8.3.2 Área superficial BET.....	58
8.3.3 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y análisis elemental (EDS).....	63
8.3.4 Difracción de Rayos X del óxido de manganeso (MnOx)	67
8.3.5 Espectroscopia Raman del óxido de manganeso.....	68
8.3.6 Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS)	69
8.3.7 Medición de capacidad de intercambio catiónico (CIC).....	73

8.4 Operación de las columnas de lecho empacado	73
8.4.1 Determinación del volumen de poro (Vp).....	73
8.4.2 Potencial descontaminante de ZN y Z-MnOx en columnas de lecho empacado hacia aguas grises sintéticas.....	74
8.4.3 Potencial descontaminante de ZN y Z-MnOx en la columna de lecho empacada hacia aguas grises reales	82
8.4.4 Características del efluente de las columnas empacadas.....	93
8.4.5 Análisis de manganeso en solución.....	94
8.5 Caracterización de los materiales filtrantes después del tratamiento de aguas grises	95
8.5.1 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) y análisis elemental (EDS).....	95
8.5.2 Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS).	100
9. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS	104
9.1 Conclusiones	104
9.2 Perspectivas	105
10. REFERENCIAS	106

NOMENCLATURA

AGR: Agua gris real

AGS: Agua gris sintética

AM: Azul de metileno

ASE: Área superficial específica

CED: Capacidad de eliminación decimal

CIC: Capacidad de intercambio catiónico

DBO₅: Demanda bioquímica de oxígeno

DQO: Demanda química de oxígeno

DRX: Difracción de rayos X

EDS: Espectroscopia de rayos X de energía dispersiva

MEB: Microscopia electrónica de barrido

MnOx: Óxido de manganeso

NH₄⁺: Amonio

NO₂⁻: Nitritos

NO₃⁻: Nitratos

NT: Nitrógeno total

PO₄³⁻: Fosfatos

Vp: Volumen de poro

XPS: Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X

Z-MnOx: Zeolita natural recubierta con óxido de manganeso

ZN: Zeolita natural

1. INTRODUCCIÓN

El agua es bien reconocido como un signo de vida. En perspectiva histórica, la evolución humana gira en torno a la existencia de agua. Además, se convirtió en un importante factor de expansión geográfica de la población en todo el mundo. Sin embargo, en los últimos años y debido a la rápida urbanización y al factor del calentamiento global, la disponibilidad hídrica se ha vuelto limitante en varias zonas del mundo. En los países en desarrollo, a lo anterior se han sumado problemas relacionados con su contaminación, la cual provoca consecuencias cada vez más graves, como por ejemplo, las muertes relacionadas con el uso de agua contaminada (Janjua et al., 2021).

Por esta razón, muchas investigaciones se han centrado en el tratamiento de aguas residuales. Parte fundamental de las aguas residuales son las llamadas “aguas grises”, que son las aguas residuales domiciliarias que provienen de la regadera, el lavamanos, la bañera y el lavado de ropa (Ghaitidak y Yadav, 2013). Se distinguen de las llamadas “aguas negras” domiciliarias en que no contienen desechos del retrete, y por lo tanto presentan escasos sólidos suspendidos. Otra de sus características es que por lo general se descomponen más rápido que las aguas negras y tienen menos materia orgánica, nitrógeno y fósforo (Rojas-Hinostroza, 2014).

El tratamiento de aguas grises puede ser una alternativa factible mediante los llamados sistemas descentralizados. Estos son compactos, de fácil construcción y se basan principalmente en métodos fisicoquímicos de descontaminación, tales como la filtración pasiva (Ghaitidak y Yadav, 2013). Para ello se emplean distintos medios filtrantes, entre los cuales se destacan las zeolitas, que son materiales naturales y económicos. Su potencial descontaminante de metales y nitrógeno amoniacal es bien conocido, el cual se debe a su elevada capacidad de intercambio catiónico o de adsorción (Margeta et al., 2013). Este potencial puede aumentarse si se somete a las zeolitas a procedimientos tales como la activación termal o la modificación de su superficie para conseguir una forma unicationica o particularmente afín por un cierto contaminante (Ghaitidak y Yadav, 2013).

Es por ello, que en este trabajo se plantea como objetivo recubrir una zeolita natural de tipo mordenita con óxido de manganeso para evaluar sus propiedades de descontaminación, utilizando columnas de lecho empacadas hacia aguas grises reales y sintéticas.

2. MARCO TEÓRICO

2.1 Definición y clasificación de las aguas grises

Las aguas grises son aquellas que resultan de actividades domiciliarias destinadas a la higiene, que no contengan desechos sólidos ni provengan de retretes (Ghaitidak y Yadav, 2013). Suelen clasificarse en dos categorías; primeramente puede tratarse de *aguas grises ligeras*, como las que se generan a partir de regaderas, lavamanos y al lavar la ropa. Este tipo de aguas grises generalmente contiene jabón, champú y otros productos para el cabello, pasta de dientes, grasa corporal, detergentes, y fibras de ropa no biodegradables, entre otros. En segundo lugar, se tienen las *aguas grises oscuras*, que contienen más contaminantes y que por lo general se asocian a la cocina. Esta agua puede contener residuos de alimentos, grasas y aceites, jabón, blanqueadores e incluso solventes (Ghaitidak y Yadav, 2013). Sin embargo, la composición de las aguas grises variará considerablemente tanto en función del sitio como del tiempo; esto último debido a las variaciones en el consumo de agua en relación con las actividades generadoras de contaminación (Moncada-Corrales, 2011). Las características de las aguas grises también se modifican según la calidad del agua de abastecimiento y del tipo de red de distribución que se tenga, así como del tiempo que el agua haya permanecido almacenada. Por último, también se ve influenciada por distintos factores sociales y culturales, y el estilo de vida que lleven los habitantes de cada hogar y su edad (Moncada-Corrales, 2011).

2.1.1 Características de las aguas grises

Como se dijo anteriormente, las características de las aguas grises pueden variar según varios factores. Esto ocasiona que los contaminantes mayoritarios, tales como la Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO) y la Demanda Química de Oxígeno (DQO) difieran incluso en un orden de magnitud (Tabla 2.1). Igual sucede con la temperatura, que puede alcanzar los 38°C. Estas altas temperaturas pueden generar problemas en la red de drenaje, ya que favorecen el crecimiento microbiológico.

Aunque no están incluidos en la Tabla 2.1, las aguas grises también pueden contener un gran número de microcontaminantes y varios microorganismos o patógenos, lo cual puede ser un riesgo para la salud humana. Por esta razón, se debe de tener un especial cuidado al momento de tratarlas. No obstante, incluso un sistema sencillo y de bajo costo permite un reúso seguro de las aguas grises

(Maimon y Gross, 2018; Moncada-Corrales, 2011). Igualmente, las aguas grises pueden implicar riesgos en los cuerpos acuáticos receptores, principalmente por la presencia de contaminantes como el sodio, pH, tensioactivos, nutrientes y los ya mencionados contaminantes (Maimon y Gross, 2018).

Tabla 2.1. Características de las aguas grises. Fuentes: Maimon y Gross (2018); Moncada-Corrales (2011).

Parámetros	Rango (mg/L)
pH	6.7 – 8
Conductividad eléctrica (μS/cm)	1400 – 1910
DBO	270- 1056
DQO	184-1815
Sólidos suspendidos totales	22 – 760
Turbidez (NTU)	40 – 328
Tensioactivos aniónicos	7.9 – 40
Sodio	120 – 199
Relación de adsorción de sodio	3 – 7
Nitrógeno total	2 – 35
Fósforo total	0.4 – 23
Potasio	2 – 24
Boro	0.4 – 1.6
Coliformes (UFC/100 mL)	$6 \times 10^1 - 4 \times 10^6$
Temperatura	18-38°C

DBO - Demanda Bioquímica de Oxígeno. **DQO** - Demanda Química de Oxígeno. **NTU** - Unidad Nefelométrica de Turbidez. **UFC** - unidades formadoras de colonias/mL.

2.2 El papel del reúso del agua en la economía circular

En años recientes, el término Economía circular (EC) se ha popularizado conforme se observan cada vez más los problemas asociados a la producción lineal de bienes, tales como el agotamiento de recursos naturales finitos y la acumulación de residuos. Ellen McArthur y su fundación han

impulsado el concepto de la EC, el cual se basa en la modificación del esquema de “útese y deséchese”, y busca que todo pueda ser reutilizable. La EC brinda una nueva forma de relaciones entre mercados, clientes y recursos humanos, promoviendo el uso sostenible y eficiente de los recursos. Asimismo, promueve un modelo de negocio que permite que la economía pueda prosperar, al tiempo que se minimiza la cantidad de recursos vírgenes que se extraen.

Aunque muchos países han acogido estrategias para aumentar la reutilización de aguas residuales, principalmente debido a la escasez física del recurso, el potencial de reuso del agua ha sido en gran medida inexplorado (Voulvoulis, 2018). Una evolución a una EC fomentará el uso del agua reutilizada, y en combinación con proyectos de innovación, puede disminuir la creciente distancia entre suministro y demanda de agua. Un punto a favor de la EC es que la sociedad en general está cada vez más preocupada por el medio ambiente, por lo que percibe cada vez más al reuso del agua como natural, y lo considera más respetuoso con el medio ambiente que las grandes presas, los ríos desviados y la desalinización del agua marina (Voulvoulis, 2018).

Luego de ser tratada, el agua gris domiciliaria puede sustituir el agua de consumo humano en algunos usos básicos, por ejemplo, la carga de inodoros, riego de jardines y limpieza, entre otros. Este reuso beneficiaría en gran medida al medio ambiente y a la economía de las familias que lo utilicen (Maimon y Gross, 2018).

2.3 Tratamiento de aguas grises

Los procesos de tratamiento de aguas grises se clasifican según su función, tipo de contaminantes eliminados y proceso al que se someta. Es importante señalar que en general la eficacia del tratamiento depende de las condiciones operativas del sistema y del origen y la composición de las aguas grises (Boano et al., 2020; Mühlemann, 2005). Estos sistemas utilizan combinaciones de procesos que pueden ser de tipo primario, secundario o terciario. A su vez, los tratamientos pueden ser químicos, como la coagulación-floculación; físicos, como la filtración y la sedimentación; o biológicos como los procesos de lodos activados, los biofiltros aireados y humedales. Asimismo, suele aplicarse una desinfección (i.e., cloración, ozonación o irradiación UV; Franco, 2007).

En los últimos años, se ha incrementado la instalación de sistemas a nivel domiciliario, o descentralizado, para reusar las aguas grises. Por lo general, estas instalaciones constan de depósitos que recolectan las aguas de las regaderas y de los lavamanos, y donde luego se filtran

utilizando filtros naturales (zeolita, arena, etc.) o sintéticos (mallas). Gracias a la filtración, el agua se puede reutilizar no sólo para alimentar las cisternas de los inodoros, sino también para el riego del jardín o la limpieza de los exteriores. Estos sistemas ayudan a ahorrar entre un 30 y un 45% de agua potable en una vivienda (Herrador et al., 2004). Hay también proyectos que van más allá y que, mediante estanques funcionales, depuran las aguas y permiten su reutilización sin gastos energéticos ni malos olores. Así, se construye un estanque y se colocan una serie de plantas acuáticas que, al realizar la fotosíntesis, liberan oxígeno que oxida la materia orgánica. Incluso los productos de limpieza de las aguas grises pueden representar un abono para estos sistemas basados en plantas, porque los jabones y detergentes contienen fosfatos y potasio, que son nutrientes (Herrador et al., 2004).

2.3.1 Sistemas descentralizados para tratamiento de aguas grises

Los sistemas descentralizados se definen como sistemas sencillos y económicos para tratar las aguas grises de viviendas o edificios de viviendas, en donde se construyen fácilmente y generan resultados favorables. Por ello, son los procesos más utilizados y estudiados actualmente para el tratamiento de este tipo de agua residual (Günter, 2000).

Los humedales artificiales son los sistemas descentralizados más comunes, seguidos de las paredes verdes y los techos verdes. En realidad, las paredes verdes y los techos verdes pueden considerarse como aplicaciones modificadas de los humedales artificiales tradicionales, ya que todos estos sistemas se basan en los mismos fundamentos, es decir, el acoplamiento de sistemas biológicos, químicos y físicos dentro de medios porosos mejorados por plantas y microorganismos (Boano et al., 2020). Por lo general, todos los sistemas de tratamiento varían en cuanto al tamaño de los tanques, si hay columnas verticales, si se utilizan sistemas aerobios cerca de la superficie del suelo para que los microorganismos y otra fauna del suelo digieran nutrientes y contaminantes, entre otras modificaciones en su construcción.

Por lo general, los humedales artificiales recogen las aguas grises hidromecánicamente de tres a cuatro veces al día en un tanque de sedimentación o almacenamiento para su pretratamiento (Figura 2.1). El agua pretratada se conduce a un tanque de flujo vertical u horizontal, dependiendo del sistema. Este tanque se empaca con arena gruesa u otros materiales adsorbentes. El agua tratada se recolecta en un tanque subterráneo para posteriormente ser reusada para lavado, jardinería y limpieza. Dicho sistema no necesita ningún dispositivo eléctrico. Estos sistemas de tratamiento

requieren un cuidadoso mantenimiento, y que se les administren ciclos de limpieza al menos una vez al año (Herrador et al., 2004).

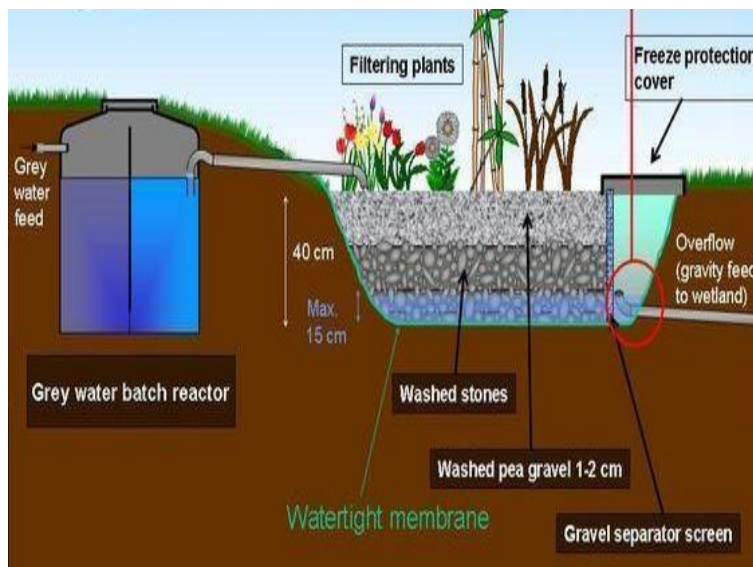


Figura 2.1. Sistema de tratamiento de aguas grises mediante un humedal subterráneo. Fuente: Országh (2003).

Saumya et al. (2014) reportan la construcción de un humedal de flujo subterráneo para la eliminación de varios contaminantes de aguas grises sintéticas utilizando un tratamiento con la raíz de *Heliconia angusta* (Nombre común, “la Navidad” endémica de Brasil). El humedal se construyó con una dimensión de 0.8 m de largo, 0.5 m de ancho y 0.5 m de alto. En este sistema, la capa superior se rellenó con grava roja fina con un espesor de 0.25 m. Las plantas se colocaron en tres hileras y la distribución del agua se realizó utilizando un depósito de agua, conectado a una tubería con múltiples orificios para una distribución uniforme, y se colocó una válvula de salida en el fondo del sistema de humedales para la recolección de agua tratada. Utilizando este sistema de tratamiento se obtuvieron muy buenos resultados. Se redujeron todos los parámetros analizados: 39% en DQO, 70% en DBO, 25% en cloro residual, 61.65% en sólidos suspendidos totales (SST), 18% en sólidos disueltos totales (SDT), 46% en sólidos totales (ST), 92% en turbidez, 41% en pH, 41% en alcalinidad. Además, redujeron la concentración de metales pesados.

Por otra parte, Cheng-Long et al. (2018) evaluaron un sistema híbrido descentralizado a escala piloto para el tratamiento de agua de lluvia y aguas grises. El sistema incluía un tanque de almacenamiento, un filtro de arena, un filtro de carbón activado granular y desinfección con ozono,

dos tanques centrífugos y un tanque de almacenamiento. El sistema eliminó 52% de DQO, 53% DBO₅, 14% N-NH₃, 67% PO₄, 81% de color, 81% de turbidez, 50% de SST, 53% de coliformes totales, 63% de cobre y 29% de zinc de aguas grises procedentes de una mezcla de regaderas, baños y lavaderos.

Otro sistema descentralizado de tratamiento de aguas grises es el reportado por Zraunig et al. (2019), quienes integraron un humedal de flujo horizontal en un montaje vertical en cascada para el tratamiento descentralizado de corrientes de aguas grises reales de baja carga. Monitorearon 14 compuestos orgánicos farmacéuticos y 12 compuestos disruptores endocrinos durante un período de 22 meses. Obtuvieron una eficiencia de eliminación para los parámetros estándar muy alta, en promedio más del 90% para varios de los parámetros (DQO, DBO₅, SST y turbidez).

2.4 Técnicas de adsorción para el tratamiento de aguas residuales

Las técnicas de adsorción para el tratamiento de aguas residuales se han vuelto más populares en los últimos años debido a su eficacia en la eliminación de contaminantes. La adsorción es considerada el proceso más económico y eficiente para el tratamiento del agua o aguas residuales; por lo tanto, este proceso es muy empleado para la eliminación de solutos nocivos para el medio ambiente (Dabrowski, 2001; Selim et al., 2014).

La adsorción se define como el aumento en la concentración de un compuesto específico, denominado adsorbato, en la interfaz de las dos fases. Un adsorbato es cualquier sustancia que se adsorba a una superficie. En química ambiental, el adsorbato se considera un contaminante, cuya adsorción a un adsorbente poroso representa su eliminación (Sharma y Sanghi, 2012). La adsorción es un fenómeno complejo y depende principalmente de la química de la superficie, la naturaleza del adsorbente, el adsorbato y las condiciones del sistema entre las dos fases. La interfaz puede ser líquido-líquido, líquido-sólido, gas-líquido o gas-sólido. De estos tipos de adsorción, solo la adsorción líquido-sólido se usa en el tratamiento de agua y aguas residuales (Vasanth-Kumar et al., 2004).

Se producen principalmente dos tipos de adsorción. La adsorción física, o fisisorción, la cual se produce debido a las fuerzas débiles de atracción de Van der Waals. Esta adsorción es de naturaleza reversible, con valores de entalpía bajos, de alrededor de 20 kJ/mol. Las fuerzas electrostáticas incluyen interacciones dipolo-dipolo, interacciones de dispersión y enlaces de hidrógeno

disponibles entre el adsorbato y el adsorbente. Por otra parte, el enlace químico entre el adsorbato y la molécula adsorbente tiene lugar en la quimisorción. Este tipo de adsorción es de naturaleza irreversible y tiene una entalpía de adsorción más alta que la de la fisisorción. Fuerzas electrostáticas más fuertes, como el enlace químico covalente, también juegan un papel importante en la atracción entre el adsorbente y el adsorbato. Este enlace tiene una longitud de enlace más corta y una energía de enlace más alta (Patel, 2019).

La principal ventaja de la adsorción radica en el uso de materiales adsorbentes de bajo costo (Kyzas et al., 2013). La morfología, composición química, propiedades estructurales o los parámetros de densidad de los materiales adsorbentes utilizados para el tratamiento del agua determinan significativamente su uso práctico (Michel et al., 2020).

2.4.1 Tipos de adsorbentes

Los adsorbentes se dividen en tres clases generales:

1.- Adsorbentes sintéticos: varios materiales porosos poliméricos o cerámicos, se sintetizan utilizando diferentes procesos, lo que resulta en una alta capacidad de adsorción. Una desventaja de estos materiales es que son comparativamente costosos.

2.- Adsorbentes naturales: en este grupo se emplean raíces de vegetales, las hojas y los desechos agrícolas, los cuales se secan, trituran, tamizan, se lavan y se usan como adsorbentes para el tratamiento de aguas residuales.

3.- Adsorbentes semisintéticos: los materiales naturales se someten a activación química y física para desarrollar una superficie altamente porosa. Las principales ventajas de estos adsorbentes incluyen: bajo costo, alta eficiencia, minimización de lodos químicos o biológicos, no requieren nutrientes adicionales, permiten la regeneración del adsorbente y la recuperación de metales (Sameera et al., 2011).

2.4.2 Columnas de lecho empacado para el tratamiento de aguas residuales

Las columnas de lecho empacado son muy empleadas a escalas piloto y real para la eliminación de diversos contaminantes presentes en aguas residuales. Es una técnica mediante la cual se produce un contacto continuo entre el adsorbato y el adsorbente, que permite obtener remociones

significativas de contaminantes (Patel, 2019). El rendimiento de la columna se estudia mediante curvas de avance o ruptura, es decir, una representación de la concentración de contaminantes en los efluentes frente al perfil de tiempo en una columna de lecho fijo. El mecanismo de esta adsorción se basa en diferentes fenómenos, como la dispersión axial, la resistencia a la difusión de la película, la resistencia a la difusión intrapartícula (difusión tanto en los poros como en la superficie) y el equilibrio de sorción con el adsorbente (Kafshgari et al., 2013; Miralles et al., 2010).

2.5 Características, propiedades y usos de las zeolitas

Las zeolitas se consideran uno de los grupos de minerales más abundantes sobre la Tierra. Estos minerales son materiales cristalinos complejos, que química y estructuralmente comprenden el mayor grupo de estructuras de los silicatos. Nos referimos a los tectosilicatos, dentro de esta subclase se encuentran las zeolitas. Las zeolitas contienen aluminosilicatos hidratados y cationes alcalinos y alcalinotérreos, que se encuentran en una estructura tridimensional de tetraedros y están unidos por enlaces covalentes sobre átomos de oxígeno (Fierro-Márquez et al., 2016). Esta estructura tridimensional, de carga negativa, está equilibrada por cationes móviles intercambiables, lo que convierte a las zeolitas en excelentes materiales de intercambio catiónico, con capacidad de intercambiar entre 64 y 229 meq/100 g (Han et al., 2021; Michel et al., 2020). Asimismo, poseen poros de tamaño uniforme en el rango de 0.3 a 1 nm. Algunas de las zeolitas más comunes son: chabasita, estilbita, clinoptilolita, laumontita, mesolita, mordenita, y heulandita.

Las zeolitas cristalizan como producto de la alteración hidrotermal de rocas volcánicas. Las zeolitas son conocidas también como tamices moleculares por tener la propiedad de permitir o no la entrada de moléculas según su tamaño, a través de los diferentes canales y cavidades interconectados que presentan. La estructura ordenada de este mineral, junto con su elevada área superficial interna disponible para la adsorción selectiva de moléculas, convierte a estos materiales en excelentes adsorbentes. La eliminación de iones amonio en el tratamiento de agua, es una de las propiedades que caracteriza a las zeolitas, en especial a la del tipo clinoptilolita (Han et al., 2021; Michel et al., 2020). Además, existen en abundancia y solo se necesitan sistemas de bajo costo y poco sofisticados para producirlas (Fierro-Márquez et al., 2016; Widiastuti et al., 2008). Debido a lo anterior, en la actualidad se extraen cuatro millones de toneladas de zeolitas al año en el mundo (Michel et al., 2020).

2.5.1 Características de las zeolitas

Las zeolitas son aluminosilicatos de la familia de los tectosilicatos, que se componen principalmente por aluminio, silicio, hidrógeno y oxígeno, y por otros elementos de los grupos 1 y 2 como cationes. La unidad básica estructural de la zeolita consiste en tetraedros de silicatos $[\text{SiO}_4]^{4-}$ y aluminatos $[\text{AlO}_4]^{5-}$ conectados el uno al otro en los vértices del tetraedro ocupados por átomos de oxígeno. En la Figura 2.2 se muestra la unidad estructural de una zeolita, con un átomo de silicio en el centro y cuatro de oxígeno en forma de tetraedro. La complejidad de las estructuras de los silicatos se debe a las múltiples formas en que se enlazan los grupos tetraédricos compartiendo iones oxígeno (Fierro- Márquez y Ramírez-Gaitán, 2016; Widiastuti et al., 2008).

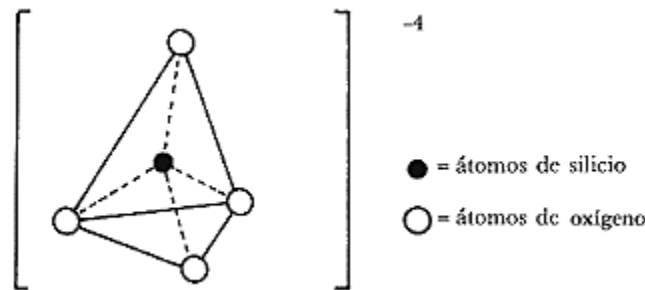


Figura 2.2. Representación de la estructura básica de la zeolita. Fuente: Fierro- Márquez y Ramírez-Gaitán (2016).

Las zeolitas presentan canales y cavidades de dimensiones moleculares en las cuales pueden encontrarse moléculas de agua o de adsorbatos variados, formando así una estructura rígida como se muestra en la Figura 2.3. Este tipo de estructura hace que las zeolitas presenten una superficie interna extremadamente alta, de entre 500 y 1000 m^2/g , con relación su superficie externa.

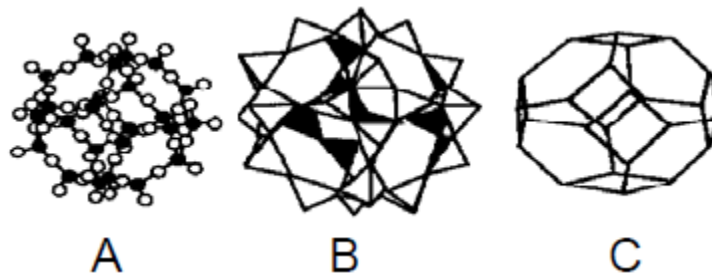


Figura 2.3. Estructuras típicas de las zeolitas (A), Atómica (B), Cristalina (C) Fuente: Fierro- Márquez y Ramírez-Gaitán (2016).

La capacidad de adsorción de las zeolitas se debe a que su volumen está constituido por el 50% de espacios porosos, lo que les concede una capacidad de almacenamiento significativo. Esta estructura también da como resultado la alta capacidad de adsorción y desorción de agua, de hasta un 30% en peso en zeolitas naturales (Kaboosi et al., 2020).

2.5.2 Propiedades de las zeolitas

Por su capacidad de adsorción y la forma geométrica de sus poros, las zeolitas son idóneas de retener moléculas de gran variedad de tamaños. Por una parte, presentan altas áreas superficiales específicas (35-45 m²/g). Además, cada sustitución de un átomo de aluminio (Al³⁺) por otro de silicio (Si⁴⁺) en el marco de la zeolita genera una carga negativa. Así, entre mayor sea la sustitución de átomos de aluminio, mayor será la carga negativa de la zeolita. Las cargas negativas dentro de los poros están equilibradas por iones cargados positivamente (cationes) como Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ y compuestos orgánicos o amonio presentes en las superficies de los poros de la zeolita. Estos cationes están unidos a la estructura de aluminosilicatos por enlaces electrostáticos más débiles, lo que explica la capacidad de intercambiar ciertos cationes en solución (Fierro- Márquez y Ramírez-Gaitán, 2016; Widiastuti et al., 2008).

Las propiedades físicas y químicas de las zeolitas están dadas principalmente por el tamaño y naturaleza de los poros puesto que en ellos es donde se encuentran mayormente los sitios activos. El proceso de intercambio iónico está determinado por el tipo y concentración en solución de las especies catiónicas, la temperatura, las especies aniónicas asociadas al catión en solución, el tipo de solvente y las características estructurales de la zeolita. Según el tipo de zeolita, se puede obtener como resultado del intercambio, cambios en la selectividad y en la capacidad del intercambio iónico (CIC) en la zeolita (Fierro- Márquez y Ramírez-Gaitán, 2016).

2.5.3 Características y propiedades de la zeolita de tipo mordenita de Tezoantla, Hidalgo

La mordenita es una zeolita cuya celda unitaria es ortorrómbica. Los cationes estructurales de la mordenita son Na⁺ y Ca²⁺, que generalmente se encuentran presentes en el siguiente orden: Na⁺ > Ca²⁺ > K⁺. La estructura de la mordenita presenta dos sistemas de poros principales y dos tipos de unidades espaciales de construcción. Está constituida por anillos de doce y ocho miembros que conforman dos sistemas de poros, respectivamente. Entre sus características principales se tienen: poros de gran tamaño, resistencia química, estabilidad térmica, un gran volumen de poro y una

elevada superficie específica; su representación estructural se observa en la Figura 2.4 (Meneses-Salas, 2018; Gallo-González, 2021).

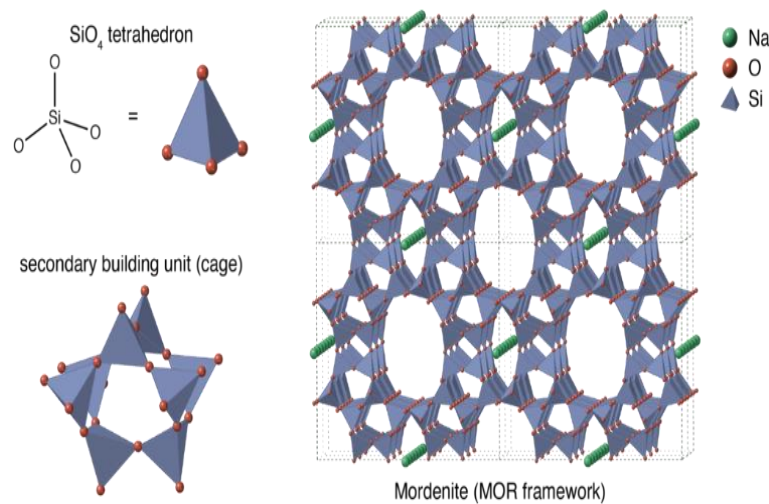


Figura 2.4. Representación de la estructura de la zeolita tipo mordenita. Fuente: Gallo-González, (2021).

En un estudio anterior, Meneses-Salas (2018) reportó la capacidad de adsorción de una toba diacítica que se explota en la población de Tezoantla, en el municipio de Mineral del Monte en el estado de Hidalgo. La toba es roca volcánica compuesta de ceniza volcánica sólida que puede contener partículas de vidrio volcánico, pequeños fragmentos de cristales formados en lava o fragmentos de roca volcánica y lava; suele ser muy porosa y ligera (Halдар y Tišljар, 2014). La toba de Tezoantla presenta características de porosidad e intercambio iónico adecuadas para la adsorción de contaminantes metálicos en el tratamiento de aguas residuales. Sin embargo, en ese estudio se señala que, para que el funcionamiento de la toba sea más eficiente, se deben de tener en cuenta las características cualitativas y cuantitativas del agua residual. Este material se encuentra en forma natural y en desechos mineros, lo que genera que sea un material económico. Esta toba diacítica contiene zeolita de especie modernita $[(\text{Na}_2\text{CaK}_2)\text{Al}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{24}]$ y cuarzo (SiO_2) (Meneses-Salas, 2018).

2.5.4 Uso de zeolitas para el tratamiento de aguas grises

La zeolita es el mejor material natural que existe para el tratamiento de agua por filtración, ya que ofrece un efecto superior al de la arena o al de filtros de carbón (Fierro- Márquez y Ramírez-Gaitán, 2016). Lo anterior resulta en agua de mejor calidad sin necesidad de un mantenimiento excesivo.

Las zeolitas presentan muchos beneficios en el tratamiento de aguas grises, ya que por su estructura altamente porosa pueden capturar partículas contaminantes de hasta cuatro micras. Gracias a las cargas negativas en los poros de las zeolitas, sus cationes pueden intercambiarse fácilmente con cationes como el amonio (NH_4^+) presentes en aguas grises. También se tiene reportado que las zeolitas remueven cationes de Cs^+ , Mn^+ y Hg^{2+} . Además, son capaces de remover coliformes fecales, DBO, y DQO presentes en las aguas grises y olores no deseados (Widiastuti et al., 2008). Incluso, las zeolitas pueden modificarse para remover otro tipo de contaminantes en el agua, por ejemplo, metales pesados (Cantor-Castro, 2019).

2.5.5 Mecanismos de descontaminación por zeolitas naturales

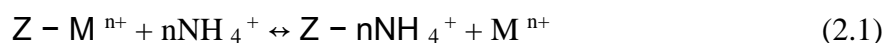
Remoción de DQO

Las zeolitas adsorben moléculas orgánicas que contienen grupos polares (por ejemplo, hidroxilo, amino o carbonilo) o polarizables (fenilo). Esta capacidad de adsorción depende del tamaño de las moléculas orgánicas: cuanto más grandes son, menor es su probabilidad de ser adsorbidas en la cavidad de la zeolita (Bate et al., 2022). Como la zeolita es un material inorgánico, específicamente aluminosilicato, no se espera que ocurra una lixiviación, como sí sucede con varios biosorbentes (Halim et al., 2010).

Remoción de N-NH_4^+

Las zeolitas naturales, incluidas la clinoptilolita, la mordenita, la erionita y la chabazita, poseen alta selectividad hacia el amonio, por lo que se han utilizado ampliamente para removerlo del agua. En particular la mordenita y la clinoptilolita eliminan eficazmente el NH_4^+ del agua a través del intercambio iónico y la adsorción, por lo que su uso es frecuente para tal propósito (Chen et al., 2018).

El principal proceso para la remoción de amonio es el intercambio catiónico, cuyo mecanismo se describe a continuación. A medida que un catión invade una estructura de zeolita, puede adsorberse en la superficie externa de los canales o intercambiarse con el catión que ocupa originalmente las celdas de zeolita (Lin et al., 2013). Este intercambio se puede expresar mediante la Ecuación 2.1 (Chen et al., 2018; He et al., 2016; Liu et al., 2007):



Donde Z y M representan la zeolita y los cationes de enlace en la zeolita, respectivamente, y n es el número de la carga eléctrica. En consecuencia, asumimos que la remoción total de amonio ($\text{NH}_4^+_{\text{total}}$) de la solución es igual a la suma del intercambio iónico ($\text{NH}_4^+_{\text{ion}}$) y la adsorción ($\text{NH}_4^+_{\text{ads}}$) de amonio en las zeolitas, de acuerdo con la Ecuación 2.2 (Chen et al., 2018; He et al., 2016; Liu et al., 2007):

$$\text{NH}_4^+_{\text{ion}} + \text{NH}_4^+_{\text{ads}} = \text{NH}_4^+_{\text{total}} \quad (2.2)$$

Con base en la Ecuación 2.2, se tiene que los cationes liberados son iguales a la capacidad de intercambio iónico ($\text{NH}_4^+_{\text{ion}}$), que puede determinarse mediante la Ecuación 2.3. Finalmente, la capacidad de adsorción de la zeolita puede derivarse de las Ecuaciones 2.2 y 2.3. La capacidad de adsorción ($\text{NH}_4^+_{\text{ads}}$) viene dada por la Ecuación 2.4 (Chen et al., 2018; He et al., 2016; Liu et al., 2007):

$$\text{NH}_4^+_{\text{ion}} = [\text{Na}^+] + [\text{K}^+] + 2[\text{Ca}^{2+}] + 2[\text{Mg}^{2+}] \quad (2.3)$$

$$\text{NH}_4^+_{\text{ads}} = \text{NH}_4^+_{\text{total}} - \text{NH}_4^+_{\text{ion}} \quad (2.4)$$

Cada zeolita posee una estructura y composición diferente. Teóricamente, la cantidad de cationes intercambiables en una zeolita influirá en su capacidad de intercambio iónico, mientras que el tamaño de los poros del canal de una zeolita afectará su capacidad de adsorción. El tamaño de los poros y el número de canales en las zeolitas dependen en cierta medida de la relación Si/Al (Han et al., 2021).

Las zeolitas con una relación en Si/Al reducida (merlinoita, chabazita y erionita) tienen canales de ocho anillos y un tamaño de apertura más pequeño, pero las zeolitas con relaciones altas en Si/Al (clinoptilolita y mordenita) tienen canales de ocho, 10 y hasta 12 anillos, y un tamaño de apertura más grande. La capacidad de adsorción de las zeolitas se ve afectada por el tamaño de la abertura de los canales, porque las aberturas más grandes facilitan el paso de los cationes. Por un lado, cuando solo consideramos el comportamiento del intercambio iónico, el diámetro del NH_4^+ es de aproximadamente 2.96 Å, que pasa a través de los canales de la zeolita con facilidad. Por otro lado, el diámetro de un ion hidratado de NH_4^+ es de aproximadamente 6.62 Å, que es más grande que la apertura de la mayoría de las zeolitas; por lo tanto, el ion hidratado no puede entrar libremente en poros tan pequeños. Aunque el tamaño de las cavidades de una zeolita solo refleja el resultado

promedio de un cristal ideal, el área superficial específica (ASE) de las zeolitas también puede afectar los resultados de adsorción (Alshameri et al., 2014; Guaya et al, 2016; Halim et al., 2010).

La mayor eficiencia de eliminación de amonio se produce a temperatura ambiente (25–35°C). Es muy interesante que la capacidad de remoción de amonio de la mordenita muestra una disminución extrema a medida que la temperatura alcanza valores inferiores a 20°C. Se sabe que la tasa de intercambio de iones debe disminuir a medida que desciende la temperatura, mientras que la capacidad de adsorción disminuye cuando la temperatura aumenta (Karapinar, 2009).

Las zeolitas poseen una mayor capacidad de adsorción a mayores concentraciones de amonio. Además, la capacidad de intercambio iónico está controlada principalmente por el contenido de cationes en las zeolitas, mientras que la capacidad de adsorción está influenciada principalmente por la relación Si/Al y la ASE de las zeolitas. La mordenita tiene la mayor capacidad de adsorción debido a su ASE (Chen et al., 2018)

Varios estudios revelan que la zeolita modificada con NaCl tiene una capacidad más elevada de intercambio catiónico de NH_4^+ que la zeolita natural (Karadag et al., 2008; Ye et al., 2015). Esto se debe a que el Na^+ puede eliminar otros cationes mucho más fácilmente en reacciones de intercambio iónico. Esto podría describirse como una reacción química que involucra fuerzas de valencia a través de compartir o intercambiar electrones entre sitios de zeolita con carga negativa y amonio (Genethliou et al., 2021; He et al., 2016).

Cationes de Na, K, Ca y Mg, que compensan la carga negativa de la estructura de aluminosilicato de zeolita natural (ZN), pueden intercambiarse con otros cationes de la solución a través del proceso de intercambio iónico y, por esta razón, la zeolita natural puede eliminar cationes de amonio de la solución (Englert y Rubio, 2005; Hrenović et al., 2003).

Remoción de NO_3^-

Los compuestos de nitrógeno se pueden eliminar de las aguas residuales a través de varios mecanismos: volatilización, adsorción, intercambio iónico, nitrificación y desnitrificación. La desnitrificación, que remueve nitratos, ocurre por un grupo de microorganismos anaerobios facultativos que requiere una concentración de oxígeno disuelto cercana a cero y una fuente de carbono disponible (Guan et al., 2010; Wu et al., 2019).

El marco estructural de la zeolita está cargado negativamente debido a la sustitución isomórfica de aluminio por silicio (Hrenović et al., 2003). Por lo tanto, cargar contaminantes aniónicos como nitratos en la superficie es insignificamente posible, debido a la repulsión colúmbica (Faghihian et al., 2001; Vasanth-Kumar et al. 2004). Debido a lo anterior, la eliminación eficiente de nitratos del agua por adsorción se considera un desafío (Onyango et al., 2007).

Remoción de PO_4^{3-}

Se han utilizado varias técnicas para la remoción de fosfatos [PO_4^{3-}]. Los métodos físicos para el tratamiento del agua son demasiado costosos o ineficientes para eliminar PO_4^{3-} . Las técnicas de eliminación química, por el contrario, son ampliamente aceptadas para la eliminación de PO_4^{3-} , especialmente el proceso de coagulación (Karapinar, 2009). Un inconveniente típico del proceso de coagulación es el alto costo asociado con el uso de sales metálicas. El método biológico es de bajo costo, pero la eficiencia de eliminación por lo general no supera el 30%, por lo que se necesita que los fosfatos restantes sean eliminados por otras técnicas (Barbosa et al., 2016). Además, los tratamientos biológicos y la precipitación química generalmente no son adecuados para la eliminación de PO_4^{3-} a bajas concentraciones. En cambio, el proceso de adsorción es una técnica efectiva, debido a que es económica y tiene una alta eficiencia al eliminar PO_4^{3-} a concentraciones muy bajas (Barbosa et al., 2016; Wu et al., 2019).

