

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

**REDUCCIÓN DE LOS NIVELES DE MANGANESO
PRESENTES EN EL AGUA DE ABASTECIMIENTO DEL COMPLEJO
AGROINDUSTRIAL AZUCARERO “EZEQUIEL ZAMORA”**

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
por la Br. Graterol H., Maxberth M.
para optar al Título de
Ingeniero Químico

Caracas, 2008

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

**REDUCCIÓN DE LOS NIVELES DE MANGANESO
PRESENTES EN EL AGUA DE ABASTECIMIENTO DEL COMPLEJO
AGROINDUSTRIAL AZUCARERO “EZEQUIEL ZAMORA”**

TUTORES: Prof. José F. Fernández
Prof^a. María E. Rincones

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
por la Br. Graterol H., Maxberth M.
para optar al Título de
Ingeniero Químico

Caracas, 2008

Caracas, Diciembre de 2008

Los abajo firmantes, miembros del Jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por la Bachiller Maxberth M. Graterol H., titulado:

“Reducción de los niveles de manganeso presentes en el agua de abastecimiento del Complejo Agroindustrial Azucarero “Ezequiel Zamora”

Consideran que el mismo cumple con los requisitos exigidos por el plan de estudios conducente al Título de Ingeniero Químico, y sin que ello signifique que se hacen solidarios con las ideas expuestas por el autor, lo declaran **APROBADO**.

Prof^a. MaryLuz Alonso
(Jurado)

Prof. Andrés Rosales
(Jurado)

Prof^a. María E. Rincones
(Tutor Académico)

Este Trabajo Especial de Grado se lo dedico a mis padres, quienes siempre han estado a mi lado y me han dado todo su apoyo y su amor de forma incondicional.

AGRADECIMIENTOS

Mi principal agradecimiento es para mis padres Jesús Manuel Graterol Castellanos y Bertha Elena Hernández Domínguez, quienes siempre han estado a mi lado sin importar las distancias, acompañándome, aconsejándome y dándome todo su amor incondicional. Gracias por ser los mejores amigos que he tenido. No hay palabras suficientes para expresar lo mucho que los amo.

A mis hermanos Mayberth, Joan y Rosa, quienes siempre me han tenido una paciencia infinita y me han cuidado como lo que soy “su hermanita menor”. May, gracias por todo lo que has hecho por mí, siempre estaré en deuda contigo, sin tu apoyo no hubiese logrado esta meta. Joan, gracias por cuidarme y aconsejarme justo cuando más lo necesitaba, este logro también es tuyo. A mi Chinita, gracias por consentirme como siempre lo has hecho, espero que tu dulzura sea infinita. Los amo con todo mi corazón.

A Nancy Espitia, Geraldo Bauer y Eloy Bauer, gracias por adoptarme y hacerme parte de su familia, gracias por preocuparse por mí todo el tiempo y quererme de la forma en que lo hacen.

Un agradecimiento especial a Iraidá Rojas y a Kisbeth Escobar por toda su ayuda incondicional, por regalarme siempre una sonrisa y por alegrarme los días con sus fiestas sorpresas. Al señor Armando Martínez, por su colaboración desinteresada.

A los profesores Leonardo Oropeza y Humberto Kum, gracias infinitamente por todo su cariño y amistad. A la profesora Maryluz Alonso y al profesor Andrés Rosales, gracias por ayuda, sin ella no hubiera podido culminar esta meta.

Agradezco a la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencias de los Materiales, específicamente al personal del laboratorio de Química Instrumental, por permitirme desarrollar parte de mi trabajo ahí. Gracias al Técnico Francisco Duran por su apoyo y a los profesores Ruth Bisbal y Marcial Pérez.

Agradezco al personal del laboratorio de la PETA, principalmente a los Técnicos Alejandro y Reina, por estar todo el día conmigo y no sólo ayudándome a desarrollar mi trabajo, sino también ayudándome a hacer mucho más divertida mi estadía.

Agradezco a los Ingenieros Pier Savani y Roberto Savani por ofrecerme este proyecto para desarrollarlo en su empresa Técnica Pensa. Al Ingeniero Orangel Roca, le agradezco infinitamente todo su apoyo, gracias por ser mi amigo.

A Leudith Figuera, no hay manera de describir lo mucho que te agradezco por ser mi consejera personal, por la paciencia que me has tenido, por escucharme cada vez que lo necesité. Gracias por brindarme una amistad tan bonita, te quiero mucho.

A la profesora María E. Rincones y al profesor José Francisco Fernández, sólo les puedo decir que realmente me quedo corta en agradecimientos; son los mejores tutores que jamás imaginé que podía tener. Gracias, mil gracias por toda la paciencia que me tuvieron, por sus consejos y por regañarme cuando lo necesité. Gracias a los dos por ser una guía en mi camino y por apoyarme siempre sin importar la distancia.

Y un agradecimiento especial a Joel Bauer Espitia, porque día a día estuviste conmigo tendiéndome tu mano y ayudándome a levantarme cada vez que me tropezaba. Gracias infinitas por ser mi mejor amigo, mi consejero, mi novio. Esta meta no la hubiera culminado sin tu apoyo incondicional. Gracias por sonreír sin importar qué tan difícil haya sido el día, te amo.

A mis colegas y amigos, gracias por acompañarme en este camino.

Graterol H., Maxberth M.

REDUCCIÓN DE LOS NIVELES DE MANGANESO PRESENTES EN EL AGUA DE ABASTECIMIENTO DEL COMPLEJO AGROINDUSTRIAL AZUCARERO “EZEQUIEL ZAMORA”

Tutores: Prof. José F. Fernández y Prof^a. María E. Rincones. Tesis. Caracas, U.C.V. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. Año 2008, 107 p.

Palabras claves: Manganeso, aireación del agua, oxidación, filtración, coagulación, floculación, remoción de metales.

Resumen: Para el funcionamiento de las operaciones del Complejo Azucarero Agroindustrial Ezequiel Zamora (C.A.A.E.Z) se empleará el agua proveniente de dos pozos. Sin embargo, previamente es necesario reducir los niveles de manganeso presentes en el agua con un tratamiento que tenga bajo impacto ambiental y cumpla con la resolución N° SG-018-98 publicada en la Gaceta Oficial N° 36.395.

Haciendo una caracterización del agua de dichos pozos se determinó que el oxígeno disuelto y el pH presentaron un valor promedio de 3 ppm y 7,4 respectivamente. Los niveles de manganeso se encontraron en un rango de 0,39 a 0,46 ppm, mientras que el hierro tuvo un valor promedio de 0,30 ppm. Se evaluaron experimentalmente tres métodos de remoción. Con la aireación-filtración, se logró reducir el manganeso en un 97% con 4,5 L/h de inyección de aire por un tiempo de 4 horas y un pH=9. Para el caso de la oxidación-filtración, se obtuvo un 49% de remoción usando 200 rpm, 3 ppm de CaOCl_2 y un pH=7,5.

Finalmente, mediante la filtración directa con aplicación de químicos se alcanzó 95% de remoción con 6 ppm de cloruro de polialuminio inyectado a los 20 minutos de la oxidación con 3 ppm de CaOCl_2 . En todos los casos, los mejores resultados se obtuvieron filtrando posteriormente con un lecho mixto de arena fina #4 y antracita #4. Por último, se seleccionó la técnica de filtración directa con aplicación de químicos como la mejor propuesta para su aplicación en el Complejo Agroindustrial Azucarero Ezequiel Zamora por ser el método que obtuvo la mayor puntuación de la matriz de selección técnico-económico-ambiental.

ÍNDICE GENERAL

CONTENIDO	Pág.
ÍNDICE DE TABLAS.....	x
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xii
CAPÍTULO I. FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN.....	1
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	1
OBJETIVOS.....	4
CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO.....	5
MÉTODOS DE REMOCIÓN DE MANGANESO.....	5
FILTRACIÓN Y SUS VARIANTES.....	5
(a) Aireación – filtración.....	8
(b) Oxidación – filtración.....	9
(c) Filtración directa con la aplicación de químicos.....	11
(d) Filtración en medios acondicionados.....	13
INTERCAMBIO IÓNICO.....	15
SEPARACIÓN POR MEMBRANAS.....	16
(a) Microfiltración.....	17
(b) Ultrafiltración.....	17
(c) Nanofiltración.....	17
OZONIZACIÓN.....	18
ABLANDAMIENTO.....	19
MÉTODOS BIOLÓGICOS.....	20
REMOCIÓN IN SITU.....	22
ANTECEDENTES.....	23

CONTENIDO	Pág.
CAPÍTULO III. MARCO METODOLÓGICO	33
ESTABLECIMIENTO DEL ESTADO DEL ARTE.....	33
CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DEL AGUA.....	34
(a) Análisis de históricos.....	34
(b) Muestras actuales.....	34
(b.1) Captación, análisis “in situ” y adecuación de las muestras para posterior análisis.....	35
(b.2) Análisis físico-químico del agua cruda.....	37
EVALUACIÓN EXPERIMENTAL.....	41
(a) Selección de las técnicas a evaluar.....	42
(b) Montaje de equipos.....	42
(c) Pruebas experimentales.....	44
(c.1) Aireación-filtración.....	45
(c.2) Oxidación-filtración.....	46
(c.3) Filtración directa con aplicación de químicos.....	47
EVALUACIÓN ECONÓMICA Y AMBIENTAL.....	49
(a) Establecimiento de criterios.....	49
(b) Matriz de selección.....	51
CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	53
CAPÍTULO V. CONCLUSIONES	76
CAPÍTULO VI. RECOMENDACIONES	78
CAPÍTULO VII. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	79
BIBLIOGRAFÍA.....	79
APÉNDICES.....	83
ANEXOS.....	103

ÍNDICE DE TABLAS

CONTENIDO	Pág.
Tabla N° 1. Componentes relativos a la calidad organoléptica del agua potable.....	3
Tabla N° 2. Análisis del proceso de aireación – filtración.....	9
Tabla N° 3. Análisis del proceso de oxidación – filtración.....	11
Tabla N° 4. Análisis del proceso de filtración directa con aplicación de químicos.....	13
Tabla N° 5. Análisis del proceso de filtración en medios acondicionados.....	15
Tabla N° 6. Análisis del proceso de intercambio iónico.....	15
Tabla N° 7. Análisis de los procesos de membranas.....	18
Tabla N° 8. Análisis del proceso de ozonización.....	19
Tabla N° 9. Análisis del proceso de ablandamiento.....	20
Tabla N° 10. Análisis del método biológico.....	22
Tabla N° 11. Análisis del proceso de remoción <i>in situ</i>	23
Tabla N° 12. Resultados obtenidos para el proceso de oxidación avanzada.....	25
Tabla N° 13. Resultados obtenidos para el proceso de oxidación auto catalítica.....	26
Tabla N° 14. Cuadro comparativo de los métodos de remoción de manganeso.....	31
Tabla N° 15. Plan de Trabajo.....	33
Tabla N° 16. Metodología analítica aplicada para la caracterización del agua cruda...	38
Tabla N° 17. Patrones empleados en la calibración del equipo de absorción atómica.	40
Tabla N° 18. Matriz de variables experimentales para las pruebas de aireación- filtración.....	46
Tabla N° 19. Matriz de variables experimentales para las pruebas de oxidación- filtración.....	47
Tabla N° 20. Matriz de variables experimentales para las pruebas de filtración con adición de químicos.....	48
Tabla N° 21. Criterios y puntuación empleados en la matriz de selección.....	52
Tabla N° 22. Análisis fisico-químico del agua cruda.....	53

CONTENIDO	Pág.
Tabla N° 23. Máximos porcentajes de remoción de manganeso obtenidos experimentalmente.....	71
Tabla N° 24. Resultados del estudio económico para los métodos de remoción de manganeso.....	71
Tabla N° 25. Valores de referencia para la asignación de rangos de precio.....	72
Tabla N° 26. Valores de rangos de precio.....	72
Tabla N° 27. Matriz de resultados para la selección técnico-económica-ambiental....	74

ÍNDICE DE FIGURAS

CONTENIDO	Pág.
Figura N° 1. Etapas del proceso de obtención del azúcar.....	1
Figura N° 2. Sistema de filtración convencional.....	6
Figura N° 3. Sistema de filtración directa.....	7
Figura N° 4. Sistema de filtración lenta con arena.....	8
Figura N° 5. Aplicación de sustancias químicas.....	12
Figura N° 6. Etapas del proceso de formación de la capa de óxido de manganeso....	14
Figura N° 7. Proceso de separación por membranas.....	16
Figura N° 8. Rango de remoción por tamaños relativo de partículas a través de la filtración.....	17
Figura N° 9. Campo de acción de la remoción biológica del hierro y el manganeso.	21
Figura N° 10. Envases plásticos empleados en la recolección del agua cruda.....	35
Figura N° 11. Adecuación de las muestras por el método de Winkler.....	36
Figura N° 12. Equipo de jarras.....	43
Figura N° 13. Montaje experimental del proceso de aireación.....	43
Figura N° 14. Proceso de filtración con papel de filtro.....	44
Figura N° 15. Lechos de filtración.....	45
Figura N° 16. Concentración inicial de manganeso.....	54
Figura N° 17. Concentración inicial de oxígeno disuelto.....	55
Figura N° 18. Concentración final de manganeso en función del tiempo de aireación para $V_3= 4,5$ L/h y pH=9.....	57
Figura N° 19. Concentración final de manganeso en función del flujo de aireación.	58
Figura N° 20. Concentración final de hierro en función del flujo de aireación.....	59
Figura N° 21. Concentración final de manganeso en función de la concentración de hipoclorito de calcio para pH= 7,5 a diferentes tiempos de reacción de oxidación	60