El proceso de adsorción de PO_4^{3-} se rige principalmente por dos fuerzas principales: interacciones químicas y fuerzas electrostáticas (Alshameri et al., 2014). Debido a que las zeolitas tienen una carga negativa, no se espera que eliminen PO_4^{3-} eficientemente. Hasta ahora, múltiples estudios han revelado que la incorporación o impregnación de óxidos metálicos era un método eficaz para aumentar la capacidad de adsorción de este contaminante (He et al., 2016; Wu et al., 2019).

2.6 Óxidos de manganeso (MnOx)

El manganeso se encuentra en el grupo 7, período 4 de la tabla periódica, y tiene la configuración electrónica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$. Posee distintos estados de oxidación de estabilidad similar, y en estado sólido forma un gran número de compuestos no estequiométricos (Rives y Prieto, 2000). Existen compuestos de manganeso con estados de oxidación desde +1 hasta +7, aunque en sistemas naturales son más frecuentes los estados de oxidación +2 y +4 (Post, 1999).

Los minerales de óxidos de manganeso (MnOx) se encuentran en una amplia variedad de entornos geológicos y están dispersos en suelos y sedimentos. Se presentan como agregados, nódulos y concreciones en agua dulce y marina, costras, dendritas y recubrimientos en otras partículas minerales y superficies de roca. La deposición más extensa de MnOx hoy en día ocurre en los océanos (Post, 1999). Los óxidos de Mn también muestran una notable diversidad de arquitecturas atómicas, muchas de las cuales fácilmente se acomodan con una amplia variedad de otros cationes metálicos (Curia, 2010).

2.6.1 Estructura de los óxidos de manganeso

Las estructuras de MnOx se componen por un bloque de construcción básico, que son los octaedros MnO₆. Estos octaedros pueden estar unidos entre sí compartiendo vértices o aristas en una gran variedad de arreglos estructurales, la mayoría de los cuales caen en uno de dos grupos principales: cadenas o túneles, por un lado, y estructuras en capas o laminares, por el otro (Post, 1999). Los MnOx en forma de túnel están constituidos por cadenas simples, dobles o triples de octaedros de MnO₆ que comparten bordes, y las cadenas comparten esquinas entre sí para producir armazones que tienen túneles en secciones, con una forma de cruz cuadrada o rectangular. Los túneles más grandes están parcialmente llenos de moléculas de agua y cationes. En cuanto a los MnOx con estructuras en capas, a veces denominados filomanganatos, estos consisten en pilas de hojas, o capas, de octaedros de MnO₆ que comparten bordes. Las regiones de las capas intermedias pueden albergar moléculas de agua y una amplia gama de cationes (Post, 1999). La estructura de los MnOx está formada por cationes tetravalentes de Mn, algunos de los cuales son reemplazados por cationes divalentes o trivalentes, lo que le da un exceso de carga negativa, por lo que puede iniciar reacciones redox o incrustar otros cationes en la estructura interna (Pitteloud et al., 2008).

Una de las complejidades de la química de los cristales de MnOx estriba en los múltiples estados de valencia exhibidos por el Mn, comúnmente incluso en un solo mineral; por ello resulta difícil presentar una fórmula de composición para cada mineral. La mayoría de ellos son compuestos no estequiométricos y, dentro del total, la proporción de cada elemento puede variar dentro de unos ciertos límites. Es razonablemente sencillo medir el estado de oxidación promedio de Mn para un mineral, pero es considerablemente más difícil determinar las proporciones de Mn (IV), Mn (III) y Mn (II) (Curia, 2010; Post, 1999).

Óxidos de manganeso con estructuras túnel y laminares

El MnO_x más común es la pirolusita (MnO_2). Otros minerales de interés son la hausmannita (Mn_3O_4), birnessita ($Mn_7O_{13.5}H_2O$), bixbyita (Mn_2O_3), criptomelano (KMn_8O_{16}), groutita ($MnO(OH)$), manganosita (MnO) y todorokita ($(Mn^{+2}, Ca)Mn_5O_{11}4H_2O$). A continuación se describen algunos de estos minerales (Curia, 2010; Post, 1999):

- **Pirolusita (MnO_2).** En la naturaleza se encuentran varios óxidos de manganeso, pero, como fuente del metal, la pirolusita es la más importante de todos. Es el polimorfo del MnO_2 más estable termodinámicamente, y el más abundante. Posee una red tetragonal, tipo rutilo, formada por cadenas infinitas de octaedros de MnO_6 unidos por los vértices. En la pirolusita un octaedro de una capa se une por los vértices a octaedros de otras capas, generando túneles de dimensión 1x1 demasiado pequeños como para acomodar otras especies químicas, por lo que los análisis químicos demuestran que la composición es muy cercana a MnO_2 .
- **Holanditas y criptomelanos.** Presentan una composición general $A_x(Mn^{+4}, Mn^{+3})_8(O,OH)_{16}$, donde A puede ser Ba^{+2} (holandita) o K^+ (criptomelano). Estos óxidos son comúnmente denominados tamices moleculares octaédricos, debido a que presentan una estructura integrada por dobles cadenas de octaedros de MnO_6 unidas por los vértices que forman túneles de 2x2, con un tamaño de 4.6 por 4.6 Å. El criptomelano es un óxido de manganeso tetravalente, de color negro, cuya fórmula general aceptada es KMn_8O_{16} , aunque posee un rango de composición bastante amplio para una misma estructura, ya que se producen sustituciones del catión K^+ por otros cationes, del Mn en estado de oxidación +4 por otros estados de oxidación inferiores, y del oxígeno por iones OH^- .
- **Birnesita.** Está presente en suelos, depósitos de minerales, nódulos marinos, etcétera. Es de color negro y posee estructura laminar construida a partir de láminas de octaedros de MnO_6 que comparten aristas; entre estas láminas se sitúan cationes, normalmente alcalinos o alcalino térreos, junto a moléculas de H_2O , para compensar el exceso de carga negativa producido por las láminas octaédricas de Mn. La fórmula molecular puede escribirse como $Mn_7O_{13.5}H_2O$. La estructura de las capas intermedias parece consistir en cationes Mn^{+2} y Mn^{+3} coordinados a iones OH^- y moléculas H_2O , y contiene además cationes como Na^+ , K^+ , y Ca^{+2} .

- **Vernadita.** La vernadita $[(\text{Mn}^{4+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Ca}, \text{Na})(\text{O}, \text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$ es un óxido de manganeso en capas que se encuentra comúnmente en la naturaleza; está formado por la estrecha acumulación hexagonal de iones de oxígeno y moléculas de agua. Tiene una alta superficie específica, defectos estructurales y un estado de valencia mixto de Mn, y juega un papel fundamental en el ciclo biogeoquímico de los metales y el carbono. A menudo se utiliza como adsorbente y oxidante de metales pesados para diversos contaminantes orgánicos e inorgánicos. La vernadita tiene una estructura laminar poco cristalina que es inestable en el medio ambiente y se envejece fácilmente en otros minerales de Mn (Wang et al., 2021).

2.7 Características y propiedades de los óxidos de manganeso

Debido a la gran variedad de óxidos de manganeso, su gran área de superficie específica, altas propiedades redox y capacidad para participar en diversas reacciones químicas y biológicas, en los últimos años se han introducido ampliamente en los sistemas descentralizados para el tratamiento de aguas residuales (Cheng et al., 2021). Las reacciones redox que ocurren entre Mn^{2+} y Mn^{4+} pueden participar en el proceso de nitrificación, desnitrificación y degradación de la materia orgánica, al tiempo que aumentan la diversidad de comunidades microbianas, promoviendo así la remoción de nitrógeno y demanda química de oxígeno (DQO), así como fósforo (Cheng et al., 2021). En la Tabla 2.2 se comparan las propiedades químicas y físicas de los MnOx.

2.7.1 Propiedades de adsorción

En el medio ambiente, los MnOx se distribuyen ampliamente como componentes importantes del suelo y los sedimentos, con una prevalencia adicional en océanos, ríos y lagos. Debido a su alta actividad, eficiencia catalítica, baja toxicidad y abundancia, son ampliamente utilizados en los campos de adsorción, degradación oxidativa, y en capacitores (Cheng et al., 2021). Asimismo, los MnOx presentan una buena capacidad para adsorber metales del agua. Varios estudios han demostrado que los MnOx presentes en suelos y sedimentos podrían servir como trampas naturales para los metales pesados de aguas contaminadas procedentes de minas y otras operaciones industriales (Post, 1999). La habilidad de los MnOx para adsorber cationes es elevada; además, cuando la oxidación del Mn (II) ocurre, existe también la posibilidad de que otros metales sean removidos por adsorción a las superficies frescas recién formadas (Fierro- Márquez y Ramírez-Gaitán, 2016).

Tabla 2.2. Principales características físicas y químicas de los óxidos de manganeso. Fuente: Curia (2010).

Estado de oxidación	Estructuras presentes	Color	Propiedades
Mn (II)	$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$	Entre verde grisáceo y oscuro	Resistente a la oxidación e insoluble en agua
Mn (III)	Mn_3O_4 (hausmannita)	Negro	Está presente en otros tipos de óxidos mixtos que incluyen los sistemas alcalinos
Mn (IV)	MnO_2 Pirolusita, Nsutita, Holandita	Varía del gris al negro	Es inerte a la mayoría de los ácidos; funciona como un agente oxidante
Mn (V)	Manganato (V) de sodio, Na_3MnO_4	Azul	Estas especies se postulan con frecuencia como intermediarios en la reducción de permanganatos
Mn (VI)	Manganatos (VI), MnO_4^{-2}	Verde intenso	El manganato es inestable y se descompone en presencia de ácidos, incluso débiles
Mn (VII)	Sales del ion permanganato MnO_4^- y Mn_2O_7 , que es un óxido explosivo	Líquido verde	Agente oxidante muy enérgico, soluble en solventes orgánicos y que puede oxidar hidrocarburos y otros materiales

El MnO_x que contiene manganeso trivalente o tetravalente reacciona con el Mn^{2+} adsorbido en una reacción redox. Finalmente, cuando el manganeso adsorbido se oxida y el manganeso del recubrimiento se reduce, la capacidad de eliminación de los medios recubiertos se agota (Tobiason et al., 2016).

Por ejemplo, Zhang et al. (2018) estudiaron las diferencias de adsorción y oxidación de vernadita con diferentes estados promedio de oxidación de Mn hacia As y Cr, y demostraron que el Mn en un estado de oxidación promedio determina hasta cierto punto la capacidad de oxidación de la vernadita hacia el As. El Mn con estado de oxidación más alto corresponde a una mayor capacidad de oxidación del As; sin embargo, su influencia sobre el Cr es pequeña. Zixuan et al. (2017) estudiaron el efecto de remoción y el mecanismo de la vernadita hacia el fenol en diferentes

condiciones experimentales. Los resultados mostraron que la vernadita elimina el fenol eficientemente, mediante adsorción y oxidación, con el pH como el factor más influyente. Cuando el pH era inferior a 4, dominaba la oxidación; a un pH superior a 4, la eliminación de fenol se debió principalmente a la adsorción sobre vernadita.

2.8 Aplicación de los óxidos de manganeso al tratamiento de agua

Los MnOx suelen ser soluciones más beneficiosas en sistemas de tratamiento de agua que utilizan filtración, debido a que pueden oxidar contaminantes y reducen la adición de productos químicos al agua, especialmente compuestos de cloro, lo que evita la formación de subproductos de oxidación. La utilidad particular se debe al hecho de que en condiciones optimizadas este tipo de tratamiento no conduce a la formación de residuos tóxicos que pueden surgir en el uso de oxidantes químicos (Michel et al., 2020).

En la Tabla 2.3 se presenta un recopilación de información acerca de referencias en donde se utiliza óxido de manganeso para descontaminar aguas residuales; se seleccionaron estas referencias porque los autores reportan una aplicación que podría beneficiar la descontaminación de agua gris. También se incluye en la Tabla 2.3 qué tipo de MnOx utilizaron los autores, la técnica de síntesis, el tamaño y la morfología del óxido sintetizado.

2.8.1 Recubrimiento de materiales adsorbentes con óxido de manganeso

Comúnmente, los MnOx se emplean como recubrimiento de algún otro material rocoso o poroso, esto debido a que las partículas de óxidos de manganeso sintetizados son de un tamaño muy pequeño. El recubrimiento de MnOx de varios medios filtrantes es un método popular en la ingeniería química y ambiental. El recubrimiento de un material mineral con MnOx cambia las propiedades químicas y morfológicas de su superficie, al tiempo que permite su uso en sistemas de filtración (Michel et al., 2020).

En varios artículos de investigación (Ait-Himi et al., 2020; Chen et al., 2011; Mažeikienė et al., 2021; Simeonova, et al., 2006; Post, 1999; Wu et al., 2019), se ha reportado que los MnOx pueden remover distintos compuestos de aguas residuales, ya sea orgánicos, inorgánicos y microorganismos patógenos. Mažeikienė et al. (2021) reportaron la eficiencia de adsorción de hasta el 68% de PO_4^{3-} utilizando granos de arena de cuarzo recubiertos con una capa de óxido de

hierro y manganeso. En el caso de Wu et al. (2019), quienes fabricaron un óxido bimetálico de aluminio-manganeso modificado orgánicamente, obtuvieron resultados favorables en la adsorción de nitratos y fosfatos.

Tabla 2.3. Tipos de óxidos de manganeso (MnOx) para la descontaminación de componentes en aguas grises.

MnOx	Síntesis	Aplicación	Tamaño de partícula	Morfología	Referencia
Hausmanita tetragonal (MnO₄)	A baja temperatura KMnO ₄ y ácido oleico	Adsorción de azul de metileno y Hg	97 nm	Esférica	Chen y He (2008)
Criptomelano Mn(IV) Mn(III)	Hidrotermal	Adsorción de Cd y contaminantes orgánicos	40 nm diámetro	nanoalambres	Zhang et al. (2011)
Birnesita MnO₆	Hidrotermal KMnO ₄ MnCl ₂ KOH	Adsorción de compuestos orgánicos (por ejemplo, hidróxido de tetrabutilamonio)	300-1000 nm	Nanocinturón	Liu et al. (2007)
Vernadita y criptomelano	Precipitación KMnO ₄ HCl	Adsorción Mn ⁺²	1-3 μm	Clúster	Taffarel y Rubio (2010)
Criptomelano	Sorción y térmica	Una capa de MnO ₂ es permeable a benceno y Mn ²⁺ ; pero dificulta la difusión del azul de metileno	10 – 20 nm diámetro; 50-100 nm	Nanobarras y ovaladas	Korablev et al. (2017)

Al realizar investigaciones en pruebas de columna se ha demostrado que la calcedonia recubierta por óxido de manganeso tipo birnesita tiene una capacidad de adsorción más de tres veces mayor que el mismo material recubierto con dióxido de manganeso amorfo (Michel et al., 2020).

Los valores de la capacidad máxima de adsorción de los medios minerales revestidos también son diferentes. Se ha indicado que el recubrimiento superficial de MnOx sobre zeolita puede conducir tanto a un aumento (de 9.1 a 21.6 mg Mn/g) como a una disminución (de 18.2 a 11.2 mg Mn/g) de

su capacidad de adsorción, lo que se explica por el hecho de que una parte de los sitios activos de adsorción de la zeolita están ocupados, ya que en ellos se deposita el MnOx (Korablev et al., 2017). Los medios minerales revestidos (arena de cuarzo, calcedonia, diatomita, zeolita) confirman que el proceso cinético sigue un modelo de pseudo-segundo orden y es quimisorción (Michel et al., 2020).

La cantidad de MnOx depositado sobre un soporte mineral varía y con mayor frecuencia varía de unas pocas décimas a varios mg por g de medio filtrante revestido. Se ha demostrado que la cantidad de revestimiento se puede aumentar mediante ciclos de revestimiento posteriores, lo que da como resultado un aumento de la capacidad de adsorción (Michel et al., 2020). La investigación de la superficie de la zeolita revestida con MnOx antes y después de la eliminación de los iones de manganeso muestra que todo el manganeso adsorbido está en forma oxidada, es decir, el MnOx en el recubrimiento oxida eficazmente el manganeso divalente de la solución a trivalente y tetravalente (Taffarel y Rubio, 2010).

2.8.2 Síntesis de óxido de manganeso como recubrimiento de materiales porosos

El recubrimiento con óxido de manganeso de un portador (material mineral adsorbente) se lleva a cabo con mayor frecuencia mediante una reacción química con el portador sumergido en la mezcla de reacción. Finalmente, el MnOx se retícula químicamente con la superficie del portador. El procedimiento de síntesis de óxido de manganeso determina significativamente su forma polimórfica, estructura, presencia de la fase cristalina y propiedades. Varias formas de óxido de manganeso se caracterizan por una eficacia diferente de eliminación de contaminantes. Las condiciones de reacción durante el recubrimiento, como el pH y la temperatura, el método de introducción del reactivo y el tiempo de reacción, también afectan el resultado (Michel et al., 2020).

Existen diferentes parámetros que afectan la formación final de los óxidos de manganeso. En varios trabajos incluidos en la revisión de Michel et al. (2020), se menciona que en el proceso de recubrimiento, un factor adicional es la composición química del soporte mineral, el cual puede tener un impacto significativo en la morfología del recubrimiento producido. Como ejemplo, Korablev et al. (2017) obtuvieron nanobarras de óxido de manganeso de aproximadamente 10 a 20 nm de diámetro y 500 a 700 nm de longitud en la superficie de la clinoptilolita con alto contenido de sílice, mientras que el recubrimiento de la clinoptilolita con bajo contenido de sílice consistió en partículas de forma ovalada de 50 a 100 nm. También hubo diferencias en el espesor de los

recubrimientos resultantes: capa muy delgada (12-50 μm) para el portador con alto contenido de sílice y que penetra profundamente en la estructura del grano, y una capa más gruesa (800-1100 μm) para la clinoptilolita con bajo contenido de sílice, debido a que la estructura porosa en las muestras con bajo contenido de sílice permiten la difusión de la sustancia química en el interior. También se indica que los portadores minerales no siempre están completamente cubiertos con MnOx, sino que son parches distribuidos en la superficie. Esto es particularmente importante cuando se producen medios filtrantes revestidos con MnOx, porque los revestimientos pueden romperse durante el transporte. Formas morfológicamente diversas de MnOx pueden obtenerse en función de la mezcla durante la síntesis (Michel et al., 2020). Lo antes mencionado señala la importancia de tener controlados los parámetros utilizados en los procesos de síntesis de los recubrimientos de óxido de manganeso.

2.8.3 Mecanismos de remoción por óxido de manganeso

Materia orgánica

La eliminación de DQO puede incrementarse en procesos de filtración y adsorción con la aplicación de MnOx debido a su mayor área superficial y porosidad. Se ha verificado que los óxidos de manganeso aumentan la actividad microbiana, lo que puede aumentar la eliminación de DQO (Liu et al., 2020; Xie et al., 2018).

Contaminantes nitrogenados (NH_4^+ , NO_3^- , NO_2^-)

La nitrificación y desnitrificación son reconocidas por ser los mecanismos dominantes de remoción de nitrógeno en sistemas descentralizados. Sin embargo, la nitrificación únicamente convierte el nitrógeno en diferentes formas y lo elimina (Cheng et al., 2021). Se ha promovido la desnitrificación utilizando MnOx porque este afecta de manera positiva la reproducción en las comunidades bacterianas desnitrificantes (Jiang et al., 2019; Yang et al., 2019). Cheng et al. (2021) reportaron que en una columna de lecho empacada con óxido de manganeso natural se removieron amonio, nitratos, nitritos y nitrógeno total de modo eficiente, y propusieron que, debido a que el aire penetraba difícilmente en la columna saturada de agua y el oxígeno disuelto era insuficiente para la nitrificación, el mecanismo mayoritario había sido la desnitrificación (Ji et al., 2020; Zhou et al. al., 2019). Esto condujo a que en el efluente la especie NH_4^+ fuera dominante (Cheng et al., 2021).

Fósforo (PO_4^{3-})

Los mecanismos principales de eliminación de fosfatos en columnas de lecho empacada son la precipitación y la adsorción en el material filtrante (Vohla et al., 2011). Por lo tanto, la selección de este material es muy importante para el rendimiento de los sistemas descentralizados que busquen eliminar este nutriente. En la bibliografía, se muestra que los óxidos de manganeso son materiales de sustrato eficaces para la eliminación de fosfatos. La remoción de PO_4^{3-} puede deberse a la mayor capacidad de unión de PO_4^{3-} a los óxidos de manganeso (Yang et al., 2019).

2.9 Técnicas de caracterización de materiales adsorbentes

Las propiedades de los materiales adsorbentes se identifican mediante diferentes técnicas, tales como la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR), microscopía electrónica de barrido (MEB), difracción de rayos X (DRX), análisis de porosidad, diámetro de poro, volumen de poro, y área superficial, entre otras (Sathasivam y Haris, 2010). Las técnicas que se mencionan continuación fueron utilizadas para el análisis de la zeolita natural (ZN), zeolita recubierta con óxido de manganeso (MnO_x) y óxido de manganeso (MnO_x), utilizados en este trabajo.

2.9.1 Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis)

La espectroscopia de absorción ultravioleta-visible (UV-Vis) es una técnica que mide de manera cuantitativa la atenuación del haz de luz que pasa a través de una muestra, o bien también por la reflexión de la luz de la superficie la muestra. Un espectro de absorción se obtiene al conocer la absorción de la muestra para cada longitud de onda incidente. El rango espectral de la región UV-Vis va de 100 a los 400 nm, aunque normalmente la mayoría de los espectrómetros trabajan a partir de los 200 nm, mientras que la región visible va a de los 400 a los 700 nm (Goldstein et al., 2017; Goberna y Faraldos, 2011).

Entonces, cuando se analiza una muestra por espectroscopia UV-Vis, la muestra interacciona con la luz, cuya energía está bien definida; si la energía de la luz empata con la diferencia de energía entre una posible transición electrónica por las moléculas presentes en la muestra, una parte de la luz incidente es absorbida, y los electrones de las moléculas serán promovidos a un estado electrónico de mayor energía. Un espectrómetro, que es el instrumento utilizado en esta técnica, registrará la cantidad de luz que logra cruzar a través de la muestra, con lo cual puede estimar la cantidad de luz que fue absorbida. En la Figura 2.5 se muestra un diagrama esquemático de un espectrómetro UV-Vis (Goberna y Faraldos, 2011).

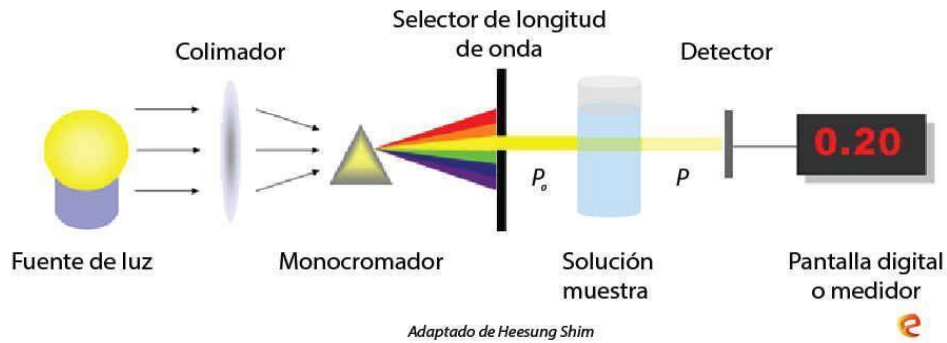


Figura 2.5. Representación gráfica del equipo de UV-Visible. Fuente: Rodrigues et al. (2018).

2.9.2 Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es un método versátil para el análisis de una amplia gama de muestras. Resuelve la mayoría de las limitaciones de otras técnicas espectroscópicas, y se puede utilizar tanto para fines cualitativos como cuantitativos. El análisis cualitativo se puede realizar midiendo la frecuencia de estas radiaciones, mientras que para el análisis cuantitativo se mide la intensidad de las radiaciones dispersas. Se basa en el efecto Raman, es decir, la frecuencia de una pequeña fracción de radiación dispersa es diferente de la frecuencia de la radiación incidente monocromática. Se basa en la dispersión inelástica de la radiación incidente a través de su interacción con moléculas en vibración, sondea las vibraciones moleculares (Singh y Mohan, 2016).

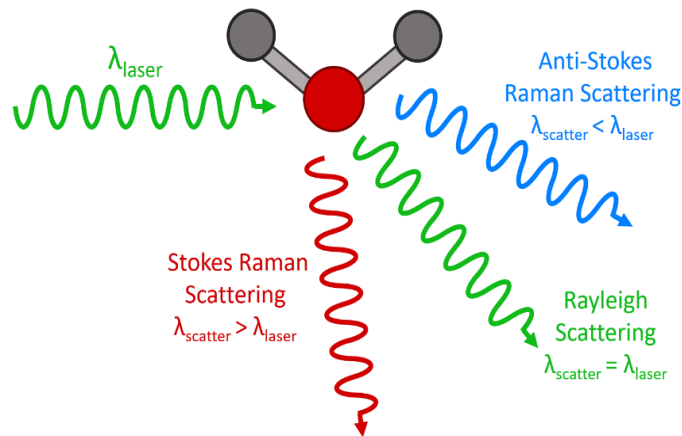


Figura 2.6. Tipos de dispersión de luz que suceden en la espectroscopia Raman. Fuente: Williams (2020).

En la espectroscopia Raman, la muestra se ilumina con un rayo láser monocromático que interactúa con las moléculas de la muestra y origina una luz dispersa. La luz dispersada que tiene una frecuencia diferente a la de la luz incidente (dispersión inelástica) se usa para construir un espectro Raman. Los espectros Raman surgen debido a la colisión inelástica entre la radiación monocromática incidente y las moléculas de la muestra. Cuando una radiación monocromática golpea una muestra, se dispersa en todas las direcciones después de su interacción con las moléculas de la muestra (Figura 2.6). Gran parte de esta radiación dispersa tiene una frecuencia que es igual a la frecuencia de la radiación incidente y constituye la dispersión de Rayleigh (Singh y Mohan, 2016).

2.9.3 Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS)

Esta espectroscopia se basa, como todas las espectroscopias, en la interacción entre la materia y los fotones; en este caso, el principio físico aplicado es el efecto fotoeléctrico. Cuando un fotón interacciona con un átomo, pueden ocurrir tres fenómenos diferentes: (1) el fotón puede pasar sin ninguna interacción, (2) el fotón puede interaccionar con una pérdida de energía parcial (*scattering*), y (3) el fotón puede interaccionar con un electrón de un orbital atómico con una transferencia total de la energía del fotón al electrón, lo que origina la emisión del fotoelectrón del átomo. El tercer proceso describe exactamente el proceso de la fotoemisión que es la base de la técnica XPS. La transferencia total de la energía del fotón al electrón es el elemento esencial de la fotoemisión (Hollas, 2004).

La fotoemisión se basa en la irradiación de una muestra con fotones cuya energía es mayor que la energía de enlace de los electrones de los átomos. Esto hace que los electrones salgan de la muestra con una energía cinética igual a la diferencia entre la energía del fotón y la energía de enlace (Figura 2.7). El análisis más básico de espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) de una superficie proporcionará la información cualitativa y cuantitativa en todos los elementos presentes (excepto H y He). Sin embargo, si se hace un estudio más profundo, se obtiene una información muy rica y detallada sobre la química, la estructura electrónica, la organización, y la morfología de una superficie. Así, XPS se puede considerar una de las herramientas analíticas más potentes de las disponibles actualmente (Qu y Meyer et al., 2013).

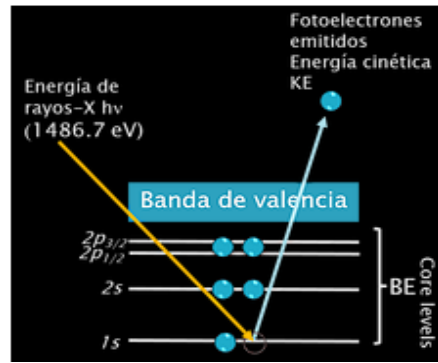


Figura 2.7. Fenómeno de fotoelectrones emitidos en XPS. Fuente: Qu y Meyer. (2013).

2.9.4 Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X se basa en la interferencia constructiva de los rayos X monocromáticos y una muestra cristalina. Estos rayos X son generados por un tubo de rayos catódicos; luego, son filtrados para producir radiación monocromática, tras lo cual un colimador los concentra y los dirige hacia la muestra (Figura 2.8). La interacción de los rayos incidentes con la muestra produce interferencia constructiva (y un rayo difractado) cuando las condiciones cumplen la ley de Bragg (Bunaciu y Aboul-Enein, 2015; Ecuación 2.5):

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (2.5)$$

donde n es un número entero, λ es la longitud de onda de los rayos X, d es el espacio interplanar que genera la difracción, y θ es el ángulo de difracción. Esta ley relaciona la longitud de onda de la radiación electromagnética con el ángulo de difracción y el espaciado de la red en una muestra cristalina. Estos rayos X posteriormente son detectados, procesados y contados (Bunaciu y Aboul-Enein, 2015).

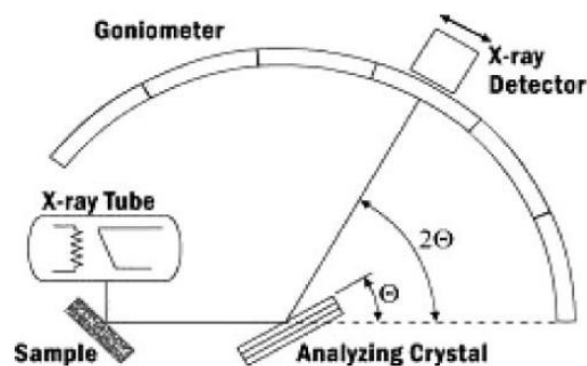


Figura 2.8. Diagrama sistemático de un difractómetro. Fuente: Bunaciu et al. 2015).

2.9.5 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

En un microscopio electrónico de barrido, un haz de electrones choca con la muestra que se va a analizar, y con esto se emiten electrones retrodispersados, secundarios y rayos X. Cada uno de estos fenómenos ofrece distinta información acerca de la muestra. Las partes más importantes del microscopio son: el filamento, las bobinas de barrido, las lentes electromagnéticas, el detector de electrones, y la bomba de vacío (Goldstein et al., 2017). (Figura 2.9).

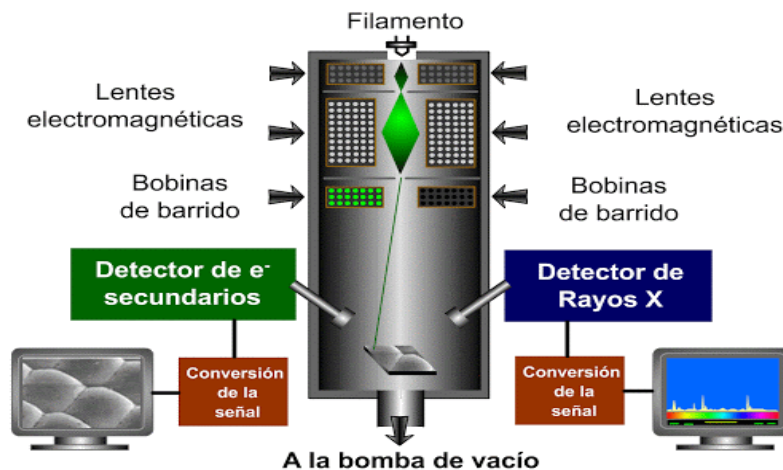


Figura 2.9. Sistema de funcionamiento MEB. Fuente: Beristain (2018).

Dentro de los fenómenos que tienen lugar en la muestra bajo el impacto de los electrones, el más importante en MEB es la emisión de electrones secundarios con energías de unas cuantas decenas de eV, seguido de la emisión de electrones retrodispersados con mayores energías. Hay detectores adecuados que seleccionan los electrones en función de su energía, permitiendo formar imágenes tanto con estos electrones. Los electrones secundarios son emitidos por la muestra en procesos inelásticos de ionización debido a la colisión con el haz incidente, altamente energético. Estos electrones, al ser de baja energía (hasta 50 eV), vuelven a ser absorbidos por átomos adyacentes y solo pueden escapar del espécimen los electrones secundarios generados cerca de la superficie. Debido a esto las imágenes formadas por electrones secundarios representan las características de la superficie de la muestra (Goldstein et al., 2017).

2.9.6 La espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDS)

Es un equipo que generalmente está adjunto al MEB para el análisis de composición basado en la emisión característica de rayos X. En años recientes, el creciente interés en esta técnica se debe al

desarrollo y perfección del detector de silicio, que permite análisis rápidos y precisos. Además, EDS permite la adquisición de un espectro, lineal elemental, perfilado y mapeo elemental (Goldstein et al., 2017).

2.9.7 Área superficial BET

La determinación del área específica BET se basa en los principios de la adsorción, la cual se define en este contexto como la adhesión de átomos o moléculas de gas a una superficie. La cantidad de gas adsorbido depende de la superficie expuesta, pero también de la temperatura, la presión del gas y la fuerza de interacción entre el gas y el sólido (Thommes et al., 2015).

En el análisis de área superficial BET, generalmente se usa nitrógeno debido a su disponibilidad en alta pureza y su fuerte interacción con la mayoría de los sólidos. Debido a que la interacción entre las fases gaseosa y sólida suele ser débil, la superficie se enfría con nitrógeno líquido para obtener cantidades detectables de adsorción. A continuación, se liberan gradualmente cantidades conocidas de nitrógeno gaseoso en la celda de muestra. Las presiones relativas menores que la presión atmosférica se logran creando condiciones de vacío parcial. Después de la presión de saturación, no se produce más adsorción, independientemente de cualquier aumento adicional de presión (Thommes et al., 2015; Hwang y Barron, 2011).

2.9.8 Técnica de estimación del área superficial específica (ASE) mediante la adsorción del azul de metileno.

Este método nos permite medir el área superficial específica (ASE) de los materiales filtrantes. Se utiliza el colorante azul de metileno en un rango de concentración conocido, en solución acuosa diluida, a temperatura ambiente y se determinan las isothermas de adsorción mediante análisis espectrofotométrico de las soluciones. El modo de adsorción está indicado por el tipo de isothermas. El ASE puede calcularse utilizando el valor máximo de absorción obtenido en las isothermas. La adsorción de colorantes se ha utilizado como sustituto del área superficial BET (Tewari y Thornton, 2010).

2.10 Modelos de adsorción

2.10.1 Modelo de Langmuir

El modelo de Langmuir se desarrolló originalmente para describir y cuantificar la adsorción de un adsorbato en un conjunto de sitios de adsorción y se ha utilizado para describir la adsorción tanto física como química. Este modelo se basa en los siguientes supuestos (Rezakazemi y Zhang, 2018).

- Cada sitio activo interactúa con una sola molécula de adsorbato.
- Las moléculas de adsorbato se adsorben en sitios localizados bien definidos, y la cobertura de saturación corresponde a la ocupación completa de estos sitios.
- Los sitios de adsorción son todos energéticamente equivalentes (homogéneos,) y no hay interacción entre moléculas adsorbidas adyacentes.

Cuando la adsorción obedece al modelo de Langmuir, ocurre una relación teórica entre el volumen del adsorbente y el volumen adherido a la superficie del adsorbente en condiciones de equilibrio; la concentración adsorbida también se puede describir como se muestra en la Ecuación 2.6:

$$q_e = \frac{bq_{max}C_e}{1+bC_e} \quad (2.6)$$

donde q_e y b son la capacidad de adsorción y la constante de equilibrio de adsorción, respectivamente, y q_{max} y C_e son la capacidad máxima de adsorción y la concentración del adsorbato en el equilibrio, respectivamente. La Ecuación 2.6 se puede reorganizar en una forma lineal, como se muestra en la Ecuación 2.7, para estimar los valores de las constantes b y q_{max} (Rezakazemi y Zhang, 2018).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bq_{max}} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (2.7)$$

3. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El agua que se emplea en las viviendas tiene un gran impacto en el consumo de este recurso, en parte debido a que en la mayoría de los hogares no se tiene la conciencia de ahorrar el agua, mitigar su contaminación y mucho menos reusarla. Sin embargo, existen alternativas para reducir el consumo de agua en el hogar, y las aguas grises, que en promedio constituyen 69% del total de agua que consume un hogar, representan una enorme área de oportunidad (Ghaitidak y Yadav, 2013).

Por una parte, el reúso domiciliario del agua se dificulta por la inexistencia de sistemas de drenaje separados para las aguas grises y las negras. Aunado a ello, no se cuenta con sistemas efectivos, económicos y seguros para poder descontaminar el agua *in situ*. Utilizar un sistema descentralizado de tratamiento de aguas grises (i.e., que se pueda construir en una casa), tiene numerosos beneficios. Entre estos se incluyen un menor consumo de energía asociado a la producción, tratamiento y distribución de agua, así como una menor presión sobre los cuerpos que abastecen de agua, y la reducción de las cargas contaminantes enviadas a las aguas receptoras (Voulvoulis, 2018).

Recientemente, se ha explorado el acoplamiento de zeolitas a óxidos metálicos tales como la magnetita, lo cual ha añadido la capacidad de oxidación a las propiedades de la zeolita así modificada (Gallo-González, 2021). Como ya se expuso, existen otros óxidos que también presentan propiedades interesantes desde el punto de vista del tratamiento del agua; entre estos se encuentran los óxidos de manganeso (MnOx; Post, 1999). El empleo de zeolitas modificadas con estos óxidos como materiales filtrantes en sistemas descentralizados podría incrementar su eficiencia en el tratamiento de aguas grises, de modo que se facilite su reúso en los hogares.

4. HIPÓTESIS

El recubrimiento de una zeolita natural de tipo mordenita con óxido de manganeso permitirá una mayor eficiencia en la remoción de contaminantes presentes en aguas grises domiciliarias respecto a la misma zeolita no modificada.

5. JUSTIFICACIÓN

En nuestro planeta, el agua es un recurso sumamente importante, sin el cual toda la vida que conocemos terminaría (Khamidov y Khamraev, 2020). Por lo tanto, la crisis del agua es un problema que debe ser tomado en cuenta como uno de los temas principales en cuestiones ambientales en México y el mundo. De hecho, la escasez de agua es uno de los principales riesgos mundiales según el reporte del World Economic Forum, el cual ha estimado un déficit del 40% en el suministro de agua a nivel mundial para 2030 si no se realizan cambios en la administración de este valioso recurso (Voulvoulis, 2018).

El cambio climático es quizás el problema ambiental más graves del siglo XXI; al mismo tiempo, el cambio social afecta en demasía y continuará afectando la demanda, la calidad y el aprovisionamiento de este recurso. Y por si fuera poco, la contaminación tiene el potencial de alterar gravemente la disponibilidad de agua; cabe señalar que el 80% de las aguas residuales retornan al ecosistema sin ser tratadas o reutilizadas (UNESCO, 2017). En México, el 76% se utiliza en el sector agrícola, el 14.4% en abastecimiento público, el 4.9% en la industria autoabastecida, y finalmente el 4.7% para la producción de energía eléctrica (CONAGUA, 2018); sin embargo, solamente el 10% de aguas residuales que retornan al ambiente reciben tratamiento (CONAGUA, 2018). La combinación de estos factores ha resultado en que 2,000 millones de personas carecen de acceso a servicios de agua potable gestionados de manera segura (OMS/UNICEF, 2020). Esta cifra es alarmantemente alta, por lo que se necesitan sumar esfuerzos para trabajar en estrategias y proyectos que ayuden a reutilizar de manera confiable el agua; de no ser así el daño a largo plazo será irreversible. Estos esfuerzos podrían generar un alto impacto positivo en la sociedad y el medio ambiente.

6. OBJETIVOS

6.1 Objetivo general

Determinar la capacidad de descontaminación de un óxido de manganeso (MnOx) soportado en una toba zeolítica rica en modernita hacia aguas grises domiciliarias sintéticas y reales en un sistema de tratamiento basado en columnas empacadas.