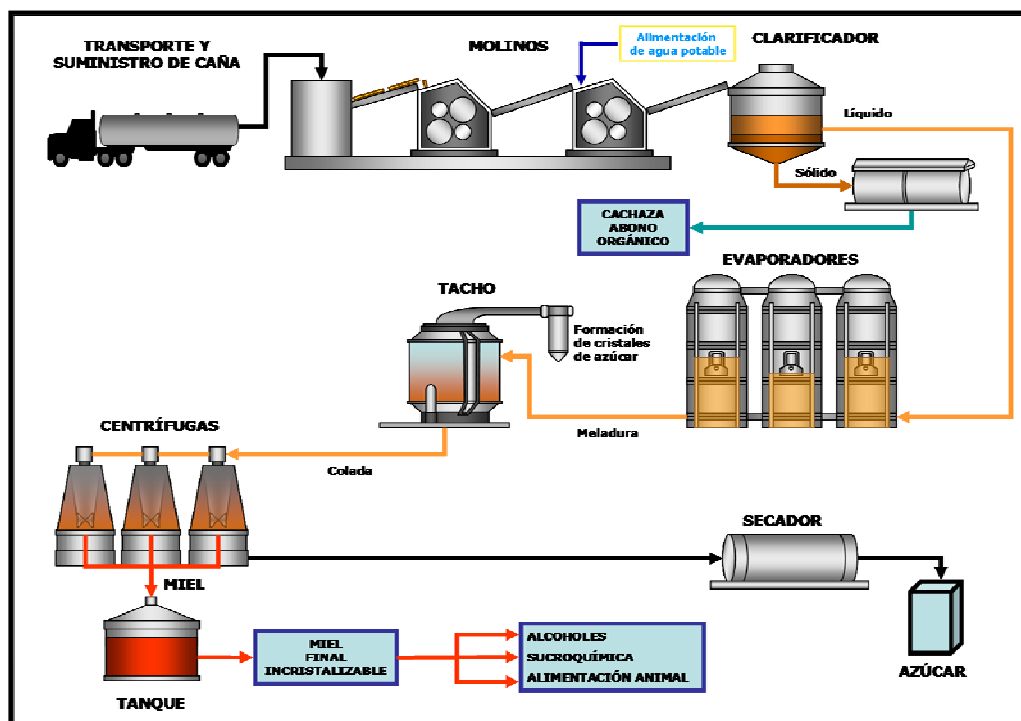
CONTENIDO	Pág.
Figura N° 22. Concentración final de manganeso en función de la concentración de hipoclorito de calcio para pH=7,0 y pH=7,5.....	62
Figura N° 23. Concentración final de manganeso en función de la concentración de hipoclorito de calcio para un pH=7,5 empleando arena fina #4/antracita #4.....	63
Figura N° 24. Concentración final de hierro en función de la concentración de hipoclorito de calcio para un pH=7,5 arena fina #4/antracita #4.....	64
Figura N° 25. Concentración final de manganeso en función de la concentración de hipoclorito de calcio para 5 ppm de cloruro de polialuminio variando el tiempo de inyección del coagulante.....	65
Figura N° 26. Concentración final de manganeso en función de la concentración de cloruro de polialuminio para pH= 7,5 y 2 ppm de hipoclorito de calcio.....	66
Figura N° 27. Concentración final de manganeso en función de la concentración de cloruro de polialuminio para pH= 7,5 y 3 ppm de hipoclorito de calcio.....	67
Figura N° 28. Concentración final de manganeso en función de la concentración de cloruro de polialuminio para pH= 7,5 y 4 ppm de hipoclorito de calcio.....	68
Figura N° 29. Concentración final de manganeso en función de la concentración de hipoclorito de calcio para un pH=7,5 y 6 ppm de cloruro de polialuminio.....	69
Figura N° 30. Concentración final de hierro en función de la concentración de hipoclorito de calcio para un pH=7,5 y 6 ppm de cloruro de polialuminio.....	70

CAPÍTULO I. FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN

En este capítulo se desarrolla el problema que da origen al presente Trabajo Especial de Grado, a partir del cual se originan los objetivos generales y específicos de la investigación, orientados a dar solución a la actual problemática del Complejo Agroindustrial Azucarero Ezequiel Zamora (C.A.A.E.Z).

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Desde hace algunos años se desarrolla en la población de Sabaneta, ubicada entre los estados Barinas y Portuguesa, el Complejo Agroindustrial Azucarero Ezequiel Zamora (C.A.A.E.Z). Dicho complejo incluye la central industrial, sitio destinado a la producción de azúcar morena y azúcar refinada. El procesamiento agroindustrial del azúcar se puede simplificar en cuatro etapas, como se puede ver en la figura N° 1.



Fuente: CEPISA (2007)

Figura N° 1. Etapas del proceso de obtención del azúcar.

Las etapas anteriormente mencionadas son:

- **Molienda:** en donde el tallo de la caña es desmenuzado, molido y preparado para el proceso de extracción de la sacarosa a través del lavado con agua potable en contracorriente para lograr una extracción del 94 ó 95% de sacarosa.
- **Clarificado:** en esta etapa la mezcla de agua y sacarosa es calentada y decantada para eliminar las impurezas y el 80% del agua contenida en el jugo es evaporada en los evaporadores, convirtiéndose así en meladura.
- **Cristalización:** la meladura o jarabe obtenida en la etapa anterior es procesada, pasándola a través de los tachos donde se continuará el proceso de evaporación de agua dando inicio a la formación de cristales de azúcar. En estos equipos se obtiene una mezcla de cristales de azúcar y miel que al ser centrifugada permite obtener azúcar cruda y miel.
- **Refinación:** finalmente en esta etapa el azúcar de primera es refundida (o redisuelta en agua), para ser nuevamente purificada y obtener azúcar refinada, ésta se lava con condensado de vapor, se seca con aire caliente, se clasifica según el tamaño del cristal y posteriormente se almacena en silos para su posterior empaclado.

Como se desprende de esta descripción, para el funcionamiento de esta central azucarera es indispensable el suministro adecuado de agua, la cual será no sólo empleada en el proceso industrial, sino también en el mantenimiento y operación de las maquinarias y servicios.

El suministro del agua será brindado por dos pozos profundos que se encuentran en las inmediaciones del complejo. Análisis físico-químicos recientes que fueron realizados a muestras extraídas de ambos pozos, demostraron que la concentración de manganeso sobrepasa los límites permitidos por la ley venezolana en las *Normas Sanitarias de Calidad del Agua Potable (1998)*, la cual señala que el valor deseado de dicho elemento en el agua potable debe ser menor a 0,1 ppm, como se observa en la tabla N° 1.

Tabla N° 1. Componentes relativos a la calidad organoléptica del agua potable.

<i>Componentes o Características</i>	<i>Unidad</i>	<i>Valor Deseable menor a</i>	<i>Valor Máximo Aceptable</i>
Color	UCV	5	15
Turbiedad	UNT	1	5
Olor y sabor	--	Aceptable para la mayoría de los consumidores	--
Sólidos Disueltos Totales	ppm	600	1000
Dureza total	mg/L CaCO ₃	250	500
pH	--	6,5-8,5	9,0
Aluminio	ppm	0,1	0,2
Cloruro	ppm	250	300
Cobre	ppm	1,0	2,0
Manganeso Total	ppm	0,1	0,5
Hierro Total	ppm	0,1	0,3
Oxígeno disuelto	ppm	0,1	0,5
Sodio	ppm	200	500
Sulfato	ppm	250	1,5
Cinc	ppm	3,0	5,0

Fuente: Gaceta Oficial N° 36.395 N° SG-018-98 (1998).

Aún cuando el manganeso es un elemento esencial para la vida, su exceso es tóxico, exposiciones prolongadas a compuestos de manganeso de forma inhalada u oral pueden provocar efectos adversos en los sistemas nervioso y respiratorio, entre otros. En concentraciones mayores a 0,15 ppm las sales disueltas de manganeso pueden ocasionar daños en los sistemas de tuberías, además de impartir un sabor desagradable al agua. Cuando el manganeso precipita en forma de sales, el agua adquiere un color púrpura que ocasiona manchas parduscas en la ropa y utensilios (Nordel, 1979). Igualmente, este elemento causa depósitos en el sistema de tuberías y

equipos, reduciendo la cantidad y presión de los suministros de agua; convirtiéndose así en un problema económico ya que aumenta los costos de operación y mantenimiento del sistema.

Por todo lo expuesto anteriormente se concluye que es necesario reducir los niveles de manganeso contenidos en el agua a emplear en el complejo azucarero; para lo cual se espera desarrollar un tratamiento que a su vez tenga bajo impacto ambiental y además cumpla las condiciones finales estipuladas para el agua en la resolución N° SG-018-98 publicada en la Gaceta Oficial N° 36.395, referencia a seguir en este proceso agroindustrial.

OBJETIVOS

El objetivo general de este Trabajo Especial de Grado es reducir los niveles de manganeso presentes en el agua de abastecimiento del Complejo Agroindustrial Azucarero Ezequiel Zamora (C.A.A.E.Z). Para ello, se plantean los siguientes objetivos específicos:

- 1) Establecer el estado del arte de los procesos de remoción de manganeso en fuentes de agua.
- 2) Determinar las características físico-químicas del agua a ser empleada en el Complejo Agroindustrial Azucarero Ezequiel Zamora (C.A.A.E.Z).
- 3) Establecer, a nivel experimental, los métodos de remoción de manganeso que mejor se adecúen a las características del agua analizada.
- 4) Seleccionar el método de remoción de manganeso, con el cual se obtenga la mejor relación “eficiencia-costos-impacto ambiental”.

CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO

En este capítulo se presentan las opciones tecnológicas para el tratamiento del agua con presencia de metales, la cual será destinada para uso y consumo humano. Se realizará el análisis de las ventajas y desventajas de cada una de las tecnologías explicadas, lo cual permitirá establecer la mejor opción para lograr la remoción de manganeso de manera económica, eficiente y amable con el ambiente.

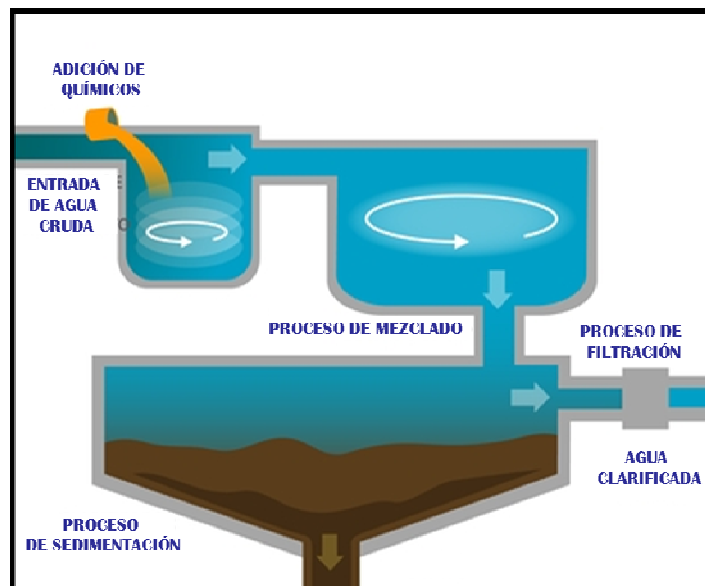
MÉTODOS DE REMOCIÓN DE MANGANESO

Las aguas subterráneas presentan normalmente un grado de contaminación inferior a las superficiales, pero en la mayoría de los casos deben tener un tratamiento previo antes de ser aptas para el consumo humano, removiendo en algunos casos sales solubles de hierro y manganeso, entre otros. Los métodos empleados para la remoción del manganeso se pueden encuadrar en dos grandes grupos: métodos físico-químicos convencionales y métodos biológicos, los cuales se detallan a continuación (Sommerfeld, 1999).

❖ FILTRACIÓN Y SUS VARIANTES

Este tratamiento aplica como principio fundamental la *adsorción*, en el cual los contaminantes encontrados en el agua son atrapados o retenidos en la superficie de materiales granulares, tales como el carbón activado, arena fina o gruesa, grava, empaques o rellenos entre otros. La configuración y proporción de estos lechos dentro del equipo estará sujeta al proceso de remoción empleado; mientras que el espesor y la granulometría de los mismos dependerá de las siguientes variables de operación: velocidad de filtración, pérdida de carga, tamaño y naturaleza de las partículas que van a ser retenidas, entre otros.

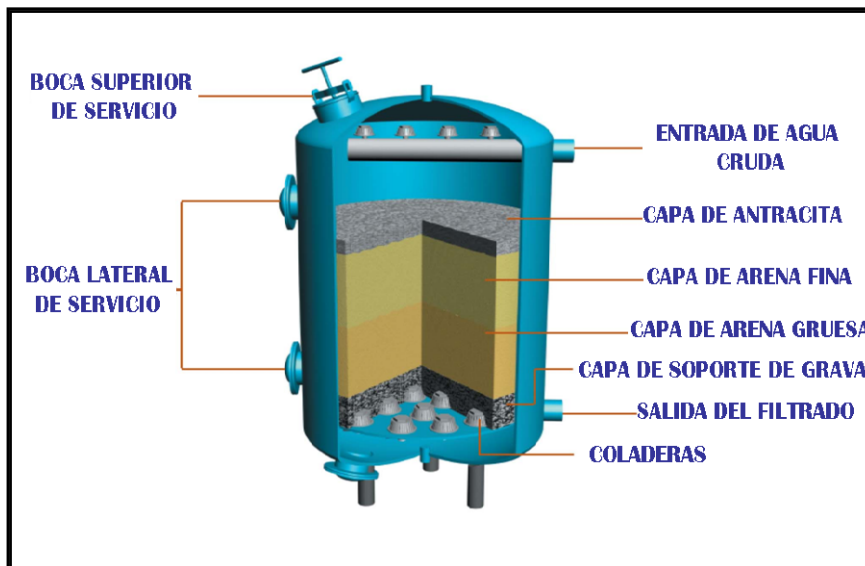
Los sistemas de filtración empleados en el tratamiento de agua pueden clasificarse como: convencional, directa y filtración lenta con arena. La filtración convencional se caracteriza por tener una operación de varias etapas, como se puede apreciar en la figura N° 2, la cual se inicia con un pretratamiento químico, seguido de una etapa externa de sedimentación y finaliza con el agua pasando a través de uno o más filtros, de manera que las partículas restantes se adhieran al material filtrante. La velocidad de filtración puede ser lenta o rápida y su aplicación dependerá de la naturaleza de las partículas retenidas.



Fuente: Global Health and Education Foundation (2007).

Figura N° 2. Sistema de filtración convencional.

La filtración directa opera de forma similar a la filtración convencional, excepto que la adición de químicos es aplicada directamente en la línea de tubería y no hay una etapa externa para la sedimentación; en vez de ello el agua cruda mezclada con los químicos entran directamente al filtro, el cual estará conformado por varias capas de lechos filtrantes como se aprecia en la figura N° 3, permitiendo que el lecho de filtrado realice solo el trabajo de remoción de contaminantes.

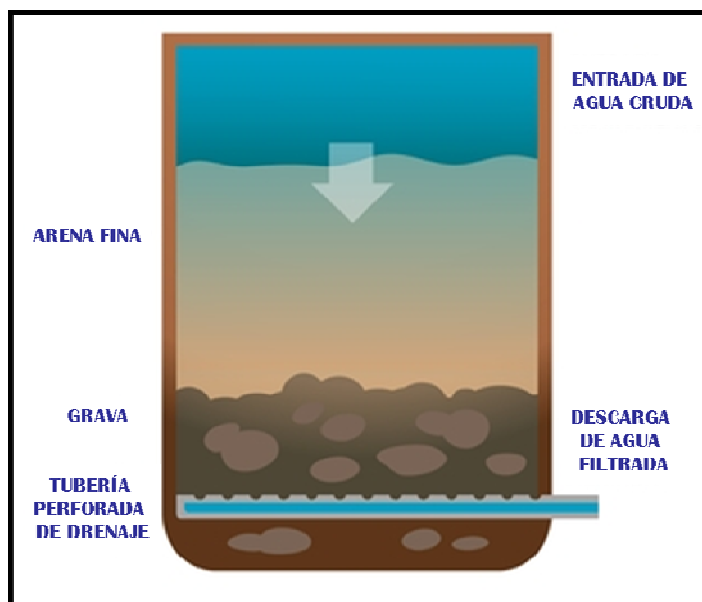


Fuente: YAMIT (2007)

Figura N° 3. Sistema de filtración directa.

La filtración lenta con arena no posee etapa de adición de químicos y tampoco una etapa externa de sedimentación. El proceso se caracteriza por inducir el paso lento y descendente del agua a través de un lecho de arena de 0,6 a 1,2 metros de profundidad con un soporte de grava, el cual evita que se pierda el material filtrante, mientras que una capa biológicamente activa se forma a lo largo de la superficie superior del lecho de arena, atrapa las partículas pequeñas y degrada algunos contaminantes orgánicos. Su arreglo se aprecia en la figura N° 4.

La pérdida de carga, que en el caso de un filtro indica el grado de dificultad que encuentra el agua a su paso a través del lecho filtrante, sirve para hacer un seguimiento del porcentaje de ensuciamiento (atascamiento o colmatación) del lecho en el transcurso del tiempo de filtración, indicando cuándo se debe activar el retrolavado para limpiar el sistema.



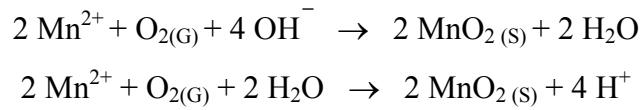
Fuente: Global Health and Education Foundation (2007)

Figura N° 4. Sistema de filtración lenta con arena.

Las condiciones del medio y la concentración del manganeso en el agua no sólo regirán su empleo sino que también serán indicativos de la necesidad de tratamientos adicionales que acompañen a este proceso, ya que como fue demostrado en estudios anteriores por Teng y colaboradores (2001) la remoción de manganeso por filtración no podrá ser realizada sin el empleo de agentes oxidantes, ajustes de pH o tratamientos adicionales. De esta manera, se presentan a continuación las variantes de los métodos de filtración empleados en la remoción de manganeso.

(a) Aireación - filtración: Los equipos empleados comúnmente en este método de remoción son un aireador, un tanque de retención y filtros. El proceso consiste en inyectar aire a la masa de agua con el fin de transferir oxígeno al agua para que reaccione con las formas solubles de manganeso (Mn^{+2}) del agua cruda y así producir óxidos relativamente insolubles (Mn^{+4}) de este elemento, para luego ser filtrados y removidos. La velocidad de reacción va a depender del pH de la solución, ya que el manganeso tiene una velocidad de oxidación muy lenta vía oxígeno. Se recomiendan valores de pH iguales a 8,5 o mayores, para acelerar la reacción tal

como lo demuestran Aziz y Smith (1996) en su estudio. Las reacciones que ocurren durante la oxidación, al lado del oxígeno, son generalmente similares como se muestra a continuación (Sommerfeld, 1999).



Para disminuir las concentraciones de manganeso al nivel deseado, se requiere frecuentemente un mayor tiempo de reacción dependiendo de las características del agua cruda, necesiéndose algunas horas después de la aireación. Si la concentración de manganeso total es alta (>1 ppm), algunas veces se usan tanques de sedimentación con dispositivos de colección y remoción de lodos en vez de tanques de retención simples. A continuación, se presenta en la tabla N° 2 un resumen de las ventajas y desventajas de este método.

Tabla N° 2. Análisis del proceso de aireación – filtración.

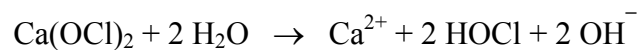
Ventajas	Desventajas
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Se recomienda para aguas con concentración moderada de manganeso (5 ppm). ▪ A valores de pH altos (mayores de 9,5) la velocidad de reacción aumenta. ▪ Este sistema puede funcionar de forma continua y automáticamente, y requiere sólo mantenimiento periódico y monitoreo regular. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ La velocidad de reacción depende del pH de la solución. ▪ Si las características del agua no son favorables, el tiempo de reacción será mayor después de la aireación, implicando un aumento en el tiempo de retención lo que haría al proceso más lento. ▪ Presenta un costo inicial elevado. ▪ Requiere un tiempo de retención mayor si la concentración de Mn soluble a tratar es alta.

(b) Oxidación - filtración: Este proceso está compuesto por un sistema de dosificación de productos químicos encargados de la oxidación, equipos de filtración y dependiendo de las condiciones y calidad del agua, tanques de

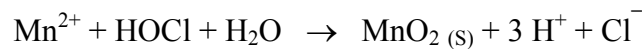
retención y un sistema de ajuste de pH mediante el empleo de hidróxido de sodio (NaOH), hidróxido de calcio (Ca(OH)₂) o carbonato de sodio (Na₂CO₃).

Inicialmente el manganeso necesita pasar por un proceso de oxidación en el cual los iones metálicos solubles pasan a un estado insoluble, a través de la transferencia de electrones. El agente oxidante, que se puede introducir al agua en este caso como cloro-gas o hipoclorito de calcio, oxida las partículas desarrollándose las siguientes reacciones químicas (Arboleda, 2000).

- El hipoclorito de calcio en agua se hidroliza para formar ión hipoclorito y luego ácido hipocloroso:



- El ácido hipocloroso, reacciona con el manganeso:



- Conjuntamente se obtiene una reacción adicional, la cual es la reacción de desinfección que se produce con el remanente de cloro que queda en el agua:



Luego de esta etapa, el agua tratada debe cumplir con un tiempo de retención necesario para la completa precipitación del manganeso y finalmente pasar por un proceso de filtración el cual puede ser: filtración de una capa (arena verde de manganeso) o dos capas (antracita/arena verde de manganeso, grava/antracita). Seguidamente se presenta en la tabla N° 3, un resumen de las ventajas y desventajas de este método.

Tabla N° 3. Análisis del proceso de oxidación – filtración.

Ventajas	Desventajas
<ul style="list-style-type: none">▪ Con este sistema se destruyen los organismos patógenos del agua en condiciones ambientales y en un tiempo corto.▪ Es de fácil aplicación, manejo sencillo y bajo costo.▪ Las dosis utilizadas en la desinfección del agua no constituyen un riesgo para el hombre.▪ El cloro deja un efecto residual que protege el agua de una posterior contaminación en la red de distribución.	<ul style="list-style-type: none">▪ El cloro sólo oxida de una manera óptima al manganeso en un rango de pH de 6,5 a 7,5.▪ La eficiencia depende de las características de la suspensión (agua más partículas) y del medio poroso.▪ Este proceso no es recomendado para niveles altos de manganeso.

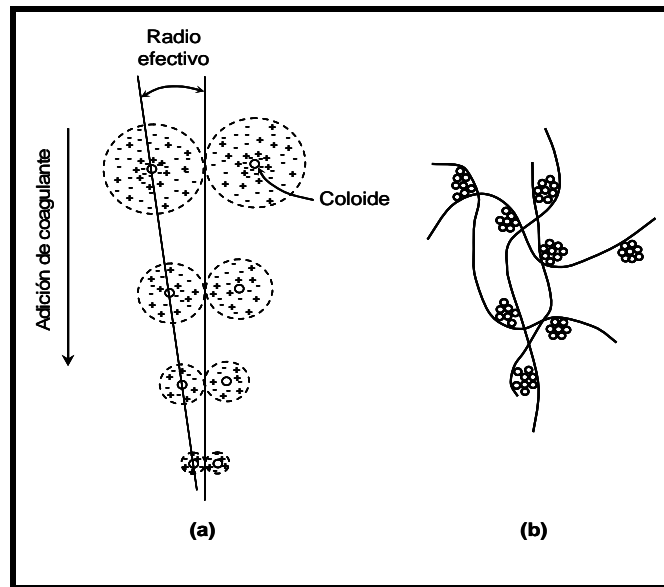
(c) Filtración directa con la aplicación de químicos:

El proceso de *coagulación* consiste en la adición de reactivos químicos al agua para inducir la unión de las partículas pequeñas en suspensión mediante una agitación rápida de agua-coagulante y así formar grumos más grandes y más fáciles de retirar. Esta “unión de partículas” se denomina “flóculos” y es el inicio del proceso de *floculación* como se puede observar en la figura N° 5, que no es más que la formación de flóculos de mayor tamaño a partir de flóculos más pequeños mediante una agitación lenta.

Este método aplica para casos donde el hierro y el manganeso luego de ser oxidados químicamente no se retienen en los medios granulares de los filtros, requiriéndose la aplicación de *coagulantes*, tales como sales de aluminio (sulfato de aluminio) o sales de hierro (cloruro férrico), y *floculantes* (polielectrólitos) para aglomerar esas partículas ya oxidadas y formar flóculos lo suficientemente grandes que puedan ser filtrados.

En investigaciones anteriores, Potgieter y colaboradores (2005) demostraron que el ión manganeso presenta mayor afinidad hacia las sales de hierro, específicamente hacia *el cloruro férrico*, lo cual facilitaba y mejoraba el proceso de remoción. En este

mismo estudio también se indicó que al ser el pH un parámetro crítico para la eficiencia del proceso se debía realizar un mayor control sobre el mismo, ya que el pH del medio era la resultante del tipo de agente coagulante agregado, la concentración de su solución y de la dosis aplicada.



Fuente: Kemmer (1988).

Figura N° 5. Aplicación de sustancias químicas. (a) Coagulación: el químico coagulante neutraliza las cargas, colapsando “la nube” permitiendo la aglomeración. (b) Floculación: el puente químico entre las partículas coloidales aglomeradas forma largos flóculos estables.

Por lo tanto, para que estas sales metálicas provoquen una reacción adecuada con el agua y se alcance el pH óptimo de coagulación, el pH del medio debe ser corregido antes de la introducción del agente coagulante, teniendo en cuenta que:

- Las sales de aluminio presentan su zona óptima entre los rangos de pH de 6 a 7,8 y las sales de hierro a pH igual o mayor de 8,3.
- La dosificación deberá efectuarse en forma constante, a fin de que su dispersión en el agua sea uniforme e inmediata.
- Todos los productos químicos que se encargan de modificar el pH (cal, soda, ácidos y otros), deben ser aplicado aguas arriba del punto de inyección de la solución

del coagulante, a una distancia suficiente y con un dispositivo adecuado de mezcla que permita asegurar una completa disolución del coagulante y de esta manera no interfiera en el proceso de formación de flóculos. A continuación, se presenta en la tabla N° 4 las ventajas y desventajas de este método.

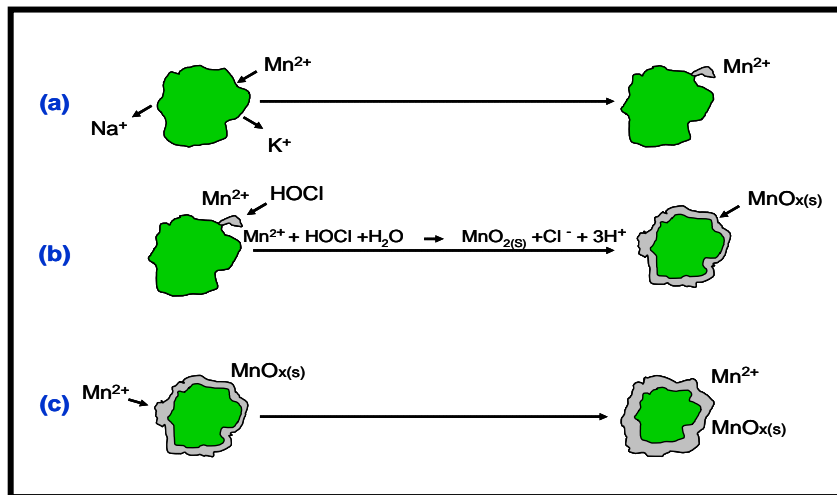
Tabla N° 4. Análisis del proceso de filtración directa con aplicación de químicos.

Ventajas	Desventajas
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Indicado para procesos en los cuales el tamaño de partículas del Mn es mayor a 10 μm. ▪ Las partículas en suspensión al ser desestabilizadas por el coagulante se adhieren más fácilmente al material filtrante lo que mejora el proceso de remoción. ▪ Se tiene una baja inversión de capital. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Si el tamaño de partícula del Mn es menor a 5 μm, se obtienen concentraciones residuales en el agua potable de dicho compuesto. ▪ Tipo y dosis de productos químicos afectan la eficiencia. ▪ La aplicación del coagulante está influenciada por la velocidad de agitación; si es baja la formación de flóculos disminuye afectando la decantación de los mismos. ▪ Problemas en la disposición de efluentes.

(d) Filtración en medios acondicionados: Este tratamiento trabaja bajo el mismo principio del método de filtración descrito inicialmente, en el cual los contaminantes encontrados en el agua son atrapados o retenidos en la superficie de materiales granulares, con la única diferencia de que el medio filtrante empleado (arena verde natural de manganeso, antracita, zeolitas, entre otros), será tratado para producir una capa de óxido de manganeso que lo recubra y se encargue de atraer y retener los iones metálicos disueltos en el agua por medio de la afinidad.

La técnica propuesta consiste en la combinación de tres procesos que se llevan a cabo en un sistema simple de filtración, las cuales son intercambio iónico como fase inicial, la posterior oxidación del manganeso sobre la superficie del medio y finalmente la remoción del manganeso disuelto en el agua (Petkova, 1999). La figura N° 6 ilustra este proceso, la opción (a) representa el intercambio iónico, donde el

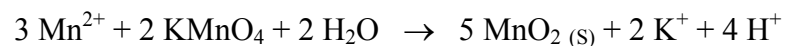
manganeso disuelto en el agua (Mn^{+2}) se fija en la superficie de la zeolita, (b) representa la oxidación o formación de una película de óxidos ($MnO_{X(S)}$) sobre el grano del material, y (c) representa la remoción o adsorción del manganeso disuelto por la película de óxidos formada sobre el grano del material.



Fuente: Martín (2003).

Figura N° 6. Etapas del proceso de formación de la capa de óxido de manganeso.