6.2 Objetivos específicos

1. Determinar, a través de una revisión bibliográfica, el óxido de manganeso más factible para ser depositado sobre una toba zeolítica y su posterior uso en el tratamiento de aguas grises.
2. Sintetizar el óxido de manganeso seleccionado, depositarlo en toba zeolítica y caracterizar los tres materiales (ZN, Z-MnOx, MnOx) por área superficial específica (ASE) mediante adsorción de azul de metileno y área superficial BET, microscopía electrónica de barrido (MEB), composición elemental (EDS), difracción de rayos X de polvos (DRX), espectroscopia raman y espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS).
3. Evaluar la adsorción de los contaminantes problema (DQO, N-NH₄⁺, N-NO₃⁻, PO₄³⁻) en aguas grises sintéticas en una columna de lecho empacado con ZN y Z-MnOx alimentada con flujo constante y caracterizar los dos materiales filtrantes antes y después del tratamiento por MEB-EDS y XPS.
4. Evaluar la adsorción de los contaminantes problema (DQO, DBO₅, N-NH₄⁺, N-NO₃⁻, N-NO₂⁻, PO₄³⁻, heterótrofos totales, *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Klebsiella aerogenes*) en aguas grises reales en una columna de lecho empacado con ZN y Z-MnOx alimentada con flujo constante y caracterizar los dos materiales filtrantes antes y después del tratamiento por MEB-EDS y XPS.
5. Evaluar las diferencias estadísticamente significativas entre las eficiencias conseguidas con ZN y Z-MnOx, tanto para el tratamiento de aguas grises sintéticas como reales.

7. MATERIALES Y MÉTODOS

7.1 Preparación de la zeolita recubierta con óxido de manganeso

Para realizar la síntesis del MnOx, y posteriormente usarlo para recubrir una zeolita tipo mordenita (ZN), se utilizó el método referido por Taffarel y Rubio (2010) y Wang et al. (2016), el cual se modificó para obtener resultados más eficientes. Primeramente, a la ZN se le aplicó un pretratamiento con NaCl para después recubrirla con el MnOx. A continuación se describe este proceso a detalle.

7.1.1 Descripción de la zeolita natural (ZN)

Se utilizó una toba rica en zeolita de tipo mordenita, la cual es un mineral de la clase de los tectosilicatos y su fórmula química es $[(Na_2CaK_2)Al_2Si_{10}O_{24}]$, su contenido de sílice es del 52-62% (Meneses-Salas, 2018). La toba se obtuvo de la localidad de Tezoantla, ubicada en el municipio de Mineral del Monte, Hidalgo, y que pertenece al sistema montañoso de la Sierra de Pachuca. Se trata de una cantera que se explota a cielo abierto para la obtención de roca ornamental, por lo que los residuos del corte y cubicación de la roca están esparcidos alrededor del banco de extracción (Gallo-González, 2021).

La mordenita presenta una estructura que está conformada por anillos de doce y ocho miembros, que pueden formar dos sistemas de poros principales. Su estructura es ortorrómbica y los parámetros de celda son 1.813 nm, 2.03 nm y 0.752 nm (Meneses-Salas, 2018). En estudios previos, se demostró que remueve eficientemente metales pesados (Cr y Pb) de soluciones acuosas (Sierra-Trejo et al., 2014), así como contaminantes típicos de las escorrentías urbanas (nutrientes, Mn y Pb) (Gallo-González, 2021).

7.1.2 Pretratamiento de la zeolita natural (ZN)

De acuerdo con lo reportado por Taffarel y Rubio (2010), se llevó a cabo un pretratamiento de la zeolita natural de tipo mordenita (ZN). A 500 mL de una solución de NaCl 1M se agregaron 30 g de ZN previamente lavada (una vez) con agua desionizada y filtrada. La ZN se dejó impregnar en la solución por 24 horas. Posteriormente, se lavó y filtró tres veces con agua desionizada y se llevó a la estufa para secarla a 60°C por 24 horas (Figura 7.1). A esta zeolita se le denominó zeolita-Na⁺.

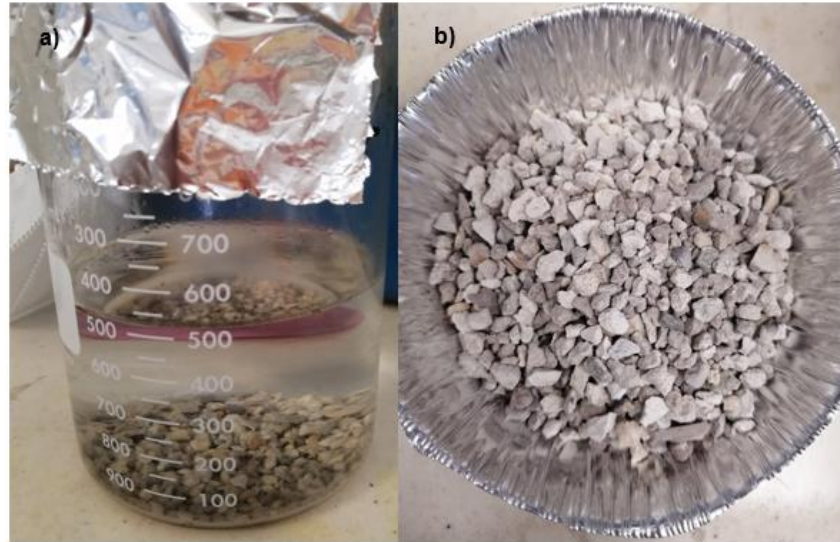


Figura 7.1 Pretratamiento de la zeolita: a) zeolita sumergida en solución de NaCl 1M; b) zeolita pretratada (zeolita- Na^+) después de 24 horas de secado.

7.1.3 Recubrimiento de la zeolita natural con óxido de manganeso (Z-MnOx)

El óxido de manganeso (MnOx) se precipitó en solución acuosa sobre la zeolita- Na^+ , como se indica en la Figura 7.2. Para ello, se pesaron 50 g de zeolita- Na^+ , que se agregaron a una solución preparada disolviendo 10.27 g de KMnO_4 en 500 mL de agua desionizada, la cual se puso a calentar. Cuando la solución alcanzó 90°C , se adicionaron 45 mL de HCl 6M a una velocidad de 0.5 mL/min y con agitación a 1200 rpm. El color de la solución cambió a color café oscuro, lo que indica la precipitación del MnOx (Taffarel y Rubio, 2010). Al término de la adición del HCl, la mezcla se dejó reposar por 15 minutos.

La zeolita recubierta de óxido de manganeso (Z-MnOx) obtenida se lavó y filtró cinco veces con agua desionizada. El MnOx sobrante se recuperó en un vaso de precipitado y se le retiró el sobrenadante. Cabe mencionar que el sobrenadante debe quedar transparente e incoloro y todo el óxido de manganeso debe precipitar, lo que indica que todo el KMnO_4 reaccionó. Para finalizar, la Z-MnOx y el MnOx se secaron a 60°C por 24 horas. Los materiales se almacenaron para su posterior uso o caracterización (Taffarel y Rubio, 2010; Wang et al., 2016). Es importante mencionar que posteriormente se realizó un tratamiento térmico al MnOx . Se pesaron 5 gramos del MnOx previamente secado a 60°C y se llevaron a la mufla marca Thermolyne 1300 Furnance

Modelo FB1315M por una hora. Se utilizaron cuatro temperaturas distintas (300, 500, 800 y 1100°C) para observar si este tratamiento influía en la composición estructural del material.

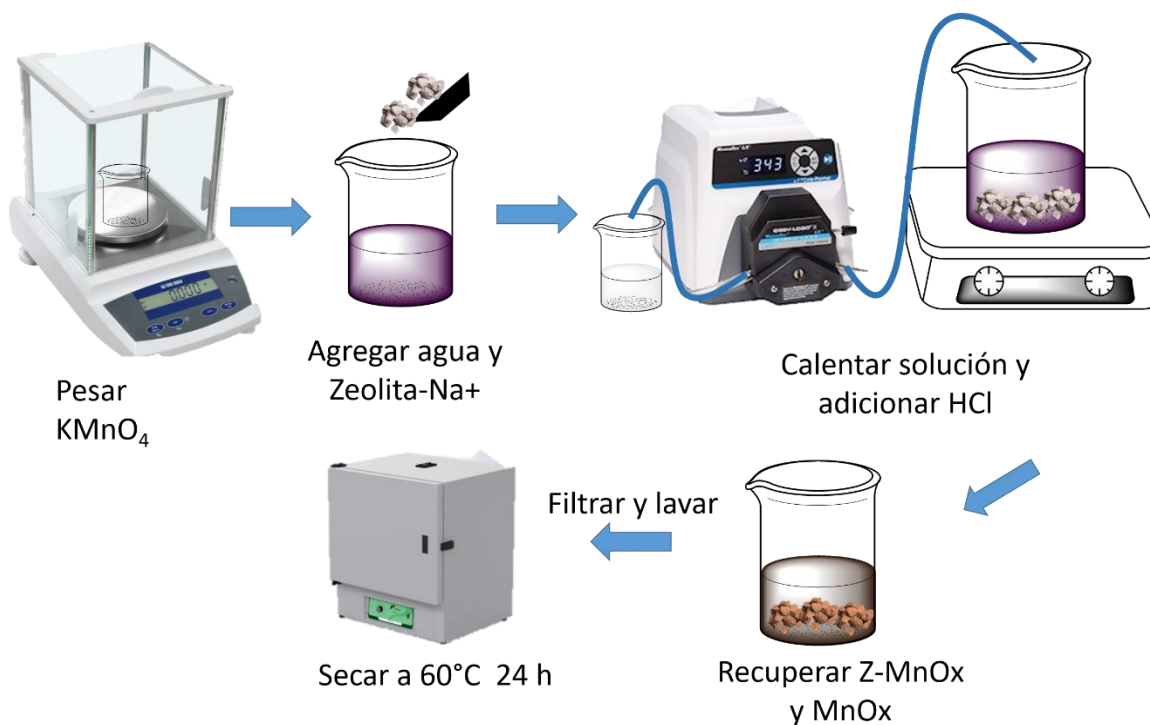


Figura 7.2. Esquema general del proceso de síntesis para la zeolita recubierta con óxido de manganeso (Z-MnOx).

7.2 Caracterización de los materiales filtrantes

7.2.1 Área superficial específica (ASE) mediante adsorción de azul de metileno

Para calcular el área superficial específica (ASE), primero se evaluó la capacidad de adsorción de azul de metileno (AM) de los materiales filtrantes (ZN, Z-MnOx y MnOx) en ensayos en el equilibrio. Para ello, se preparó una solución de azul de metileno (4 mg/L). Posteriormente, en seis matraces Erlenmeyer se agregaron 0.1, 0.2, 0.5, 0.75, 1.0 y 1.2 g de ZN o Z-MnOx, y 150 mL de la solución de AM en cada uno de ellos (Figura 7.3). En el caso del MnOx, en seis matraces Erlenmeyer se agregaron 0.01, 0.02, 0.05, 0.075, 0.1 y 0.12 g de MnOx seco. Los matraces se colocaron en agitación constante de 150 rpm por 48 horas a temperatura ambiente. Se midió la

absorbancia a 655 nm de la solución al inicio de las pruebas. Los datos experimentales obtenidos tras 48 horas de contacto se consideraron representativos del equilibrio.

Se realizó una curva de calibración para el AM, a partir de una solución patrón a 0.037 mg/L de este compuesto. Con la solución patrón se prepararon otras seis soluciones con concentraciones conocidas de AM (0.0037 – 0.0592 mg/L). Esta curva de calibración se utilizó para estimar la concentración de AM presente en las muestras obtenidas a partir de las mediciones de absorbancia utilizando una longitud de onda de 655nm. Una vez conocidas las concentraciones iniciales y en el equilibrio de AM en solución, se calculó la capacidad de adsorción (q , en mg/g) según la Ecuación 7.1, que representa la masa de AM adsorbido por cantidad de adsorbente añadida. Para las mediciones de absorbancia se utilizó un espectrofotómetro Genesys™ 10 UV-Visible (Thermo Scientific, Waltham).

$$q = \frac{X}{m} \quad (7.1)$$

Donde X es la cantidad de soluto adsorbido (mg de AM) y m la cantidad de adsorbente (g).

Utilizando el modelo de Langmuir tal y como se describe en la sección 2.10.1, se obtuvieron las isothermas de Langmuir para cada material utilizando la Ecuación 2.6 y se calculó la q_{max} con la Ecuación 2.7. Esta última es la que se utiliza en la Ecuación 7.2.

Posteriormente, se estimó el área superficial específica de los tres materiales utilizando la Ecuación 7.2 (Tewari y Thornton, 2010).

$$\text{Área superficial específica} = q_{max} * N * A \quad (7.2)$$

donde q_{max} es la capacidad máxima de sorción de adsorbente en mol/g; N es el número de Avogadro (6.023×10^{23} moléculas/mol) y A es el área por molécula en la superficie (m^2 /molécula). El área adsorbida por molécula de azul de metileno está reportada con un valor de 10^{-3} km^2/kg (Tewari y Thornton, 2010), que corresponde a la molécula que se encuentra plana sobre la superficie del adsorbente. Esta prueba se realizó dos veces bajo las mismas condiciones, de igual manera se hizo este análisis con la zeolita natural (ZN) y óxido de manganeso (MnOx).

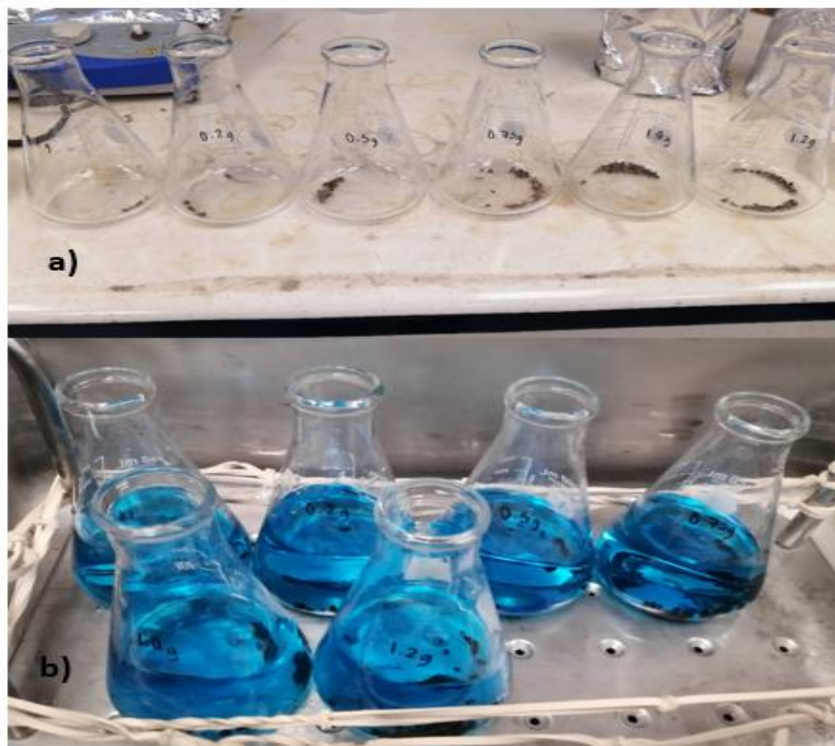


Figura 7.3. Matraces Erlenmeyer con a) zeolita recubierta de MnOx y b) zeolita recubierta de MnOx en solución de azul de metileno a 4 mg/L.

7.2.2 Área superficial BET

Los análisis de las características físicas los materiales filtrantes (ZN, Z-MnOx y MnOx) incluyeron el área superficial BET y las distribuciones de tamaño de poro. Estos se analizaron usando el método de adsorción de nitrógeno con el analizador de tamaño de poro y área de superficie automatizado de alta velocidad Quantachrome® ASiQwin™- Automated Gas Sorption Data Acquisition and Reduction a 77 K; para el análisis, se utilizó el modelo de adsorción BET. El cálculo del tamaño de poro siguió el método de Barret-Joyner-Halenda (BJH) de acuerdo con las rutinas de software implementadas. Las muestras fueron analizadas en la Universidad Autónoma Metropolitana unidad Iztapalapa.

7.2.3 Microscopía electrónica de barrido (MEB) y análisis elemental (EDS)

Diez muestras en total de los materiales filtrantes (ZN, Z-MnOx y MnOx) se analizaron por microscopía electrónica de barrido en un equipo JEOL JSM IT-300 (Akishima) con un alcance aumento de hasta 300 000x, ubicado en la Escuela Superior de Apan de la UAEH. Este equipo

cuenta con un equipo acoplado de EDS Oxford Instruments X-Max (Abingdon) para realizar simultáneamente el análisis elemental de las muestras.

La preparación de las muestras se realizó en un equipo Sputtering Denton Vacuum Desk V (Moorestown). Todas las muestras se recubrieron con oro durante un minuto. En el portamuestras del equipo, se colocó cinta de grafeno para después colocar encima las muestras. Posteriormente, este portamuestras se colocó en el equipo de MEB y se cerró el equipo para iniciar con el vacío. Por último, se hicieron los ajustes necesarios en el software del equipo para darle el mejor enfoque a las muestras y analizarlas por EDS. Las imágenes MEB se realizaron con electrones secundarios y también se midió la longitud de las partículas de MnOx. El análisis EDS se realizó por la técnica de mapeo, puntual y lineal.

7.2.4 Difracción de Rayos X (DRX)

El MnOx en polvo y seco se caracterizó en un equipo de difracción de Rayos X marca INEL (modelo EQUINOX 2000, Marsella), que se encuentra en al Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales de la UAEH; es un equipo de detección simultánea en el rango 2θ de 0 a 110 grados. Utiliza una radiación de Co-Ka1 (1.789010 Å), operación en 30 mA y 20 KV, voltaje de 220 V y resolución de 0.095 FWHM. Los difractogramas obtenidos se analizaron en la base de datos del programa Jade® versión 8, desarrollado por el Centro Internacional de datos de difracción (ICDD, por sus siglas en inglés).

7.2.5 Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman del MnOx se realizó un equipo Micro-Raman marca Horiba (Modelo LabRam HR Vis-633, Burlington) utilizando un láser He Ne 632.8 nm como radiación excitante. Estas muestras se analizaron en el Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C. (CIMAV) unidad Chihuahua.

7.2.6 Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS)

El análisis de espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) de los materiales filtrantes (Zn, Z-MnOx y MnOx) se realizó en un espectrómetro Thermo Fischer Scientific (Waltham) equipado con radiación de rayos X Al K α . Los estudios se realizaron en CINVESTAV unidad Mérida.

7.2.7 Medición de capacidad de intercambio catiónico (CIC)

La técnica utilizada consistió en extraer los iones de la zeolita con una solución de BaCl₂ y trietanolamina en zeolitas ácidas, o de (CH₃COO)₂Ba·H₂O en zeolitas neutras o alcalinas, con la finalidad de reemplazar todos los cationes por Ba²⁺. Este es posteriormente sustituido por Mg²⁺ al extraer la zeolita con una solución de MgSO₄ (Primo-Yúfera y Carrasco Dorrién, 1973). La valoración, se realiza utilizando una solución complejante de EDTA (0.05N). Esta cantidad de Mg²⁺ se cuantifica en una alícuota del extracto obtenido y por cálculo de la diferencia con respecto al contenido original de dicha solución, utilizando la Ecuación 7.3.

$$CIC = \frac{(M-N) 0.05 \cdot 2.5 \cdot 100}{p} \quad (7.3)$$

Donde:

CIC = Capacidad de intercambio catiónico en meq por 100 g de zeolita.

M = mL de solución complejante empleados en la valoración de 10 mL de solución de cambio B.

N = mL de la solución complejante empleados en la valoración de 10 mL de extracto de zeolita.

p = peso en gramos de zeolita.

2.5 = factor de dilución (dado que la extracción se realizó con 25 mL de solución B, de los cuales solo se usaron 10 mL para la valoración).

7.3 Operación de las columnas de lecho empacado

Las condiciones y características utilizadas en las columnas empacadas con ZN o Z-MnOx se muestran en la Tabla 7.1.

Tabla 7.1. Condiciones utilizadas en la columna de lecho empacado.

Material de la columna	Vidrio
Diámetro (cm)	3.8
Altura columna (cm)	32
Altura lecho (cm)	20
Masa del adsorbente (ZN o Z-MnOx, en g)	245
Volumen del lecho (mL)	251.3
Caudal, Q (mL/min)	5
Tiempo de residencia hidráulico (min)	50.3

Se utilizaron dos recipientes para almacenar el agua, uno de entrada y otro de salida. El primer recipiente se conectó a una bomba de flujo peristáltica Masterflex mediante una manguera por la que se transportó el agua gris hacia la columna. La bomba se calibró previamente para proporcionar de modo constante un flujo (Q) de 5 mL/min. La manguera se colocó en la parte superior de la columna. Después de que el agua gris terminara de atravesar el lecho, esta se recuperó en otro recipiente por medio de otra manguera. La columna de lecho empacada se tapó con aluminio para evitar la proliferación de microorganismos fotótrofos que pudieran afectar el funcionamiento de la columna (Figura 7.4).

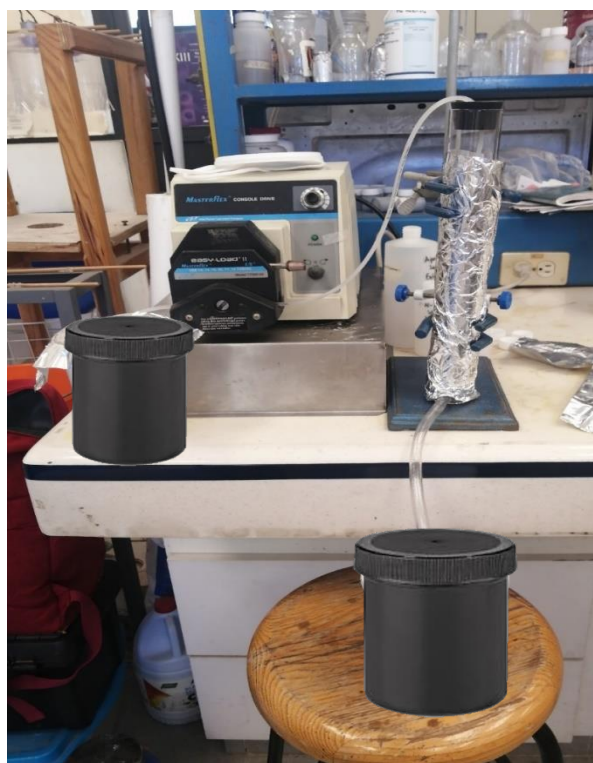


Figura 7.4. Montaje completo de la columna de lecho empacado.

7.3.1 Análisis del volumen de poro (V_p) de los materiales utilizados como lecho

Para determinar el volumen de poro del material utilizado (ZN o Z-MnOx) en las columnas de lecho empacado, se siguió la siguiente metodología (CAWST, 2017). Se midieron separadamente 500 mL de agua y 500 mL de zeolita seca y lavada, en probetas de un litro. Posteriormente, los 500 mL de zeolita se agregaron a la probeta con agua. Se midió el nivel del agua que quedó sobre la zeolita, como se observa en la Figura 7.5.



Figura 7.5. Probeta con zeolita y agua utilizada para medir el volumen de poro.

Por último, utilizando las Ecuaciones 7.4 y 7.5 se obtuvieron los valores de porosidad y volumen de poro, respectivamente, de las columnas empacadas con cada material de trabajo.

$$\text{Porosidad} = \frac{(\text{Volumen total de agua} - \text{Volumen de agua sobre material poroso})}{\text{Volumen total del material poroso}} \quad (7.4)$$

$$\text{Volumen de poro} = \text{Porosidad} * \text{volumen de la columna} \quad (7.5)$$

7.3.2 Alimentación con aguas grises sintéticas (AGS)

Por cada material, primero se condujeron 15 ciclos de alimentación con aguas grises sintéticas (AGS). Se realizó un ciclo al día, alimentando 0.5 L de agua gris por una hora y cuarenta minutos. Tras el término de la alimentación, se recuperó toda el agua infiltrada (efluente tratado) por la parte inferior de la columna. En cada ciclo se determinaron por triplicado las concentraciones de los contaminantes problema (DQO , N-NH_4^+ , N-NO_3^- , N-NO_2^- , PO_4^{3-}) y el pH, a la entrada y a la salida de la columna, como se indica en el apartado 7.4. El pH del agua gris de entrada y de salida se midió con un potenciómetro marca HANNA Instruments (modelo PH211, Woonsocket).

Preparación de las aguas grises sintéticas

En primer lugar se realizaron los cálculos correspondientes para preparar las soluciones concentradas de los contaminantes problema para la preparación del agua gris sintética. Se utilizó ácido láctico (10 g/L), glicerina (20 g/L), lauril sulfato de sodio (10 g/L), KH_2PO_4 (5 g/L), NH_4Cl

(1 g/L) y KNO_3 (500 mg/L). Cabe mencionar que estos contaminantes se eligieron de acuerdo con la bibliografía consultada (Abed y Scholz, 2016; Hourlier et al., 2005), ya que cada uno representa componentes que están presentes en un agua gris real. Las soluciones concentradas se almacenaron en recipientes de vidrio tapados con aluminio. Estas soluciones se dividieron en dos partes; una parte se mantuvo en refrigeración y la otra parte congelada para su posterior uso.

Para preparar el agua gris sintética se midieron 13 mL de cada una de las soluciones concentradas y se agregaron a 1.3 L de agua embotellada. La preparación del agua gris se preparó cada tercer día siguiendo el mismo procedimiento. Las características del AGS de entrada se muestran en la Tabla 7.2. Estas concentraciones son representativas del contenido de un agua gris real, de acuerdo con lo reportado en la bibliografía (Ghaitidak y Yadav, 2013; Maimon y Gross, 2018; Shaikh y Ahammed, 2020).

Tabla 7.2. Composición promedio del agua gris sintética.

Contaminante	Concentración promedio (mg/L)	Desviación estándar
N-NH₄⁺	12	3.7
N-NO₃⁻	6	1.9
N-NO₂⁻	0	0
NT	18	5.6
DQO	464	78.5
PO₄³⁻	57	3.9

NT = N-NH₄⁺ + N-NO₃⁻ + N-NO₂⁻.

Para cada ciclo que se llevó a cabo en la columna se utilizaba agua gris sintética nueva. Para el agua gris de entrada, se recuperaban 0.3 L, los cuales se dividían en diferentes recipientes para el análisis posterior de cada contaminante. Al final de cada ciclo el agua gris de salida se homogenizó, se midió su volumen en una probeta y posteriormente se separó y almacenó en diferentes recipientes, de acuerdo con la técnica analítica que se le realizó (DQO, N-NH₄⁺, N-NO₃⁻, N-NO₂⁻, PO₄³⁻). Las muestras se mantuvieron congeladas hasta su análisis.

Es importante mencionar que todos los recipientes donde se almacenaron las muestras, así como aquellos en donde se contuvo el agua gris sintética de entrada y de salida, deben lavarse con cuidado, ya que esto afecta las mediciones de fosfatos, específicamente. Todo el material se lavó con jabón sin fosfatos y ácido sulfúrico, y se enjuagó con agua destilada caliente.

7.3.3 Alimentación con aguas grises reales (AGR)

Para comenzar con estas pruebas, se realizaron cuatro ciclos preliminares para observar el funcionamiento de la columna utilizando AGR. Tomando en cuenta que en estos experimentos también se analizaron contaminantes microbiológicos, se tuvieron que tener precauciones adicionales. Con la información recabada en estos ciclos previos, se obtuvo la información necesaria acerca de las condiciones de operación de las columnas.

El AGR se obtuvo del lavado de ropa doméstico utilizando únicamente detergente y agua, se recolectó diariamente en frascos de vidrio de 1 L, los cuales se lavaron previamente con jabón libre de fosfatos y esterilizados en autoclave. Las mangueras que se utilizaron para hacer pasar el agua por las columnas se desinfectaron después de cada ciclo. El recipiente donde se recolectó el efluente de salida también se lavó con jabón sin fosfatos y se esterilizó. Se utilizó un volumen de 0.7 L de AGR por ciclo (Figura 7.6).

Se condujeron 15 ciclos de tratamiento de AGR por cada material, en las condiciones ya referidas (§ 7.3). Se analizó el agua a la entrada y la salida de la columna en término de los siguientes contaminantes (por triplicado): DQO, DBO₅, N-NH₄⁺, N-NO₃⁻, N-NO₂⁻, PO₄³⁻, heterótrofos totales, *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Klebsiella aerogenes*. También se midió el pH del agua a la entrada y a la salida de la columna con un potenciómetro marca HANNA Instruments (modelo PH211, Woonsocket).

Para cada ciclo que se llevó a cabo en la columna se utilizaba AGR nueva, es decir, producida el mismo día. Para el agua gris de entrada, se reservaban 0.7 L, los cuales se dividían en diferentes recipientes para el análisis posterior de cada contaminante. Al final de los ciclos el agua gris de salida se homogenizó, se midió su volumen en una probeta y posteriormente se separó y almacenó en diferentes recipientes, según la técnica analítica a realizar (DQO, DBO₅, N-NH₄⁺, N-NO₃⁻, N-NO₂⁻, PO₄³⁻, heterótrofos totales, *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Klebsiella aerogenes*). Las muestras se mantuvieron congeladas hasta su análisis.

Es importante mencionar que todos los recipientes donde se almacenaron las muestras, así como aquellos en donde se contuvo el AGR de entrada y de salida, deben lavarse con cuidado, también se lavaron con jabón sin fosfato y ácido sulfúrico, y se enjuagaron con agua destilada caliente. Para los análisis microbiológicos, la muestra se tomó directamente de los recipientes de vidrio donde se almacenaba el AGR de entrada y de salida, con puntas de micropipeta previamente esterilizadas.



Figura 7.6. Montaje de la columna de lecho empacada alimentada con agua gris real.

7.4 Técnicas analíticas

7.4.1 Demanda Química de Oxígeno

Esta técnica corresponde al método 5220 D (APHA, 2012). En primer lugar, se preparó una solución digestora mezclando 5.108 g de $K_2Cr_2O_7$ disueltos en 500 mL de agua desionizada, con 16.65 g de $HgSO_4$ disueltos en 83.5 mL de H_2SO_4 , que posteriormente se aforó a 500 mL con agua desionizada. A continuación, se preparó una solución de 5.071 g de Ag_2SO_4 en 500 mL de H_2SO_4 concentrado. Teniendo estas dos soluciones, se agregaron 2.5 mL de la muestra sin filtrar, 1.5 mL de la solución digestora y 3.5 mL de la solución de Ag_2SO_4 . Estos tubos Pyrex de 16 x 100 mm se colocaron en un bloque de digestión (COD Reactor, HACH, Loveland) a $150^\circ C$ durante dos horas. Al finalizar la digestión, las muestras se dejaron reposar un día para después analizar la absorbancia a 600 nm. Para conocer los niveles de DQO, se realizó una curva de calibración con soluciones a distintas concentraciones (50, 100, 200, 300, 400 y 600 mg DQO/L) las cuales se prepararon a partir de una solución patrón con 0.0850 g de biftalato de potasio ($C_5H_5KO_4$) en 100 mL de agua (1000 mg DQO/L).

7.4.2 Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO₅)

Esta técnica comprende dos fases. La primera es la preparación de la muestra. El pH se debe encontrar entre 6 y 8; de no ser así, el valor se ajusta con HCl o NaOH 0.1M. Luego, se mide el volumen de la muestra (el cual depende del intervalo de DBO₅ que contenga la muestra) y se agrega a las botellas ámbar del equipo WTW OxiTop®-i IS6 (Weilheim); a cada una de ellas se coloca un imán de agitación, así como dos grageas de NaOH en el compartimento correspondiente para capturar el CO₂ producido por la oxidación de la materia orgánica. Por último, las botellas se tapan con los cabezales del equipo y se colocan en la parrilla de agitación.

En la segunda fase se inicia la medición oprimiendo las teclas S y M de los cabezales del equipo hasta que en la pantalla aparezcan dos ceros. Los cabezales inician automáticamente la medición cuando las botellas han llegado a 20°C, y cada 24 horas registran la medición del oxígeno consumido. Durante los cinco días se debe de mantener en agitación y temperatura constante.

7.4.3 Amonio (N-NH₄⁺)

Para medir el nitrógeno amoniacal se utilizó el método del fenato (4500-NH₃ F, APHA, 2012). Primeramente, se prepararon las soluciones: el reactivo del fenato (disolviendo 2.5 g de NaOH y 10 g de fenol en 10 mL de agua desionizada); MnSO₄ 0.003M y 0.5 mL de NaClO al 1% (con un pH entre 6 y 7 que se obtiene por adición de HCl diluido). Para continuar con el método, se mezclaron 10 mL de la muestra filtrada, 50 µL de la solución de MnSO₄, 0.5 mL de solución de NaClO y 0.6 mL del reactivo de fenato, en este orden e inmediatamente. La mezcla se dejó reposar por 10 minutos para después medir la absorbancia a 600 nm. Para la curva de calibración se prepararon soluciones de 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5 y 3 mg/L las cuales se realizaron a partir de una solución patrón de NH₄Cl de 100 mg/L (381.9 mg de NH₄Cl/L).

7.4.4 Nitratos (N-NO₃⁻)

De acuerdo a lo reportado en la bibliografía (Mubarak et al., 1977), se preparó ácido fenildisulfónico agregando 25 g de fenol blanco en 150 mL de H₂SO₄, concentrado. También, se preparó una solución de KOH 12N. Para analizar la muestra, se tomó una alícuota de 10 mL de la muestra filtrada y se evaporó a sequedad. El residuo se mezcló con 2 mL de ácido fenildisulfónico. Posteriormente, la mezcla se diluyó con 20 mL de agua destilada y después se añadieron 7 mL de la solución de KOH, utilizando agitación hasta que se desarrolló la máxima coloración amarilla. Por último, la solución se aforó a 50 mL con agua destilada y se leyó la absorbancia a 410 nm. Para

realizar la curva de calibración, se utilizaron concentraciones de 0 a 2 mg/L de N-NO_3^- a partir de una solución madre preparada con 0.7218 g de KNO_3 anhidro por L de agua desionizada, lo cual equivale a 100 mg/L de N-NO_3^- .

7.4.5 Nitritos (N-NO_2^-)

Se utilizó una técnica de cuantificación de N-NO_2^- basada en la reacción de Griess-Ilosvay (4500- NO_2^- ; APHA, 2012). En primer lugar, se preparó el reactivo de color, disolviendo 25 mL de H_3PO_4 al 85% y 2.5 g de sulfanilamida en 200 mL de agua desionizada. Posteriormente se añadió 0.25 g de N-(1-naftil)-etilendiamina diclorohidratado y se aforó a 250 mL con agua desionizada. A 50 mL de la muestra filtrada se añadieron 2 mL del reactivo de color; se dejó reposar por 10 minutos y después se midió la absorbancia a 543 nm. Esta reacción sucede a pH ácidos (2 - 2.5) en donde se forma un compuesto azo colorido (rojizo-violeta) a través del acoplamiento de la sulfanilamida diazotizada con el N-(1-naftil)-etilendiamina diclorohidratado; el color que se produce es directamente proporcional a la cantidad de nitritos presentes. La solución patrón para la curva de calibración se preparó disolviendo 0.0114 g de NaNO_2 (previamente secado a 105°C por 2 horas), en 50 mL de agua desionizada, lo que equivale a 250 mg/L. A partir de esta solución patrón se prepararon soluciones a 0.02, 0.06, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, y 0.5 mg/L de N (Rivera-Rodríguez, 2020).

7.4.6 Fosfatos (PO_4^{3-})

Para medir los fosfatos se siguió el método del ácido ascórbico (4500-PE, APHA, 2012). Se debe de hacer hincapié que absolutamente todo el material empleado en esta técnica (incluyendo contenedor de agua, espátulas, pipetas, etcétera.), debe seguir un riguroso proceso de lavado, el cual se describe a continuación. En primer lugar se lavó el material con jabón especial libre de fosfatos. Se enjuagó con agua desionizada caliente y después con ácido sulfúrico concentrado y por último, se enjuagó nuevamente con suficiente agua caliente hasta asegurarse que no queden residuos de ácido sulfúrico (Rivera-Rodríguez, 2020).

Se preparó una solución con 0.232 g de $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (tartrato doble de K^+ y Na^+) en 125 mL de agua, y otra disolviendo 10 g de molibdato de amonio en 250 mL de agua. También se preparó una solución de ácido ascórbico disolviendo 0.88 g de ácido ascórbico en 50 mL de agua. Se mezclaron 25 mL de la muestra, 0.5 mL de H_2SO_4 concentrado, 2.5 mL de solución de tartrato doble de K^+ y Na^+ , 2.5 mL de la solución de molibdato de amonio y 0.5 mL de la solución de ácido ascórbico, las cuales se prepararon previamente. La mezcla se dejó reaccionar durante una

hora para después medir la absorbancia a 690 nm. La curva de calibración se preparó a partir de una solución patrón de 0.0287 g de KH_2PO_4 disueltos en 100 mL de agua, lo que equivale a 200 mg/L de fosfatos. A partir de esta solución se realizaron diluciones de 1, 2, 3, 4 y 5 mg $\text{PO}_4^{3-}/\text{L}$.

7.4.7 Contaminantes microbiológicos

Para los análisis microbiológicos del AGR, es importante mencionar que todo el material a utilizar en esta técnica se esterilizó en la autoclave marca All American (modelo 1941X, Manitowoc) a 120°C y 15 psi por 40 minutos (Figura 7.7).



Figura 7.7 Material dentro de la autoclave antes de ser esterilizado.

Preparación de los agares

Se utilizaron dos tipos diferentes de agares, dependiendo de los microorganismos que se determinaron. Para heterótrofos en placa se utilizó el agar cuenta estándar (standar methods agar (PCA)), su reacción característica para la cuantificación de microorganismos son únicamente colonias incoloras; para *Pseudomonas aeruginosa*, *Klebsiella aerogenes* y *Escherichia coli* se utilizó el agar cromogénico coliformes (coliforms chromogenic agar (CCA)), su reacción característica para la cuantificación de microorganismos fue para *Pseudomonas aeruginosa* colonias incoloras, para *Klebsiella aerogenes* colonias de rojo a rosa y para *Escherichia coli*

colonias azul oscuro a violetas. Los dos agares utilizados fueron de la marca Pronadisa, España. Para cada tipo de agar, se siguieron las indicaciones de fabricante para su preparación. El agar se vertió en cajas Petri de vidrio con un volumen de 15 mL (Figura 7.8). Por último, se dejó que el agar solidificara a temperatura ambiente. Las cajas que no se utilizaron inmediatamente se guardaron en refrigeración hasta su uso.



Figura 7.8. Cajas Petri con el agar correspondiente.

Se realizaron diluciones decimales seriadas de las muestras de AGR utilizando una solución salina isotónica al 0.85% de NaCl. En este trabajo solo se realizaron diluciones hasta 10^{-2} . Se colocaron 100 μL de la muestra o dilución en el centro de la caja. Posteriormente, se esparció la muestra en toda la superficie del agar con ayuda de una aza varilla triangular (Figura 7.9). Este procedimiento se realizó por duplicado por cada muestra y dilución con las que se trabajó. Las muestras que se sembraron en el agar cromogénico coliformes y se llevaron a la incubadora a 37°C por 24 horas, mientras que las muestras que se sembraron en el agar de cuenta estándar se mantuvieron a temperatura ambiente por el mismo periodo.

Conteo de colonias y remoción

El conteo de UFC (Unidades Formadoras de Colonias) de heterótrofos totales y *Pseudomonas aeruginosa*, *Klebsiella aerogenes* y *Escherichia coli* se realizó después de 24 horas de incubación.

Para tal efecto, se utilizó la Norma Oficial Mexicana NOM-092-SSA1-1994, que se describe el método para la cuenta de bacterias aerobias en placa (DOF, 1994). Con los resultados obtenidos se creó una base de datos con el conteo de cada dilución por duplicado expresada en UFC/mL.

Se midió la capacidad de eliminación decimal (CED) utilizando la Ecuación 7.6 (Hijnen et al., 2010), donde C_0 representa la concentración del indicador en el AGR a la entrada de la columna, y C la concentración del indicador en el agua a la salida de la columna.

$$CED = \log_{10} \frac{C_0}{C} \quad (7.6)$$



Figura 7.9. Procedimiento de sembrado por extensión en placa.