La película formada es altamente selectiva de los iones de manganeso (Mn^{+2}), así que durante este proceso de oxidación sobre la superficie del grano se regenera la capacidad de adsorción del medio, garantizando largas carreras de operación sin mermar la calidad del filtrado. Como medio oxidante se recomienda emplear permanganato de potasio (Roccaro et al, 2006) y la ecuación química que describe esta reacción se presenta a continuación (Sommerfeld, 1999).



A continuación, se presenta en la tabla N° 5 un resumen de las ventajas y desventajas de este método.

Tabla N° 5. Análisis del proceso de filtración en medios acondicionados.

Ventajas	Desventajas
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Se recomienda para niveles moderados/altos de manganeso (10 ppm). ▪ Se obtienen largas carreras de operación con pocas pérdidas de carga. ▪ El material adsorbente se acondiciona en el lugar (<i>in situ</i>) sin la necesidad de adicionar otras sustancias químicas. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Sus costos de operación son altos ya que emplea permanganato de potasio (KMnO₄) como agente oxidante. ▪ Requiere de estricto control en su operación debido a la alta toxicidad del químico empleado. ▪ Se presentan complicaciones con el remanente de permanganato en el agua tratada por ser éste un químico venenoso.

❖ **INTERCAMBIO IÓNICO**

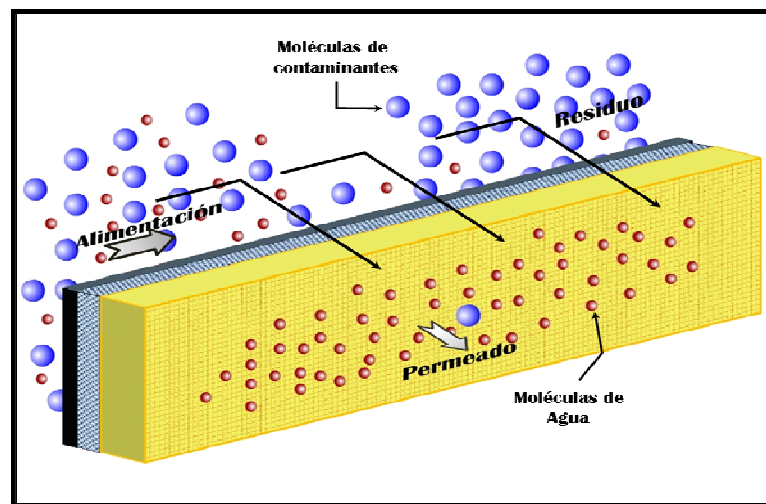
Este proceso consiste en una reacción química entre los iones en la fase líquida (agua) y los iones en fase sólida (sólido de intercambio). Debe ser considerado solamente para eliminar pequeñas cantidades de hierro y manganeso: el límite más alto permitido para una remoción efectiva es de 5 ppm. Por lo general se aplica para la remoción de dureza empleando resinas sintéticas que operan a ciclo con sodio (Na). La resina intercambia el sodio por iones metálicos presentes en el agua. A continuación, se presenta en la tabla N° 6 un resumen de las ventajas y desventajas de este método.

Tabla N° 6. Análisis del proceso de intercambio iónico.

Ventajas	Desventajas
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Se recomienda sólo para niveles bajos/moderados de manganeso (menores de 5 ppm). ▪ Se emplean resinas orgánicas sintéticas de intercambio, las cuales presentan mayor capacidad de adsorción que los productos naturales. ▪ Actualmente se encuentran resinas específicas para intercambio aniónico y catiónico. ▪ Se puede adaptar a cualquier tamaño de instalación de tratamiento. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ El empleo de químicos regenerantes genera desechos que traen como consecuencia costos elevados de operación y mantenimiento. ▪ Se forman precipitados cálcicos por la presencia de oxígeno que bloquea los sitios de intercambio iónico, causando que la resina se sature. ▪ Existe una mayor selectividad hacia el calcio y otros iones de mayor valencia antes que por los iones de manganeso.

❖ *SEPARACIÓN POR MEMBRANAS*

Son procesos en los cuales se emplea como medio filtrante membranas, que son capas de hojas microporosas muy delgadas sujetas a una estructura de soporte más grueso y poroso. Actúan como una malla cuando operan bajo diferenciales de presión, en la cual el tamaño físico de las moléculas de soluto o partículas determina si permean o se quedan en el lado de la superficie como concentrado, como en la figura N° 7.



Fuente: NTU-SINTEF (2007).

Figura N° 7. Proceso de separación por membranas.

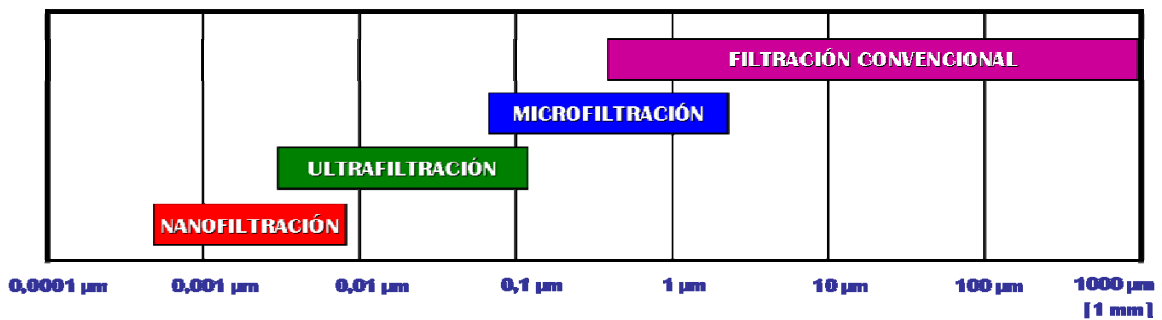
La composición de la membrana y el tamaño del orificio o poro de su capa delgada, determinan el proceso de separación, siendo estos los criterios empleados para su clasificación, ya que dependiendo del tamaño de las moléculas que se quieran permear (parámetro conocido comercialmente como límite nominal de peso molecular NMWC) el tamaño del poro de la membrana será más grande o más pequeño. Esto se puede apreciar de una mejor forma en la figura N° 8. Todas estas técnicas requieren del empleo de presiones altas, sin embargo, los rangos de presión permisibles para la operación van a variar dependiendo de cual de ellas sea empleada. De acuerdo a esta información, es posible clasificar los procesos de separación por membranas como se describe a continuación (Roccaro et al, 2006).

(a) Microfiltración: Posee el máximo NMWC y por lo tanto el mayor tamaño de poro, los cuales comprenden el rango de 3 μm a 0,08 μm ; siendo eficaz para NMWC de 100.000 Daltons o más. Se recomienda su empleo junto a permanganato de potasio o peróxido de hidrógeno como agentes oxidantes.

(b) Ultrafiltración: Esta membrana emplea tamaños de poro que abarcan desde 0,15 μm a 0,005 μm y es eficaz para tamaños NMWC de 10.000 Daltons o más. Se recomienda específicamente su empleo junto al ácido clorhídrico como agente oxidante.

(c) Nanofiltración: Esta membrana trabaja con un rango para los poros de 0,008 μm a 0,0008 μm y tienen un valor NMWC de aproximadamente 1.000 Daltons o menos.

La remoción de manganeso por membranas no se puede desarrollar efectivamente sin la aplicación de un agente químico que se encargue de la precipitación del hierro y del manganeso, como explican Choo y colaboradores (2005). Sin embargo, este químico debe ser empleado bajo estricto control, ya que en los estudios desarrollados por Teng y colaboradores (2001) se demuestra que para valores de pH mayores o iguales a 10 se inicia un proceso de “resistencia” en el proceso de filtración como consecuencia de un mayor índice de ensuciamiento por calcio y manganeso en las membranas, recomendándose que los rangos de pH oscilen entre de 7,5 y 9,5.



Fuente: Agua Latinoamericana (2007).

Figura N° 8. Rango de remoción por tamaños relativo de partículas a través de la filtración.

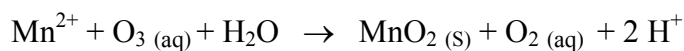
A continuación, se presenta en la tabla N° 7 un resumen de las ventajas y desventajas de este método.

Tabla N° 7. Análisis de los procesos de membranas.

Ventajas	Desventajas
<ul style="list-style-type: none"> ▪ La filtración convencional captura partículas suspendidas solo mayores de 1-10 micras, la filtración por membrana rechaza partículas 10 veces debajo de un micrómetro. ▪ Disminuye los costos de disposición y/o reciclado hasta en un 10%. ▪ Requiere un mínimo de energía para su funcionamiento y poca atención del operador. ▪ Efecto de barrera absoluta para microorganismos. ▪ Menor requerimiento de cloro para la desinfección. ▪ Emplea durante el proceso de filtración el flujo cruzado o tangencial, lo cual evita en un mayor porcentaje el ensuciamiento por incrustación de la membrana. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Requiere un costo de inversión inicial más fuerte que el de los procesos físicos químicos. ▪ Estos tratamientos no son efectivos para la remoción de Mn sin empleo adicional de un oxidante. ▪ El agua cruda deberá recibir un tratamiento previo antes de pasar por un sistema de membranas, para que las partículas no limiten su eficiencia. ▪ Requieren de limpieza regular y aunque su mantenimiento es fácil, puede ser de alto costo debido a su reemplazo periódico necesario.

❖ **OZONIZACIÓN**

El ozono (molécula rica en oxígeno) es creado *in situ* por las instalaciones de tratamiento de agua, forzando aire seco a través de una serie de electrodos. Después de creado, se pone en contacto forzoso con el agua cruda por medio de una bomba ó por un inyector de aire y se mezcla durante un tiempo de contacto requerido para convertir el manganeso disuelto (Mn^{+2}) en manganeso insoluble (Mn^{+4}). En este proceso se desarrolla la siguiente reacción química (Sommerfeld, 1999).



Finalmente el agua atraviesa un medio catalítico o un filtro inerte de varias capas que se encarga de eliminar el manganeso insoluble que se encuentra en el agua. A continuación, se presenta en la tabla N° 8 un resumen de las ventajas y desventajas de este método.

Tabla N° 8. Análisis del proceso de ozonización.

Ventajas	Desventajas
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Como agente bactericida, viricida y alguicida, es muy eficaz ya que su acción es invariable para una amplia gama de temperaturas y de pH. ▪ Mejora las características organolépticas del agua. ▪ Mejora la coagulación-floculación del agua, requiriéndose una menor dosificación de floculante y tiempo de contacto menores. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Los costos iniciales de instalación, de operación y mantenimiento son muy elevados. ▪ El ozono es inestable y se revierte rápidamente a una molécula normal de oxígeno (O₂), debido a esta condición, no se puede almacenar o transportar con facilidad. ▪ No produce protección residual duradera. (Si es necesario almacenar el agua por largos períodos, es necesario agregar un tratamiento adicional como la cloración). No es un oxidante efectivo en presencia de ácido tánico. ▪ La operación y mantenimiento de estos sistemas requiere de personal calificado.

❖ **ABLANDAMIENTO**

Este método se basa en remover las durezas cálcicas y magnésicas del agua a través del empleo de agentes ablandadores tales como la *cal* (Ca(OH)₂) o la *soda ash* (Na₂CO₃).

La remoción de hierro y manganeso definitivamente es un efecto secundario de las condiciones logradas en el medio, ya que durante el desarrollo del proceso el pH del agua se eleva hacia valores alcalinos debido a la co-precipitación del químico ablandador lo cual trae como consecuencia la oxidación de los metales presentes en el agua; esto fue demostrado por Sharma y colaboradores (2007) en su estudio, en

donde explican que a valores de pH igual o mayor de 8,5 los iones metálicos disueltos en el agua (tales como Mn^{+2} y Fe^{+2}) precipitan.

El proceso se desarrolla en un clarificador por contacto de sólidos combinados donde la cal es agregada al agua, esto eleva el pH (es decir, aumenta la alcalinidad) y provoca la precipitación del carbonato cálcico junto con los iones de hierro y manganeso. Posteriormente, el pH del efluente proveniente del clarificador se vuelve a reducir y el agua se filtra entonces a través de un filtro con medios granulares.

Seguidamente se presenta en la tabla N° 9 un resumen de las ventajas y desventajas de este método.

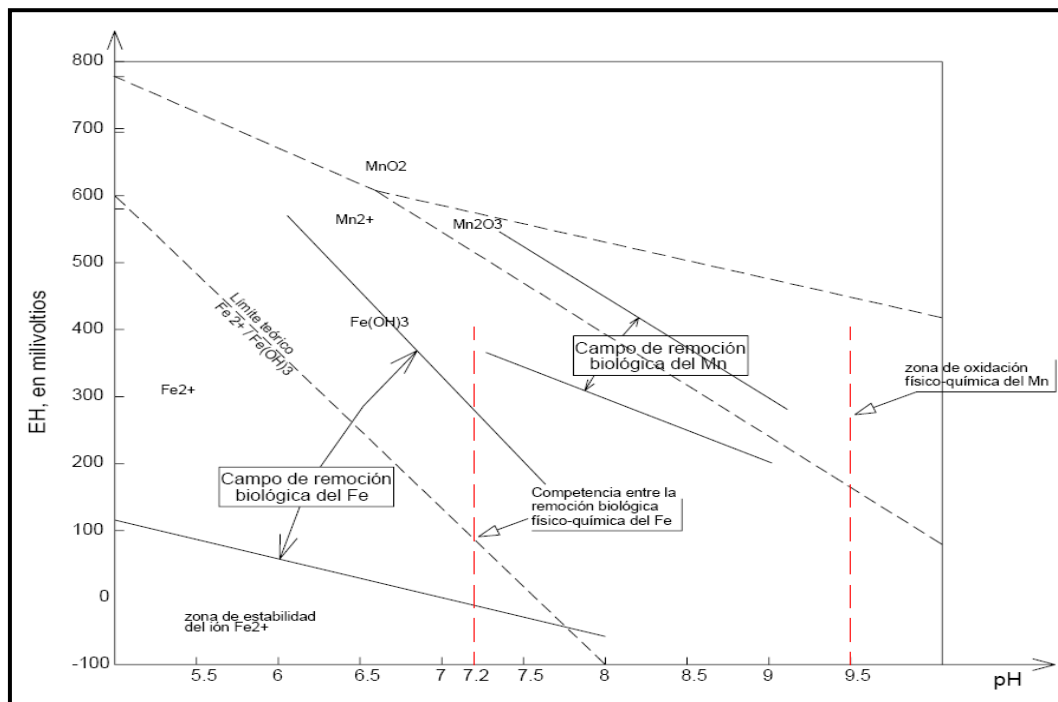
Tabla N° 9. Análisis del proceso de ablandamiento.

Ventajas	Desventajas
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Al tener las aguas subterráneas una composición química constante no se requiere cambios frecuentes en la mezcla química de ablandamiento, lo cual facilita el empleo de este sistema. ▪ Los químicos empleados son de fácil disponibilidad. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Este proceso solo funciona a valores de pH mayores de 11; por lo tanto necesita un ajuste continuo de pH. ▪ Se requieren agentes coagulantes que impidan que los precipitados de manganeso de tamaño coloidal pasen a través de los filtros.

❖ **MÉTODOS BIOLÓGICOS**

Este sistema utiliza un filtro simple de arena y opera bajo la misma filosofía del método de filtración presentado anteriormente, con la diferencia del uso de ferrobacterias las cuales tienen la propiedad de causar la oxidación del hierro y el manganeso disueltos bajo determinadas condiciones de potencial redox (E_h) y de pH, para lograr finalmente su precipitación. El proceso consiste sustancialmente en el trabajo de la masa de microorganismos aerobios fijada sobre un lecho apropiado, haciendo pasar el agua cruda a través de ese lecho en presencia de oxígeno y a bajas velocidades de filtración.

Para la remoción biológica del manganeso la concentración mínima recomendada es de 3 ppm, el rango de pH recomendado está entre 7,5 y 8,5 y el potencial redox debe ser mayor de 300 mV. En la Figura N° 9 se presenta el campo de acción de estas bacterias. Por otra parte, la concentración de oxígeno disuelto óptima debe ser mayor a 5 ppm como fue demostrado por Pacini y colaboradores (2002) en sus estudios.



Fuente: Mouchet (1992).

Figura N° 9. Campo de acción de la remoción biológica del hierro y el manganeso.

La capa biológicamente activa demora de una a dos semanas en desarrollarse completamente y puede conservarse al mantener el nivel del agua por encima de la parte superior de la arena. La filtración dependerá del tipo y las concentraciones de los compuestos presentes. A continuación, se presenta en la tabla N° 10 un resumen de las ventajas y desventajas de este método.

Tabla N° 10. Análisis del método biológico.

Ventajas	Desventajas
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Opera con las condiciones naturales de las aguas subterráneas, sin necesitar el empleo de productos químicos ni la adición de una etapa de sedimentación externa. ▪ Es un sistema sencillo de operar y no requiere mano de obra especializada. ▪ Sus costo de operación resultan entre un 50% y un 80% inferiores a los de un proceso convencional. ▪ El filtro biológico trabaja instantáneamente y no es sensible a las variaciones de la carga hidráulica. ▪ Tratándose de un proceso natural, una vez cumplidas las condiciones necesarias para su mantenimiento, garantiza una completa seguridad de remoción. ▪ Bajo costo de mantenimiento debido a la sencillez de su mecanismo. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Requiere de calidades y condiciones de agua cruda (temperatura y pH) específicas para su efectividad. ▪ Sólo se recomienda su empleo si los costos de inversión y operación de los procesos físico-químicos alternos son mucho mayores. ▪ El orden de oxidación de las especies presentes es: amoníaco, manganeso, hierro, compuestos orgánicos. Por lo tanto, la eliminación de estos últimos dependerá de las concentraciones de las primeras especies.

❖ **REMOCIÓN IN SITU**

Esta técnica, conocida comercialmente como *Vyredox*, se aplica para remover Fe^{+2} y Mn^{+2} directamente del manto acuífero y así obtener un agua de calidad adecuada al uso específico. Consiste en disolver oxígeno atmosférico en el agua, para promover el desarrollo de bacterias que precipitan los iones metálicos mediante la oxidación. Esta agua será empleada como *agua de recarga* que nuevamente será inyectada cuando el manto de bacterias disminuya. El *agua de recarga* rica en oxidante (oxígeno) causa que el hierro y el manganeso formen una superficie de óxidos hidratados alrededor del acuífero creando una zona de tratamiento (Petkova, 1997).

Cuando se termina la recarga, el agua subterránea rica en hierro y manganeso pasa a través de esta zona por efecto de la extracción por bombeo. Las superficies de óxidos

hidratados absorben los iones Mn^{+2} y Fe^{+2} , reduciendo las concentraciones de estos elementos en su estado disuelto. Cuando la zona de tratamiento se agota, es decir, pierde la capacidad de adsorción, se reactiva nuevamente, inyectando agua oxigenada de recarga (Sommerfeld, 1999). A continuación, se presenta en la tabla N° 11 un resumen de las ventajas y desventajas de este método.

Tabla N° 11. Análisis del proceso de remoción *in situ*.

Ventajas	Desventajas
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Su aplicación no está limitada por los valores de manganeso presentes en el agua. ▪ No requiere de la adición de químicos. ▪ Los costos iniciales y de operación son bajos. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Por ser una tecnología relativamente nueva todavía no se ha desarrollado completamente. ▪ Presenta ciclos de recarga y extracción de agua oxigenada intermitentes lo cual hace que el proceso no tenga la continuidad operacional necesaria para una alta eficiencia.

ANTECEDENTES

El manganeso presenta durante su oxidación (acelerada por ferrobacterias) la formación de sedimentos, los cuales conllevan a una serie de efectos que perjudican tanto la salud de los humanos como los sistemas de tuberías de agua potable, equipos y unidades de distribución entre otros, afectando así el desarrollo normal de las operaciones y funciones de los procesos implicados. Esta es la razón que justifica extensos estudios, los cuales se enfocan en desarrollar nuevas tecnologías para lograr de una forma eficiente y económica la remoción de este elemento. Resúmenes de estas publicaciones que serán de provecho para el desarrollo del presente Trabajo de Grado, se presentan a continuación.

Aziz y Smith (1996) estudiaron la remoción de manganeso en agua potable con una concentración de 1 ppm de Mn; empleando el método de filtración en el cual se

evaluó la variación de la profundidad del lecho de filtrado, el tipo de lecho (grava, caliza, ladrillo triturado), el tamaño de partícula y la velocidad de filtración.

Los resultados obtenidos indicaron que a iguales condiciones de operación la caliza ofrece un 95% de remoción, el ladrillo triturado un 82%, la grava o arena gruesa cerca de un 60% y la remoción por aireación sin empleo de medio de contacto alcanzó sólo un 15%. Ellos demostraron que a un pH de 8,5 la remoción se optimizaba; de igual forma observaron que para una mayor profundidad de lecho (500 mm), un menor tamaño de partícula (2 mm) y un bajo caudal (10 mL/min) se obtiene una mejor eficiencia en este proceso.

Petkova y colaboradores (1999) evaluaron la efectividad de la remoción de manganeso por filtración, la influencia de la dosis de oxidante empleada y la granulometría del material filtrante sobre el rendimiento del proceso. Esta se realizó en una planta piloto ubicada en las fuentes de abastecimiento de Aguas de Guaymas en Sonora (México) y emplearon un sistema de filtración con lechos acondicionados. La remoción obtenida fue del orden de un 95 a 100% cuando el cloro se aplicaba en la entrada del equipo de filtración de manera que ocurriera la oxidación del manganeso en la superficie del medio de contacto.

Se lograron largas carreras de operación sin mermar la calidad del filtrado, siempre y cuando el lecho se regenerara continuamente oxidando el manganeso adsorbido en la superficie por medio de la aplicación de dosis de cloro que garantizaran de 0,5 a 1,0 ppm de cloro residual libre en el efluente de los filtros, para asegurar la regeneración de la zeolita empleada. A su vez se hizo la evaluación del “crecimiento” del grano por la cantidad de MnO_2 retenido sobre el mismo y su impacto en los parámetros operacionales, comprobándose que no había cambios significativos en las características físicas del mismo (tamaño efectivo, coeficiente de uniformidad, densidad), por lo que la cantidad de óxido adherida en la superficie no afecta los parámetros durante la filtración.

Teng y colaboradores (2001) estudiaron la remoción de manganeso en agua potable mediante el empleo de un proceso de microfiltración (MF) con membrana de fibra porosa con una etapa previa de oxidación, la cual fue evaluada por medio de dos técnicas, el *proceso de oxidación avanzada* basado en el empleo de peróxido de hidrógeno (H₂O₂) como agente oxidante junto con hidróxido de sodio y ácido clorhídrico para el ajuste del pH y la *oxidación auto catalítica* basado en el empleo de arena de manganeso como agente oxidante.

Para la evaluación del *proceso de oxidación avanzada* se llevaron a cabo dos ensayos, en el primero se realizó un aumento gradual de pH mientras la adición del peróxido de hidrógeno se hizo a concentración constante durante toda la experiencia; la temperatura del agua se mantuvo entre 15 y 20 °C. En el segundo ensayo se mantuvo el valor de pH constante mientras la dosis de peróxido de hidrógeno se aumentaba gradualmente; la temperatura del agua se mantuvo entre 12 y 15 °C. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla N° 12.

Tabla N° 12. Resultados obtenidos para el proceso de oxidación avanzada.

Parámetros					
Ensayo N°	pH del agua [pH]	Concentración de peróxido de hidrógeno (C _{H2O2}) [ppm]	Tiempo de contacto (Tc) [h]	Concentración final de manganeso (C _{MnFINAL}) [ppm]	Porcentaje de remoción (Pr) [%]
1	7	51	300	-	0
2	8,5	170	250	3,00	6
3	9	170	100	0,95	70
4	9	170	150	0,65	80
5	9,3	170	50	0,16	94
6	9,3	340	14	0	100
7	9,3	680	7	0	100

Fuente: Teng, Z.; Huang J.; Fujita, K.; y Takizawa, S. (2001).

Inicialmente se observa cómo el porcentaje de remoción de manganeso alcanza valores mayores a 80% a medida que el pH del medio aumenta a valores de 9,3. A su vez, se observa que en el ensayo N° 7 se logra la remoción del manganeso en un 100% al aumentar la concentración de la dosis de H₂O₂, además de obtenerse una notoria disminución del tiempo de contacto requerido para que la reacción de oxidación se desarrolle.

Para la evaluación de la *oxidación auto catalítica* se estudió el efecto de la variación del pH y el área de contacto de la arena-manganeso en el porcentaje de remoción. Los resultados se presentan en la tabla N° 13 y de estos se pueden destacar tres puntos importantes.

Tabla N° 13. Resultados obtenidos para el proceso de oxidación auto catalítica.

Parámetros				
Ensayo N°	pH del Agua [pH]	Área de contacto (Ac) [cm²/L]	Tiempo de contacto (Tc) [h]	Porcentaje de Remoción (Pr) [%]
1	7	130	300	64
2	7	500	250	95
3	7	450	10	55
4	8,5	450	10	80
5	9	450	10	85
6	7	600	10	55
7	8,5	600	10	80
8	9	600	10	85

Fuente: Teng, Z.; Huang J.; Fujita, K.; y Takizawa, S. (2001)

- **Ensayos 1 y 2:** se demuestra cómo el aumento del área de contacto de la arena-manganeso a un pH constante permite alcanzar una remoción elevada.
- **Ensayos 3 a 5:** se demuestra que el aumento del pH para un área de contacto constante favorece la eliminación del ión metálico.
- **Ensayos 6 a 8:** se demuestra que repitiendo los ensayos 3, 4 y 5 con un aumento en el área de contacto se presenta un *punto límite* para la remoción de manganeso ya que no se reporta ningún aumento en esta variable.

Entre las limitaciones del proceso se encuentra la necesidad de un control estricto de los valores de los parámetros involucrados en la experiencia, para así lograr los porcentajes de remoción deseados. La regeneración de la arena-manganeso únicamente por ajuste de pH requiere de un largo tiempo de reposición y de valores de pH demasiado altos, haciendo poco viable este procedimiento, por lo cual se deben emplear procesos alternos que puedan disminuir los costos de mantenimiento del sistema.

Pacini y colaboradores (2002) evaluaron la eficiencia de la remoción de hierro y manganeso empleando los procesos de filtración biológica ascendente y filtración rápida en un esquema que combina la aireación en un lecho percolador de anillos Pall, prefiltración con grava y filtración rápida en arena en una planta piloto instalada en la ciudad de Avellaneda (Argentina), cuyas aguas subterráneas presentaban niveles de 0,5 ppm de hierro total y 0,20 ppm de manganeso total.

La eficiencia de la remoción obtenida tanto para el hierro como para el manganeso resultaron ser mayores del 90%, demostrando que se pueden remover ambos metales sin la necesidad de sofisticados controles de operación. Se alcanzaron extensas carreras de operación en el filtro rápido (entre 15 y 20 días), haciendo que la operación sea muy económica debido al ahorro de agua de lavado y energía. Por otra

parte, se encontró que la configuración granulométrica adecuada para la etapa de prefiltración debe ser gruesa (granulometría mayor a 5 mm) para evitar las pérdidas de carga y mantener la eficiencia del sistema.

Potgieter y colaboradores (2005) centraron su investigación en el estudio de dos químicos coagulantes, el alumbre ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) y el cloruro férrico (FeCl_3), evaluando su eficiencia para reducir los niveles de hierro y manganeso contenidos en agua de río con una alta carga de carbono orgánico disuelto (DOC). Para este proceso se empleó peróxido de hidrógeno (H_2O_2) como agente oxidante. Se obtuvieron dos comportamientos diferentes para los coagulantes: con 30 ppm de alumbre y 6.720 ppm de peróxido de hidrógeno los porcentajes de reducción del hierro y el manganeso fueron 96% y 31% respectivamente, mientras que para 20 ppm de cloruro férrico y 100 ppm de peróxido de hidrógeno se alcanzó un porcentaje de reducción de 54% para el hierro y 73% para el manganeso.

Bin Jusoh y colaboradores (2005) realizaron pruebas con carbón activado granular (GAC) para determinar su potencial y eficacia en la remoción de hierro y manganeso del agua. La capacidad de adsorción de los iones Fe^{+2} y Mn^{+2} fueron 3,601 y 2,545 mg/g respectivamente, alcanzando un total de 95% de remoción de manganeso. Sin embargo, se observó mayor afinidad del GAC con el ion Fe^{+2} . Los principales factores que contribuyeron a la diferencia de capacidad de adsorción entre los iones metálicos y el GAC son el radio iónico y la electronegatividad de los iones.

Choo y colaboradores (2005) evaluaron la remoción de hierro y manganeso y el ensuciamiento de la membrana durante un proceso de ultrafiltración (UF) en conjunto con percloración, para una alimentación de agua potable con un contenido de 1,0 ppm de Fe^{+2} y 0,5 ppm de Mn^{+2} alterando gradualmente la concentración de hierro, manganeso y cloro.