7.4.8 Análisis de manganeso en solución

Para comprobar si el recubrimiento de MnOx se desprendía de la zeolita natural, se midió el manganeso presente en las muestras después de haber pasado por la columna de lecho empacado con Z-MnOx. Se utilizó la técnica de absorción atómica, para lo cual primero se llevó a cabo una digestión de las muestras para que el equipo no se dañara y se solubilizara el manganeso coordinado a la materia orgánica contenida en las muestras.

En un vaso de precipitado se colocaron 20 mL de la muestra a digerir. Posteriormente se agregó 1 mL de HNO₃ concentrado y colocó en la parrilla de calentamiento a 95°C aproximadamente. El vaso se tapó con un vidrio de reloj y se dejó en reflujo por 40 minutos. Después se dejó en ebullición lenta hasta obtener un volumen de alrededor 10 mL. Se agregaron 0.5 mL de HNO₃ adicionales y continuó con la evaporación hasta tener un volumen de 3 o 4 mL. Por último, la solución se recuperó en otro recipiente y se enjuagó el vaso de precipitado con agua desionizada hasta conseguir un volumen final de 20 mL.

Luego de realizar la digestión de todas las muestras, se analizó el contenido de manganeso mediante un espectrómetro de absorción atómica Spectra 880 (modelo AA-6200, Australia) con horno de grafito y generador de hidruros, que se encuentra en el Área Académica de Química de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Las medidas se realizaron con un ancho de rendija de 0.7 nm utilizando una lámpara de cátodo hueco. Los datos para el gráfico de la curva de calibración se obtuvieron trabajando con una solución estándar de manganeso (0.05 – 5 mg/L) y registrando la absorbancia a 328.1 nm. Se utilizó acetileno como gas de arrastre y una lámpara de manganeso.

7.5 Análisis estadístico de diferencias significativas

Se utilizó el software Microsoft Excel 2013 para calcular y graficar los porcentajes de remoción. Las barras de error muestran gráficamente la magnitud del error asociado con cada marca de datos.

Los análisis estadísticos consistieron en una prueba de normalidad Anderson-Darling, el análisis de varianza de un solo factor (ANOVA) y el método de comparación de Tukey para determinar diferencias estadísticamente significativas. Todos los análisis se realizaron con el *software* Minitab 18 (Minitab, LLC, State College, Pensilvania, E.U.A.), y considerando $p < 0.05$ como el nivel de significancia estadística.

8. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

8.1 Selección del óxido de manganeso a utilizar como material filtrante

Se realizó una revisión bibliográfica de los distintos tipos de óxido de manganeso que podrían ser utilizados para el tratamiento de aguas grises (§Tabla 2.2 y 2.3). Taffarel y Rubio (2010) reportaron la síntesis de la vernadita, que es un óxido de manganeso con una estructura laminar que forma capas. Además, tiene un área de superficie específica alta, defectos estructurales y un estado de valencia mixto de Mn, que desempeña un papel fundamental en los ciclos biogeoquímicos del metal y del carbono (Wang et al., 2021). También se encontraron reportes de que se utiliza como adsorbente y oxidante de metales pesados y algunos contaminantes tanto orgánicos como inorgánicos (Wang et al., 2021; Zhang et al., 2018; Zixuan et al., 2017). Al realizar esta revisión bibliográfica también se observó la escasa información disponible acerca de este material y específicamente de sus aplicaciones en tratamiento de aguas grises. Por estas razones se decidió utilizar vernadita como el óxido de manganeso a estudiar en este trabajo.

8.2 Síntesis de la zeolita natural recubierta con óxido de manganeso (Z-MnOx)

Utilizando la metodología descrita en el apartado 7.1.3, se sintetizaron 704 gramos de Z-MnOx, los cuales se utilizaron como uno de los materiales filtrantes a estudiar en la columna empacada para la descontaminación de aguas grises. Los 704 gramos fueron más que suficientes para llenar dos veces la columna empacada con la que se trabajó, la cual tiene una capacidad de 300 cm³. El material restante se reservó para su caracterización.

8.3 Caracterización de los materiales filtrantes

El objetivo principal de las técnicas de caracterización que a continuación se describen fue adquirir un conocimiento más amplio de cómo funcionan estos materiales en el tratamiento de aguas grises. Además, se buscó identificar las fases del óxido de manganeso sintetizado y conocer con detalle las propiedades que presenta.

8.3.1 Área superficial específica (ASE) mediante adsorción de azul de metileno

Este análisis se llevó a cabo con los tres materiales de estudio (ZN, Z-MnOx y MnOx), según lo descrito en la sección 7.2.1. Al realizar las pruebas de adsorción se observó que aproximadamente después de cuatro horas de contacto, la ZN y la Z-MnOx ocasionaron cambios visibles en la coloración de la solución de AM (Figura 8.1a). En el equilibrio, es decir, tras 48 horas de contacto, las soluciones que contenían 1.2, 1.0 y 0.75 g se observaron transparentes, como se muestra en la Figura 8.1b. Para el caso del MnOx, la disminución de color en la solución comenzó a observarse en un tiempo de contacto menor, de aproximadamente una hora. Esto se atribuyó a que el MnOx presentó una mayor área superficial específica, como se mostrará a continuación.

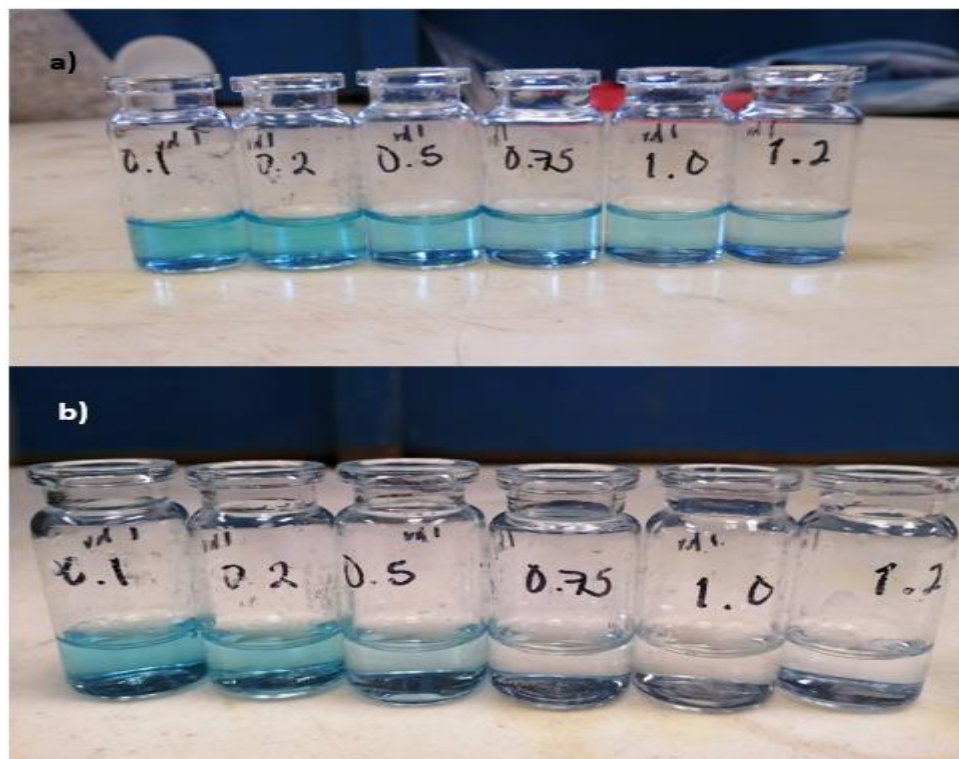


Figura 8.1. a) Soluciones de azul de metileno después de cuatro horas en contacto con zeolita recubierta de MnOx y b) soluciones de azul de metileno después de 48 horas en contacto con zeolita recubierta de MnOx.

En general, la isoterma de adsorción describe cómo los adsorbatos interactúan con los adsorbentes y, por lo tanto, es fundamental para optimizar el uso de estos materiales como adsorbentes (Alshameri et al., 2014). La isoterma de adsorción de Langmuir asume que la adsorción tiene lugar

en sitios homogéneos específicos en la superficie del adsorbente, lo que conduce a una adsorción en monocapa (Rida et al., 2019). El parámetro q_{max} representa la saturación de la monocapa en equilibrio, y b indica la constante de equilibrio de adsorción (Alshameri et al., 2014).

Las figuras 8.2, 8.3 y 8.4 muestran los datos experimentales y su ajuste al modelo de Langmuir para ZN, Z-MnOx y MnOx, respectivamente. Esto se consiguió mediante la linearización del modelo (Ecuación 2.7) y el cálculo de los parámetros q_{max} y b , los cuales se muestran en la Tabla 8.1 para los tres materiales filtrantes analizados, al igual que el coeficiente de correlación de Pearson correspondiente a cada ajuste. El valor de este coeficiente fue superior a 0.99 en los tres casos, lo que evidencia el buen ajuste al modelo de Langmuir y por lo tanto que el proceso de adsorción del AM estuvo dominado por interacciones de monocapa.

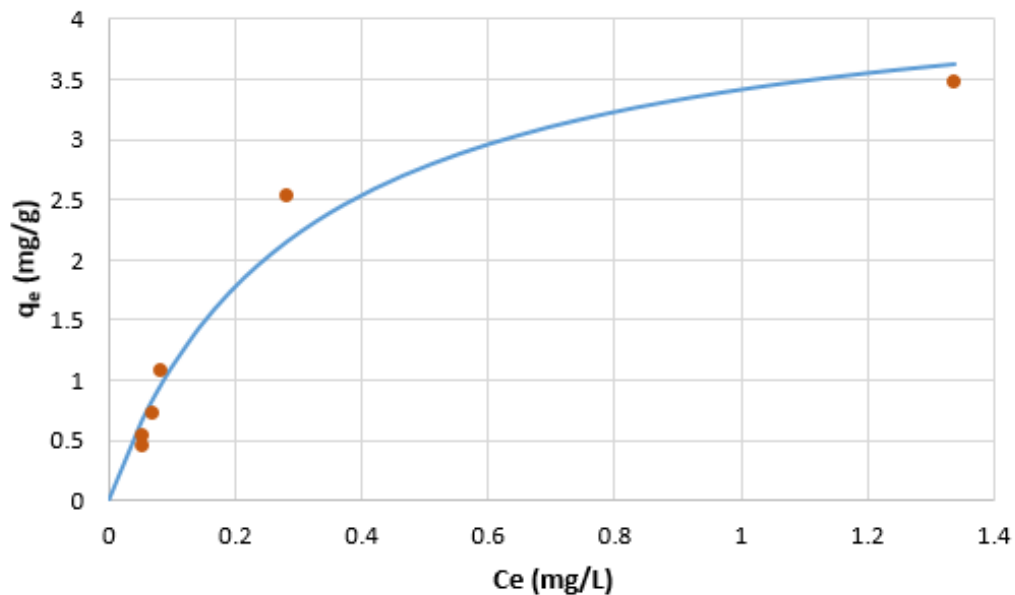


Figura 8.2. Ajuste de la isoterma de Langmuir a la adsorción de azul de metileno en zeolita natural. Los puntos representan los datos experimentales y la línea continua, los datos teóricos.

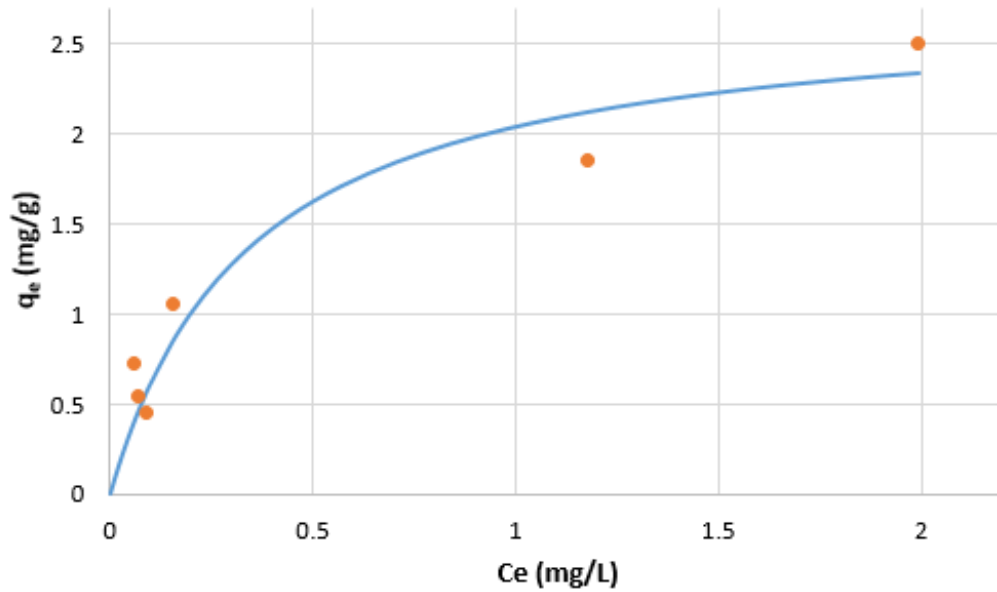


Figura 8.3. Ajuste de la isoterma de Langmuir a la adsorción de azul de metileno en zeolita recubierta de MnOx. Los puntos representan los datos experimentales y la línea continua, los datos teóricos.

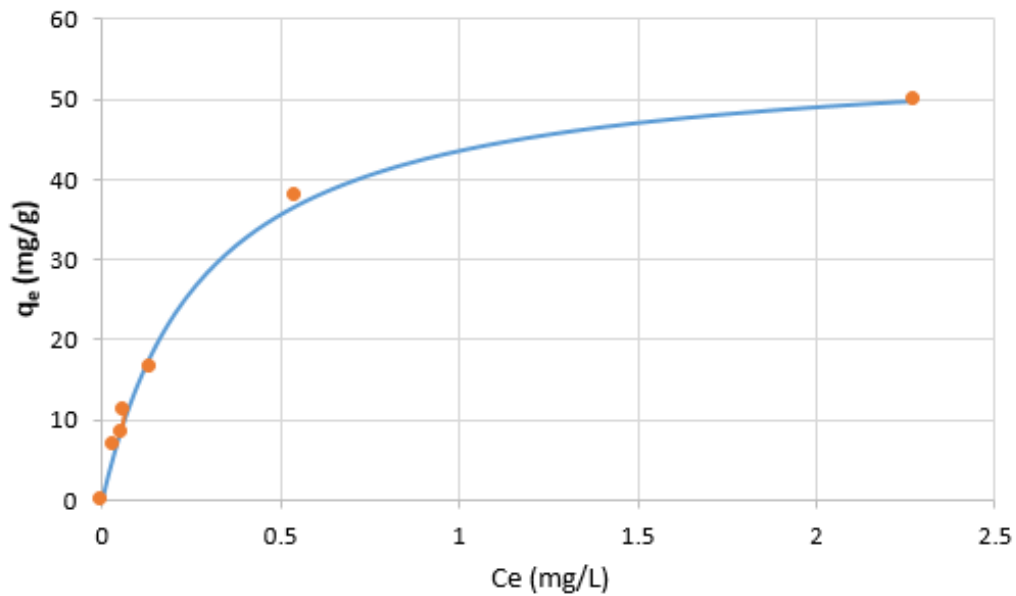


Figura 8.4. Ajuste de la isoterma de Langmuir a la adsorción de azul de metileno en óxido de manganeso. Los puntos representan los datos experimentales y la línea continua, los datos teóricos.

Tabla 8.1. Parámetros de las isothermas de Langmuir ajustadas a la adsorción de azul de metileno en los tres materiales de estudio.

Muestra	q_{max} (mg/g)	b (L/mg)	R^2
Zeolita natural (ZN)	4.44	3.34	0.98
Zeolita recubierta (Z-MnOx)	2.74	2.91	0.99
Óxido de Mn (MnOx)	56.17	3.49	0.99

De acuerdo con Gallo-González (2021), el valor de q_{max} para adsorción de AM (0.0036 mg/g) sobre la misma zeolita natural es muy inferior al que se calculó aquí (4.44 mg/g); cabe señalar que este valor se obtuvo prácticamente bajo las mismas condiciones experimentales. En la Z-MnOx, la capacidad máxima de adsorción de AM disminuyó con respecto a la zeolita natural, pero siguió siendo mayor al valor reportado por Gallo-González (2021). Posiblemente, estas diferencias de adsorción se pueden explicar como causa de la versatilidad composicional y mineralógica que puede poseer la toba zeolítica de Tezoantla. Torres-Pérez (2005) reportó valores de q_{max} de 1.71 y 1.05 mg/g para adsorción de colorantes R-40 (Rojo arulla) y A-5 (Amarillo 5), respectivamente, para una zeolita natural de tipo clinoptilolita modificada con el surfactante bromuro de hexadecil-trimetil-trimetil-amonio (HDTMA-Br), que son del mismo orden de magnitud que los aquí representados, para la ZN y la Z-MnOx.

De los tres materiales analizados, el MnOx fue el material que presentó los valores de q_{max} y b más elevados. También podemos observar que la Z-MnOx es el material que presenta el valor más bajo para q_{max} (2.74 mg/g), por lo que podemos suponer que el recubrimiento con óxido de manganeso afectó la porosidad natural de la zeolita, lo que a su vez condujo a una menor capacidad de adsorción del AM. Sin embargo, dado que el MnOx fue el material con la mayor capacidad de adsorción de este compuesto, es posible que hubiera ocurrido una aglomeración de MnOx al momento de realizar el recubrimiento de la ZN y a su vez afectado negativamente esta propiedad. Como se mostrará en la siguiente sección (§ 8.3.2), la hipótesis anterior se corroboró con los análisis de área superficial BET, que mostraron la misma tendencia.

Utilizando la Ecuación 7.2 y el valor de q_{max} calculado a partir del ajuste al modelo de Langmuir, se estimó el ASE. Para la zeolita natural se estimó un valor de 10.86 m²/g, que fue semejante al resultado obtenido por Gallo-González (2021) mediante análisis BET (14.03 m²/g). El ASE calculada para la Z-MnOx y el MnOx fue de 6.71 y 137.5 m²/g, respectivamente. En una investigación realizada con una clinoptilolita natural chilena, se reportó que los experimentos realizados con AM también se ajustaron correctamente a la ecuación de Langmuir, y que con los datos obtenidos se calculó una área superficial específica (ASE) de 55 m²/g (Englert y Rubio, 2005). Sin embargo, las condiciones en las que se midió el área superficial fueron distintas a las empleadas en nuestro estudio, en particular con relación a la concentración inicial de AM (de 100 mg/L; Englert y Rubio, 2005).

8.3.2 Área superficial BET

Las muestras se analizaron de acuerdo a lo descrito en el apartado 7.2.2. Solamente se analizaron la Z-MnOx y el MnOx, para los cuales se obtuvieron los datos de la isoterma de adsorción y desorción de nitrógeno, así como los valores de volumen y diámetro de poro. Para obtener estos datos se utilizó el método BHJ. La ZN no se envió a analizar, debido a que ya se contaba con los resultados de un estudio previo realizado por colaboradores de este equipo de trabajo con la misma zeolita (Gallo-González, 2021). Los resultados se presentan en la Tabla 8.2.

Tabla 8.2. Resultados del análisis de área BET para los tres materiales de estudio.

Material	Área superficial BET (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)	Diámetro de poro (nm)
ZN ^A	14.03	0.0176	3.42
Z-MnOx	4.76	0.028	3.42
MnOx	26.94	0.190	3.41

^A Gallo-González (2021).

En lo que respecta al área superficial BET, se obtuvo un valor de 14.03 m²/g para la ZN, que es semejante al reportado por Lycourghiotis et al. (2018) para otra mordenita natural (16 m²/g). Otros valores encontrados en la bibliografía fueron significativamente mayores al aquí presentado. Por ejemplo, Lyu et al. (2017) obtuvieron un área BET de 43.35 m²/g para zeolita natural proveniente de Shanghái, China, mientras que Zou et al. (2006) reportaron un valor de 24.87 m²/g para una

zeolita natural compuesta principalmente por clinoptilolita (68.50%) y adicionalmente por feldespatos, montmorillonita y cuarzo. La zeolita utilizada en este trabajo también contiene cuarzo (alrededor de 70%; Gallo-González, 2021).

Haciendo una comparación entre los resultados obtenidos con la ZN y la Z-MnOx, se obtuvo una disminución del 66% en el área BET. Esta disminución puede atribuirse a que el MnOx obstruye los poros naturales de la zeolita. De acuerdo a lo reportado con Michel et al. (2020), el tiempo de síntesis puede influir en el grosor que presenta el recubrimiento, por lo que, si el tiempo disminuye, probablemente el área superficial BET aumentaría. En el trabajo de Gallo-González (2021) sucedió algo similar, puesto que el área superficial BET de la mordenita disminuyó al recubrirla con magnetita (Fe₃O₄). Por otra parte, el MnOx presentó el área superficial BET más elevada de estos tres materiales (26.94 m²/g). Chai y Geun (2010) reportaron un área superficial BET de 18 m²/g para hausmanita (Mn₃O₄), mientras que Long et al. (2000) obtuvieron un criptomelano policristalino (α -MnO₂) con valores de 45 m²/g, y Zhang et al. (2018) reportaron un área superficial BET de 83 m²/g para vernadita. Los valores difieren en la literatura debido a la variedad de óxidos de manganeso que existen, a sus distintos métodos de síntesis, y al tamaño de partícula obtenido en cada caso.

En cuanto al volumen de poro, de los tres materiales analizados, la ZN y el MnOx presentaron el menor (0.0176 cm³/g) y el mayor valor (0.190 cm³/g), respectivamente. Otros valores que se han reportado son 0.132 cm³/g para una zeolita natural y 0.266 cm³/g para la misma zeolita recubierta de óxido de manganeso (Lyu et al., 2017). Long et al. (2000) reportaron un volumen de poro de 0.13 cm³/g para criptomelano policristalino, que es semejante al valor medido para el MnOx de este estudio.

Los valores obtenidos para el diámetro de poro fueron muy similares para los tres materiales (ZN, Z-MnOx y MnOx), puesto que se determinaron valores de 3.42, 3.42 y 3.41 nm, respectivamente. Se infirió que el diámetro de poro de la ZN no se modifica al recubrirla, debido a que el MnOx tiene el mismo tamaño de poro.

En resumen, el recubrimiento de la mordenita con MnOx no afecta el diámetro de sus poros, pero sí disminuye su área superficial BET, probablemente debido a las condiciones de síntesis del MnOx. Según Michel et al. (2020), esto podría evitarse empleando un menor tiempo de síntesis. El MnOx posee tanto el área superficial BET como el volumen de poro más elevados; sin embargo,

al utilizarlo como recubrimiento, posiblemente se aglomera en la zeolita natural, lo que ocasiona que disminuya el área superficial y el volumen de poro en el material compuesto (Z-MnOx).

Para la ZN, Z-MnOx y MnOx se obtuvieron las isothermas de adsorción/desorción de nitrógeno que se muestran en las figuras 8.5, 8.6 y 8.7, respectivamente. Confrontando esta información con la literatura, dado que el diámetro de poro es de 3.41-3.42 nm y la forma de la isoterma es del tipo IV, se concluye que los tres son materiales mesoporosos, con poros en forma cilíndrica (Thommes et al., 2015).

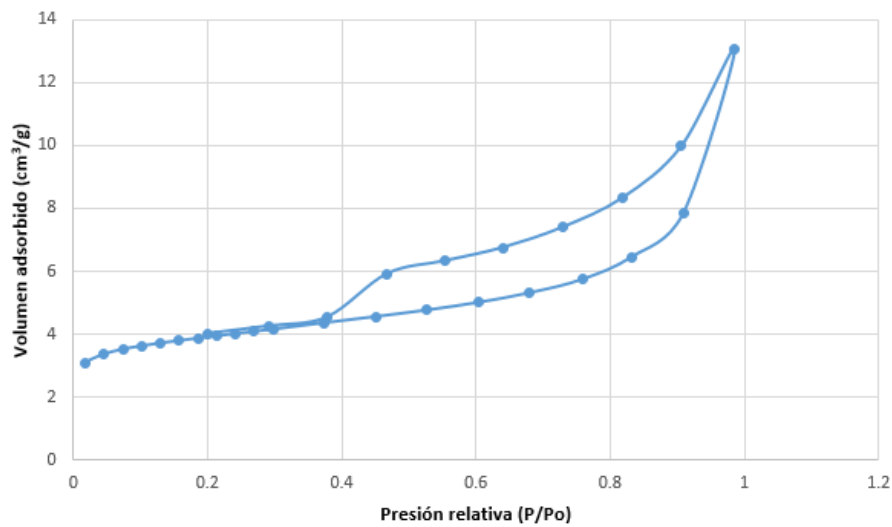


Figura 8.5. Isotherma de adsorción/desorción de N₂ de la zeolita natural.

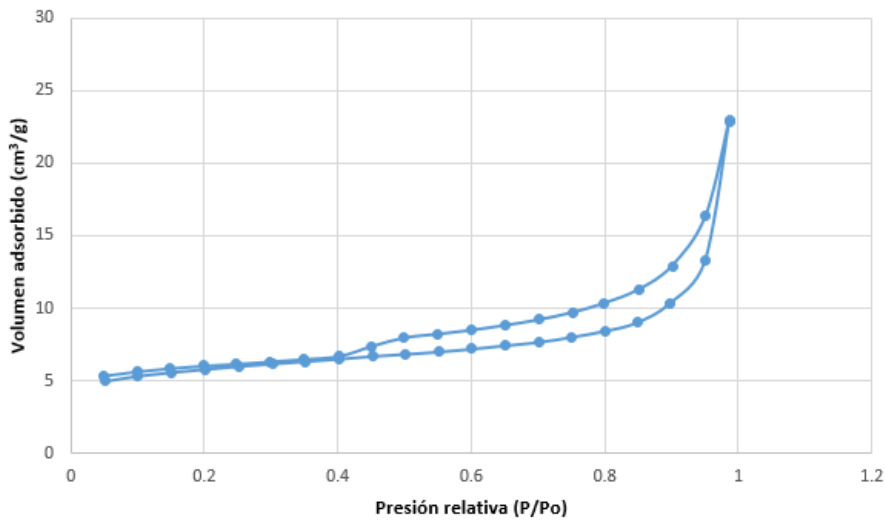


Figura 8.6. Isotherma de adsorción/desorción de N₂ de la zeolita recubierta con óxido de manganeso.

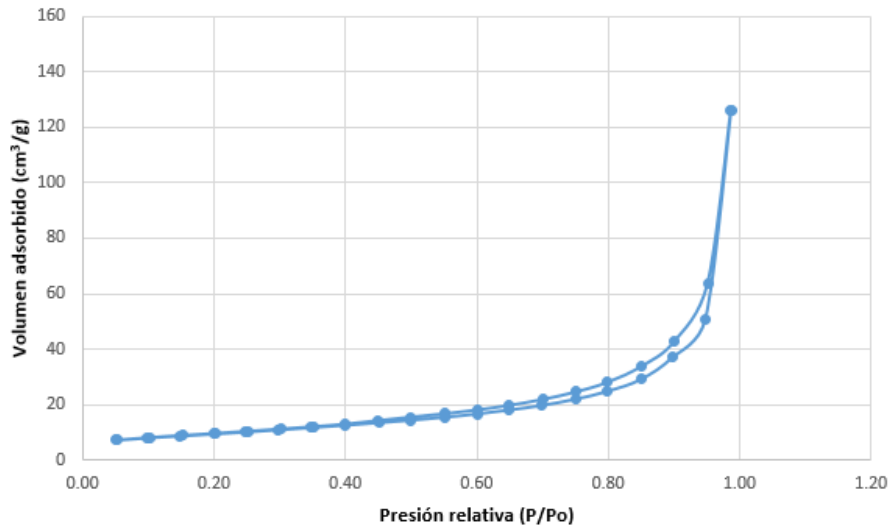


Figura 8.7. Isoterma de adsorción/desorción de N₂ del óxido de manganeso.

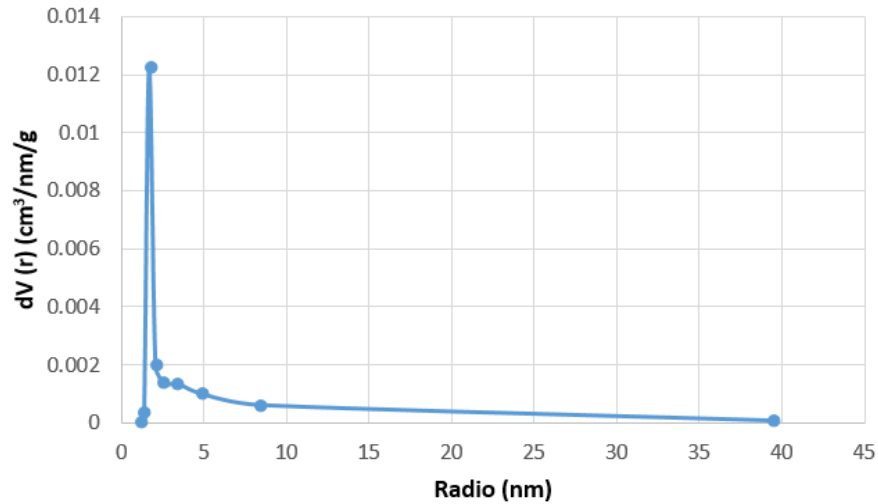


Figura 8.8. Distribución del tamaño de poro para la zeolita natural.

En las figuras 8.8, 8.9 y 8.10 se presenta la distribución del tamaño de poro de los tres materiales de estudio (ZN, Z-MnOx y MnOx, respectivamente), las cuales se obtuvieron por el método BJH (Bardestani et al., 2019). Para los tres materiales la distribución de poro se encuentra entre 1 y 9 nm. En la Figura 8.8 se muestra la distribución del tamaño de poro para la ZN, en la cual el tamaño más abundante es 1.71 nm. Korkuna y Vrublevs (2006) estudiaron una zeolita natural de tipo mordenita extraída de la India, que tenía poros principalmente de 5 nm. En la Figura 8.9 se muestra que el tamaño de poro que predominó en la Z-MnOx fue 1.71 nm, mientras que en el MnOx fue 1.70 nm (Figura 8.10). Otro punto a destacar es que en la Z-MnOx y el MnOx los tamaños de poro

son heterogéneos, ya que se observa que hay presencia de picos que representan los tamaños de poro de 3, 4 y 6 nm, aproximadamente. Las muestras tienen tres tipos de poros, con el radio menor a 2 nm, entre 2 y 5 nm y mayor a 5 nm. El recubrimiento cambia principalmente los poros < 5 nm, y los poros más amplios son menos sensibles a estos tratamientos. En consecuencia, podemos atribuir que la estructura de la zeolita permanece casi sin alterarse tras el recubrimiento con el MnOx. En cambio, Gallo-González (2021) reportó que el recubrimiento de mordenita con ferrita modificó el tamaño de poro, que aumentó de 1.71 a 9.72 nm.

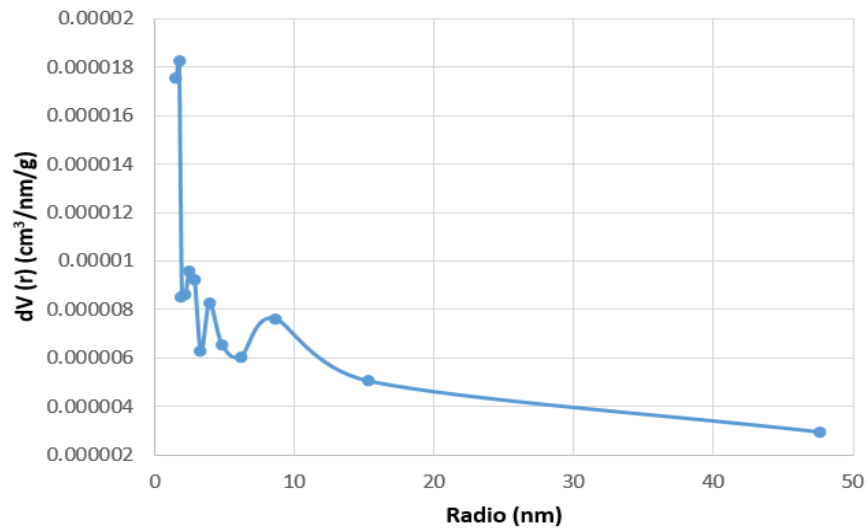


Figura 8.9. Distribución del tamaño de poro para la zeolita recubierta con óxido de manganeso.

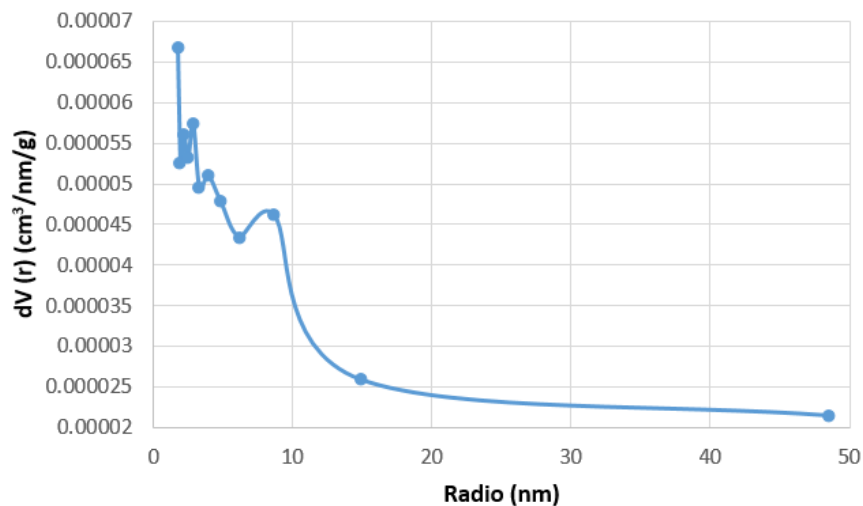


Figura 8.10. Distribución del tamaño de poro para el óxido de manganeso.

8.3.3 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y análisis elemental (EDS)

Se analizaron la zeolita natural, zeolita recubierta con óxido de manganeso y óxido de manganeso por estas técnicas, según lo descrito en la sección 7.2.3. La Figura 8.11 muestra la superficie de la ZN a 1100 magnificaciones; se puede observar que el material tiene una superficie rugosa con poros que se distinguen como áreas oscuras. La porosidad se aprecia en toda su estructura, así como la ausencia de una morfología definida. De acuerdo con la bibliografía consultada, la imagen MEB obtenida de la zeolita es similar a la que otros autores han reportado, quienes también señalaron la gran cantidad de poros presentes en la superficie (Shavandi et al., 2012; Trisunaryanti et al., 2018).

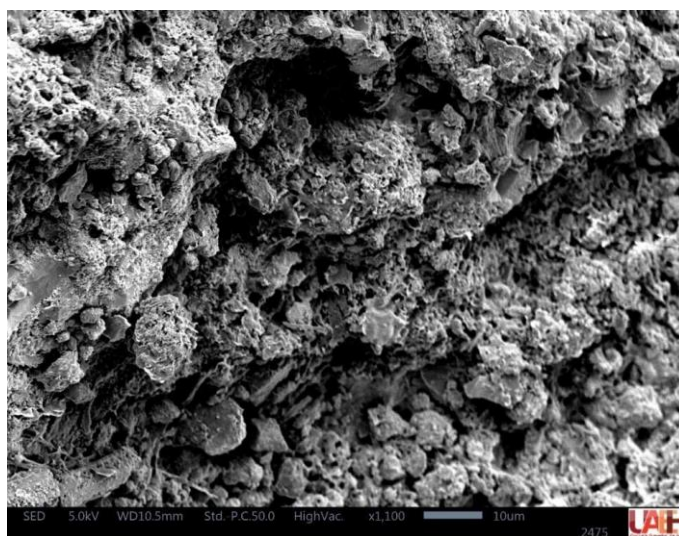


Figura 8.11. Micrografía MEB de la zeolita natural (ZN).

La Figura 8.12 muestra micrografías de la ZN después de su tratamiento con NaCl previo a su recubrimiento con MnOx (zeolita-Na⁺). La Figura 8.12a se tomó a 2000 magnificaciones, y muestra la formación de cristales en la superficie, que muy probablemente son de NaCl. La Figura 8.12b se tomó a 1600 magnificaciones, y en ella también se aprecia que la superficie de la zeolita natural se modificó con el pretratamiento debido a la formación de cristales. Sin embargo, la porosidad sigue estando presente en la muestra.

Las micrografías para la Z-MnOx, tomadas con diferentes magnificaciones, se muestran en la Figura 8.13. En ella se aprecia que la superficie de la zeolita cambió en gran medida con el recubrimiento de MnOx. En las figuras 8.13a, b y c se observa una morfología esférica en la mayor parte de esta superficie. Sin embargo, en la Figura 8.14a, se aprecia un morfología diferente;

presenta una especie de hilos entrelazados, lo cual se puede atribuir a que existe más de un tipo de óxido de manganeso (Deng y Li, 2013; Händel et al., 2013), en la Figura 8.14b se puede observar las dos distintas morfologías que presenta el óxido de manganeso en la superficie de la zeolita. Comparando los resultados obtenidos con los que reportaron Wang et al. (2021), observamos una morfología esférica muy similar; estos autores precisaron haber trabajado con vernadita y, por lo tanto, se tiene esta referencia para corroborar que se sintetizó óxido de manganeso tipo vernadita.

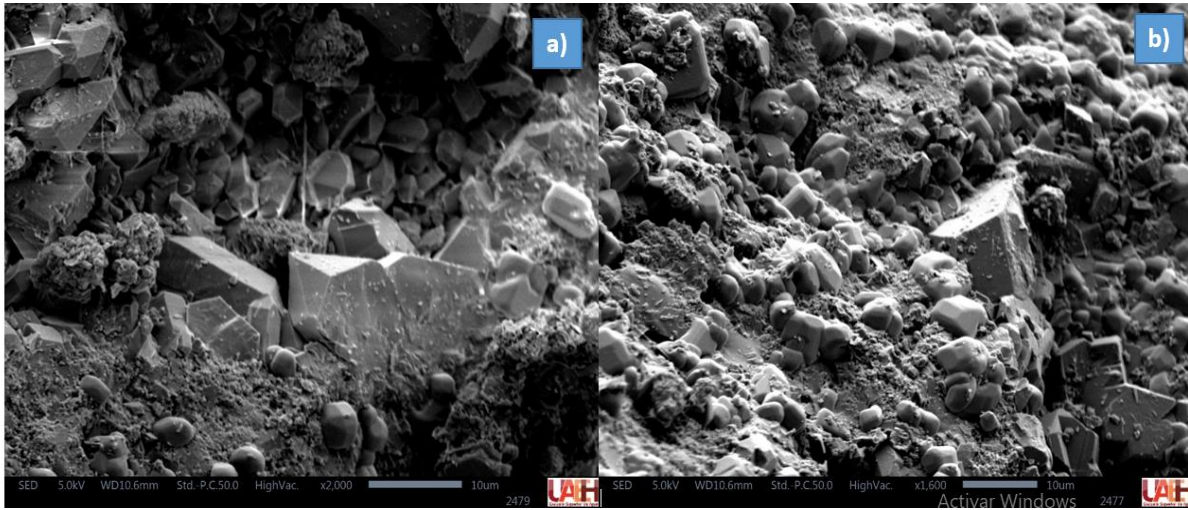


Figura 8.12. Micrografía MEB de zeolita pretratada con NaCl a) 2000x; b) 1600x.

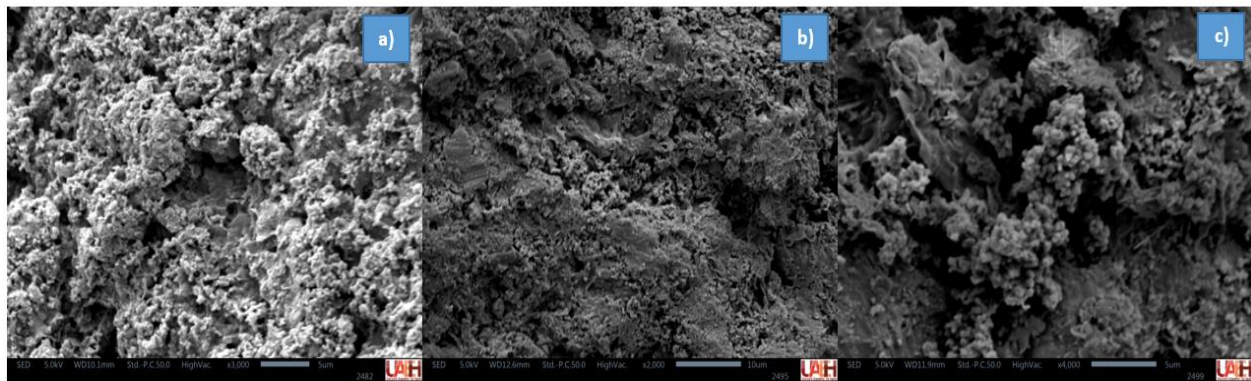


Figura 8.13. Micrografías obtenidas para la zeolita recubierta de MnOx, a) 3000x, b) 2000x y c) 4000x.