Para el proceso de ultrafiltración sin adición de cloro se comprobó que la remoción del hierro era del 80% mientras que la del manganeso era insignificante, pero con una dosis de cloro la eficiencia de remoción del hierro fue del 100% y la del manganeso aumentó a más del 80% (lo que corresponde a menos de 0,1 ppm de Mn) con una dosis de 3 ppm de cloro.

Para una mayor dosis de cloro (5 ppm), no hubo aumento significativo en la eliminación de los iones metálicos, sin embargo se observó un mayor ensuciamiento de las membranas ocasionado en su gran totalidad por las partículas de manganeso oxidado durante la cloración. Este fenómeno tiene una estrecha relación con la deposición dentro de los poros de la membrana de las partículas de manganeso durante el retrolavado y no durante la formación inicial de la torta en el tope de la superficie de la membrana.

Roccaro y colaboradores (2006) estudiaron la remoción de manganeso de agua de pozo para consumo humano empleando el método de oxidación-filtración. El nivel inicial de manganeso en el agua de estudio fue de 1,81 ppm. El pH del medio fue ajustado a 8,5 empleando hidróxido de sodio (NaOH 4%) y ácido clorhídrico (HCl 37%). Se emplearon 1,74 ppm de permanganato de potasio (KMnO₄) como agente oxidante y requirió de un tiempo de contacto mayor de 30 minutos para completar el proceso de oxidación, obteniéndose finalmente un 95% de remoción de manganeso.

Sharma y colaboradores (2007) estudiaron la influencia de las condiciones del medio en la remoción de manganeso en aguas residuales mediante el empleo de cenizas volantes, obteniendo como resultado que el porcentaje de remoción del metal era directamente proporcional al pH del agua, ya que a medida que esta variable aumentaba y alcanzaba valores iguales o mayores de 8,5 la eficiencia de remoción del manganeso mejoraba considerablemente.

A su vez se demostró, que a medida que aumentaba la concentración de manganeso en el agua de estudio, la temperatura del medio o el tamaño de partícula de la ceniza volante, menor era el porcentaje de remoción obtenido en el experimento, concluyéndose que la remoción tenía como mayor limitación el estricto control de las condiciones de operación necesarias para su remoción.

Finalizada la revisión bibliográfica y el estudio de los antecedentes para todas las tecnologías encontradas, se presenta en la tabla N° 14 un resumen de la información más trascendente y que será empleada en el momento de decidir cuáles de los métodos de remoción de manganeso es el que mejor se adapta al caso de estudio.

Tabla N° 14. Cuadro comparativo de los métodos de remoción de manganeso.

#	Métodos de remoción	Límite de concentración de manganeso	Porcentaje de remoción	Químicos empleados	Residuos generados	Costos	Facilidad de empleo	pH
1	Aireación-filtración	5 ppm (concentración moderada baja)	Sin medio de contacto: 15% Con medio de contacto: 65 - 90%	Ninguno	Ninguno	Costo inicial elevado	Baja	> 9,5
2	Oxidación-filtración	5 ppm (concentración moderada baja)	> 80%	Hidróxidos de sodio y de calcio, hipoclorito de calcio	Sí	Bajos costos	Baja	<u>Óptimo:</u> 6,5 - 7,5 <u>Máx:</u> 8
3	Filtración directa con la aplicación de químicos	< 5 ppm (indicado para procesos en el cual el tamaño de partículas del Mn es mayor a 10 µm)	Depende del tipo de coagulante, concentración y dosis: 30 - 90%	Sales de Aluminio: Polielectrolitos	Sí	Baja inversión de capital	Alta, requiere estricto control en su operación.	<u>Óptimo:</u> Sales de aluminio: 6 - 7,8 Sales de hierro: ≥ 8,3
4	Filtración en medios acondicionados	≥ 10 ppm (niveles moderados/altos de manganeso)	> 90%	Permanganato de potasio	Sí	Costo inicial elevado	Alta	---
5	Intercambio iónico	Máx. 5 ppm (niveles bajos/moderados de manganeso)	> 90%	Químicos regenerantes	Sí	Costos elevados de operación y mantenimiento	Baja	---

Tabla N° 14. Cuadro comparativo de los métodos de remoción de manganeso. (Cont.)

#	Métodos de remoción	Límite de concentración de manganeso	Porcentaje de remoción	Químicos empleados	Residuos generados	Costos	Facilidad de empleo	pH
6	Separación por membranas	Sin límites	99,9%	<u>Microfiltración:</u> permanganato de potasio o peróxido de hidrógeno <u>Ultrafiltración y Nanofiltración:</u> ácido clorhídrico	Sí	Costo inicial y de mantenimiento elevado. Bajos costos de operación y disposición de residuos.	Baja	<u>Recomendado:</u> 7,5 – 9 <u>Crítico:</u> 10
7	Ozonización	Sin límites	> 95%	Hipoclorito de calcio	Ninguno	Costo inicial de instalación, operación y mantenimiento muy elevados.	Alta, requiere personal calificado para su operación y mantenimiento	Su acción es invariable para una amplia gama de pH
8	Ablandamiento	Sin límites	> 75%	Cal Carbonato de sodio Sales de Aluminio Sales de hierro	Sí	Costos bajos /moderados	Baja	Acción única a pH 11
9	Métodos biológicos	>3 ppm (concentración moderada a alta)	Depende de la concentración de los componentes presentes	Ninguno	Ninguno	Bajos costos de operación. Bajos costos de mantenimiento	Baja, sistema sencillo de operar, no requiere mano de obra especializada	<u>Óptimo</u> 7,5 - 8,5
10	Remoción <i>in situ</i>	Sin límites	---	Ninguno	Ninguno	Bajos costo inicial y de operación.	Media, requiere control, pero es sencillo de operar	---

CAPÍTULO III. MARCO METODOLÓGICO

Para el logro de los objetivos planteados en este Trabajo Especial de Grado, se estructuró un plan de trabajo basado en diferentes etapas de acuerdo a cada objetivo y cuyos detalles se presentan en la tabla N° 15.

Tabla N° 15. Plan de Trabajo.

Objetivo a lograr	Etapas y actividades
Establecer el estado del arte de los procesos de remoción de manganeso en fuentes de agua.	Establecimiento del estado del arte. (a) Técnicas existentes. (b) Análisis de cada técnica.
Determinar las características físico-químicas del afluente a ser empleado en el C.A.A.E.Z.	Caracterización físico-química del agua. (a) Análisis de históricos. (b) Muestreo y análisis físico-químico.
Establecer a nivel experimental, los métodos de remoción de manganeso que mejor se adecúen a las características del agua analizada.	Evaluación técnica. (a) Selección de métodos a evaluar. (b) Montaje de equipos. (c) Pruebas experimentales.
Seleccionar el método de remoción de manganeso, con el cual se obtenga la mejor relación “eficiencia – costos - impacto ambiental”.	Evaluación económica y ambiental. (a) Establecimiento de criterios. (b) Matriz de selección.

ESTABLECIMIENTO DEL ESTADO DEL ARTE.

Mediante el estudio de la literatura especializada se estableció el principio y funcionamiento de cada una de las técnicas de remoción de manganeso junto a los requerimientos necesarios para su efectivo desarrollo a nivel experimental. Consecutivamente se analizó la información obtenida y se desarrolló una tabla resumen de las ventajas, desventajas, fortalezas y debilidades de cada una de las

técnicas, con la cual se establecieron los criterios iniciales para la clasificación y selección de los métodos que se evaluarían a nivel experimental. Dicha información está reflejada en la tabla N° 14 presentada en el marco teórico de la presente investigación.

CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DEL AGUA.

Esta etapa consistió en el estudio y análisis de las características físico-químicas del agua cruda, pudiendo establecer los rangos de concentración y los valores físico-químicos actuales de los parámetros de interés. De esta forma se determinó la afinidad entre el agua de estudio y las técnicas de remoción de manganeso a evaluar experimentalmente. Esta etapa estuvo dividida en dos partes, las cuales se presentan a continuación:

(a) Análisis de históricos.

Esta primera etapa se centró en los estudios realizados por la Universidad Centroccidental Lisandro Alvarado (UCLA) ubicada en la ciudad de Barquisimeto (Edo. Lara) y por el Laboratorio Otecnagua (Caracas, Dto. Capital) a cada uno de los pozos de agua profunda ubicados en las inmediaciones del Complejo Agroindustrial Azucarero Ezequiel Zamora (C.A.A.E.Z) en el transcurso de un año (comprendido entre agosto 2006 hasta agosto 2007). Esta información junto con la obtenida en el desarrollo del estado del arte de las técnicas de remoción de manganeso, permitió establecer un patrón de muestreo que tomara en cuenta las posibles fluctuaciones de la concentración actual del manganeso y demás parámetros que pudieran presentar interferencias con los métodos de remoción de manganeso a evaluar posteriormente.

(b) Muestras actuales.

El plan de muestreo mencionado en el punto anterior se ejecutó en dos fases: la primera comprendió la captación y análisis de muestras de agua cruda *in situ*,

mientras que la segunda consistió en trasladar y estudiar muestras de dicha agua en el laboratorio de la Planta Experimental de Tratamiento de Agua (PETA, UCV). Cada una de las actividades desarrolladas en cada fase se describe a continuación.

(b.1) Captación, análisis "in situ" y adecuación de las muestras para posterior análisis.

Debido a que el agua cruda debía ser captada directamente en las instalaciones del complejo agroindustrial, ubicado en el estado Barinas, existía el riesgo de que las muestras pudieran sufrir cambios significativos en los valores de sus propiedades físico-químicas al momento de ser trasladadas para su respectivo análisis. Es por esto que se decidió realizar mediciones en sitio y fijar los valores de aquellos parámetros que eran fundamentales para el posterior estudio, tales como pH, oxígeno disuelto, hierro y manganeso. Así mismo, se verificó que los pozos hubiesen estado funcionando por más de 48 horas, de manera que las muestras captadas pudieran ser confiables.

- ***Captación de muestras de agua cruda:*** Para la recolección del agua cruda se emplearon un total de doce envases plásticos con una capacidad de 10 litros, completamente nuevos y con tapas herméticas, tal como los presentados en la figura N° 10. Estos fueron curados enjuagándolos de tres a cinco veces con el agua de estudio y las muestras se captaron en grupos de cuatro envases cada 30 minutos.



Figura N° 10. Envases plásticos empleados en la recolección del agua cruda.

▪ **Medición de pH:** La medición de este parámetro se realizó a través de un pH-metro portátil, cuyo electrodo fue calibrado con dos soluciones buffer (pH= 7 y 4,01) antes y después de las mediciones correspondientes. Se tomaron tres muestras de agua cruda en diferentes períodos de tiempo y se les realizó la inmediata medición del pH. Se reportó de igual manera la temperatura de la muestra.

▪ **Adecuación para la determinación de oxígeno disuelto:** Se procedió a aplicar el método iodométrico, también conocido como método de Winkler, el cual se fundamenta en preservar la muestra en sitio con la adición de una solución de manganeso divalente seguido de un álcali fuerte, para su respectivo estudio en el laboratorio (dada la imposibilidad de realizar la medición en sitio por falta de equipo). Se emplearon tres frascos de vidrio los cuales se llenaron hasta el tope con agua cruda. Seguidamente se procedió a agregarles 1 ml de álcali yoduro y 1 ml de sulfato de manganeso (II), con el cual se obtuvo la formación de un precipitado marrón oscuro como se puede observar en la figura N° 11, característico de la reacción que se obtiene en el agua cuando hay presencia de oxígeno disuelto. Finalmente, los envases fueron tapados y guardados en una cava con hielo para ser trasladados al laboratorio donde se les efectuó el análisis correspondiente.

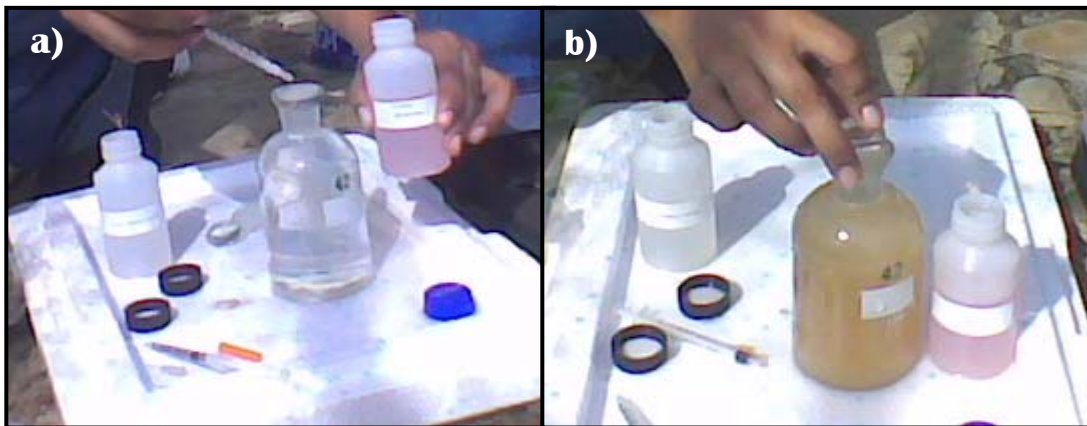


Figura N° 11. Adecuación de las muestras por el método de Winkler: a) Adición de álcali yoduro.
b) Reacción luego de la inyección de sulfato manganeso.

▪ ***Adecuación para la determinación de hierro y manganeso:*** Para estos parámetros tampoco se contaba con un dispositivo para su medición en campo, por lo tanto se tomaron dos muestras de agua en envases de plástico de 1 litro cada uno y se les agregó 1 ml de ácido nítrico al 65% para preservar la concentración de metales disueltos en el agua. Los envases fueron cerrados herméticamente y refrigerados en una cava con hielo para su posterior estudio.

(b.2) Análisis físico-químico del agua cruda.

Esta actividad se inició con el traslado vía terrestre de las muestras al laboratorio para su respectivo almacenamiento y refrigeración. El análisis de los iones metálicos y demás parámetros de interés se llevó a cabo a través de los procedimientos descritos en el *Método Estándar para Análisis de Aguas y Aguas Residuales* (APHA-AWWA-WEF, 1998) y los cuales se presentan en la tabla N° 16. Dichos estudios fueron efectuados en las instalaciones de la Planta Experimental de Tratamiento de Aguas (PETA) y en el Laboratorio de Química Instrumental de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencias de los Materiales, ambos adscritos a la Facultad de Ingeniería de la Universidad Central de Venezuela.

El equipo AAnalyst 300, empleado para la determinación de manganeso y hierro, consta de un sistema de atomización conformado por un nebulizador y un mechero que permite realizar medidas de absorción atómica de llama plana con sistemas de control de temperatura. La medición de hierro y manganeso se realiza mediante lámparas de cátodo hueco y se emplean acetileno como gas combustible y oxígeno como gas oxidante. Una computadora con software AA WinLab Instrument Control (Perkin Elmer) se encarga de la lectura de los resultados y del control del equipo.

Tabla N° 16. Metodología analítica aplicada para la caracterización del agua cruda.



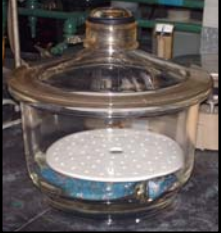





Parámetros	Código SM-19	Descripción	Instrumentos y equipos
pH	SM-4500H ⁺ B	<p>Equipo: potenciómetro o pH-metro.</p> <p>Método: Electrométrico.</p> <p>Descripción: Indicación de la concentración de iones hidronio en una disolución, expresado con el logaritmo negativo de dicha concentración.</p>	
Conductividad Específica	2510 B	<p>Equipo: Conductímetro.</p> <p>Método: Electrométrico.</p> <p>Descripción: Determinación de la presencia de iones en solución capaces de transportar la carga eléctrica.</p>	
Sólidos Totales	2540 B	<p>Equipo: Desecador, Balanza analítica, estufa.</p> <p>Método: Térmico.</p> <p>Descripción: <u>Sólidos Totales</u>: Evaporación de la muestra y secado constante a temperaturas de 105 °C. Se pesa el residuo sólido obtenido, una vez concluido el proceso de evaporación y finalmente se calcula la cantidad de residuo sólido en miligramos por volumen de la muestra.</p>	
Sólidos Disueltos Totales	2540 C	<p><u>Sólidos Disueltos Totales</u> Filtración previa de la muestra seguida de la aplicación del procedimiento de cálculo para sólidos totales.</p>	
Sólidos Suspendidos Totales	-	<p>Descripción: Calculo de la diferencia existente entre los sólidos totales y los sólidos disueltos totales.</p>	
Oxígeno Disuelto	4500-O G	<p>Equipo: Electrodo de membrana.</p> <p>Método: Electrométrico.</p> <p>Descripción: Reducción mediante voltaje externo del oxígeno disuelto en el agua, el cual produce una corriente eléctrica que es directamente proporcional al índice de transporte de oxígeno y por lo tanto, a la concentración de oxígeno disuelto en el agua.</p>	

Tabla N° 16. Metodología analítica aplicada para la caracterización del agua cruda (Cont.).

Parámetros	Código SM-19	Descripción	Instrumentos y equipos
Calcio	3500-Ca D	<p>Equipo: Buretas, pipetas, fiolas.</p> <p>Método: Titulación.</p> <p>Descripción: Se agrega a la muestra cloruro de amonio y negro de eriocromo como indicador y posteriormente se titula con solución EDTA. Los iones Ca^{++} y Mg^{++} forman un quelato soluble con esta solución a un $\text{pH} = 10 \pm 0,1$.</p>	
Magnesio	3500-Mg B		
Hierro	3500-Fe B	<p>Equipo: Espectrofotómetro de absorción atómica. Computadora con software AA WinLab Instrument Control (Perkin Elmer).</p> <p>Método: Absorción atómica.</p> <p>Descripción: Absorción de una muestra por un capilar para luego ser nebulizada mediante una mezcla de gas oxidante con gas combustible en donde se obtiene la atomización de la misma, mientras un rayo luminoso de cierta longitud de onda, producido por una lámpara de cátodo hueco, se dirige a una llama plana y hacia un espectrofotómetro. El software se encarga de procesar la información y arrojar los resultados de la concentración en partes por millón (ppm).</p>	
Manganeso	3500-Mn B		

Un punto que requirió especial atención fue la calibración del equipo de absorción atómica. Este procedimiento se llevó a cabo con el fin de obtener resultados confiables para la concentración final de hierro y manganeso luego de los tratamientos a aplicar, para lo cual se establecieron por ensayo y error las concentraciones de las soluciones patrones que mejor se adecuaban al agua de

estudio. Para ello se emplearon tres tipos diferentes de patrones (sólo manganeso, sólo hierro y una mezcla de ambos metales), cuyas concentraciones se muestran en la Tabla N° 17.

Tabla N° 17. Patrones empleados en la calibración del equipo de absorción atómica.

Grupos por medición	Patrón	Concentración (ppm)	
		Mn	Fe
Grupo 1	A	10	--
	B	3	--
	C	2	--
	D	1	--
Grupo 2	E	0,6	--
	F	0,4	--
	G	0,2	--
	H	0,1	--
Grupo 3	I	--	10
	J	--	3
	K	--	2
	L	--	1
Grupo 4	M	--	0,6
	N	--	0,4
	O	--	0,2
Grupo 5	P	10	10
	Q	3	3
	R	2	2
	S	1	1

La elección del grupo de patrones para el análisis de la muestra consistió en comprobar la curva de calibración para cada uno de los grupos. Esto se realizó calculando el valor de la absorbancia para cada patrón y comprobando que la lectura realizada por el equipo fuera igual o mayor al valor calculado teóricamente. Si no se

cumplía esta norma entonces los patrones quedaban descartados ya que las lecturas obtenidas generalmente daban negativas.

Finalmente, el procedimiento empleado para usar el equipo de absorción atómica fue el siguiente:

1. Se enciende el equipo de absorción atómica.
2. Se inicia en la computadora el software *AA WinLab Instrument Control* para rotar la lámpara de cátodo hueco requerida para la medición: manganeso o hierro.
3. Se deja estabilizar tanto el equipo como la computadora, durante aproximadamente 10 minutos.
4. Una vez que haya cargado completamente el software se debe elegir el método de trabajo dependiendo del metal que se va a medir y se prende “la llama”.
5. Una vez que el equipo está listo, se debe colocar agua destilada en un beaker para realizar la calibración del blanco y poner en cero (0) el instrumento.
6. Seguidamente se construye la gráfica de calibración con los patrones preparados anteriormente.
7. Se aspira el blanco nuevamente para llevar a cero (0) la medición inicial.
8. Se realiza la medición correspondiente a las muestras bajo estudio.
9. Se debe comprobar la calibración del equipo periódicamente, en este caso, cada 5 mediciones.

EVALUACIÓN EXPERIMENTAL.

Con la información obtenida de las etapas anteriores se procedió a escoger y evaluar las técnicas que mejor se adaptan a las características físico-químicas actuales del agua y así cumplir con las condiciones finales estipuladas para el agua potable en la norma N° SG-018-98 publicada en la Gaceta Oficial N° 36.395. Para el desarrollo de este objetivo se siguieron los siguientes pasos:

(a) Selección de las técnicas a evaluar.

Inicialmente se comparó la información obtenida de los históricos junto con los resultados de la caracterización del agua en el laboratorio para establecer los rangos de concentración de manganeso en el agua y su tasa de variación en el tiempo. Seguidamente, como la aplicabilidad de cada uno de los métodos y su eficiencia depende de la concentración inicial de manganeso en el agua, la cual debe ser menor a 5 ppm, se escogieron solamente las técnicas que cumplían con este requisito.

Posteriormente, se verificó la aplicabilidad a nivel industrial de dichas técnicas, dada la inversión necesaria, los requerimientos de operación y mantenimiento, así como la posibilidad de realizar la evaluación experimental a escala de laboratorio. De esta manera, se descartaron las técnicas que a pesar de operar eficientemente a bajas concentraciones de manganeso, no podían ser evaluadas a nivel experimental por falta de infraestructura adecuada; mientras el grupo resultante quedó conformado por aquellas técnicas ejecutables con equipos disponibles en el laboratorio.

(b) Montaje de equipos.

Una vez seleccionadas las técnicas a desarrollar en este Trabajo Especial de Grado, se procedió a realizar el montaje de los equipos necesarios para realizar las pruebas correspondientes. Para las técnicas de oxidación-filtración y filtración directa con la aplicación de químicos se empleó el equipo de jarras, el cual está conformado por seis recipientes de dos litros cada uno, como se puede observar en la figura N° 12, permitiendo así el desarrollo de pruebas en paralelo.

El montaje experimental del método de aireación se ejecutó empleando dos beakers de 2 litros cada uno, una bomba dosificadora de oxígeno con dos salidas de aire, dos mangueras de goma de 1 metro de largo cada una y dos pinzas reguladoras de caudal.

Para el desarrollo de las pruebas se conectó cada una de las mangueras a las salidas de aire (S1) y (S2) de la bomba, como se puede ver en la figura N° 13.

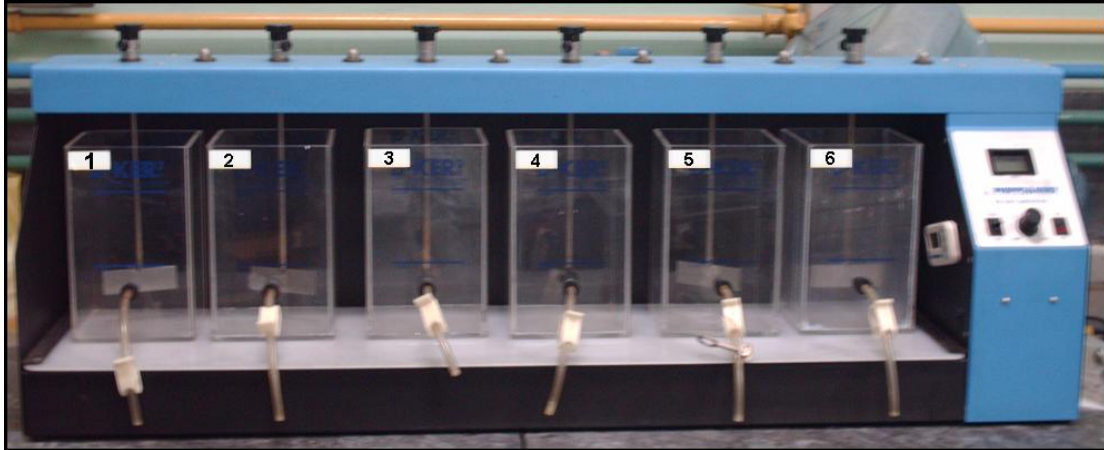


Figura N° 12. Equipo de jarras.

Se enlazó una plomada a cada una de las descargas (S3) y (S4) de las mangueras para mantenerlas en el fondo de los beakers (B1 y B2) de manera que la inyección de aire se realizara de forma ascendente desde el fondo del vaso. El control de la cantidad de aire dosificado a cada beaker se realizó a través de las pinzas reguladoras de caudal (Vr1, Vr2).

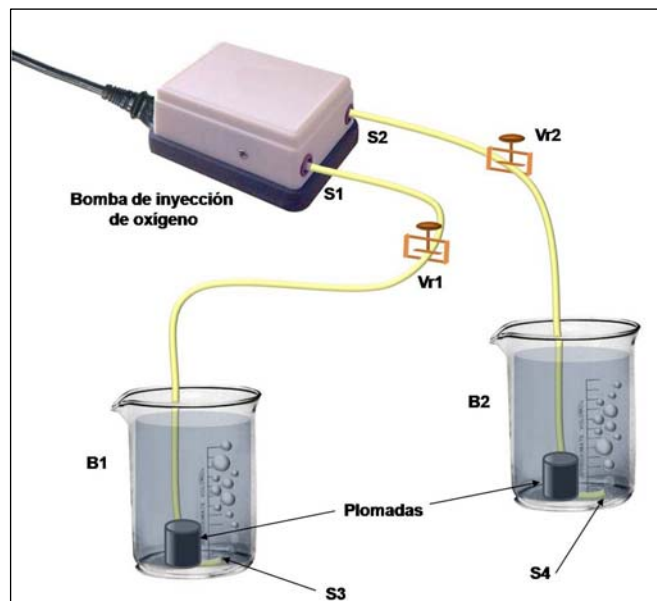


Figura N° 13. Montaje experimental del proceso de aireación.

El proceso de filtración de las muestras se dividió en dos partes: la primera se realizó usando un soporte, cuatro embudos de vidrio y como material filtrante papel de filtro WHATMAN N° 2, como se observa en la figura N° 14. Esta filtración se empleó sólo en las pruebas para determinar parámetros operacionales del sistema de estudio.



Figura N° 14. Proceso de filtración con papel de filtro.

La segunda etapa del proceso de filtración se realizó durante el desarrollo de los métodos de remoción de manganeso una vez que los parámetros operacionales ya estaban establecidos. Para el montaje experimental se emplearon tres tubos de vidrio de 50 cm de largo y 3,5 cm de diámetro cada uno, tres pinzas de regulación de caudal, mangueras, tres soportes y como material filtrante: arena fina #4 y antracita #4. Para el sistema de retrolavado fue necesario el empleo de una bomba de inyección de oxígeno, un beaker de plástico de 2000 mL y 1 metro de manguera de goma. En la figura N° 15 se observan las configuraciones de los lechos usados en el proceso de remoción.

(c) Pruebas experimentales.

La premisa para la selección de la técnica de remoción de manganeso es asegurar la confiabilidad permanente en la calidad del agua tratada, por lo cual, se evaluaron las diversas tecnologías seleccionadas y la posible combinación de ellas.

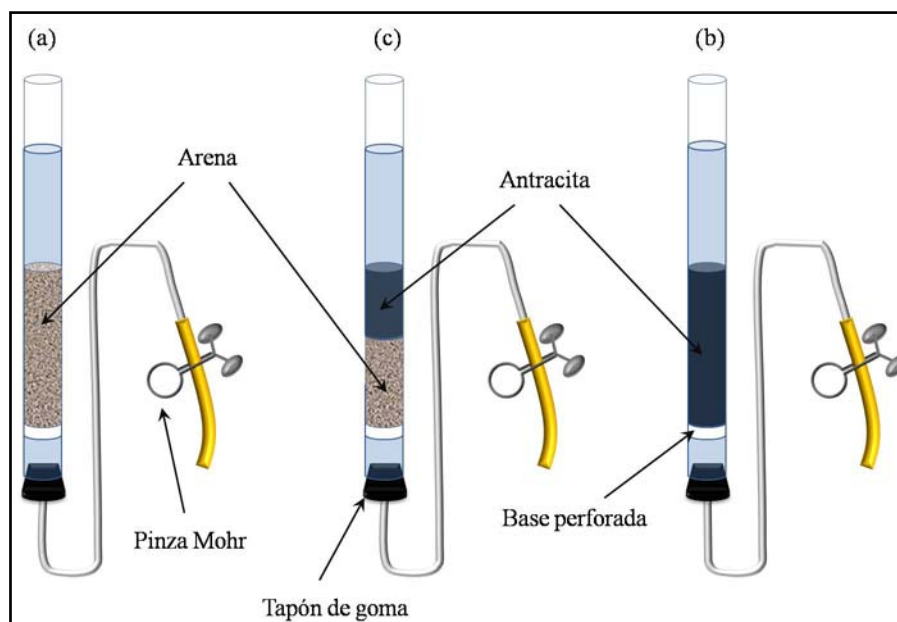


Figura N° 15. Lechos de filtración: (a) Arena, (b) Antracita y (c) Arena/Antracita

Las pruebas se basaron en el siguiente esquema de trabajo:

(c.1) Aireación-filtración.