De igual forma, se analizó la morfología del MnOx. En la Figura 8.15 la morfología esférica, que también se detectó en la Z-MnOx, es más evidente que para este último material. En las figuras 8.15 a y b se tomó la captura a 5000 magnificaciones, y en ellas se aprecia que las partículas esféricas del MnOx están agrupadas en cúmulos amorfos. En las figuras 8.15 c y d las imágenes se

tomaron a 2000 magnificaciones, y mostraron nuevamente una aglomeración de partículas esféricas. De acuerdo con lo reportado por Wang et al. (2021), al sintetizar vernadita obtuvieron una morfología muy similar a la que obtuvimos en este análisis.

Asimismo, en el equipo de MEB se determinaron varios tamaños de partícula para el MnOx, para los cuales se obtuvo un promedio de 298 nm.

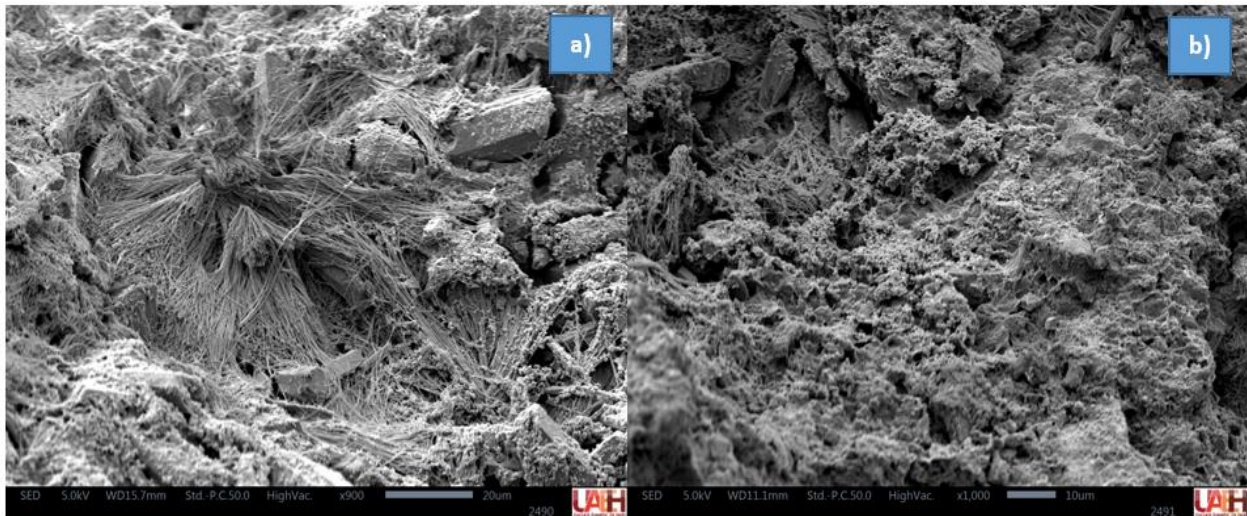


Figura 8.14. Micrografías obtenidas para la zeolita recubierta de MnOx, a) 900x y b) 1000x.

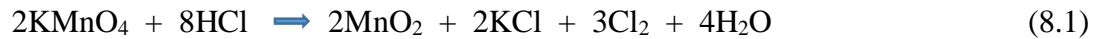
Al analizar el MnOx por EDS, se obtuvieron los elementos presentes en la muestra, los cuales se presentan en la Tabla 8.3.

Tabla 8.3. Porcentaje de elementos presentes en el análisis de óxido de manganeso.

Material	Contenido elemental (%)					Total
	C	O	Cl	K	Mn	
MnOx	4.59	66.91	0.85	2.25	25.4	100

El carbono detectado en la muestra se debe a la cinta de grafeno que se utiliza para fijar la muestra a su soporte. En cambio, el O y Mn sí son representativos del óxido de manganeso que se sintetizó. El Cl proviene del pretratamiento que se le realizó a la ZN con NaCl, mientras que el K es un residuo del proceso de síntesis, ya que este elemento está presente en el precursor utilizado (KMnO₄). Dado que los elementos más abundantes son el O y el Mn, el proceso de síntesis parece

ser eficiente para producir MnOx. La reacción estequiométrica que se lleva a cabo en el proceso de síntesis del MnOx es la que se muestra en la Ecuación 8.1.



Con la información del % en masa que proporciona el análisis elemental y la información del análisis XPS sobre el estado de oxidación del metal, podemos analizar la relación molar de Mn en la composición contra la relación molar del O. Esto se realizó haciendo una comparación con el peso molecular de los elementos presentes en la muestra y el porcentaje que se obtuvo al analizar el material por EDS. Lo que nos indica es que por cada 2 moléculas de oxígeno debe de existir una de manganeso; la relación del porcentaje analizado corresponde a esta relación. Esta información corrobora que el estado de oxidación del MnOx sintetizado es de +4, en su mayoría.

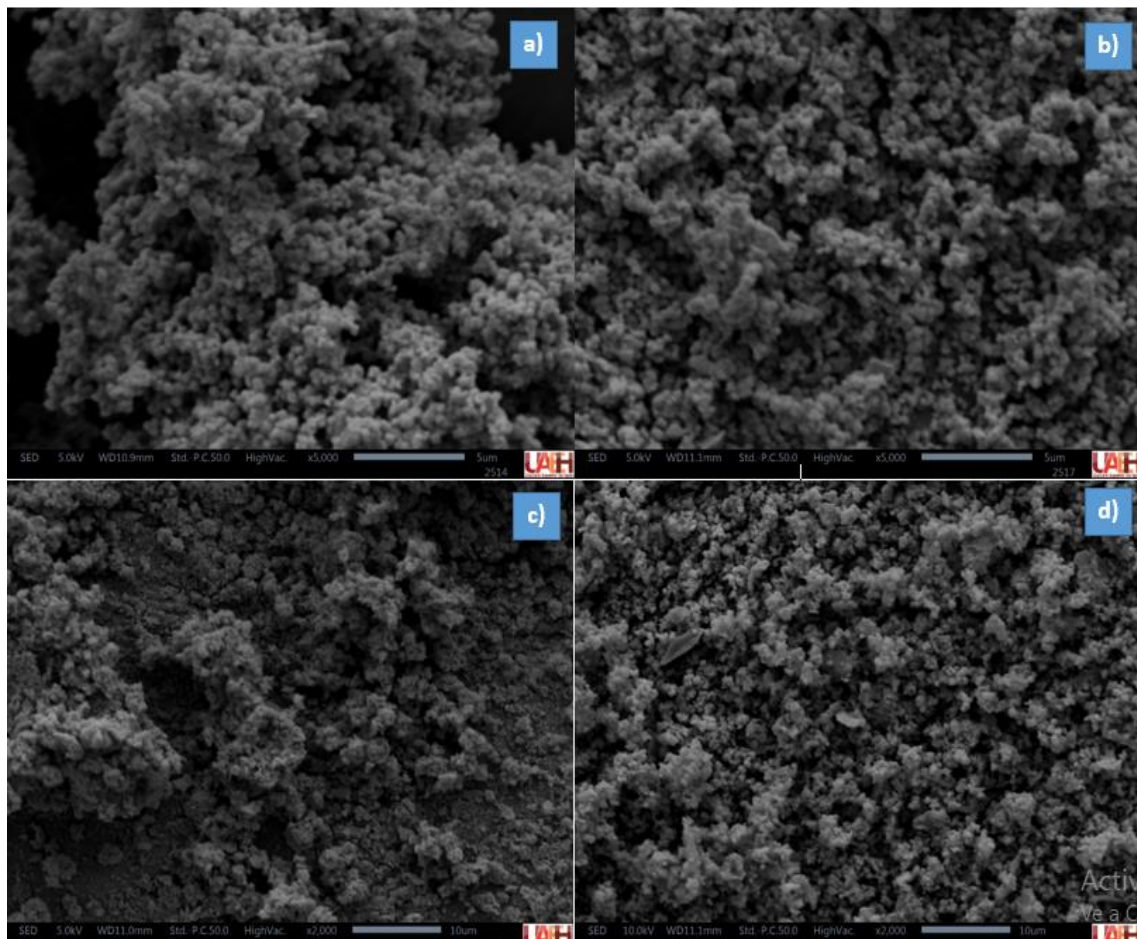


Figura 8.15. Micrografías obtenidas del óxido de manganeso, a) y b) 5000x; c) y d) 2000x.

Igualmente, en la Figura 8.16 se presenta el resultado del análisis por EDS mediante la técnica de mapeo, la cual indicó la presencia de O, Mn, C, K y Cl, así como la mayor abundancia de los dos primeros elementos.

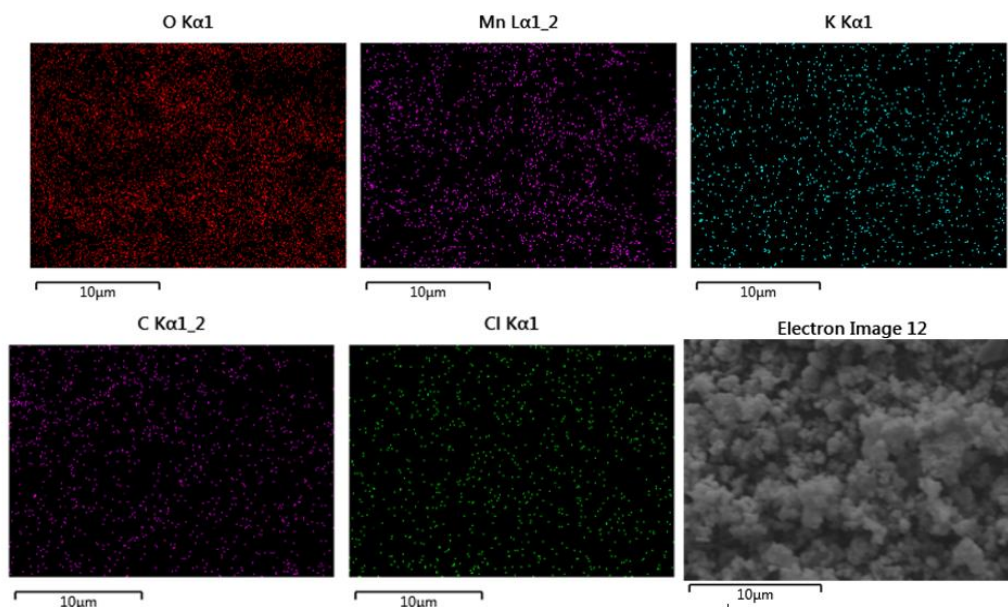


Figura 8.16. Imágenes del análisis elemental por mapeo del óxido de manganeso.

8.3.4 Difracción de Rayos X del óxido de manganeso (MnOx)

El difractograma obtenido para la muestra de óxido de manganeso que se sintetizó en este trabajo se muestra en la Figura 8.17, en la que se presentan las principales fases minerales. Este difractograma se indexó en la base de datos del programa Jade® versión 8 y se encontró que los picos corresponden a dos fases de óxido de manganeso. Los picos característicos que se observan en el difractograma están comparados con la tarjeta de difracción 47-1825 para woodruffita $[\text{Zn}_{2+x/2}(\text{Mn}^{4+}_{1-x}\text{Mn}^{3+}_x)\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ y la tarjeta de difracción 15-0604, que corresponde a la vernadita $[(\text{Mn}^{4+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Ca}, \text{Na})(\text{O}, \text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$. La woodruffita es un tipo de óxido de manganeso que se caracteriza por tener una estructura compuesta de grandes túneles en sección transversal con un tamaño reportado de 6.9–9.2 Å. Las características mencionadas de la woodruffita permiten que se pueda utilizar este material como un tamiz molecular octaédrico con capacidades mejoradas posiblemente para catalizadores y agentes selectivos de intercambio de cationes (Post et al., 2020). Gracias al análisis de DRX pudimos comprobar que el proceso de síntesis es efectivo para sintetizar estas dos fases de óxido de manganeso. En la Figura 8.17 también se observa que el material presenta una baja cristalinidad, como era de esperarse de acuerdo con lo reportado en la bibliografía

(Wang et al., 2021; Michel et al., 2020; Zhang et al., 2018; Taffarel y Rubio, 2010). La difracción de rayos X nos proporciona información de suma importancia para conocer la composición del material. Sin embargo, como se detallará a continuación, el empleo de otras técnicas de caracterización permite corroborar la información que se obtiene con esta técnica.

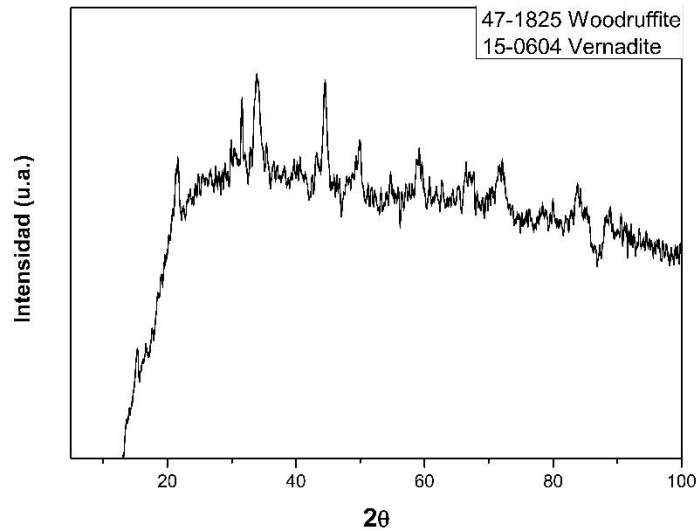


Figura 8.17. Difractograma de rayos X del óxido de manganeso sintetizado.

8.3.5 Espectroscopia Raman del óxido de manganeso

La espectroscopia Raman es poderosa para probar el comportamiento vibratorio de las redes y, por lo tanto, sondear las diferencias estructurales y el orden de corto alcance en las fases amorfas o poco cristalinas de los óxidos de manganeso (Cheng et al., 2017). En la Figura 8.18 se presenta el espectro Raman que se obtuvo de la muestra de MnOx que se sintetizó en este trabajo. Se encontró que el óxido de manganeso presenta bandas fuertes en 150 y 656 cm^{-1} y bandas débiles en 255, 297, 322, 377, 478, 517, 545, 579, 917, 946 y 990 cm^{-1} . La banda Raman a 656 cm^{-1} puede reconocerse como la característica del modo vibratorio de estiramiento simétrico de Mn–O perpendicular a las cadenas de octaedros de MnO_6 , mientras que las demás bandas Raman generalmente se refieren a un estiramiento vibracional del enlace Mn–O a lo largo de las cadenas de octaedros de MnO_6 (Cheng et al., 2017).

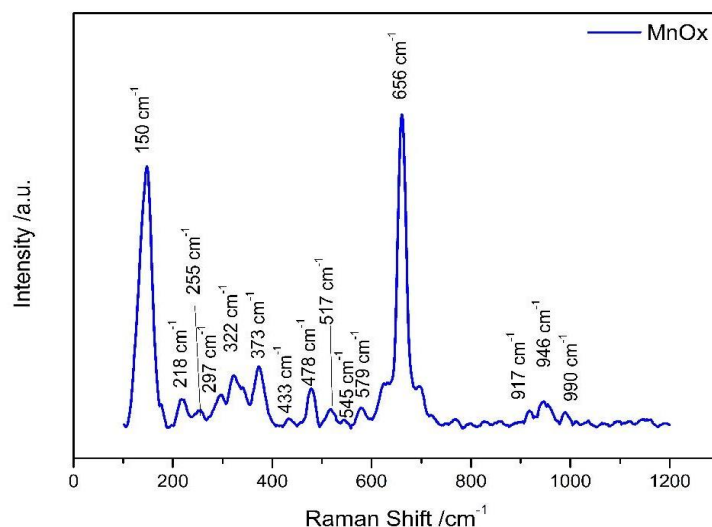


Figura 8.18. Espectro Raman obtenido para el óxido de manganeso. Espectro obtenido a $\lambda = 532$ nm.

Las posiciones de banda que se muestran en la Tabla 8.4 concuerdan con los resultados de DRX, por lo que el análisis confirma que los óxidos de manganeso obtenidos son vernadita y woodruffita.

Tabla 8.4. Comparación de las bandas encontradas en el espectro Raman con la bibliografía.

Tipo de MnOx	Raman Shift/cm ⁻¹	Referencia
Vernadita	322, 517, 579, 656	Post et al. (2021)
Vernadita	478, 545	Ortiz-Kfourri et al. (2021)
Woodruffita	150, 255, 297	Post et al. (2020)

8.3.6 Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS)

El análisis por XPS se llevó a cabo para identificar la composición elemental de la superficie del MnOx. Los escaneos completos del XPS del MnOx (Figura 8.19) muestran picos para los elementos C, K, Mn y O, que son representativos de la muestra y de otros análisis consultados en la bibliografía (Zhang et al., 2020; Cheng et al., 2019; Cheng et al., 2017). En la muestra de MnOx se observa un pico que no se había detectado antes y que representa al Si, probablemente debido a que durante el proceso de síntesis se generaron residuos de cuarzo provenientes de la zeolita natural. Los espectros de mayor resolución de las señales de manganeso y oxígeno se muestran en las figuras 8.20 y 8.21.

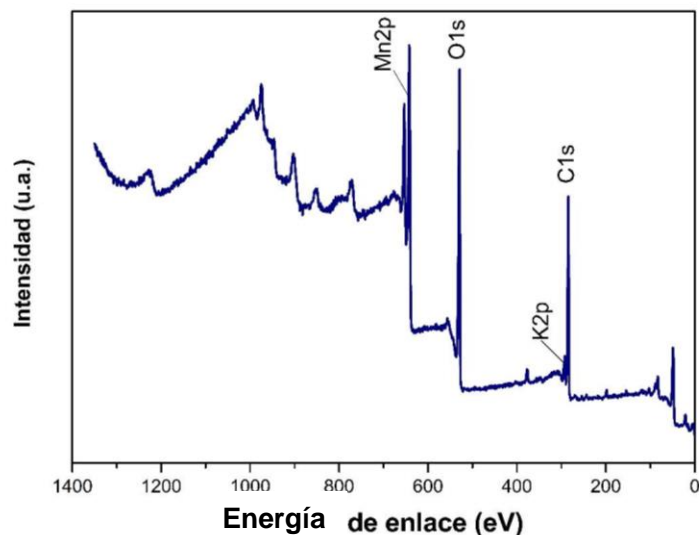


Figura 8.19. Espectro completo del óxido de manganeso.

Las energías de enlace calculadas a partir de datos XPS se compararon con reportes de la bibliografía (Min y Kim, 2020; Ilton et al., 2016; Qin et al., 2016; Tafarrel y Rubio, 2010) en los que se utilizaron reactivos químicos puros para determinar los estados de oxidación del manganeso en las muestras. Los energías de enlace de MnO (+2), Mn₃O₄ (+2,7), Mn₂O₃ (+3) y MnO₂ (+4) fueron 641.7, 642.1, 652.4 y 653.9 eV, respectivamente (Figura 8.20). La energía de enlace fue de 641.7 a 653.9 eV, lo que indica que los estados de oxidación del MnOx obtenido en este estudio estaban aproximadamente entre +3 y +4; lo anterior debido a que la región de Mn2p está constituida por un spin-orbital doble de 653.9 (Mn2p_{1/2}) y 642.1 eV (Mn2p_{3/2}), que son característicos de un sistema de manganeso de valencia mixta, los cuales serían Mn³⁺ y Mn⁴⁺ (Ilton et al., 2016; Tafarrel y Rubio, 2010), estos dos estados de oxidación son característicos de la Vernadita. En la Figura 8.20 podemos observar que el pico de Mn2p_{3/2} es más alto, esto corresponde a Mn₃O₄, que es una mezcla entre el estado de oxidación +2 y +3, estos estados de oxidación son representativos de la Woodruffita.

En la Figura 8.21 se muestran las energías de enlace que se analizaron en el fotoelectrón O1s. A 529.6 eV se observa un pico principal que se relaciona con los aniones de oxígeno O²⁻ que están unidos a los cationes de manganeso de la estructura. Se observan tres deconvoluciones diferentes O_α (529.6 eV), O_β (531.4 eV) y O_{αβ} (532.8 eV), los cuales se atribuyen al enlace del óxido de manganeso (Mn-O-Mn), de hidróxido (Mn-OH) y de agua estructural, respectivamente (Chigane e

Ishikawa, 2000). Analizando las figuras 8.20 y 8.21 se determinó que se sintetizaron óxidos de manganeso con agua zeolítica estructural.

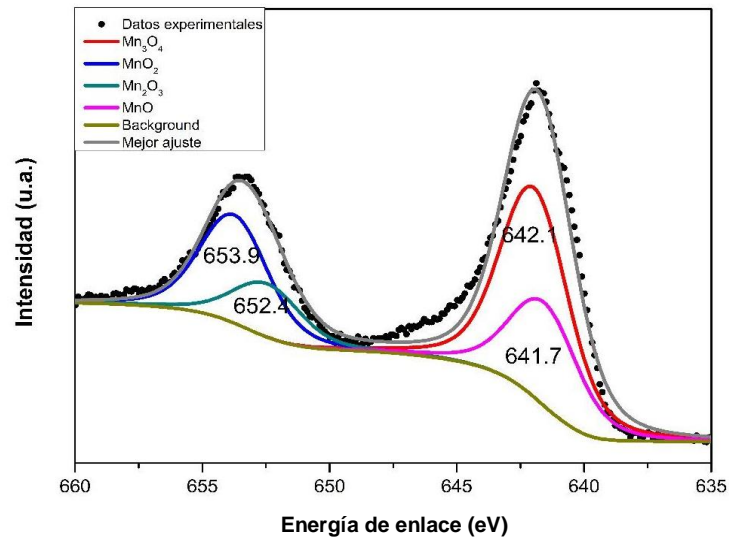


Figura 8.20. Deconvoluciones de Mn2p3 y Mn2p1 con picos de energía de unión correspondientes del espectro XPS de la muestra de óxido de manganeso.

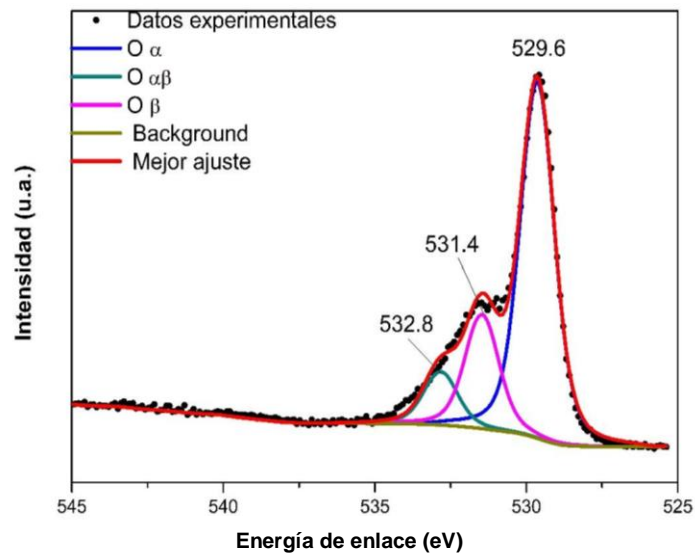


Figura 8.21. Deconvoluciones de O1s con picos de energía de unión correspondientes del espectro XPS de la muestra de óxido de manganeso.

Por otra parte, también se analizaron por esta técnica los materiales filtrantes (ZN y Z-MnOx) antes de ser utilizados en el tratamiento de aguas grises reales y sintéticas. Los escaneos completos de XPS se muestran en la Figura 8.22. Se detecta la presencia de los elementos característicos de la ZN (O, C, K, Si y Al). Para la Z-MnOx aparecen los mismos picos que en la muestra de la ZN, pero el pico característico de Mn debido al recubrimiento que se realizó. En las deconvoluciones con Mn en el recubrimiento de la zeolita, el estado de oxidación del óxido de manganeso es el mismo que se reportó al analizar el MnOx solo (+3 y +4).

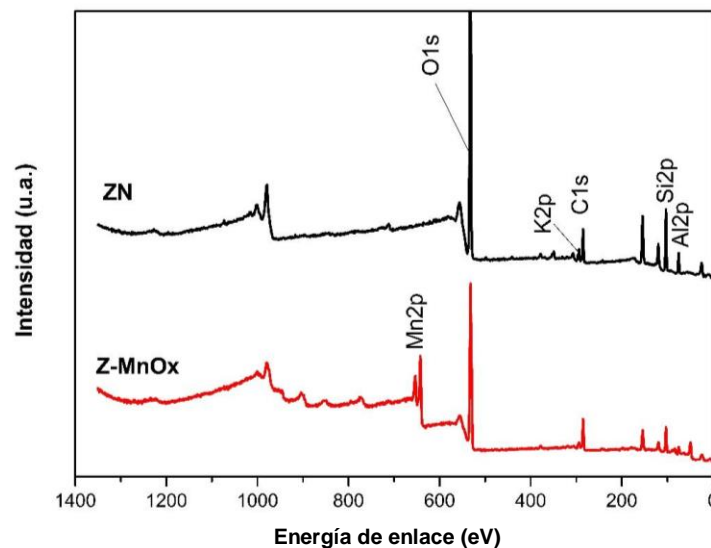


Figura 8.22. Espectro completo de la zeolita natural y zeolita recubierta con MnOx antes del tratamiento con aguas grises.

En la Figura 8.23 se muestran las energías de enlace que se analizaron en el fotoelectrón O1s para ZN (Figura 8.23a) y para Z-MnOx (Figura 8.23b). El espectro de O1s muestra tres picos distintos en las deconvoluciones (Figura 8.23), de los cuales se atribuyen a 533.4 eV al oxígeno en el enlace C-O. Para los otros dos componentes, el de mayor energía de enlace (532.4 eV) es el oxígeno en el enlace Si-O-Si, y el pico inferior en 531.4 eV se debe al O en el enlace M-O-Si, donde M puede ser: Al, Mg, Ca, K (Wang et al., 2016).

Los espectros analizados en el fotoelectrón O1s para Z-MnOx se observan en la Figura 8.23b. El primer pico se ubicó en 529.6 eV ($O\alpha$) y se atribuye a los aniones de oxígeno O^{2-} unidos al óxido. El siguiente pico en 531.4 eV esta asignado al oxígeno adsorbido en la superficie perteneciente al

óxido ($O\beta$) y a 532.8 eV ($O\alpha\beta$) al oxígeno de agua estructural (Zhang, et al., 2014; Chigane e Ishikawa, 2000).

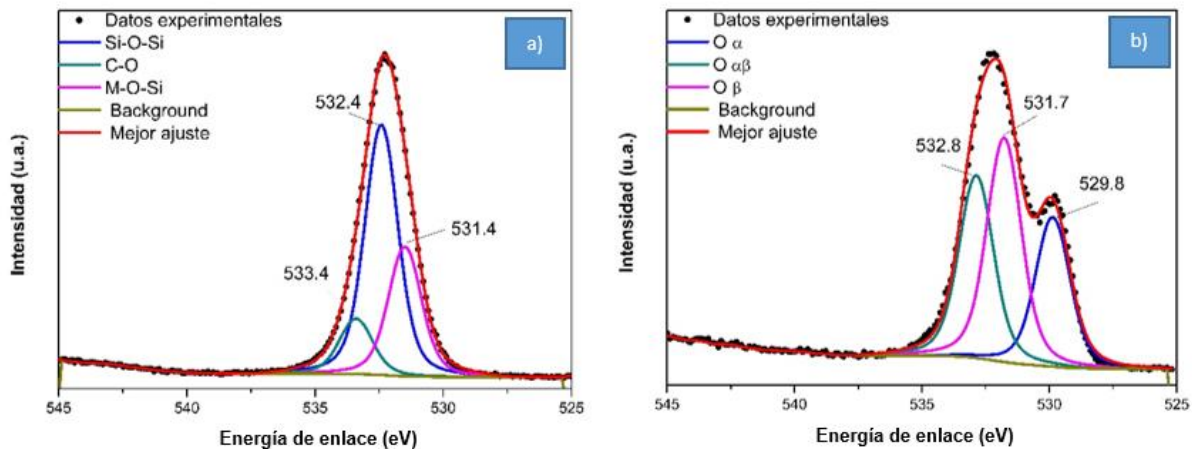


Figura 8.23. Deconvoluciones de $O1s$ con picos de energía de unión correspondientes del espectro XPS de la muestra de a) zeolita natural y b) zeolita recubierta con óxido de manganeso.

8.3.7 Medición de capacidad de intercambio catiónico (CIC)

Se siguió la metodología reportada en la sección 7.2.7. Primeramente, para realizar esta medición, en las condiciones adecuadas, es necesario conocer el pH de los materiales filtrantes, que fue de 9 para la ZN y de 5 para la Z-MnOx. En cuanto a la CIC, se determinó un valor de 3.75 meq/100 g para las dos zeolitas analizadas (ZN y Z-MnOx). Estos valores son superiores a algunos de los encontrados en la bibliografía. Así, Taffarel y Rubio (2010) determinaron una CIC de 1.2 meq/g para una clinoptilolita, y Chen et al. (2018) midieron 0.468 meq/g para una mordenita natural proveniente de China. Se concluye que, por una parte, las zeolitas ZN y Z-MnOx empleadas en este estudio tienen una capacidad importante para remover contaminantes catiónicos del agua, por ejemplo el amonio (NH_4^+). Por otra parte, al obtener el mismo valor de CIC en los dos materiales, se observó que, contrariamente a lo que se esperaba, el recubrimiento de MnOx no afecta la CIC de la zeolita natural.

8.4 Operación de las columnas de lecho empacado

8.4.1 Determinación del volumen de poro (V_p)

Siguiendo la metodología reportada en la sección 7.3.1, se obtuvo la porosidad y el volumen de poro para los materiales (ZN y Z-MnOx) que se utilizaron en las pruebas en columnas empacadas.

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 8.5, los cuales indican que el recubrimiento con MnOx aumentó la porosidad de la ZN.

Tabla 8.5. Porosidad y volumen de poro de los materiales filtrantes en las columnas empacadas

Material Filtrante	Porosidad	Volumen de poro (mL)
ZN	0.51	128.18
Z-MnOx	0.64	160.84

El volumen de poro indica el espacio vacío que existe en el total del volumen empacado con los materiales filtrantes (ZN y Z-MnOx). Por lo tanto, el volumen de influente alimentado a la columna puede expresarse en términos de múltiplos de este valor.

8.4.2 Potencial descontaminante de ZN y Z-MnOx en columnas de lecho empacado hacia aguas grises sintéticas

Se condujeron los ciclos de alimentación de aguas grises sintéticas (AGS) en la columna empacada con cada material (ZN y Z-MnOx), como se indicó previamente (§ 7.3.2). A continuación, se presentará la comparación del potencial descontaminante de la ZN y la Z-MnOx hacia los contaminantes considerados en este trabajo.

Remoción de N-NH₄⁺, N-NO₃⁻ y NT

En la Figura 8.24 se muestran los porcentajes de remoción de amonio (N-NH₄⁺) en las columnas de lecho empacadas con ZN o Z-MnOx y que recibieron sucesivamente hasta 58.5 y 46.6 Vp, respectivamente, en los 15 ciclos de este trabajo. Se observa que en los primeros cuatro ciclos (15.6 y 12.4 Vp) los dos materiales (ZN y Z-MnOx, respectivamente) removieron más del 80% de amonio. Sin embargo, a partir del ciclo 5 (19.5 Vp) la remoción de amonio en la ZN comenzó a disminuir considerablemente (< 30%); en los ciclos 8 (31.2 Vp) y 9 (35.1 Vp) aumentó su remoción (> 50%) y nuevamente disminuyó a partir de ciclo 10 (39 Vp). A lo largo de los 15 ciclos no se observó en ningún punto una tendencia lineal, lo cual se atribuyó a que la dispersión del agua en la columna no fue homogénea y no se presentó una saturación del material de manera uniforme. En general, se observó una mejor remoción de amonio en la columna empacada con Z-MnOx que en la columna rellena con ZN, puesto que hasta el ciclo 14 (43.5 Vp) se removió más del 70% del contaminante. En el último ciclo (46.6 Vp) la remoción disminuyó (< 40%), posiblemente debido a una saturación del material contenido en la columna.

La mejor remoción de amonio que presentó la Z-MnOx puede atribuirse a las propiedades que proporciona el recubrimiento con el óxido de manganeso (MnOx). En los 15 ciclos, la remoción promedio de amonio para la ZN fue de 43.54 %, y para la Z-MnOx, 77.52 %; esta diferencia es estadísticamente significativa ($p < 0.05$). En ambos materiales, el principal mecanismo de eliminación de amonio podría haber sido el intercambio catiónico, la adsorción y debido a la formación de microorganismo en la superficie de los materiales filtrantes, pudo haber ocurrido la nitrificación biológica (Cheng et al., 2021; Guaya et al., 2017).

De acuerdo con la bibliografía consultada, la ZN utilizada en este trabajo permite una mayor remoción de $N-NH_4^+$ en comparación con la mordenita reportada por Zhang et al. (2018), que presentó un 79.9% de remoción en experimentos *batch*; Gallo González (2021), colaboradora de este equipo de trabajo, utilizó la misma mordenita que en este proyecto en ensayos *batch* y obtuvo un 61.1 % de remoción de $N-NH_4^+$. Cheng et al. (2021) reportan una remoción promedio de 62.66 % para un óxido de manganeso natural utilizado en una columna empacada, mientras que Cheng et al. (2017) obtuvieron remociones comprendidas entre 1 y 96 % utilizando una zeolita tipo clinoptilolita recubierta de óxido de manganeso hidratado. Las condiciones de los experimentos y de la solución acuosa en los trabajos antes mencionados son distintas a las nuestras, pero sirven de referencia para conocer el funcionamiento de las zeolitas naturales y el óxido de manganeso en descontaminación de aguas residuales.

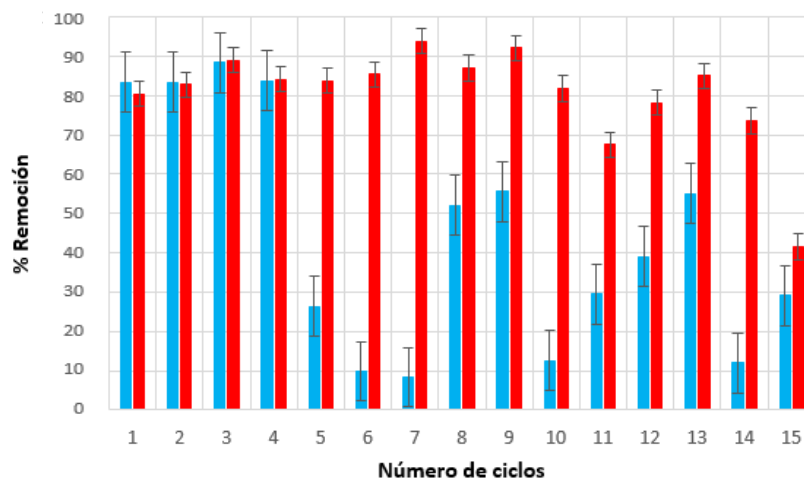


Figura 8.24. Remoción de $N-NH_4^+$ en columnas empacadas con ZN o Z-MnOx alimentadas con AGS. Las barras en azul representan las remociones alcanzadas en las columnas empacadas con ZN y las barras en rojo, con Z-MnOx.

La remoción de nitratos (N-NO_3^-) se despliega en la Figura 8.25. Esta remoción fue menor en comparación con la del amonio e ineficiente, puesto que se mantuvo en un rango de 1 a 38.8% para el caso de la Z-MnOx. A pesar de ello, la remoción es considerablemente más elevada que lo reportado en la bibliografía (3-10 % de remoción; Guan et al., 2010; Sepehri et al., 2014). La ZN fue la que más eliminó este contaminante. En la Figura 8.25 se observa que la remoción fue en aumento desde el ciclo 1 (3.9 Vp) hasta el ciclo 9 (35.1 Vp), que en este último alcanzó su valor máximo ($> 70\%$); a partir del ciclo 10 (31 Vp) hubo una disminución en la remoción ($< 10\%$), y se continuó así por más ciclos. Finalmente, en los ciclos 14 (54.6 Vp) y 15 (58.5 Vp) se observa nuevamente un aumento progresivo en la remoción, que pareciera indicar que nuevamente la remoción se incrementaría, como en los primeros ciclos. En cambio, en la columna empacada con Z-MnOx se consiguió una remoción máxima en el ciclo 4 (12.4 Vp) de casi el 40%, mientras que en los demás ciclos las remociones fueron menores (entre 3 y 30%) y en ellas nunca se detectó una tendencia. La eliminación media de nitratos en los 15 ciclos para la ZN y la Z-MnOx fue de 22.78% y 11.18%, respectivamente; la comparación estadística de estos dos materiales mostró una diferencia significativa ($p < 0.05$).

El posible mecanismo de remoción de nitratos en la ZN y Z-MnOx es la adsorción por interacción electrostática y la desnitrificación (Guan et al., 2010; Wu et al., 2019; Cheng et al., 2021; Sepehri et al., 2014). La eliminación de N-NO_3^- con zeolitas naturales está reportada en la literatura como ineficiente; esto debido a que las cargas superficiales de la zeolita y de los nitratos son ambas negativas. Se comprobó además que el recubrimiento de la ZN con el MnOx empeoró la eliminación de los nitratos.

Sin embargo, comparando con la bibliografía consultada, la ZN utilizada en este trabajo presenta una mayor remoción de N-NO_3^- en comparación con la zeolita tipo clinoptilolita reportada por Guan et al. (2010), con la que se eliminó 3% en experimentos *batch*. Onyango et al. (2010) indicaron haber eliminado 5% de los nitratos con una zeolita de tipo clinoptilolita, también en experimentos *batch*. Gallo-González (2021) consiguió remover estos aniones en 38.1 % en experimentos *batch* con la misma mordenita objeto de este trabajo. Cheng et al. (2021) reportaron una remoción de 90.87% para un óxido de manganeso natural compuesto por 42.42% MnO_2 , 35.29% Mn_3O_4 , y 22.29% Mn_2O_3 que se utilizó en un humedal vertical. Zhang et al. (2021) reportaron una remoción de 95.53% en un humedal que utiliza arena recubierta de óxido de

manganeso. Estos porcentajes de remoción son muy altos en comparación al reportado en este trabajo, debido a que las condiciones del agua residual y el sistema de tratamiento en general son muy diferentes.

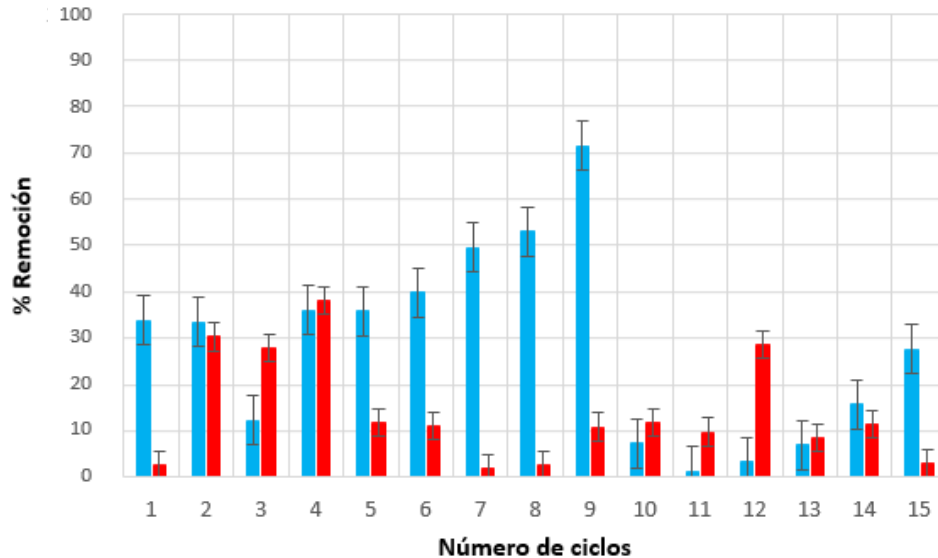


Figura 8.25. Remoción de N-NO₃⁻ en columnas empacadas con ZN o Z-MnOx alimentadas con AGS. Las barras en azul representan las remociones alcanzadas en las columnas empacadas con ZN y las barras en rojo, con Z-MnOx.

Formación de N-NO₂⁻

Se analizó la concentración N-NO₂⁻ en el efluente de salida de las columnas de lecho empacado (Figura 8.26). La ZN presentó formación de N-NO₂⁻ en todos los ciclos; el primero (3.9 Vp) fue en donde se obtuvo la máxima formación (0.47 mg/L). La Z-MnOx presentó formación de nitritos entre los ciclos 1 a 6 (3.9-18.6 Vp), y su concentración máxima fue de 0.02 mg/L. La formación media para la ZN fue de 0.14% y para la Z-MnOx, de 0.005%, que son estadísticamente diferentes ($p < 0.05$). Sin embargo, la cantidad es mínima y no afecta al nitrógeno total final del efluente. El nitrito podría producirse a través de la oxidación química de NH₄⁺ (Karapinar, 2009), la nitrificación y desnitrificación (Cheng et al. 2021). Cheng et al. (2021) también reportaron la formación de nitritos (0.6 mg/L) utilizando una columna empacada con óxido de manganeso natural.

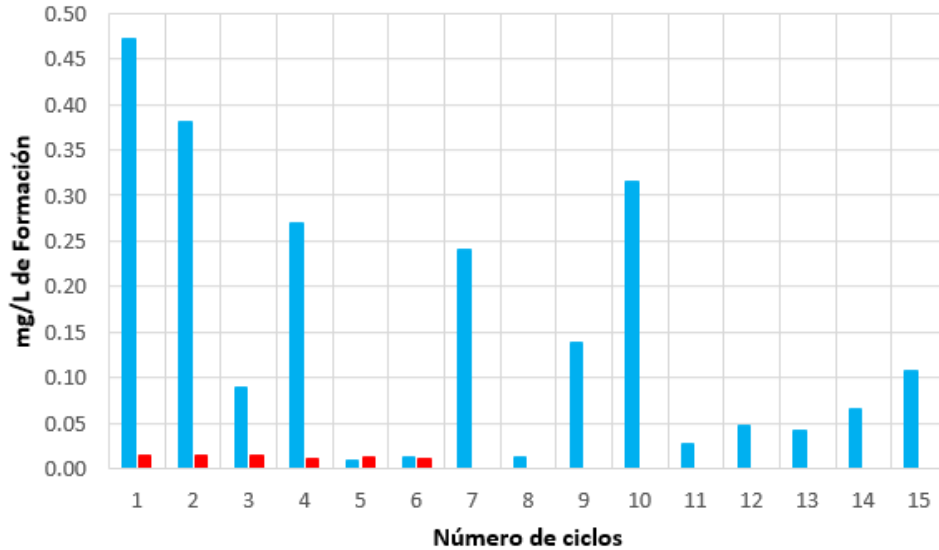


Figura 8.26. Formación de $N\text{-NO}_2^-$ en columnas empacadas con ZN o Z-MnOx alimentadas con AGS. Las barras en azul representan la formación alcanzadas en las columnas empacadas con ZN y las barras en rojo, con Z-MnOx.

En la Figura 8.27 se muestra la remoción de nitrógeno total (NT) en las columnas empacadas. La concentración de NT se obtuvo sumando las concentraciones de $N\text{-NH}_4^+$, $N\text{-NO}_3^-$ y $N\text{-NO}_2^-$. Se observó que la Z-MnOx presentó una remoción de NT mayor al 50 % en casi todos los ciclos, excepto en el último (46.6 Vp). A partir del ciclo 5 (15.5 Vp) y hasta el 15 (46.6 Vp), la eliminación de NT fue mayor en la columna empacada con Z-MnOx que en la columna empacada con ZN. Con estos datos se concluye que el recubrimiento de la ZN con MnOx mejoró la capacidad de remoción de NT debido a las propiedades adsorbentes y de oxidación del óxido de manganeso. La remoción promedio para la ZN y la Z-MnOx fue de 39.82 % y 61.34%, respectivamente; se encontró que estos valores son significativamente diferentes ($p < 0.05$). Los principales mecanismos de remoción del NT son el intercambio catiónico, la adsorción y la actividad microbológica que conduce a la nitrificación y la desnitrificación (Guan et al., 2010; Wu et al., 2019; Cheng et al., 2021; Sepehri et al., 2014).

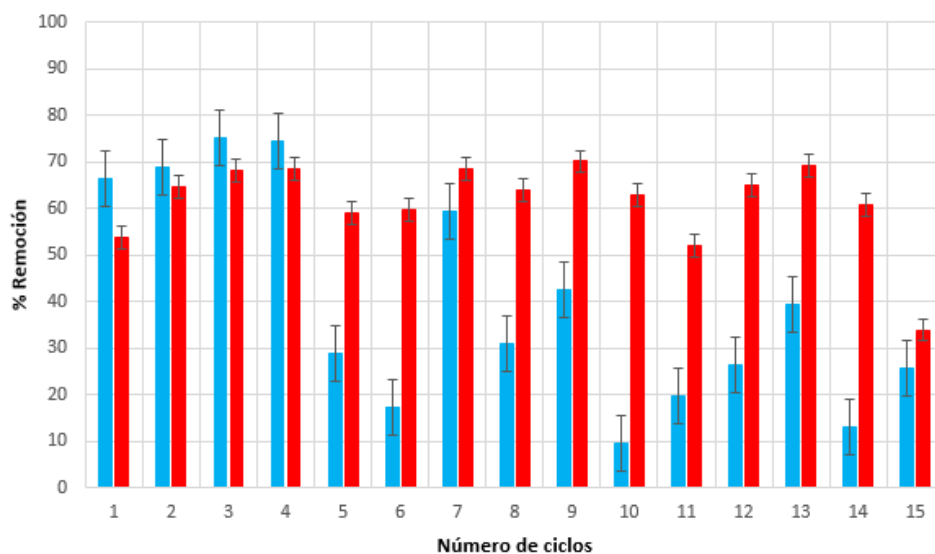


Figura 8.27. Remoción de NT en columnas empacadas con ZN o Z-MnOx alimentadas con AGS. Las barras en azul representan las remociones alcanzadas en las columnas empacadas con ZN y las barras en rojo, con Z-MnOx.

Remoción de PO_4^{3-}

En la Figura 8.28 se presenta la remoción de fosfatos en las columnas empacadas con los dos materiales filtrantes (ZN y Z-MnOx). En los primeros siete ciclos (27.3 Vp) la ZN desempeñó un mejor papel en la remoción de fosfatos en comparación con la Z-MnOx. En el ciclo 8 (31.2 Vp) y 10 (39 Vp) la remoción disminuyó significativamente para la ZN. Para el resto de los ciclos la ZN presenta una remoción constante de aproximadamente el 40%. En cambio, en los primeros 3 ciclos (9.3 Vp), la remoción en la columna empacada con la Z-MnOx fue muy baja (< 15%), mientras que en los demás ciclos se mantuvo relativamente constante, alrededor del 40%.

El mecanismo principal de eliminación de fosfatos en columnas empacadas es la adsorción sobre el material filtrante (Vohla et al., 2011). Los resultados mostraron que la Z-MnOx y la ZN son materiales eficaces como sustrato para la eliminación de PO_4^{3-} . Para los 15 ciclos la ZN presentó una remoción promedio de 39.41 % y fue significativamente diferente ($p < 0.05$) que la remoción conseguida por la Z-MnOx (en promedio, 21.12%).

De acuerdo con la bibliografía consultada, la ZN utilizada en este trabajo elimina mejor los PO_4^{3-} que los materiales empleados en otros trabajos; por ejemplo, una zeolita natural comercial los eliminó a razón de 30% en experimentos *batch* (Karapinar, 2009). Alshameri et al. (2014) indicaron

12.3% de remoción de fosfatos para una zeolita de tipo clinoptilolita en experimentos en *batch*, mientras que Gallo-González (2021) consiguió eliminar 67.5% en experimentos *batch* con la misma mordenita que empleamos en esta investigación. Finalmente, Cheng et al. (2021) reportaron una remoción del 93.55% utilizando óxido de manganeso natural en una columna combinado con otros materiales en una columna empacada.

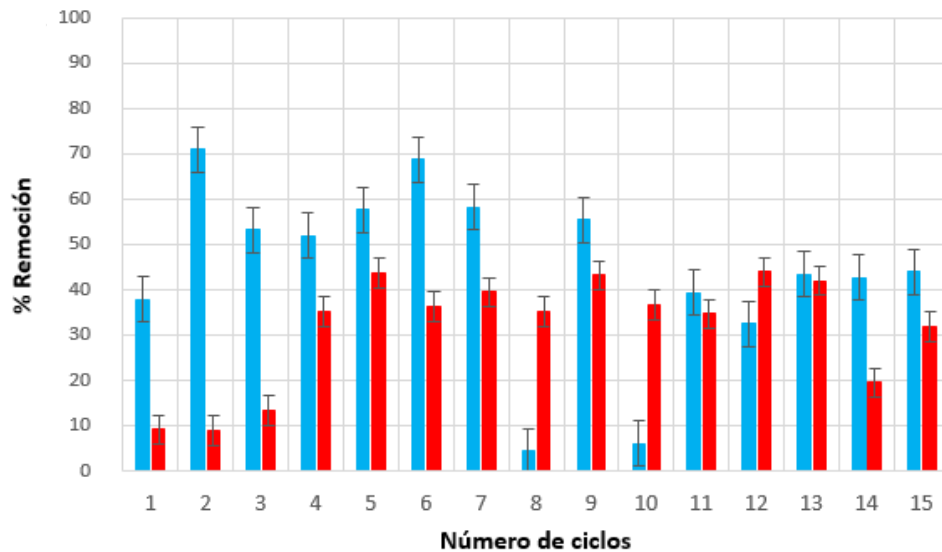


Figura 8.28. Remoción de PO_4^{3-} en columnas empacadas con ZN o Z-MnOx alimentadas con AGS. Las barras en azul representan las remociones alcanzadas en las columnas empacadas con ZN y las barras en rojo, con Z-MnOx.

Remoción de DQO

En la Figura 8.29 se observa la remoción de DQO que presentaron los dos sustratos (ZN y Z-MnOx). La ZN presentó un aumento progresivo la eliminación de este contaminante en los primeros 4 ciclos (15.6 Vp) hasta llegar al valor más alto (> 30%). En los ciclos posteriores la remoción se mantuvo por debajo de 20%. La Z-MnOx comenzó con una remoción progresivamente mayor hasta el ciclo 6 (18.6 Vp) con 28% de remoción, tras el cual disminuyó (< 10%) y comenzó a subir hasta el ciclo 8 (24.8 Vp). Posteriormente, se presentó nuevamente una remoción menor; en los últimos dos ciclos (43.5 y 46.6 Vp) la remoción aumentó y en el ciclo 15 (46.6 Vp) se presentó la mayor remoción (> 30%). A lo largo de los 15 ciclos no se observó en ningún punto una tendencia y la remoción en general fue ineficiente. En los 15 ciclos la eliminación promedio en la columna empacada Z-MnOx fue de 25.65% y en la columna empacada ZN, de 10.80%; esta

diferencia fue estadísticamente significativa ($p < 0.05$). El posible mecanismo de remoción de la materia orgánica en las aguas grises puede ser a través de procesos físicos y biológicos (Truu et al., 2019). El aumento de remoción de DQO con Z-MnOX puede atribuirse a la mayor área superficial del recubrimiento con MnOx y a que este permite la proliferación de microorganismos y por ende actividad microbiana (Cheng et al., 2021).

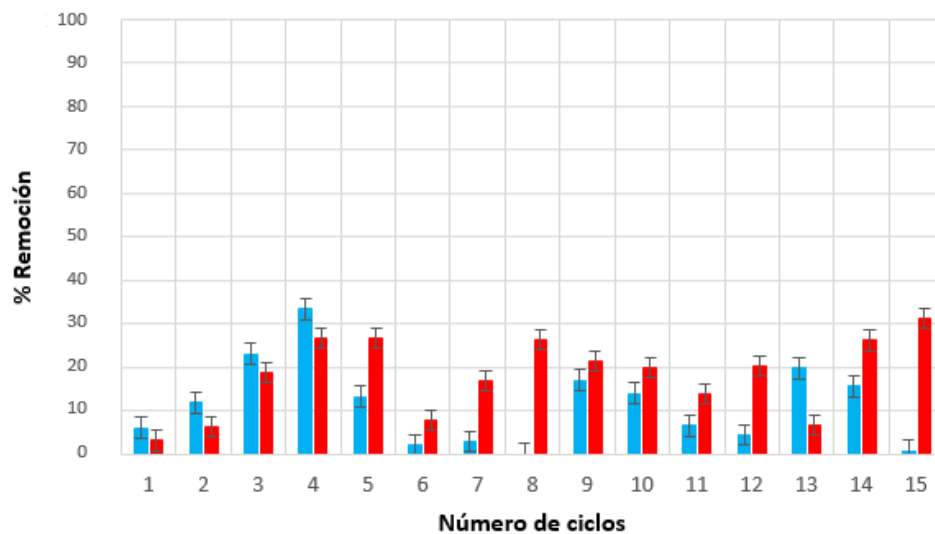


Figura 8.29. Remoción de DQO en columnas empacadas con ZN o Z-MnOx alimentadas con AGS. Las barras en azul representan las remociones alcanzadas en las columnas empacadas con ZN y las barras en rojo, con Z-MnOx.

De acuerdo a la bibliografía consultada, la ZN utilizada en este trabajo presentó una remoción similar a la del estudio de una mordenita realizado por Halim et al. (2010), con la que se consiguió 30% de eliminación de DQO en experimentos *batch*, y a la del reporte de Genethliou et al. (2021), es decir, 35% de eliminación con una clinoptilolita también en experimentos *batch*. Cheng et al. (2021) reportaron una remoción de 88.97 % utilizando un óxido de manganeso empacado en columna.

8.4.3 Potencial descontaminante de ZN y Z-MnOx en la columna de lecho empacada hacia aguas grises reales

Características del agua gris real de entrada

El AGR que se utilizó presentó diferentes concentraciones a lo largo de los 15 ciclos empleados en este análisis. En la Tabla 8.6 se muestran las concentraciones promedio de entrada de los contaminantes modelo.

Tabla 8.6. Concentración de los contaminantes modelo en el agua gris real.

Contaminante (mg/L)	Concentración promedio	Desviación estándar	Concentraciones reportadas en la bibliografía
N-NH ₄ ⁺	4	1.22	0.6 -15
N-NO ₃ ⁻	5.5	1.83	2 - 7
N-NO ₂ ⁻	1.2	0.15	0 - 2
NT	10.7	3.2	2 - 35
PO ₄ ³⁻	3.6	1.89	0.4 - 23
DQO	657	248	184 - 1815
DBO ₅	190	92	170-1056
Heterótrofos totales (log UFC/mL)	5.41	3.80	1.0 - 6.8

^A Maimon y Gross (2018); Moncada-Corrales (2011).

Estas concentraciones fueron variando en cada ciclo debido a que el AGR se producía en ciclos de lavado distintos. Sin embargo, las concentraciones promedio de los contaminantes modelo están dentro del rango que se reporta en la bibliografía para cada uno de ellos en aguas grises reales (Ghaitidak y Yadav, 2013; Maimon y Gross, 2018; Moncada Corrales, 2011; Shaikh y Ahammed, 2020).

Las pruebas con agua gris real se realizaron de acuerdo a lo descrito previamente (§ 7.3.3). El volumen de agua alimentada se incrementó a 700 mL (5.4 Vp para ZN y 4.3 Vp para Z-MnOx) por cada ciclo, debido a que en estos 15 ciclos también se midió la concentración de la demanda bioquímica de oxígeno (DBO₅) y de varios indicadores microbiológicos.

Remoción de N-NH₄⁺, N-NO₃⁻, N-NO₂⁻ y NT

En la Figura 8.30, se observa la remoción de amonio (N-NH₄⁺) en las columnas empacadas con ZN y Z-MnOx. Para la columna empacada con ZN en los ciclos 1, 2, 3, 4, 6, 9 y 12 (5.4, 10.9, 16.3, 21.8, 32.7, 49.1 y 65.5 Vp) la remoción fue mayor al 60%; en los demás ciclos la remoción se mantuvo mayor al 30%. En comparación, la Z-MnOx, únicamente en los ciclos 6 (26.1 Vp) y 7 (30.4 Vp) presentó una remoción mayor del 40%. En los ciclos 2, 4, 6 y 15 (8.7, 17.4, 26.1 y 65.2 Vp) se determinaron remociones mayores al 25%. Para los demás ciclos la remoción se mantuvo entre 30 y 40%. Ninguno de los dos materiales presentó una tendencia en el porcentaje de remoción, esto debido posiblemente a que el efluente de entrada presentaba concentraciones variables de los contaminantes modelo que se analizaron en este trabajo, lo que pudo afectar la capacidad de adsorción de los materiales filtrantes. Sin embargo, no se observó una saturación del sistema, ya que en todos los ciclos la columna continuó removiendo nitrógeno amoniacal. Cuando la remoción ocurre pero por vía biológica, el oxígeno disuelto y el pH del agua de entrada pueden ser los factores determinantes para la variación de remoción (Cheng et al., 2017). La remoción media de N-NH₄⁺ para la ZN fue de 52.62% y para la Z-MnOx, de 31.92%; esta diferencia fue estadísticamente significativa ($p < 0.05$). Es importante mencionar que la remoción promedio de N-NH₄⁺ con la Z-MnOx en AGR disminuyó bastante en comparación con el AGS, esto probablemente a que las concentraciones fueron distintas en cada tipo de agua. Posiblemente, la remoción de N-NH₄⁺ con la Z-MnOx utilizando AGR pudo haberse debido a que el MnOx del recubrimiento inhibió el proceso de nitrificación, el cual sí ocurrió utilizando la ZN. Como ya se había señalado, los principales mecanismos de remoción de este contaminante en una zeolita son la adsorción, el intercambio catiónico y la actividad microbiológica provocada por los microorganismos que se alojaron en los materiales filtrantes (Cheng et al., 2021; Guaya et al., 2017).

Malovanyy et al. (2013) reportaron una remoción del 90% de amonio utilizando una zeolita natural con 70-75% de clinoptilolita en una columna empacada y alimentada con agua residual municipal. Mazlomi y Jalali (2016) alcanzaron una remoción del 90% de amonio en experimentos *batch*, utilizando una solución acuosa con cationes (K, Na y Ca) y aniones (Cl y SO₄) extras y ácidos orgánicos. Las condiciones de la bibliografía reportada no son iguales a las que se utilizó en este trabajo, pero nos ayudan a comprender mejor lo que sucedió en el tratamiento del agua gris.

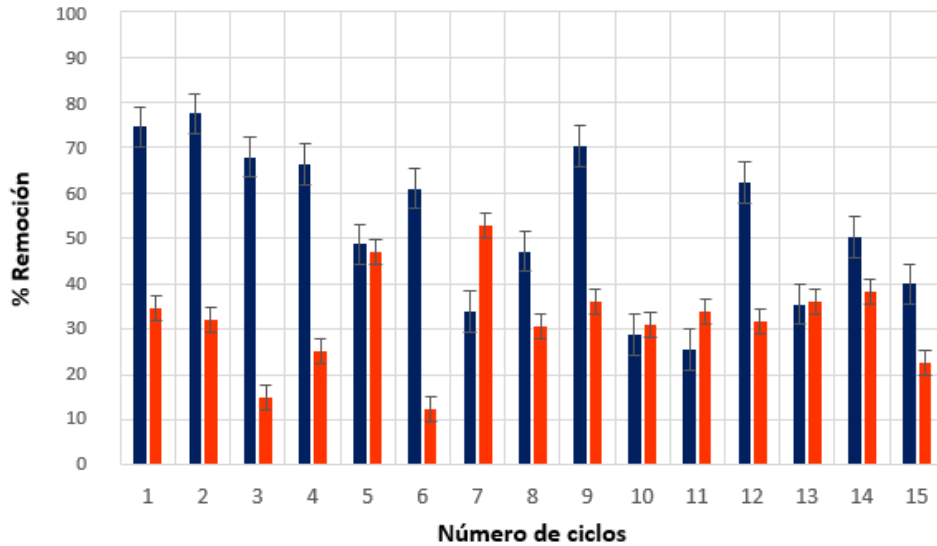


Figura 8.30. Remoción de $N-NH_4^+$ en columnas empacadas con ZN o Z-MnOx alimentadas con AGR. Las barras en azul representan la remoción alcanzada en las columnas empacadas con ZN y las barras en naranja, con Z-MnOx.

La remoción de nitratos ($N-NO_3^-$) fue muy similar para los dos materiales, y en ningún caso se observó una tendencia, como se muestra en la Figura 8.31. En los ciclos 1 (5.4 Vp), 6 (32.7 Vp) y 15 (81.9 Vp) la ZN natural presentó una remoción mayor al 40%. En los ciclos 5 (27.3 Vp), 7 (38.2 Vp), 11 (60 Vp) y 12 (65.5 Vp) se presentó una remoción menor al 10%. En los demás ciclos, la remoción estuvo en un rango de 20 a 35%. Con la Z-MnOx, empezó una remoción ascendente del ciclo 1 (4.3 Vp) hasta el 5 (21.7 Vp), luego se presentó una disminución abrupta para el ciclo 6 (26.1 Vp) y nuevamente comenzó a subir hasta el ciclo 8 (34.8 Vp). Del ciclo 9 (39.1 Vp) al 12 (52.2 Vp), la remoción fue muy baja ($< 10\%$). En el ciclo 13 (56.5 Vp), se presentó nuevamente un aumento en la remoción, la cual fue disminuyendo, sucesivamente, hasta el ciclo 15 (65.2 Vp). En los 15 ciclos, la remoción media para la ZN fue de 24.73% y para la Z-MnOx, de 24.98%; esta diferencia no fue estadísticamente significativa ($p < 0.05$). Con esto, encontramos que el recubrimiento de MnOx no mejora la remoción de nitratos de agua gris real en la columna empacada. Los posibles mecanismos de remoción de nitratos con ZN y Z-MnOx es a través de la adsorción por interacción electrostática y la desnitrificación (Guan et al., 2010; Wu et al., 2019; Cheng et al., 2021; Sepehri et al., 2014).

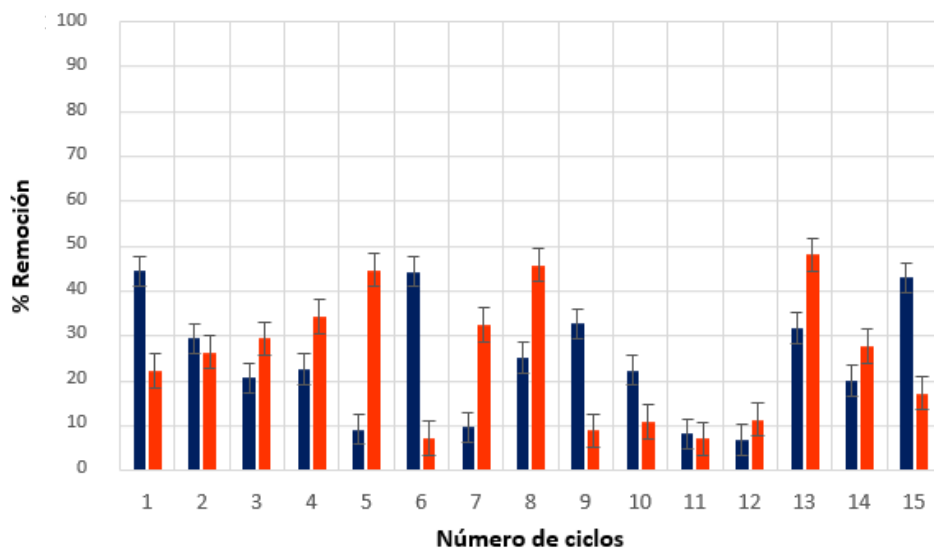


Figura 8.31. Remoción de NO_3^- en columnas empacadas con ZN o Z-MnOx alimentadas con AGR. Las barras en azul representan la remoción alcanzada en las columnas empacadas con ZN y las barras en naranja, con Z-MnOx.

En la Figura 8.32 se observa la remoción de nitritos (N-NO_2^-) que se obtuvo en las columnas empacadas con los dos diferentes materiales filtrantes. Cabe señalar que en la sección precedente, en la que se presentaron los experimentos realizados con agua gris sintética, no se eliminó este contaminante, sino que se detectó un incremento en el efluente. Es muy visible que la ZN presentó una mejor remoción en comparación con la Z-MnOx. Sin embargo, en los ciclos 14 y 15 (76.4 y 81.9 Vp para ZN; 60.9 y 65.2 Vp para Z-MnOx) no hubo remoción de este contaminante con ninguno de los materiales filtrantes, por lo que es posible que ambos se hayan saturado. La ZN presentó una remoción de más del 50% en casi todos los ciclos, a excepción de los mencionados anteriormente, y de los ciclos 2, 4 y 13 (10.9, 21.8 y 70.9 Vp), en donde la remoción fue de 10%, 43% y 28%, respectivamente. En cambio, la Z-MnOx solo presentó remoción a partir del ciclo 8 (34.8 Vp); la eliminación máxima fue del 32% y la mínima, inferior al 1%. Esto puede deberse, como ya se indicó, a que el óxido de manganeso inhibió el proceso de nitrificación que sí se presentó con la ZN alimentada con el agua gris real. La remoción promedio para la ZN fue de 47.18%, y de 8.80% para la Z-MnOx; esta diferencia fue estadísticamente significativa ($p < 0.05$). Los posibles mecanismos de remoción de los nitritos son los procesos de nitrificación y desnitrificación que pudieron tener lugar en las columnas empacadas (Cheng et al. 2021).

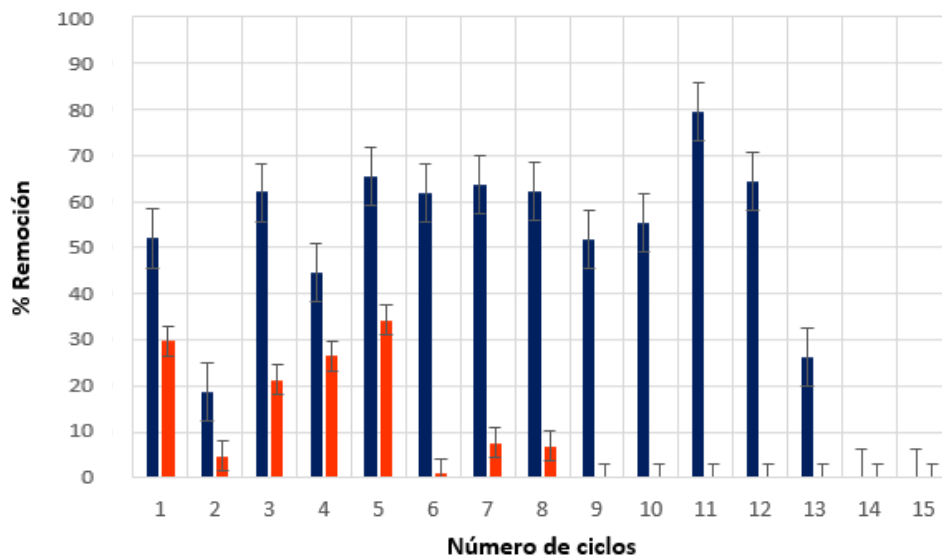


Figura 8.32. Remoción de NO_2^- en columnas empacadas con ZN o Z-MnOx alimentadas con AGR. Las barras en azul representan la remoción alcanzada en las columnas empacadas con ZN y las barras en naranja, con Z-MnOx.

En la Figura 8.33 se muestra la eliminación de nitrógeno total (NT) de la ZN y Z-MnOx en las columnas empacadas. La remoción para la ZN llega a su punto máximo en el ciclo 1 (5.4 Vp); posteriormente, fue disminuyendo (30%) hasta el ciclo 5 (27.3 Vp). En los demás ciclos no se identificó ninguna tendencia y la remoción se mantuvo entre 18 y 50%, aproximadamente. Con la Z-MnOx, solo en los ciclos 1, 5, 7, 8, y 13 (4.3, 21.7, 30.4, 34.8 y 56.5 Vp) hubo una remoción de más del 30%; en los demás ciclos la remoción fue menor. La remoción promedio de NT para la ZN fue de 39.60% y para la Z-MnOx, de 24.75%; esta diferencia fue estadísticamente significativa ($p < 0.05$). En zeolitas, el NT puede removerse por un conjunto de mecanismos tales como el intercambio catiónico, la adsorción, además de la nitrificación y desnitrificación biológicas (Guan et al., 2010; Wu et al., 2019; Cheng et al., 2021; Sepehri et al., 2014).

Remoción de PO_4^{3-}

En la Figura 8.34 se despliega la eliminación de fosfatos (PO_4^{3-}) en las columnas empacadas con ZN y Z-MnOx. En el caso de la ZN, en los ciclos 4 y 10 (21.8 y 54.6 Vp) la remoción fue mayor al 60%. En los últimos 4 ciclos (65.5, 70.9, 76.4 y 81.9 Vp) la remoción se mantuvo aproximadamente en 25 %. Con la Z-MnOx, únicamente en el ciclo 6 (26.1 Vp) se observó una remoción mayor al 50%. En los demás ciclos la remoción se mantuvo entre 8 y 38%. Nunca se

observó alguna tendencia de remoción para ninguno de los materiales filtrantes. La remoción promedio para la ZN fue de 38.73% y para la Z-MnOx fue de 27.22%; esta diferencia fue estadísticamente significativa ($p < 0.05$). La eliminación de fosfatos en las columnas empacadas pudo haberse debido a una adsorción sobre la zeolita (Vohla et al., 2011), la cual se vio afectada negativamente por el recubrimiento con MnOx. Cabe señalar que lo anterior también se constató en los experimentos realizados con el agua gris sintética (§ 8.4.2).

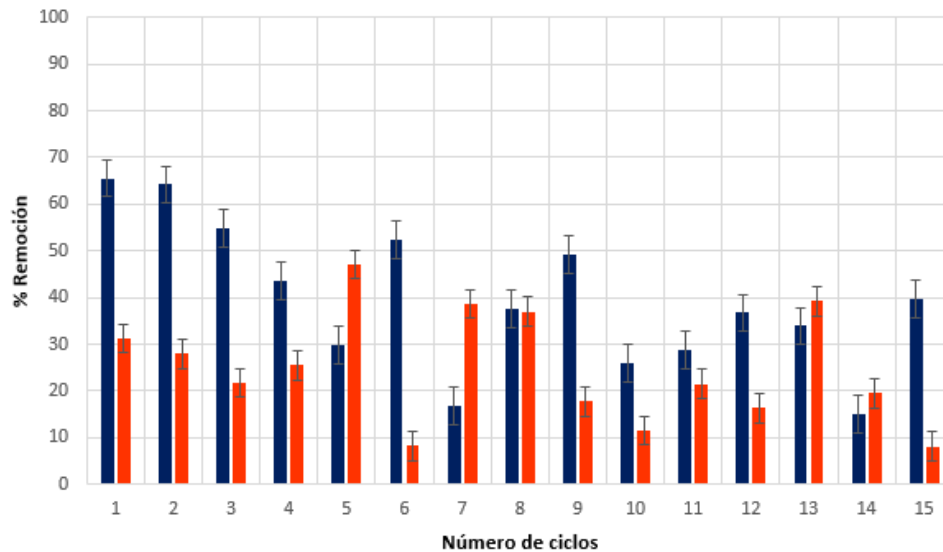


Figura 8.33. Remoción de NT en columnas empacadas con ZN o Z-MnOx alimentadas con AGR. Las barras en azul representan la remoción alcanzada en las columnas empacadas con ZN y las barras en naranja, con Z-MnOx.

Remoción de DQO

La remoción de la Demanda Química de Oxígeno (DQO) se muestra en la Figura 8.35, cuya eliminación de aguas grises puede deberse a procesos físicos pero sobre todo biológicos (Truu et al., 2019). La ZN presenta su mejor remoción (39%) en los dos primeros ciclos (5.4 y 10.9 Vp). Posteriormente, la remoción cambia constantemente y va del 13 al 37%. En la columna empacada con Z-MnOx, la mejor remoción (superior a 40%) se observó en los últimos 5 ciclos (47.8, 52.2, 56.5, 6.9 y 65.2 Vp), lo cual puede atribuirse a que en la columna se desarrollaron poblaciones microbianas que comenzaron a oxidar significativamente la materia orgánica tras un periodo de adaptación o colonización. En los ciclos del 1 al 9 (4.3 – 39.1 Vp), la remoción en esta columna fue del 10% al 39% aproximadamente. La remoción promedio por parte de la ZN y la Z-MnOx fue

de 27.52% y 34.06%, respectivamente, que sin embargo no fueron estadísticamente diferentes ($p < 0.05$). Esto puede atribuirse a la mayor área superficial del recubrimiento con MnOx y a que este permite un incremento de la actividad microbiana (Cheng et al., 2021). Kamínska y Marszałek (2020) reportaron una remoción del 92% de DQO en aguas grises reales utilizando un biorreactor y ultrafiltración por membranas por un periodo de 24 horas.

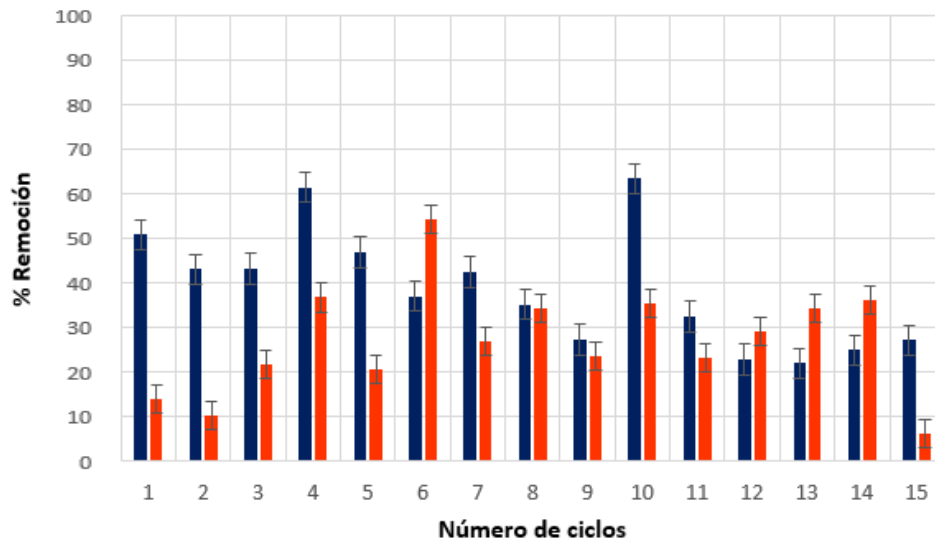


Figura 8.34. Remoción de PO_4^{3-} en columnas empacadas con ZN y Z-MnOx y alimentadas con AGR. Las barras en azul representan la remoción alcanzada en las columnas empacadas con ZN y las barras en naranja, con Z-MnOx.

Remoción de DBO_5

En la Figura 8.36 se presenta la remoción de la Demanda Química de Oxígeno (DBO_5) en las columnas empacadas con ZN y Z-MnOx. Con la ZN la remoción fue mayor al 30% en todos los ciclos, excepto los ciclos 6 y 13 (32.7 y 70.9 Vp), donde presentó una disminución en la remoción de aproximadamente el 10%. En cambio, con la Z-MnOx en los ciclos 2, 3, 4, 11 y 15 (8.7, 13, 17.4, 47.8 y 65.2 Vp) se observó una remoción baja ($< 18\%$). En los demás ciclos la remoción mejoró ($> 30\%$) y en el ciclo 12 (52.2 Vp) la remoción fue de casi el 80%. En los 15 ciclos, la remoción promedio por parte de la ZN y la Z-MnOx fue de 38.7% y 35.2%, respectivamente; esta diferencia no es significativa ($p < 0.05$). El mecanismo de remoción de la DBO_5 se logra a través de la acción de una variedad de microorganismos que se alojaron en los materiales filtrantes, principalmente bacterias no patógenas, que juegan un papel importante porque ayudan en el proceso de descomposición de materia orgánica y por lo tanto son útiles para el tratamiento de

aguas residuales (Rakesh et al., 2020). Bahrami et al. (2020) reportan una remoción de DBO₅ del 30% después de 120 minutos de tratamiento, utilizando una zeolita natural extraída de una mina en Irán. Nambiar y John (2013) trabajaron con un sistema de filtración biológica con aireación utilizando zeolita natural y obtuvieron una remoción de DBO₅ del 82.51% después de cuatro horas de tratamiento. La variación en la remoción entre los materiales filtrantes y los ciclos puede deberse a la cantidad de bacterias presentes en el agua gris de entrada.

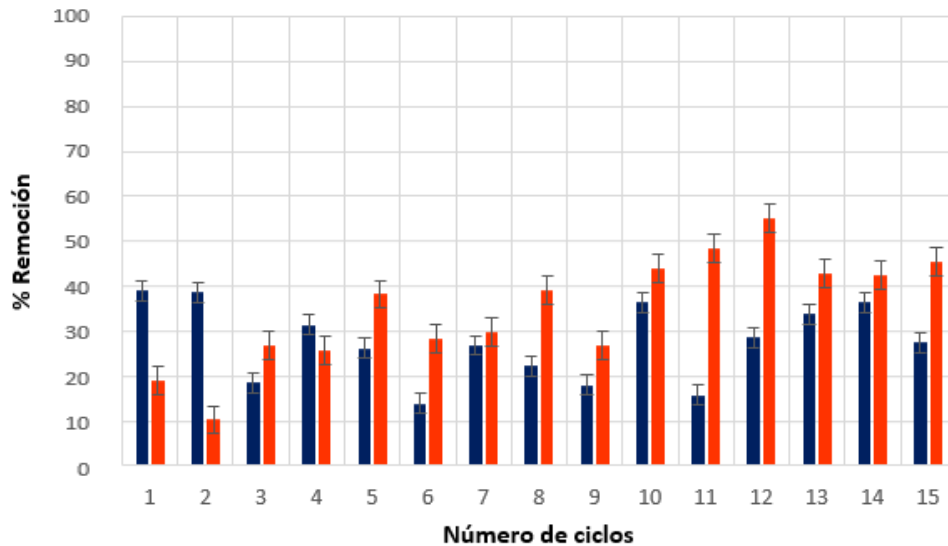


Figura 8.35. Remoción de DQO en columnas empacadas con ZN y Z-MnOx y alimentadas con AGR. Las barras en azul representan la remoción alcanzada en las columnas empacadas con ZN y las barras en naranja, con Z-MnOx.

Análisis microbiológico

En la Tabla 8.7 se muestran los valores promedio de la cuantificación de microorganismos presentes en el AGR a la entrada y a la salida de las columnas empacadas. Se midieron cinco tipos de microorganismos distintos (heterótrofos totales, *Pseudomonas aeruginosa*, *Klebsiella aerogenes* y *Escherichia coli*) como indicadores de contaminantes microbiológicos presentes en el agua gris (§ 7.4.7). Utilizando los dos materiales filtrantes (ZN y Z-MnOx) ocurrió algo muy similar en la cantidad de microorganismos que contenía el agua de salida. Para heterótrofos totales, *Pseudomonas aeruginosa* y *Klebsiella aerogenes*, la cantidad de bacterias fue mayor a la salida de la columna respecto al contenido de entrada en AGR. Esto se atribuye a las condiciones que presentó la columna, por ejemplo: el ambiente húmedo y oscuro, niveles de oxígeno suficientes

para favorecer el crecimiento de estos microorganismos y la composición del agua gris de entrada que pasaba en la columna, ya que contiene materia orgánica que puede favorecer el incremento poblacional de estas bacterias.

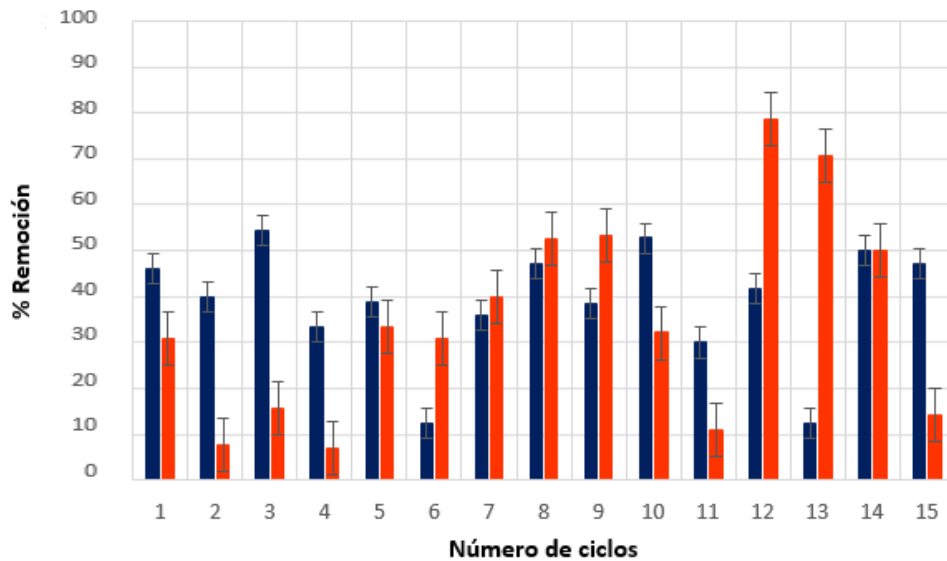


Figura 8.36. Remoción de DBO_5 en columnas empacadas con ZN y Z-MnOx y alimentadas con AGR. Las barras en azul representan la remoción alcanzada en las columnas empacadas con ZN y las barras en naranja, con Z-MnOx.

Por una parte, no consideramos que esto sea un mal resultado, debido a que estos microorganismos pueden favorecer a que ocurran distintas reacciones redox que ayudan a reducir los niveles de contaminación del agua gris. Por ejemplo, en reacciones de oxidación de materia orgánica y en los procesos de desnitrificación, lo que favorece la eliminación de los contaminantes estudiados en este trabajo (DQO , NH_4^+ , NO_3^- , NO_2^-). Por otra parte, la cantidad de UFC de *Escherichia coli* fue más baja a la salida de la columna que el contenido en el agua de entrada. Estos resultados demuestran que la ZN y Z-MnOx ayudan a la eliminación de este patógeno utilizando un sistema en columnas empacadas.

Tong et al. (2022) reportaron un aumento de la cantidad y diversidad microbiana en el efluente de una columna de tratamiento de agua residual real utilizando zeolita sintética. Ortiz-Hernández (2016), colaboradora de este equipo de trabajo, reportó un aumento del 68% de la cuenta de heterótrofos totales en el efluente de un sistema de biorretención que contenía, entre otros materiales filtrantes, clinoptilolita cálcica.

Tabla 8.7. Valores promedio de la cuantificación de bacterias (en log UFC /mL) en el agua gris real a la entrada y a la salida de la columna empacada con ZN y Z-MnOx.

Microorganismos	ZN		Z-MnOx	
	Entrada	Salida	Entrada	Salida
Heterótrofos totales	5.23	6.17	5.60	6.87
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	2.80	3.59	3.33	3.44
<i>Klebsiella aerogenes</i>	1.62	3.29	2.23	2.62
<i>Escherichia coli</i>	1.38	0.60	3.34	3.11

Como se comentó anteriormente, la única remoción que ocurrió en los microorganismos analizados en este trabajo fue la de *Escherichia coli*. Por esta razón, se analizó su capacidad de eliminación decimal (CED), la cual refleja la propiedad de eliminación que tienen los materiales filtrantes (ZN y Z-MnOx) para un organismo en particular. La CED es un índice que evalúa el funcionamiento del biofiltro como reactor (Ortiz-Hernández, 2016).

En el caso de la ZN se obtuvo una CED promedio de 0.77 y para la Z-MnOx de 0.22 (Figura 8.37). Reyes-Vera (2017) refiere una CED de 0.27 para *E. coli* utilizando como material filtrante tezontle en una columna empacada. Sin embargo, es de relevancia mencionar que la cantidad de *E. coli* que contenía el AGR que se utilizó en la columna empacada con Z-MnOx (3.34 log UFC/mL) fue mucho mayor que la cantidad del agua de entrada en la columna con ZN (1.38 log UFC/mL). Por lo anterior, podemos atribuir que los dos materiales son funcionales para eliminar *E. coli*.

La remoción promedio de *Escherichia coli* utilizando ZN fue del 56.4%, mientras que para la Z-MnOx fue 6.7%. Como ya se dijo, esta diferencia pudo deberse a que la cantidad de bacterias en la entrada de la columna empacada con el primer material fue menor que la que entró en la columna empacada utilizando Z-MnOx como material filtrante

Akhigbe et al. (2016) utilizaron una zeolita natural de tipo clinoptilolita recubierta con plata en una columna empacada que eliminó el 100% de *E. coli* después de 570 minutos de tiempo de contacto; la concentración inicial era de 10 log UFC/100 mL. Li et al. (2014) removieron 98% de *E. coli* de

un agua de escorrentía urbana en un filtro de zeolita natural, mientras que Pineda et al. (2022) consiguieron una remoción del 60% en una columna empacada con zeolita natural, principalmente de tipo mordenita, y alimentada con agua de lluvia.

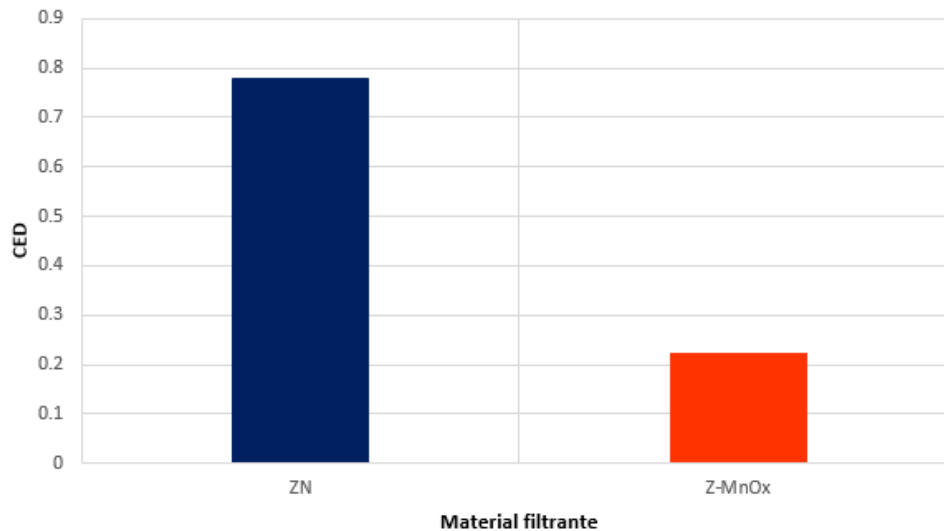


Figura 8.37. Capacidad de eliminación decimal (CED) de *Escherichia coli* de aguas grises reales utilizando ZN y Z-MnOx como materiales filtrantes.

En este trabajo se observó un aumento en la cantidad de microorganismos en la salida de las columnas empacadas con los dos materiales filtrantes con respecto a la entrada. Se calculó un porcentaje de proliferación por cada contaminante microbiológico y se promedió tomando los valores cada uno de los 15 ciclos que se analizaron. En la columna empacada con ZN, el aumento fue mayor comparándolo con la Z-MnOx, especialmente con *Klebsiella aerogenes*, ya que su aumento fue del 108%. El contaminante microbiológico con menor crecimiento fueron los heterótrofos totales. Utilizando la Z-MnOx, el contaminante microbiológico que menor proliferación presentó fue *Pseudomonas aeruginosa*, con solo el 3.3% de aumento en el agua de salida. Los heterótrofos totales fueron los que mejor se adaptaron a las condiciones en la columna empacada con Z-MnOx y su aumento fue del 22.6%. Estas variaciones pudieron deberse a las concentraciones totales de contaminantes modelo que contenía el agua de entrada y también al pH de los materiales filtrantes (§ 8.3.7) y del AGR (pH 7-9). Principalmente, se atribuyó el establecimiento de las poblaciones microbianas a las condiciones ambientales propicias; por ejemplo, la temperatura ambiente, que conduce a un aumento en la disponibilidad de otros

nutrientes para los microorganismos y mejora así el crecimiento de las bacterias (Mehmood et al., 2021).

Tabla 8.8. Porcentaje de proliferación de microorganismos en las columnas empacadas.

Microrganismos en AGR	ZN (% Crecimiento)	Z-MnOx (% Crecimiento)
Heterótrofos totales	18.1	22.6
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	28.0	3.3
<i>Klebsiella aerogenes</i>	102.8	6.7

8.4.4 Características del efluente de las columnas empacadas

En la Tabla 8.9 y 8.10 se muestran las concentraciones de los contaminantes modelo que se midieron en las aguas grises sintéticas y reales, respectivamente, después de haber recibido tratamiento en las columnas empacadas con ZN y Z-MnOx.

Tabla 8.9. Concentración de contaminantes presentes en aguas grises sintéticas tratadas.

Contaminante (mg/L)	ZN		Z-MnOx		Rango de concentración NOM-001*
	Concentración promedio	Desviación estándar	Concentración promedio	Desviación estándar	
N-NH₄⁺	6	3.1	2.7	4.3	---
N-NO₃⁻	4.5	2.7	4.2	1.14	---
N-NO₂⁻	0.15	0.13	0.01	0.008	---
NT	10.65	1.9	6.91	5.1	30
PO₄³⁻	38	0.49	33	7.4	18 (PT)
DQO	407	97.0	436	60.6	180

NT = N-NH₄⁺ + N-NO₃⁻ + N-NO₂⁻. PT= Fósforo total *Norma Oficial Mexicana NOM-001-SEMARNAT-2021.

Se realizó una comparación con la Norma Oficial Mexicana NOM-001-SEMARNAT-2021, que establece los límites permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en cuerpos receptores propiedad de la nación. De acuerdo con este estándar, la concentración que presenta el AGS después de su tratamiento en la columna de lecho empacado con ZN y Z-MnOx no cumple los límites permisibles de descarga para DQO ni para fósforo total. No obstante, para el nitrógeno total (NT) sí cumple la concentración permitida, ya que el efluente de salida está por debajo de los 35 mg/L que admite la norma oficial. El AGR tratada cumple con los parámetros establecidos: NT,

fósforo total y *E. coli*. Sin embargo, la DQO sigue estando por encima de los límites permitidos por la norma.

Tabla 8.10. Concentración de contaminantes presentes en AGR después de su tratamiento.

Contaminante (mg/L)	ZN		Z-MnOx		Rango de concentración NOM-001*
	Concentración promedio	Desviación estándar	Concentración promedio	Desviación estándar	
N-NH ₄ ⁺	2.6	1.54	2	0.91	---
N-NO ₃ ⁻	5	2.54	2.82	1.5	---
N-NO ₂ ⁻	0.87	0.58	0.46	0.22	---
NT	8.47	1.55	5.28	0.87	30
PO ₄ ³⁻	2.4	1.27	2.36	1.68	18 (PT)
DQO	442	400.2	468	192.3	180
DBO ₅	121.3	63.0	99.3	59.71	---
<i>Escherichia coli</i> (log UFC/mL)	0.6	0.1	3.11	3.9	500

NT = N-NH₄⁺ + N-NO₃⁻ + N-NO₂⁻. PT= Fosforo total *Norma Oficial Mexicana NOM-001-SEMARNAT-2021.

8.4.5 Análisis de manganeso en solución

Se analizó la cantidad de Mn presente en el efluente de las columnas cuando se utilizó la Z-MnOx (Figura 8.38). En todos los ciclos, ya se utilizando AGS o AGR, hubo presencia de este metal debido a la pérdida del recubrimiento, probablemente a causa del flujo del agua en la columna. Al alimentar con AGS se obtuvo un valor mínimo de 0.21 mg /L en el ciclo tres (9.3 Vp) y máximo de 0.74 mg/L en el ciclo uno (3.1 Vp). Al utilizar AGR el valor máximo obtenido en el efluente fue de 0.02 en el ciclo nueve (39.1 Vp) y el valor máximo fue de 1.5 mg/L en el ciclo seis (26.1 Vp). Los valores promedio fueron de 0.42 y 0.48 mg/L, mismos que no fueron estadísticamente diferentes ($p < 0.05$). Cabe mencionar que al término de los 15 ciclos (46.6 Vp, AGS; 65.2 Vp, AGR), la Z-MnOx seguía presentando la coloración café característica del óxido de manganeso sintetizado en este trabajo, lo que nos indica que el recubrimiento puede perdurar esta cantidad de ciclos con pérdidas bajas del mismo.

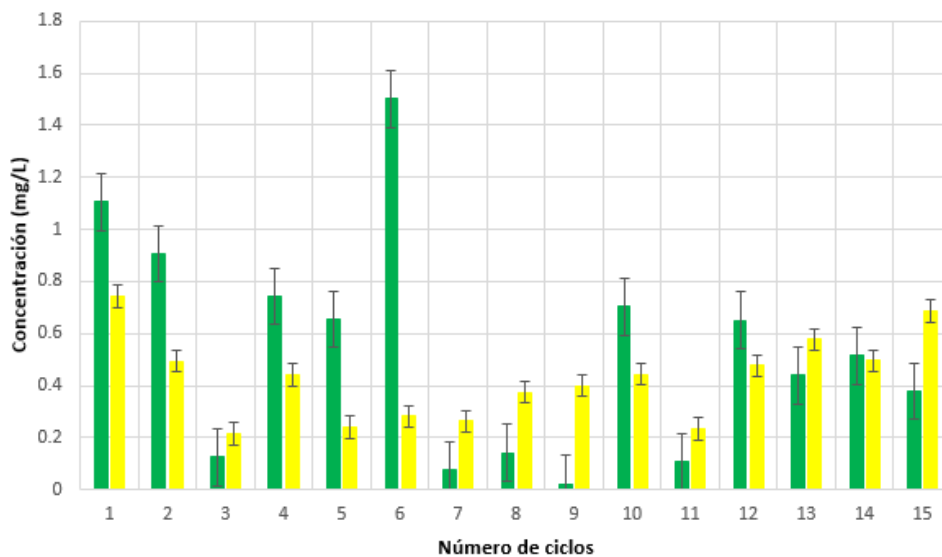


Figura 8.38. Concentración de Mn presente en la salida del agua gris tratada en columnas empacadas con Z-MnOx. Las barras en amarillo representan la concentración medida en AGS tratada y las barras en verde, en AGR tratada.

8.5 Caracterización de los materiales filtrantes después del tratamiento de aguas grises

8.5.1 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) y análisis elemental (EDS)

Se analizaron los dos materiales filtrantes (ZN y Z-MnOx) por MEB-EDS según lo descrito en la sección 7.2.3 tras haber sido utilizados en las columnas de lecho empacado por 15 ciclos de alimentación con AGS o con AGR. En las figuras 8.39 y 8.40 se observan las muestras después del tratamiento de AGS. La Figura 8.39a muestra la superficie de la ZN a 1800 magnificaciones; en esta se observa un microorganismo de morfología ovalada con una longitud de 8.55 μm , lo que confirma la colonización microbiana de la ZN. La Figura 8.39b muestra la superficie de la ZN a 1500 magnificaciones; en esta micrografía se observa que la superficie de la ZN ya no es tan porosa como antes de comenzar con los ciclos del tratamiento (Figura 8.11); esto se atribuye a la biopelícula que se formó en la superficie con el paso de los ciclos.

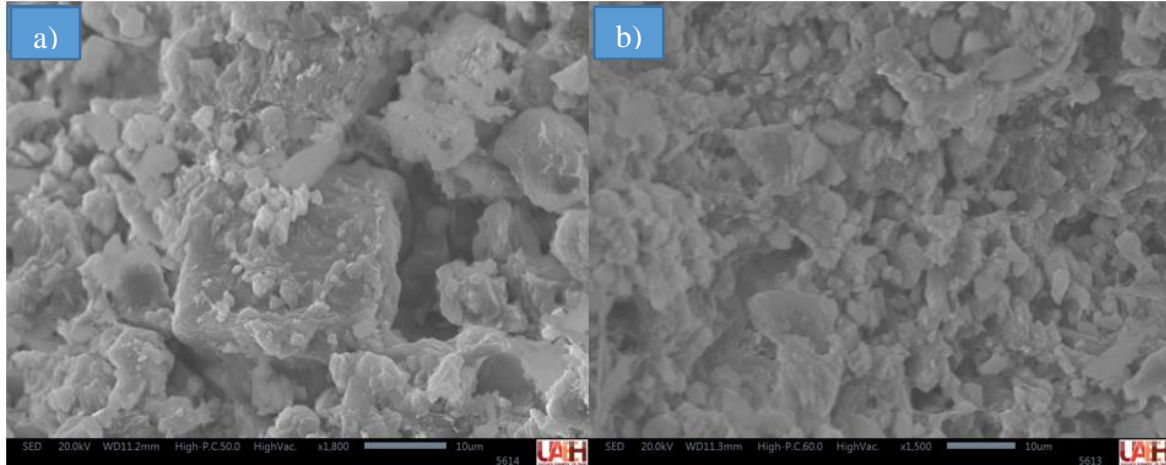


Figura 8.39. Micrografías obtenidas por MEB a) 1800 y b) 1500 magnificaciones de la zeolita natural después del tratamiento con aguas grises sintéticas.

En la Figura 8.40 (a y b) se presentan micrografías de la Z-MnOx a 1500 y 4000 magnificaciones, respectivamente; en ambas se observan hongos con apariencia filamentosa conocidas como hifas. Estas hifas producen enzimas que permiten la hidrólisis de compuestos orgánicos complejos, que una vez que son convertidos en material soluble, pueden ser absorbidos y transportados a través de la membrana para después ser usados en procesos metabólicos para el crecimiento y desarrollo de los cálculos fúngicos. El uso de una amplia gama de cultivos ha permitido la explotación de las enzimas de los hongos con fines comerciales y para procesos industriales (Garcés-Granada et al., 2015). Se puede observar que una gran parte de la superficie se encuentra colonizada por estos hongos, cuya presencia pudo haber sido favorecida por las condiciones de la columna, en particular la temperatura y el pH ácido del sustrato (pH 5).

En la Figura 8.41 (a y b) se muestra la micrografía obtenida a 300 magnificaciones de la superficie de la ZN después de los 15 ciclos de tratamiento con AGR. En la primera se observa una biopelícula en toda la superficie, mientras que en la segunda se identificó una cierta presencia de hongos filamentosos. La longitud del hongo es de 277.5 μm , y su diámetro, de 6.98 μm (Figura 8.40b). La formación de estos tipos de seres vivos se atribuye a las condiciones aptas de la columna (temperatura, oxígeno, pH) y una composición del agua gris mucho más favorecedora de este crecimiento. En particular, la presencia de una mayor variedad y concentración de compuestos orgánicos benefició la proliferación de microorganismos en la superficie de la ZN que, a su vez, probablemente contribuyeron a descomponer contaminantes de interés. Sin embargo, la biopelícula

pudo haber obstruido los poros naturales presentes en la ZN y con ello disminuir sus propiedades de adsorción.

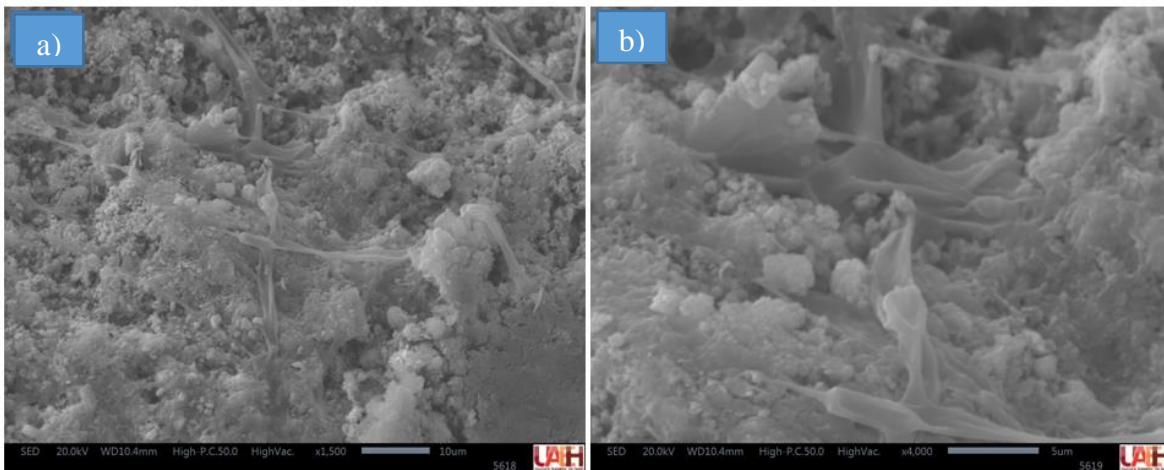


Figura 8.40. Micrografías obtenidas por MEB a) 1500 y b) 4000 magnificaciones de la zeolita recubierta con óxido de manganeso después del tratamiento con aguas grises sintéticas.

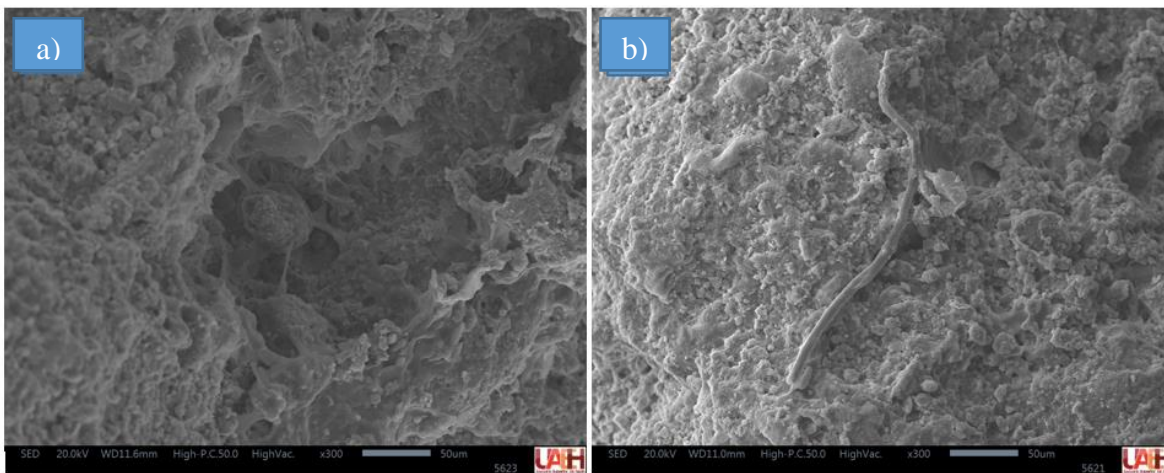


Figura 8.41. Micrografía de la zeolita natural después del tratamiento con aguas grises reales. a) Porosidad de la zeolita natural a 300 magnificaciones y b) hongo filamentoso en superficie de zeolita natural a 1500 magnificaciones.

En la Figura 8.42 se presentan las micrografías obtenidas para la Z-MnOx después de haber pasado por los 15 ciclos de tratamiento de AGR. En la Figura 8.42a se muestra la micrografía de la superficie de la Z-MnOx a 2200 magnificaciones, en la que destacan pequeñas estructuras de aproximadamente 3 µm de largo y 2 µm de ancho; dichas estructuras se atribuyen a esporas de

hongos, tienen una función en el crecimiento de la pared y en la extensión hifal (Garcés- Granada et al., 2015). Además, a 43 magnificaciones (Figura 8.42b) se aprecia cómo toda la superficie de la Z-MnOx fue colonizada por hifas.

Zhang et al. (2021) presentó micrografías de hifas presentes en hojas de albahaca, y encontramos que la morfología es exactamente igual a la que observamos en estas muestras (ZN y Z-MnOx después del tratamiento). Los hongos crecen mejor en hábitat oscuros, necesitan humedad para su desarrollo, y son capaces de obtenerla de la atmósfera o del medio sobre el cual crecen. Cuando el ambiente se hace demasiado seco o las condiciones para su desarrollo son adversas, sobreviven entrando en latencia o produciendo esporas resistentes a la deshidratación (Garcés-Granada et al., 2015). Por lo antes mencionado, se atribuye que las condiciones de la columna eran propicias para el crecimiento y la reproducción de los hongos presentes en la superficie de la Z-MnOx. Además, Pereira et al. (2007) reportaron un mayor crecimiento de hongos en sustratos con pH ácidos. La Z-MnOx presenta un pH ácido (5), por lo que este factor podría haber influido en la proliferación fúngica tan importante que se constató en toda esta superficie. Por esta razón, se presume que al presentar la Z-MnOx condiciones favorables para la proliferación fúngica, ésta disminuyó la descontaminación de N-NH_4^+ , N-NO_3^- , PO_4^{3-} , y N-NO_2^- ya que para estos contaminantes su mecanismo de remoción es la adsorción o el intercambio catiónico. Así, la obstrucción de la superficie de la Z-MnOx disminuye su porosidad y CIC, que son las principales características por las que se utiliza estos materiales filtrantes en sistemas descentralizados para tratamiento de aguas residuales. Sin embargo, las hifas de estos tipos de hongos son quimioheterótrofos con necesidades nutricionales sencillas: absorben los nutrientes del medio y descomponen materia orgánica (Garcés- Granada et al., 2015). A estas propiedades características de las hifas se atribuye el aumento en la remoción de DQO y DBO_5 utilizando Z-MnOx en comparación con la ZN, en particular cuando ya habían transcurrido algunos ciclos de alimentación.

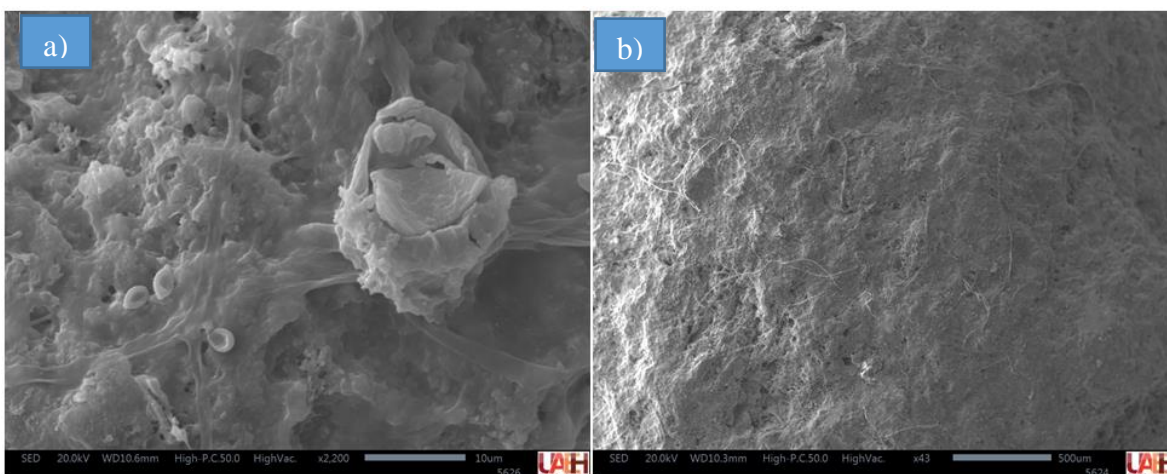


Figura 8.42. Micrografías obtenidas de la zeolita recubierta con óxido de manganeso después del tratamiento con aguas grises reales. a) Estructuras de esporas de hongos en la superficie de la zeolita recubierta a 2200 magnificaciones y b) superficie de zeolita recubierta a 43 magnificaciones.

Asimismo, se realizó el análisis de la ZN y Z-MnOx por EDS, y se obtuvieron los elementos presentes en las muestras, los cuales se presentan en la Tabla 8.11.

Tabla 8.11. Porcentaje de elementos encontrados por el análisis EDS de zeolita natural (ZN) y recubierta con óxido de manganeso (Z-MnOx) después del tratamiento de aguas grises sintéticas y reales.

		% elemental											
Material	Tipo de agua	C	O	N	Na	Al	Si	P	K	Mn	Fe	Mg	Ca
ZN	Sintética	11.15	46.63	2.10	1.24	7.67	25.94	0.12	2.94	--	1.32	0.22	0.64
Z-MnOx	Sintética	17.70	37.09	2.14	0.35	5.30	25.66	0.16	5.55	5.13	0.93	--	--
ZN	Real	33.51	39.82	1.76	0.53	4.67	16.38	0.03	1.47	--	0.93	0.17	0.73
Z-MnOx	Real	33.91	27.98	0.99	0.20	3.15	30.41	0.08	2.77	5.65	0.53	--	--

El carbono presente en la muestra se debe a la cinta de grafeno que se utiliza en este análisis, a la materia orgánica adsorbida y a los microorganismos que se alojaron en los materiales filtrantes. El O es representativo de NO_3^- , PO_4^{3-} , NO_2^- y, en el caso de la Z-MnOx, forma parte del óxido de manganeso que se utilizó para su recubrimiento. El N y P son representativos de los contaminantes mencionados anteriormente, mientras que el Al y el Si son constituyentes de la zeolita. El K, Mg y Ca se atribuyen a elementos que pueden estar presentes en forma de iones en la superficie de la

zeolita (Delkash et al., 2015; Faghihian et al., 2001; Li et al., 2011; Michel et al., 2020). Con este análisis, corroboramos la presencia de los contaminantes problema en la superficie de los materiales filtrantes utilizados en este trabajo. Esta información también nos permite confirmar que estos materiales ofrecen propiedades útiles en la descontaminación de aguas grises.

En las Figuras 8.43 y 8.44 se muestran los resultados del análisis por EDS mediante la técnica de mapeo. En la Figura 8.43 se muestran los elementos presentes en la superficie de la ZN, a saber, Si, Al, O, C, K, Fe, Mg, Na, Ca, P y N. En el mapeo del carbono, se puede identificar la forma de filamento fúngico que hay en la superficie. Por otro lado, en la Figura 8.44, se observan los elementos presentes en la superficie de la Z-MnOx. Esta técnica indicó la presencia de los mismos elementos ya señalados, más el Mn P y N. También, se observa una carga de carbono en una vesícula de crecimiento hifal.

8.5.2 Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS).

Los análisis de XPS se realizaron en los materiales filtrantes de muestras antes (§ 8.3.6) y después del tratamiento de aguas grises reales y sintéticas. Los escaneos completos de XPS para ZN se presentan en la Figura 8.45. Los dos escaneos mostraron la presencia de los elementos C, K, Ca, Si, Al y O, que son representativos de la muestra de ZN. Además, el espectro arrojó la presencia de N. Este pico se atribuye al hecho de que varios contaminantes nitrogenados estaban en la superficie de la ZN debido a procesos de adsorción o de intercambio catiónico. Las deconvoluciones de este espectro también muestran la presencia de P. Con esto podemos corroborar la presencia de los contaminantes modelo en la ZN después de terminar con el tratamiento.

Sucedió un fenómeno similar con la Z-MnOx, cuyos escaneos completos de XPS se despliegan en la Figura 8.46. Ambos escaneos mostraron la presencia de los elementos C, Si, Al, Mn y O, que son representativos de la muestra de Z-MnOx. También, se observa la presencia de N como evidencia de la presencia de los contaminantes removidos del agua gris en la superficie de la Z-MnOx. Las deconvoluciones de este espectro también muestran la presencia de P. Con esto podemos corroborar la presencia de los contaminantes modelo en la Z-MnOx después haber realizado el tratamiento. En este espectro es de relevancia mencionar que el Mn sigue presente en la Z-MnOx en la misma forma que al inicio (valencias +3 y +4) por lo que es probable que este

material se pueda seguir utilizando más tiempo en el tratamiento de aguas grises. Taffarel y Rubio (2010) también analizaron la zeolita recubierta con MnOx antes y después del tratamiento de remoción de Mn^{2+} que realizaron y al igual que nosotros reportaron que el manganeso se sigue presentando con el mismo estado de oxidación.

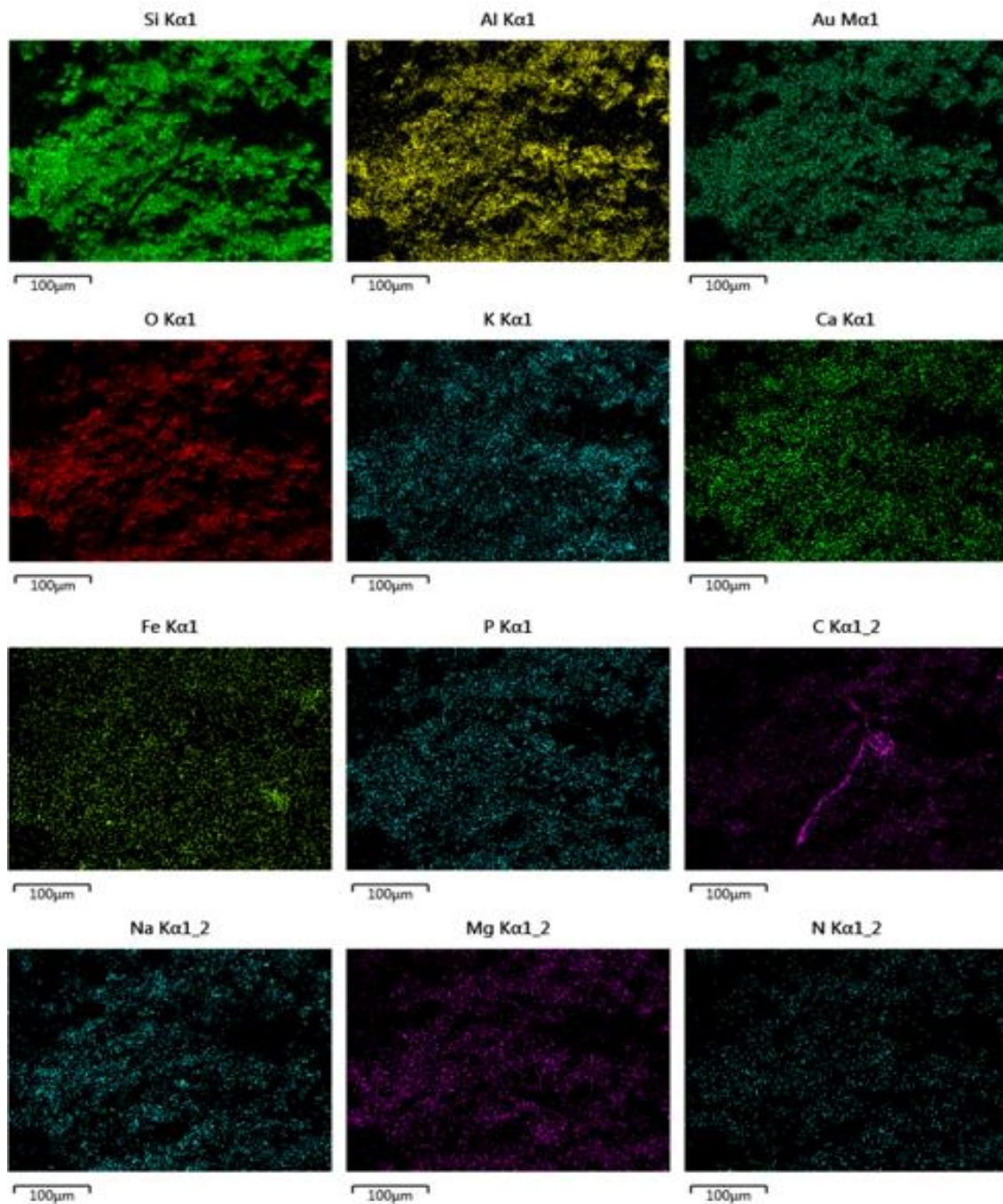


Figura 8.43. Imágenes del análisis elemental por mapeo de la zeolita natural.

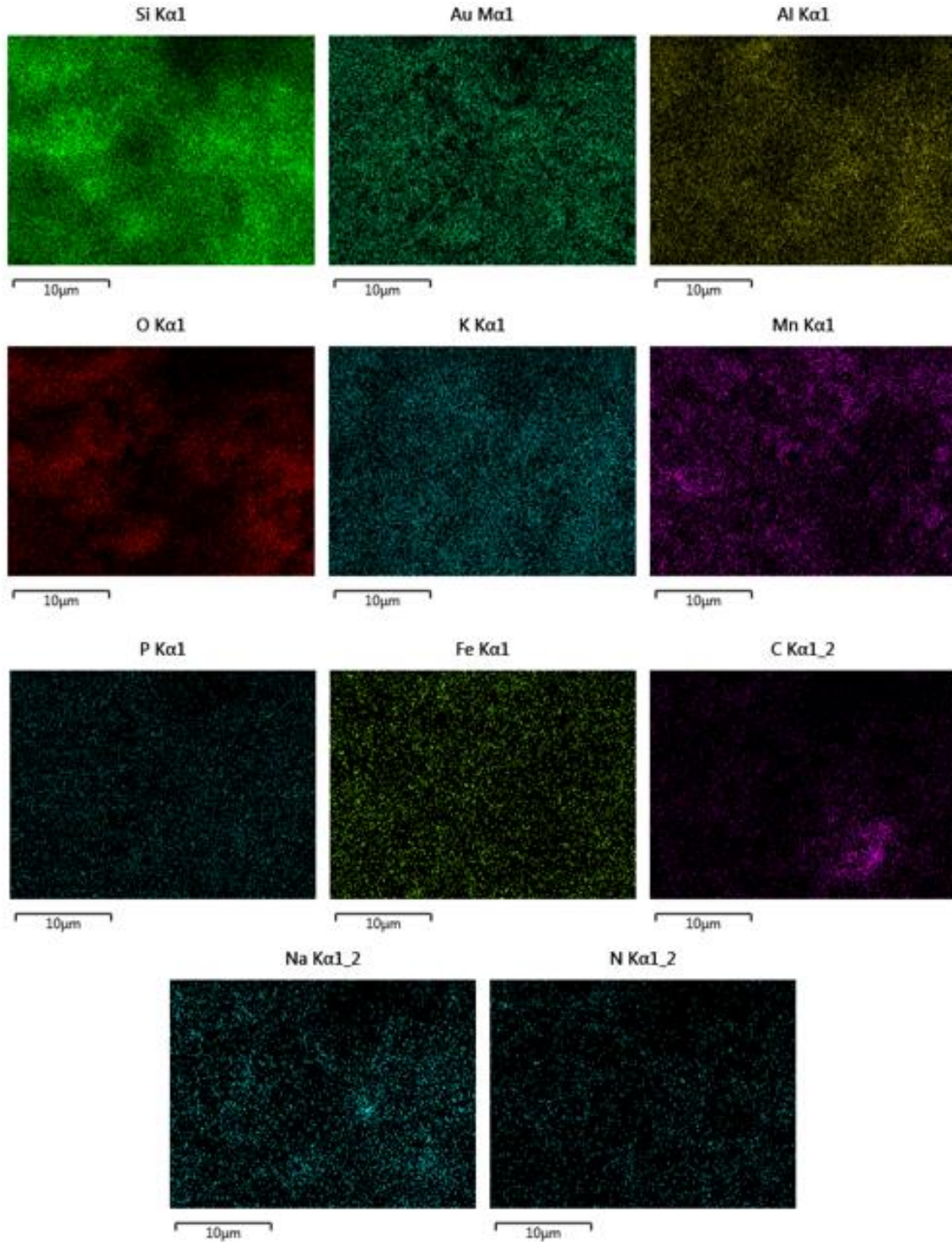


Figura 8.44. Imágenes del análisis elemental por mapeo de la zeolita recubierta con óxido de manganeso.

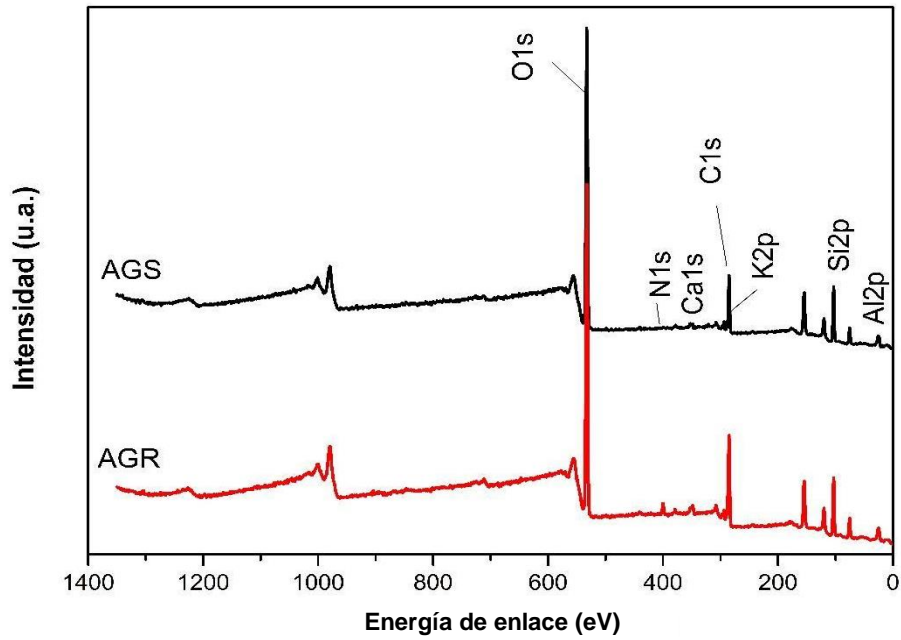


Figura 8.45. Espectro completo de la zeolita natural después del tratamiento de aguas grises sintéticas (línea negra) y aguas grises reales (línea roja).

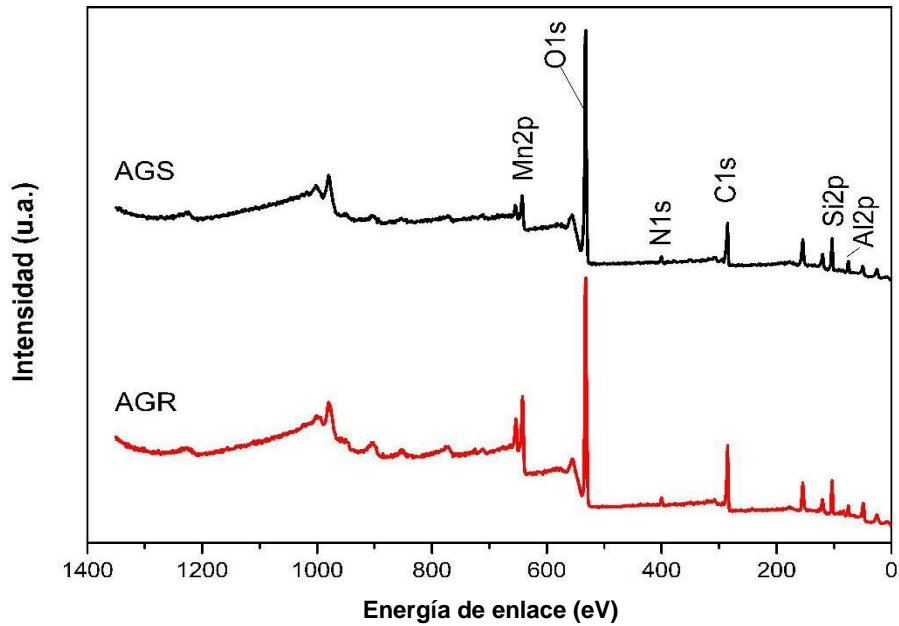


Figura 8.46. Espectro completo de la zeolita recubierta con MnOx después del tratamiento de aguas grises sintéticas (línea negra) y aguas grises reales (línea roja).

9. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

9.1 Conclusiones

Se condujeron satisfactoriamente 15 ciclos de tratamiento de agua gris sintética y real en columnas de lecho empacado, por una parte, con zeolita natural tipo mordenita (ZN) y, por otra parte, con la misma zeolita recubierta con óxido de manganeso (Z-MnOx).

Para obtener el segundo material, primeramente se realizó una revisión bibliográfica mediante la cual se analizaron y compararon los tipos de óxidos de manganeso más factibles para utilizar en el tratamiento de aguas grises. Basándonos en lo consultado, se determinó utilizar óxido de manganeso de tipo vernadita para recubrir la zeolita natural. La síntesis de dicho óxido y el posterior recubrimiento de la zeolita con este se realizaron exitosamente.

Al analizar el óxido de manganeso sintetizado por las distintas técnicas de caracterización, se encontró un MnOx con valencia mixta, que de acuerdo con lo reportado en la bibliografía, es un excelente candidato para el tratamiento de aguas grises. Asimismo, la morfología del óxido y su elevada área superficial sugieren que puede emplearse como material filtrante en el lecho de la columna. El óxido de manganeso como recubrimiento de la ZN presentó el mismo estado de oxidación; no obstante, el proceso de síntesis provocó que su aglomeración y disminución del área superficial.

La ZN exhibió mayores área superficial específica y área BET que la Z-MnOx, por lo que se presume que tiene una cantidad mayor de sitios activos para la adsorción de contaminantes. Al analizar la superficie de la ZN y Z-MnOx se observó la porosidad que presentan los dos materiales, tras lo cual fue evidente que la porosidad de la Z-MnOx disminuyó en comparación con la ZN. Lo anterior afectó las propiedades naturales de la ZN, la cual presentó mejores porcentajes de remoción de amonio, nitratos y nitritos en las pruebas con aguas grises reales. Sin embargo, en las pruebas con aguas grises sintéticas la Z-MnOx presentó una mejora significativa en la remoción de amonio en comparación con la ZN. Este resultado indicó que el recubrimiento incrementa la remoción de amonio en concentraciones más elevadas de este contaminante y en un medio menos complejo en el que menos especies compiten con el amonio por los sitios de adsorción disponible.

En particular, la remoción de *Escherichia coli* también resultó relevante utilizando la zeolita recubierta con óxido de manganeso, ya que a pesar de que la cantidad de *E. coli* en el efluente fue

muy elevada, la Z-MnOx removió efectivamente este contaminante microbiológico. Además, el crecimiento que presentaron los demás contaminantes microbiológicos analizados fue menor en comparación con la ZN.

Por lo mencionado anteriormente, concluimos que el recubrimiento con óxido de manganeso mejora ciertas propiedades de la zeolita natural y potencia su afinidad hacia el nitrógeno amoniacal en ciertos medios. Aunque no resuelve la problemática de todos los contaminantes estudiados, debido a que la composición de las aguas grises es compleja, permitió alcanzar porcentajes considerablemente efectivos para utilizar este material filtrante en el tratamiento descentralizado de aguas grises domiciliarias.

9.2 Perspectivas

Entre las perspectivas de este trabajo, pensamos que sería conveniente realizar más ciclos de tratamiento de aguas grises para analizar si existe un punto de saturación para cada material. Además, sería interesante realizar pruebas en columna con un lecho compuesto por una combinación de ZN y Z-MnOx, ya que cada uno de estos materiales presentó buenas propiedades de descontaminación de aguas grises hacia diferentes contaminantes; así, es posible que su combinación contribuya a mejorar la remoción de los contaminantes problema. Igualmente, se prevé que se podrían realizar pruebas en columnas empacadas solamente con el óxido de manganeso, puesto que no se analizó individualmente su potencial para descontaminar aguas grises. Por último, es pertinente buscar una alternativa adicional para eliminar la DQO y DBO₅ de las aguas grises; esta podría ser la adición al sistema de plantas, cuya eficacia de remoción de materia orgánica esté reportada en la bibliografía.

10. REFERENCIAS

- Abed, S. N., Scholz, M. (2016). Chemical simulation of greywater. *Environmental Technology*, 37(13), 1631–1646.
- Ait-Himi, M., El Ghachtouli, S., Amarray, A., Zaroual, Z., Bonnaille, P., Azzi, M. (2020). Nanostructured manganese oxide as an efficient eco-friendly catalyst for removing azo dye Calcon from water. *Materials Today: Proceedings*, 37, 3905-3912.
- Akhigbe, L., Ouki, S., Saroj, D. (2016). Disinfection and removal performance for *Escherichia coli* and heavy metals by silver-modified zeolite in a fixed bed column. *Chemical Engineering Journal*, 295, 92–98.
- Alshameri, A., Ibrahim, A., Assabri, A. M., Lei, X., Wang, H., Yan, C. (2014). The investigation into the ammonium removal performance of Yemeni natural zeolite: Modification, ion exchange mechanism, and thermodynamics. *Powder Technology*, 258, 20–31.
- APHA. (2012). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 22nd ed. AmericanPublic Health Association, Washington.
- Bahrami, M., Amiri, M. J., & Badkubi, M. (2020). Application of horizontal series filtration in greywater treatment : a semi-industrial study. *Australasian Journal of Water Resources*, 24(2), 236–247.
- Barbosa, S. G., Peixoto, L., Meulman, B., Alves, M. M., Pereira, M. A. (2016). A design of experiments to assess phosphorous removal and crystal properties in struvite precipitation of source separated urine using different Mg sources. *Chemical Engineering Journal*, 298, 146–153.
- Bardestani, R., Patience, G. S., Kaliaguine, S. (2019). Experimental methods in chemical engineering: specific surface area and pore size distribution measurements—BET, BJH, and DFT. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 97(11), 2781-2791.
- Bate, B., Ye, J., Cao, J., You, Y., Cao, J., Zhang, S. (2022). The mechanisms and monitoring of zeolite remediating chemical oxygen demand, NH_4^+ , and Pb^{2+} . *Journal of Applied Geophysics*, (199), 104615.

- Beristain, A. (2018). Propiedades de películas delgadas de materiales basados en óxidos de Cu, Zn, Cd y Te, elaboradas por erosión catódica a partir de un solo blanco. Tesis de licenciatura. Instituto Tecnológico Superior de Poza Rica, México.
- Boano, F., Caruso, A., Costamagna, E., Ridolfi, L., Fiore, S., Demichelis, F., Galvão, A., Piseiro, J., Rizzo, A., Masi, F. (2020). A review of nature-based solutions for greywater treatment: Applications, hydraulic design, and environmental benefits. *Science of the Total Environment*, 711, 134731.
- Bunaciu, A. A., Aboul-Enein, H. Y. (2015). X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 45(4), 289-299.
- Cantor Castro, J. P. (2019). Evaluación de especies nativas y sustratos mejorados en paredes verdes para el tratamiento de aguas grises en la ciudad de Bogotá. Tesis de Licenciatura. Universidad de Los Andes, 138–155.
- CAWST (2017). Centre for Affordable Water and Sanitation Technology. Recuperado el 9 de febrero, 2022 de: <https://www.hwts.info/faq/da59051b/how-was-the-biosand-filter-pore-volume-determined>
- Chai, S., Geun, W. (2010). Catalytic combustion of VOCs over a series of manganese oxide catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 98(3–4), 180–185.
- Chen, H., He, J. (2008). Facile synthesis of monodisperse manganese oxide nanostructures and their application in water treatment. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(45), 17540-17545.
- Chen, H., Chu, P. K., He, J., Hu, T., Yang, M. (2011). Porous magnetic manganese oxide nanostructures: Synthesis and their application in water treatment. *Journal of Colloid and Interface Science*, 359(1), 68–74.
- Chen, H. F., Lin, Y. J., Chen, B. H., Yoshiyuki, I., Liou, S. Y. H., y Huang, R. T. (2018). A further investigation of NH₄⁺ removal mechanisms by using natural and synthetic zeolites in different concentrations and temperatures. *Minerals*, 8(11).
- Cheng-Leong, J. Y., Nan Chong, M., Eong Poh, P. (2018). Assessment of greywater quality and performance of a pilot-scale decentralised hybrid rainwater-greywater system. *Journal of*

- Cleaner Production*, 172, 81–91.
- Cheng, Y., Huang, T., Shi, X., Wen, G., Sun, Y. (2017). Removal of ammonium ion from water by Na-rich birnessite: Performance and mechanisms. *Journal of Environmental Sciences*, 57, 402–410.
- Cheng, Y., Huang, T., Liu, C., Zhang, S. (2019). Effects of dissolved oxygen on the start-up of manganese oxides filter for catalytic oxidative removal of manganese from groundwater. *Chemical Engineering Journal*, 371, 88–95.
- Cheng, S., Qin, C., Xie, H., Wang, W., Zhang, J., Hu, Z., Liang, S. (2021). Comprehensive evaluation of manganese oxides and iron oxides as metal substrate materials for constructed wetlands from the perspective of water quality and greenhouse effect. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 221, 112451.
- Chigane, M., Ishikawa, M. (2000). Manganese oxide thin film preparation by potentiostatic electrolyses and electrochromism. *Journal of the Electrochemical Society*, 47(6), 2246–2251.
- CONAGUA (2018). *Estadísticas del Agua en México*. Comisión Nacional del Agua, México.
- Curia, M. V. (2010). Estudio fisicoquímico y catalítico del sistema Mn-OV. Tesis doctoral, Universidad Nacional de La Plata.
- Dąbrowski, A. (2001). Adsorption—from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, 93(1–3), 135–224.
- Delkash, M., Ebrazi Bakhshayesh, B., Kazemian, H. (2015). Using zeolitic adsorbents to cleanup special wastewater streams: A review. *Microporous and Mesoporous Materials*, 214, 224–241.
- Deng, X. D., & Li, J. W. (2013). $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating of cryptomelane from the Baye manganese deposit, SW Yunnan, China: Implications for growth rate of supergene Mn-oxide veins. *Science China Earth Sciences*, 56(10), 1654–1663.
- DOF (1994). Norma Oficial Mexicana NOM-110-SSA1-1994, Bienes y Servicios. Preparación dilución de muestras de alimentos para su análisis microbiológico. *Diario Oficial de la Federación*.

- Englert, A. H., Rubio, J. (2005). Characterization and environmental application of a Chilean natural zeolite. *International Journal of Mineral Processing*, 75(1–2), 21–29.
- Faghihian, H., Mostafavi, A., Mohammadi, A. (2001). Surface Modification of analcime for removal of nitrite and nitrate from aqueous solutions. *Minerals Engineering*, 12, 327–332.
- Fierro-Márquez, V., Ramírez-Gaitán, S. (2016). *Evaluación del proceso de remoción de hierro por medio de la zeolita clinoptilolita en el tratamiento de aguas residuales industriales. Tesis de licenciatura*. Universidad De América Facultad De Ingenierías Programa De Ingeniería Química Bogotá, 42(1), 1–10.
- Franco, M. V. (2007). *Tratamiento y reutilización de aguas grises con aplicación a caso en Chile*. Tesis de Licenciatura. Universidad de Chile, Chile.
- Gallo González, A. K. (2021). *Modificación de mordenita para incrementar su capacidad de descontaminación de aguas de escorrentía urbana*. Tesis de maestría. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, México.
- Garcés- Granada, E., Correa de Restrepo, M., Cova de Gutierrez, B., Orozco de Amézquita, B., Zapata, A., Anacona-Chingana, A., Sbogal, S. (2015). *Morfología y Clasificación de los Hongos*. Departamento De Biología Facultad De Ciencias Universidad Nacional De Colombia, 01–103.
- Genethliou, C., Triantaphyllidou, I. E., Giannakis, D., Papayianni, M., Sygellou, L., Tekerlekopoulou, A. G., Koutsoukos, P., Vayenas, D. V. (2021). Simultaneous removal of ammonium nitrogen, dissolved chemical oxygen demand and color from sanitary landfill leachate using natural zeolite. *Journal of Hazardous Materials*, 406.
- Ghaitidak, D. M., Yadav, K. D. (2013). Characteristics and treatment of greywater-a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 20(5), 2795–2809.
- Goberna, C., Faraldos, M. (2011). *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*. Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas.
- Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Michael, J. R., Ritchie, N. W., Scott, J. H. J., & Joy, D. C. (2017). *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. Springer.

- Guan, H., Bestland, E., Zhu, C., Zhu, H., Albertsdottir, D., Hutson, J., Simmons, C.T., Ginic-Marcovicc, M., Tao, X., Ellis, A. V. (2010). Variation in performance of surfactant loading and resulting nitrate removal among four selected natural zeolites. *Journal of Hazardous Materials*, 183(1–3), 616–621.
- Guaya, D., Valderrama, C., Farran, A., Cortina, J. L. (2016). Modification of a natural zeolite with Fe(III) for simultaneous phosphate and ammonium removal from aqueous solutions. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 91(6), 1737–1746.
- Guaya, D., Valderrama, C., Farran, A., Cortina, J. L. (2017). Simultaneous nutrients (N,P) removal by using a hybrid inorganic sorbent impregnated with hydrated manganese oxide. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(2), 1516–1525.
- Günter, F. (2000). Wastewater treatment by greywater separation : Outline for a biologically based greywater purification plant in Sweden. *Ecological Engineering*, 15, 139–146.
- Haldar, S., Tišljarić, J. (2014). Introduction to Mineralogy and Petrology. *Elsevier*, Holanda. 121–212.
- Halim, A. A., Aziz, H. A., Johari, M. A. M., Ariffin, K. S. (2010). Comparison study of ammonia and COD adsorption on zeolite, activated carbon and composite materials in landfill leachate treatment. *Desalination*, 262(1–3), 31–35.
- Han, B., Butterly, C., Zhang, W., He, J. Zheng, Chen, D. (2021). Adsorbent materials for ammonium and ammonia removal: A review. *Journal of Cleaner Production*, 283, 124611.
- Händel, M., Rennert, T., Totsche, K. U. (2013). Synthesis of cryptomelane- and birnessite-type manganese oxides at ambient pressure and temperature. *Journal of Colloid and Interface Science*, 405, 44–50.
- He, Y., Lin, H., Dong, Y., Liu, Q., Wang, L. (2016). Simultaneous removal of ammonium and phosphate by alkaline-activated and lanthanum-impregnated zeolite. *Chemosphere*, 164, 387–395.
- Herrador, A., Alonso, E., Alvarez, M., Arbona, M., Badia, M., Cerdan, I. (2004). Piscinas XXI. *Construcción, Mantenimiento y Equipos de la Piscina, Spas y Saunas*, 1, 125.

- Hijnen, W., Suylen, J. A., Bahlman, A., Brouwer-Hanzens, A., Medema, G. J. (2010). GAC adsorption filters as barriers for viruses, bacteria and protozoan oocysts in water treatment. *Water Research*, 2(41), 157–165.
- Hollas, J. M. (2004). *Modern Spectroscopy*. Cuarta edición, Inglaterra. Wiley.
- Hourlier, F., Masse, A., Jaouen, P., Lakel, A., Gerente, C., Faur, C., Le Cloirec, P. (2010). Formulation of synthetic greywater as an evaluation tool for wastewater recycling technologies. *Environmental technology*, 31(2), 215-223.
- Hrenović, J., Büyükgüngör, H., Orhan, Y. (2003). Use of natural zeolite to upgrade activated sludge process. *Food Technology and Biotechnology*, 41(2), 157–165.
- Hwang, N., Barron, A. (2011). BET surface area analysis of nanoparticles. *Nanoscale Research Letters*, 1(3), 445–446.
- Ilton, E. S., Post, J. E., Heaney, P. J., Ling, F. T., Kerisit, S. N. (2016). XPS determination of Mn oxidation states in Mn (hydr)oxides. *Applied Surface Science*, 366, 475–485.
- Janjua, L., Razzak, A., Razzak, A. (2021). Lack of Environmental Policy and Water Governance. *International Journal of Circular Economy and Waste Management*, 1(2), 29–40.
- Ji, B., Chen, J., Mei, J., Chang, J., Li, X., Jia, W., Qu, Y. (2020). Roles of biochar media and oxygen supply strategies in treatment performance, greenhouse gas emissions, and bacterial community features of subsurface-flow constructed wetlands. *Bioresource technology*, 302, 122890.
- Jiang, M., Zhang, L., Ding, K., Zhou, S. (2019). Iron oxides affect denitrifying bacterial communities with the nirS and nirK genes and potential N₂O emission rates from paddy soil. *European Journal of Soil Biology*, 1(10), 1–11.
- Kaboosi, K., Kaboosi, F., Fadavi, M. (2020). Investigation of greywater and zeolite usage in different cement contents on concrete compressive strength and their interactions. *Ain Shams Engineering Journal*, 11(1), 201–211.
- Kafshgari, F., Keshtkar, R., Mousavian, M. (2013). Study of Mo (VI) removal from aqueous solution: application of different mathematical models to continuous biosorption data. *Iranian*

journal of environmental health science & engineering 1(10), 1–11.

- Kamińska, G., & Marszałek, A. (2019). Advanced treatment of real grey water by SBR followed by ultrafiltration-performance and fouling behavior. *Water (Switzerland)*, 12(1).
- Karadag, D., Tok, S., Akgul, E., Turan, M., Ozturk, M., Demir, A. (2008). Ammonium removal from sanitary landfill leachate using natural Gordes " clinoptilolite. *Journal of Hazardous Materials*, 153, 60–66.
- Karapinar, N. (2009). Application of natural zeolite for phosphorus and ammonium removal from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 170(2–3), 1186–1191.
- Khamidov, M., Khamraev, K. (2020). Water-saving irrigation technologies for cotton in the conditions of global climate change and lack of water resources. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 883(1).
- Korablev, V. V., Chechevichkin, A. V., Boricheva, I. K., Samonin, V. V. (2017). Structure and morphological properties of clinoptilolite modified by manganese dioxide. *St. Petersburg Polytechnical University Journal: Physics and Mathematics*, 3(1), 63-70.
- Korkuna, O., Vrublevs, T. Ņ. (2006). Structural and physicochemical properties of natural zeolites : clinoptilolite and mordenite. *Microporous and Mesoporous Materials*. 87, 243–254.
- Kyzas, G. Z., Fu, J., Matis, K. A. (2013). The change from past to future for adsorbent materials in treatment of dyeing wastewaters. *Materials*, 6(11), 5131–5158.
- Li, J., Chang, H., Ma, L., Hao, J., Yang, R. T. (2011). Low-temperature selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ over metal oxide and zeolite catalysts-A review. *Catalysis Today*, 175(1), 147–156.
- Li, Y. L., Deletic, A., McCarthy, D. T. (2014). Removal of *E. coli* from urban stormwater using antimicrobial-modified filter media. *Journal of Hazardous Materials*, 271, 73–81.
- Lin, L., Lei, Z., Wang, L., Liu, X., Zhang, Y., Wan, C. (2013). Adsorption mechanisms of high-levels of ammonium onto natural and NaCl-modified zeolites. *Separation and Purification Technology*, (103), 15–20.
- Liu, W., Xiao, H., Ma, H., Li, Y., Adyel, T.M., Zhai, J., 2020. Reduction of methane emissions

- from manganese-rich constructed wetlands: Role of manganese-dependent anaerobic methane oxidation. *Chemical Engineering Journal*, 387, 123402.
- Liu, Z., Ma, R., Ebina, Y., Takada, K., Sasaki, T. (2007). Synthesis and delamination of layered manganese oxide nanobelts. *Chemistry of Materials*, 19(26), 6504–6512.
- Long, J. W., Swider-lyons, K. E., Stroud, R. M., Rolison, D. R. (2000). Design of Pore and Matter Architectures in Manganese Oxide Charge-Storage. *Materials*, 3(10), 453–456.
- Lycourghiotis, S., Makarouni, D., Kordouli, E., Bourikas, K., Kordulis, C., Dourtoglou, V. (2018). Activation of natural mordenite by various acids: Characterization and evaluation in the transformation of limonene into p-cymene. *Molecular Catalysis*, 450, 95–103.
- Lyu, C., Yang, X., Zhang, S., Zhang, Q., Su, X. (2017). Preparation and performance of manganese-oxide-coated zeolite for the removal of manganese-contamination in groundwater. *Environmental Technology*, 40(7), 878–887.
- Maimon, A., Gross, A. (2018). Greywater: Limitations and perspective. *Current Opinion in Environmental Science and Health*, 2, 1–6.
- Malovanyy, A., Sakalova, H., Yatchyshyn, Y., Plaza, E., Malovanyy, M. (2013). Concentration of ammonium from municipal wastewater using ion exchange process. *Desalination*, 329, 93–102.
- Margeta, K., Logar, N. Z., Šiljeg, M., Farkaš, A. (2013). Natural zeolites in water treatment how effective is their use. *Water Treatment*, 5, 81–112.
- Mažeikienė, A., Vaiškūnaitė, R., Šarko, J. (2021). Sand from groundwater treatment coated with iron and manganese used for phosphorus removal from wastewater. *Science of the Total Environment*, 764, 142915.
- Mazloomi, F., Jalali, M. (2016). Ammonium removal from aqueous solutions by natural Iranian zeolite in the presence of organic acids, cations and anions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(2), 1664–1673.
- Mehmood, T., Lu, J., Liu, C., Gaurav, G. K. (2021). Organics removal and microbial interaction attributes of zeolite and ceramsite assisted bioretention system in copper-contaminated

- stormwater treatment. *Journal of Environmental Management*, 292, 112654.
- Meneses-Salas, K. Y. (2018). *Evaluación de toba de Tezoantla Hidalgo, como material adsorbente de manganeso en solución acuosa*. Tesis de licenciatura. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, México.
- Michel, M., Reczek, L., Papciak, D., Wlodarczyk-Makula, M., Siwiec, T., Trach, Y. (2020). Mineral materials coated with and consisting of MnOx - Characteristics and application of filter media for groundwater treatment: A Review. *Materials*, 13(10), 1–35.
- Min, S., Kim, Y. (2020). Physicochemical characteristics of the birnessite and todorokite synthesized using various methods. *Minerals*, 10(10), 1–17.
- Miralles, N., Valderrama, C., Casas, I., Martinez, M., Florido, A. (2010). Cadmium and lead removal from aqueous solution by grape stalk wastes: modeling of a fixed-bed column. *Chemical Engineering Data*, 9(55), 3548–3554.
- Moncada-Corrales, S. (2011). Evaluation of sub-superficial flow wetland design for the grey water treatment in Zapote, San José. Tesis de licenciatura. *Instituto Tecnológico de Costa Rica - Escuela de Química e Ingeniería Ambiental*.
- Mubarak, A., Howald, R. A., Woodriff, R. (1977). Elimination of chloride interferences with mercuric ions in the determination of nitrates by the phenoldisulfonic acid method. *Analytical Chemistry*, 6(46), 857–860.
- Mühlemann, B. I. A. J. (2005). Greywater Treatment on Household Level in Developing Countries –. *Eidgenössische Technische Hochschule Zurich*, 98.
- Nambiar, B. P., & John, M. (2013). Evaluation of the Effect Natural Zeolite Particle Size on Treatment of Greywater in a Biological Aerated Filter. *Innovative Materials*. 260–265.
- OMS/UNICEF. (2020). Agua, saneamiento e higiene. Recuperado el 17 de junio 2021, de <https://www.unicef.org/es/comunicados-prensa/casi-2000-millones-de-personas-dependen-de-centros-de-atención-de-la-salud-que>
- Onyango, M., Kuchar, D., Kubota, M., Matsuda, H. (2007). Adsorptive removal of phosphate ions from aqueous solution using synthetic zeolite. *Industrial & Engineering Chemistry Research*,

3(43), 894–900.

Onyango, M. S., Masukume, M., Ochieng, A., Otieno, F. (2010). Functionalised natural zeolite and its potential for treating drinking water containing excess amount of nitrate. *Water SA*, 36(5), 655–662.

Országh, J. (2003). Mejora del tratamiento selectivo de aguas grises. Recuperado el 14 de julio 2021, de <https://www.eautarcie.org/es/04b.html>

Ortiz-Hernández, J. E. (2016). *Biorretención de agua de escorrentía urbana para su tratamiento y reúso*. Tesis doctoral. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, México.

Ortiz-Kfourri, L., Millo, C., Estela de Lima, A., Silveira, C. S., Sant’Anna, L. G., Marino, E., González, I., Sayeg, J., Hein, J., Jovane, J., Bernardini, S., Murton, B. J. (2021). Growth of ferromanganese crusts on bioturbated soft substrate, Tropic Seamount, northeast Atlantic ocean. *Deep-Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 175.

Patel, H. (2019). Fixed-bed column adsorption study: a comprehensive review. *Applied Water Science*, 9(3), 1–17.

Pereira, G., Herrera, J., Machuca, A., & Sánchez, M. (2007). Efecto del pH sobre hongos ectomicorrízicos recolectados de plantaciones de *Pinus radiata*. *Bosque*, 28(3), 215–219.

Pineda, E., Guaya, D., Rivera, G., García-Ruiz, M. J., & Osorio, F. (2022). Rainwater treatment: an approach for drinking water provision to indigenous people in Ecuadorian Amazon. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 19(9), 8769–8782.

Pitteloud, C., Nagao, M., Itoh, K., Kanno, R. (2008). The structure of manganese dioxide and position of proton studied by neutron diffraction with isotopic substitution. *Journal of Solid State Chemistry*, 181(3), 467–472.

Post, J. E. (1999). Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 96(7), 3447–3454.

Post, J. E., McKeown, D. A., Heaney, P. J. (2020). Raman spectroscopy study of manganese oxides: Tunnel structures. *American Mineralogist*, 105(3), 1175–1190.

- Post, J. E., McKeown, D. A., Heaney, P. J. (2021). Raman spectroscopy study of manganese oxides: Layer structures. *American Mineralogist*, 106(3), 351–366.
- Primo-Yúfera, E., Carrasco-Dorrién, J. M. (1973). Análisis de suelos. *Química agrícola* 1a ed. Madrid: Alhambra.
- Qin, M., Zhao, H., Yang, W., Zhou, Y., Li, F. (2016). A facile one-pot synthesis of three-dimensional microflower birnessite (δ -MnO₂) and its efficient oxidative degradation of rhodamine B. *RSC Advances*, 6(28), 23905–23912.
- Qu, J., Meyer, H. M. (2013). *X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)* 1a edición. Boston: Springer.
- Rakesh, S., Ramesh, P., Murugaragavan, R., Avudainayagam, S., S., K. (2019). *Characterization and treatment of grey water : A review*. 8(1), 34–40.
- Reyes Vera, A. M. (2017). *Evaluación microbiológica de la calidad del agua de un sistema de tratamiento biológico*. Tesis de licenciatura. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, México.
- Rezakazemi, M., Zhang, Z. (2018). Desulfurization Materials. *Comprehensive Energy Systems*, 2, 944–979.
- Rida, K., Bouraoui, S., Hadnine, S. (2019). Adsorption of methylene blue from aqueous solution by kaolin and zeolite. *Applied Clay Science*, 83–84, 99–105.
- Rivera-Rodríguez, D. A. (2020). *Eliminación de Mn del agua subterránea de la localidad de Santa Cruz, Hidalgo, mediante la acción de bacterias oxidadoras de metal*. Tesis doctoral. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.
- Rives, O., Prieto, V. (2000). Preparación y caracterización de óxidos de manganeso no estequiométricos. *Boletín de La Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 39(3), 233–238.
- Rodrigues, A. R., Nunes, F., Soro, M. (2018). Automatização da Determinação da Concentração de Soluções. *Instituto Politécnico de Porto*, 1, 1–5.
- Rojas-Hinostroza, R. (2014). Sistema de reutilización de aguas grises en una vivienda de la ciudad de Huancayo. Tesis de licenciatura. *Universidad Nacional Del Centro Del Perú*, 154.

- Sameera, V., Naga Deepth, H., Srinu Babu, G., Ravi Teja, Y. (2011). Role of biosorption in environmental cleanup. *Microbiological Biochemical Technology, 1*.
- Sathasivam, K., Haris, R. (2010). Adsorption kinetics and capacity of fatty acid-modified banana trunk fibers for oil in water. *Water, Air, and Soil Pollution, 213*(1–4), 413–423.
- Saumya, S., Akansha, S., Rinaldo, J., Jayasri, M. A., Suthindhiran, K. (2014). Construction and evaluation of prototype subsurface flow wetland planted with *Heliconia angusta* for the treatment of synthetic greywater. *Journal of Cleaner Production, 30*, 1–6.
- Selim, K., Youssef, A., Abd El-Rahiem, F., Hassan, S. (2014). Dye removal using some surface modified silicate minerals. *Minerals Engineering, 2*(24), 183–189.
- Sepehri, S., Heidarpour, M., Abedi-Koupai, J. (2014). Nitrate removal from aqueous solution using natural zeolite-supported zero-valent iron nanoparticles. *Soil and Water Research, 9*(4), 224–232.
- Shaikh, I. N., Ahammed, M. M. (2020). Quantity and quality characteristics of greywater: A review. *Journal of Environmental Management, 261*, 110266.
- Sharma, S. K., Sanghi, R. (2012). *Advances in water treatment and pollution prevention*. 1a edición. Springer Science & Business Media.
- Shavandi, M. A., Haddadian, Z., Ismail, M. H. S., Abdullah, N., Abidin, Z. Z. (2012). Removal of residual oils from palm oil mill effluent by adsorption on natural zeolite. *Water, Air, and Soil Pollution, 223*(7), 4017–4027.
- Sierra-Trejo, P., Flores-Castro, K., Ramírez-Cardona, M., Marmolejo-Santillán, Y., Pérez-Moreno, F., Prieto-García, F. (2015). High efficiency of tuff quarrying residuals and their associated mordenite for adsorbing chromium and lead from aqueous solutions. *Journal of Materials and Environmental Science, 6*(2), 465–472.
- Simeonova, V. P., Huerta, M. D. L. R., Soberanis, M. P., Flores, M. A., & Castrejón, S. P. (2006). Evaluación de diversos minerales para la remoción de arsénico de agua para consumo humano. Instituto Mexicano de Tecnología del Agua.
- Singh, G., Mohan, S. (2016). Raman spectroscopy – Basic principle, instrumentation and selected

- applications for the characterization of drugs of abuse. *Egyptian Journal of Forensic Sciences*, 6(3), 209–215.
- Taffarel, S. R., Rubio, J. (2010). Removal of Mn^{2+} from aqueous solution by manganese oxide coated zeolite. *Minerals Engineering*, 23(14), 1131–1138.
- Tewari, B. B., & Thornton, C. O. (2010). Use of basic methylene blue dye for specific surface area measurement of metal hexacyanoferrate(II) complexes. *Revista de la Sociedad Química del Perú*, 76(4), 330–335.
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A., Olivier, J., Rodriguez-Reinoso, F. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 87(9–10), 1051–1069.
- Tobiason, J. E., Bazilio, A., Goodwill, J., Mai, X., Nguyen, C. (2016). Manganese Removal from Drinking Water Sources. *Current Pollution Reports*, 2(3), 168–177.
- Tong, S., Zhang, S., Zhao, Y., Feng, C., Hu, W., Chen, N. (2022). Hybrid zeolite-based ion-exchange and sulfur oxidizing denitrification for advanced slaughterhouse wastewater treatment. *Journal of Environmental Sciences*, 113(3), 219–230.
- Torres-Pérez, J. (2005). *Evaluación De Las Propiedades Adsorbentes De Una Roca Zeolítica Modificada Para La Remoción De Colorantes Azóicos Como Contaminantes Del Agua*. Tesis de Licenciatura. Universidad Autónoma del Estado de México.
- Trisunaryanti, W., Triyono, Armunanto, R., Hastuti, L. P., Ristiana, D. D., Ginting, R. V. (2018). Hydrocracking of α -cellulose using Co, Ni, and Pd supported on mordenite catalysts. *Indonesian Journal of Chemistry*, 18(1), 166–172.
- Truu, M., Oopkaup, K., Krustok, I., Koiv-Vainik, M., Nolvak, H., Truu, J. (2019). *Environmental Science and Pollution Research*, 26, 4013–4026.
- UNESCO. (2017). *Informe mundial de las Naciones Unidas sobre el desarrollo de los recursos hídricos, 2017: Aguas residuales: el recurso no explotado*. Organización de las Naciones Unidas para la Educación, la Ciencia y la Cultura.
- Vasanth Kumar, K., Subanandam, K., Bhagavanulu, D. (2004). Making GAC sorption economy.

Environmental Science and Pollution Research, 3(24), 439–444.

- Vohla, C., Koiv, M., Bavor, H. J., Chazarenc, F., Mander, Ü. (2011). Filter materials for phosphorus removal from wastewater in treatment wetlands—a review. *Ecology. Engineering.*, 37, 70–89.
- Voulvoulis, N. (2018). Water reuse from a circular economy perspective and potential risks from an unregulated approach. *Current Opinion in Environmental Science and Health*, 2, 32–45.
- Wang, B., Ouyang, N., Zhang, Q., Zheng, S., Li, Y., Qin, Z., Lou, M., Jiang, G. (2021). Study on the Removal Performance of Phenol and Lead by Vernadite Synthesized via a New Method. *Adsorption Science & Technology*, 2021, 1–8.
- Wang, Q., Liao, X., Xu, W., Ren, Y., Livi, K. J., Zhu, M. (2016). Synthesis of Birnessite in the Presence of Phosphate, Silicate, or Sulfate. *Inorganic Chemistry*, 55(20), 10248–10258.
- Wang, X., Plackowski, C. A., & Nguyen, A. V. (2016). X-ray photoelectron spectroscopic investigation into the surface effects of sulphuric acid treated natural zeolite. *Powder technology*, 295, 27-34.
- Widiastuti, N., Wu, H., Ang, M., Zhang, D. (2008). The potential application of natural zeolite for greywater treatment. *Desalination*, 218(1–3), 271–280.
- Williams, Z. (2020). Benefits and uses of using raman spectrometer. Recuperado el 11 de diciembre 2022, de <https://jockeyp2p.com/technology/benefits-and-uses-of-using-raman-spectrometer/>
- Wu, K., Li, Y., Liu, T., Huang, Q., Yang, S., Wang, W., Jin, P. (2019). The simultaneous adsorption of nitrate and phosphate by an organic-modified aluminum-manganese bimetal oxide: Adsorption properties and mechanisms. *Applied Surface Science*, 478(13), 539–551.
- Xie, H., Yang, Y., Liu, J., Kang, Y., Zhang, J., Hu, Z., Liang, S. (2018). Enhanced triclosan and nutrient removal performance in vertical up-flow constructed wetlands with manganese oxides. *Water Research*, 143, 457–466.
- Yang, Y., Liu, J., Zhang, N., Xie, H., Zhang, J., Hu, Z., Wang, Q. (2019). Influence of application of manganese ore in constructed wetlands on the mechanisms and improvement of nitrogen and phosphorus removal. *Ecotoxicology Environmental Safety.*, 170, 446–452.

- Ye, Z., Wang, J., Sun, L., Zhang, D., Zhang, H. (2015). Removal of ammonium from municipal landfill leachate using natural zeolites. *Environment Technology*, 36, 2919–2923.
- Zhang, N., Li, C., Xie, H., Yang, Y., Hu, Z., Gao, M., Feng, K. (2021). Mn oxides changed nitrogen removal process in constructed wetlands with a microbial electrolysis cell. *Science of the Total Environment*, 770, 144761.
- Zhang, L., Wang, J., Qiao, H., Liu, F., Fu, Z. (2020). Synthesis of manganese oxides for adsorptive removal of ammonia nitrogen from aqueous solutions. *Journal of Cleaner Production*, 272, 123055.
- Zhang, S., Chen, S., Liu, F., Li, J., Liang, X., Chu, S., Xiang, Q., Huang, C., Yin, H. (2018). Effects of Mn average oxidation state on the oxidation behaviors of As(III) and Cr(III) by vernadite. *Applied Geochemistry*, 94, 35–45.
- Zhang, M., Li, C., Qu, L., Fu, M., Zeng, G., Fan, C., Zhan, F. (2014). Catalytic oxidation of NO with O₂ over FeMnOx/TiO₂: Effect of iron and manganese oxides loading sequences and the catalytic mechanism study. *Applied surface science*, 300, 58-65.
- Zhang, T., Zhang, X., Ng, J., Yang, H., Liu, J., & Sun, D. D. (2011). Fabrication of magnetic cryptomelane-type manganese oxide nanowires for water treatment. *Chemical communications*, 47(6), 1890-1892.
- Zhou, X., Wu, S., Wang, R., Wu, H. (2019). Nitrogen removal in response to the varying C/ N ratios in subsurface flow constructed wetland microcosms with biochar addition. *Environmental Science Pollution Research*, 26, 3382–3391.
- Zixuan, D. O., Xining, L. I., Yonghai, J. I. (2017). Influencing factors and mechanism of vernadite removal of phenol in groundwater. *Environmental Engineering Science*, 11(8), 4481–4488.
- Zou, W., Han, R., Chen, Z., Jinghua, Z., Shi, J. (2006). Kinetic study of adsorption of Cu(II) and Pb(II) from aqueous solutions using manganese oxide coated zeolite in batch mode. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 279(1–3), 238–246.
- Zraunig, A., Estelrich, M., Gattringer, H., Kissler, J. (2019). Long term decentralized greywater treatment for water reuse purposes in a tourist facility by vertical etuccosystem. *Journal of Cleaner Production*, 17, 1–27.