Para estas pruebas, inicialmente se reguló el pH de las muestras partiendo de una solución de cal cuya concentración era de 10 ppm. Seguidamente se fijó la velocidad de aireación en un rango de 1,4 a 4,5 L/h para distintos tiempos de inyección de aire hasta 4 horas. Al finalizar cada prueba se realizó el filtrado con cada uno de los medios filtrantes a evaluar. Los valores de las variables experimentales que se emplearon en esta batería de pruebas se resumen en la tabla N° 18.

El procedimiento experimental detallado de las pruebas se encuentra resumido en el Apéndice A.

Tabla N° 18. Matriz de variables experimentales para las pruebas de Aireación-Filtración

pH	Velocidad de aireación (L/h)	Tiempo de aireación t_{air} (h)	Medio filtrante
8	1,4	1	Papel de filtro
9	2,6	2	Arena fina #4
	4,5	3	Antracita #4
		4	Arena fina / antracita

(c.2) Oxidación-filtración.

En primera instancia se realizó una prueba preliminar para determinar la velocidad de agitación requerida para la homogeneización efectiva del oxidante en la muestra de estudio. Se empleó azul de metileno como indicador visual para observar el efecto de la velocidad de agitación en la dispersión total del color en la muestra de agua, obteniéndose que para 200 rpm se alcanzaba la máxima homogeneización en un menor período de tiempo sin presentarse una turbulencia excesiva en el mezclado que pudiera ocasionar pérdidas de la muestra por salpicaduras.

Definida la velocidad de agitación se evaluaron dos valores de ajuste de pH en un rango óptimo de acción para el agente oxidante. Una vez ajustada esta variable se dosificó el hipoclorito de calcio en diversas concentraciones dentro de un rango de 0,5 a 3 ppm y se evaluaron varios tiempos de reacción, para finalmente filtrar las muestras haciendo uso de papel de filtro WHATMAN N° 2 y establecer el valor óptimo para el pH y el tiempo de reacción.

Establecidos estos parámetros, se realizaron pruebas más detalladas dosificando hipoclorito de calcio en un rango de 0,5 a 6 ppm y empleando los medios filtrantes para luego determinar la remoción de manganeso. Los valores de las variables experimentales evaluadas se encuentran en la tabla N° 19. De estas pruebas se seleccionaron las tres concentraciones de dosificación de hipoclorito de calcio que

dieron mejores resultados de remoción para ser evaluadas en la siguiente etapa metodológica.

El detalle del procedimiento experimental empleado en la ejecución de estas pruebas se encuentra en el Apéndice B.

Tabla N° 19. Matriz de variables experimentales para las pruebas de Oxidación-Filtración.

Tiempo de reacción (min)	Concentración de Hipoclorito de calcio C CaOCl₂ (ppm)		Medio filtrante
30	0,5	3,5	Papel de filtro
60	1,0	4,0	Arena fina #4
	1,5	4,5	Antracita #4
	2,0	5,0	Arena fina / antracita
	2,5	5,5	
	3,0	6,0	

(c.3) Filtración directa con la aplicación de químicos

Como paso preliminar a la ejecución de la batería de pruebas se determinó el tiempo óptimo para la inyección del coagulante de manera que este no afectara la acción de oxidación del hipoclorito de calcio. Para esto se evaluaron tres tiempos de inyección haciendo uso de una concentración fija de 5 ppm de cloruro de polialuminio y se evaluaron distintas dosificaciones de hipoclorito de calcio.

Una vez seleccionado el tiempo de inyección del químico coagulante se procedió al montaje de las pruebas experimentales, tomando como base los mejores valores de concentración de hipoclorito de calcio que fueron seleccionados en la fase metodológica previa.

Se evaluaron dos tiempos totales de reacción para la oxidación haciendo uso de diversas concentraciones de cloruro de polialuminio abarcadas en un rango de 1 a 11 ppm y finalmente se filtraron las muestras con los cuatro tipos de medios filtrantes. Todos los valores de las variables experimentales evaluadas en esta fase se encuentran en la tabla N° 20.

Tabla N° 20. Matriz de variables experimentales para las pruebas de filtración con adición de químicos.

Tiempo de reacción (min)	Concentración de Cloruro de polialuminio C PACI (ppm)		Concentración de Hipoclorito de calcio C CaOCl₂ [ppm]	Medios filtrantes
30	1	7	2	Papel de filtro
60	2	8	3	Arena fina #4
	3	9	4	Antracita #4
	4	10		Arena fina / antracita
	5	11		
	6			

El resumen del procedimiento experimental empleado en el montaje de las pruebas se encuentra en el Apéndice C.

Debido a que la cantidad de agua cruda para realizar los experimentos era un factor limitante para el desarrollo de los ensayos, se efectuaron solamente dos repeticiones por prueba; de esta forma se verificó la repetitividad y tendencia de los resultados.

Los parámetros de control para los cuales se realizaron mediciones de sus valores luego de las experiencias realizadas para la evaluación de los métodos de remoción fueron: concentración final de manganeso, concentración final de hierro, pH inicial, final y concentración de oxígeno disuelto en el agua, siguiendo la misma metodología analítica descrita anteriormente.

EVALUACIÓN ECONÓMICA Y AMBIENTAL.

De las técnicas de tratamiento de agua que se pudieron evaluar experimentalmente se seleccionó no sólo la que presentó el mayor porcentaje de remoción de manganeso sino aquella que además cumpliera con una serie de criterios que relacionen su eficiencia en el ámbito operacional, económico y ambiental.

(a) Establecimiento de criterios.

Finalizado el análisis a nivel experimental de las técnicas seleccionadas se completó la información de calidades del agua cruda y tratada, y se realizó la comparación de los resultados tomando en cuenta los siguientes criterios: la disposición de los efluentes generados en el tratamiento, el impacto ambiental de los mismos y finalmente los costos de inversión, operación y mantenimiento, entre otros.

A partir de los datos de las concentraciones iniciales y finales de manganeso se calculó el porcentaje de remoción. Esto se hizo empleando la siguiente ecuación:

$$\% \text{Remoción}_{\text{Mn}} = \frac{(C_I - C_F)}{C_I} \times 100$$

Dónde:

C_I = Concentración inicial del manganeso en la muestra

C_F = Concentración final del manganeso en la muestra

Un porcentaje de remoción aceptable está por encima del 90%, pero además debe cumplir con las siguientes condiciones:

1. El tiempo empleado para alcanzar dicha remoción debe ser de una hora máximo, ya que a mayores tiempos de residencia se ve reducida la aplicabilidad industrial.

2. Cualquiera que sea el método de remoción seleccionado, es obligatorio alcanzar concentraciones finales por debajo de los niveles de manganeso establecidos en la normativa de calidad de agua potable.

Para las técnicas que no pudieron evaluarse debido a que no se disponía de los equipos o bien porque el presupuesto del trabajo de investigación no cubría su adquisición, se realizó una investigación de mercado dónde se obtuvieron precios de referencia de los equipos industriales, así como los reactivos químicos y demás insumos involucrados en el funcionamiento de estos sistemas de tratamiento.

Tomando en cuenta que este estudio económico arroja información sustancial sobre la aplicabilidad industrial real de las técnicas, se decidió completar esta información para el resto de los métodos de remoción evaluados experimentalmente. Con esto se pudieron determinar los costos de inversión, operación y mantenimiento para luego establecer los rangos de precios que permitirán definir qué tan factible es la instalación de ese proceso.

Aún cuando la decisión final sobre la tecnología a emplear se ve altamente influenciada por la variable económica, esta no es determinante ya que no se debe olvidar la importancia de los factores ambientales.

Como criterio principal para evaluar este último factor se tomó en cuenta la generación de efluentes en el tratamiento y el grado de contaminación de los mismos ya que esto influye en el tipo de manejo que se les debe dar posteriormente. Por un lado existen métodos en los cuales los efluentes generados son prácticamente inocuos y se pueden disponer para otro tipo de actividades industriales como lo puede ser el almacenamiento de agua para el sistema de aspersores contra incendios. Existen otros métodos de remoción cuyos efluentes poseen altas concentraciones de los iones removidos, lo cual es poco deseado, pero pueden ser aprovechables para actividades

como riego de jardines o limpieza de áreas comunes. Por último se presentan procesos en los cuales sus efluentes están contaminados con soluciones que pueden ser ácidas o alcalinas y que deben ser almacenadas para su posterior tratamiento, generando un pasivo ambiental que no es deseado para la operación.

(b) Matriz de selección

Para elegir el método de remoción con la mejor relación de eficiencia-costos-impacto ambiental se propuso un desglose de los factores individuales que conforman dicha relación. A su vez, cada factor está delimitado por los criterios previamente establecidos a las cuales se les asignó un rango de puntuación de 0 a 3 puntos, correspondiendo con su nivel de importancia, factibilidad, mejor escenario o situación deseada.

Finalmente se le asignó a cada factor un coeficiente que hará de multiplicador para el total de puntos que sumen los aspectos que se deriven de ellos. Se definió como más importante el factor operacional ya que es decisivo conocer la aplicabilidad del método de remoción para alcanzar los niveles de manganeso requeridos. El siguiente nivel de importancia corresponde al factor ambiental ya que se desea seleccionar un método que siendo eficiente en la reducción de los niveles de metales contaminantes en el agua, no genere un nuevo problema de tratamiento de efluentes que puedan afectar el medio ambiente. Por último se encuentra el factor económico, el cual servirá para definir un nivel de comparación en los costos que se deben asumir para la instalación de los métodos de remoción.

De esta manera se evaluaron todas las características, parámetros y resultados obtenidos o calculados durante el desarrollo del presente trabajo que arrojaron información pertinente para poder ser incluidos en la matriz. En la tabla N° 21 se detalla el desglose de los factores y sus correspondientes puntuaciones asignadas para cada condición planteada.

Una vez asignadas todas las puntuaciones correspondientes para cada renglón a evaluar, se realizó la sumatoria y se compararon los totales; siendo el método con la mayor cantidad de puntos el seleccionado como la opción que reúne la mejor relación eficiencia-costos-impacto ambiental para su propuesta como futura aplicación industrial en el Complejo Agroindustrial Azucarero Ezequiel Zamora (C.A.A.E.Z).

Tabla N° 21: Criterios y puntuación empleados en la matriz de selección.

Factor	Aspecto	Criterio	Puntuación
Operacional (Coeficiente: 3)	Remoción de manganeso	Menor al 50%	1
		Entre 50 a 80%	2
		Mayor del 80%	3
	Tiempo requerido	Mayor a 2 horas	1
		De 1 a 2 horas	2
		Menor a 1 hora	3
Cumplimiento de la normativa de calidad de agua potable	Concentraciones mayores a 0,1 ppm	0	
	Concentraciones menores a 0,1 ppm	3	
Económico (Coeficiente: 1)	Costos de inversión inicial	(Alto) Mayor a Bs.F 100.000	1
		(Medio) De Bs.F 100.000 a Bs.F 50.000	2
		(Bajo) Menor a Bs.F 50.000	3
	Costos de operación	(Alto) Mayor a Bs.F /año 20.000	1
		(Medio) De Bs.F /año 10.000 a Bs.F/año 20.000	2
		(Bajo) Menor a Bs.F /año 10.000	3
	Costos de mantenimiento	(Altos) Mayor a Bs.F /año 5.000	1
		(Medio) De Bs.F /año 3.000 A Bs.F /año 5.000	2
		(Bajo) Menor a Bs.F /año 3.000	3
Ambiental (Coeficiente: 2)	Generación de efluentes contaminantes	Sí y requieren de tratamiento posterior	1
		Sí y no requieren de tratamiento posterior	2
		No	3

CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

De la ejecución del plan de trabajo planteado en la metodología experimental, se obtuvieron los siguientes resultados:

ESTABLECIMIENTO DEL ESTADO DEL ARTE Y CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DEL AGUA.

Los resultados correspondientes a la revisión bibliográfica de los métodos de remoción de manganeso se presentaron en el marco teórico, el resumen general de las características más importantes de cada una de las técnicas se encuentra en la tabla N° 14. Los análisis realizados por laboratorios Otecnagua y la Universidad Centroccidental Lisandro Alvarado (UCLA) a los pozos de agua se resumieron en la tabla N° A-1 (anexos). En la tabla N° 22 se presentan los resultados del estudio fisicoquímico del agua llevado a cabo “in situ” y de los análisis que se desarrollaron en los laboratorios de la Facultad de Ingeniería (UCV).

Tabla N° 22. Análisis fisico-químico del agua cruda.

Características físico-químicas	Muestra # 1	Muestra # 2	Muestra # 3	Unidades
pH	7,4	7,4	7,4	-
Oxígeno disuelto	3,2	2,9	3	ppm
Hierro	0,33	0,28	0,30	ppm
Manganeso	0,46	0,41	0,39	ppm
Conductividad Especifica	388	385	386	μs/cm
Sólidos Totales	252	-	-	ppm
Sólidos Disueltos Totales	249	-	-	ppm
Sólidos Suspendidos Totales	3	-	-	ppm
Calcio	46	45	46	mg CaCO ₃
Magnesio	8,5	8,3	8,6	mg CaCO ₃

Es necesario resaltar que entre los patrones empleados para las mediciones de concentración de iones metálicos, los únicos con los que se logró una perfecta calibración del equipo y por lo tanto lecturas confiables, fueron: el grupo 2 empleado para la medición de manganeso y el grupo 4 usado en la medición de hierro, cuyos valores se encuentran indicados en la tabla N° 17.

Con la información obtenida de las tablas N° A-1 (anexos) y N° 22 se delimitó el alcance de la caracterización y muestreo del agua, ya que los estudio previos presentaban una clara tendencia de cuáles eran los parámetros que no cumplían con la normativa.

En la figura N°16 se puede observar la variación de la concentración para distintas fechas de muestreo del primer parámetro fuera de norma, el cual es el manganeso. Como se puede apreciar los niveles iniciales se mantienen en un rango de 0,25 a 0,45 ppm; siendo 0,1 ppm el límite máximo permitido por la ley.

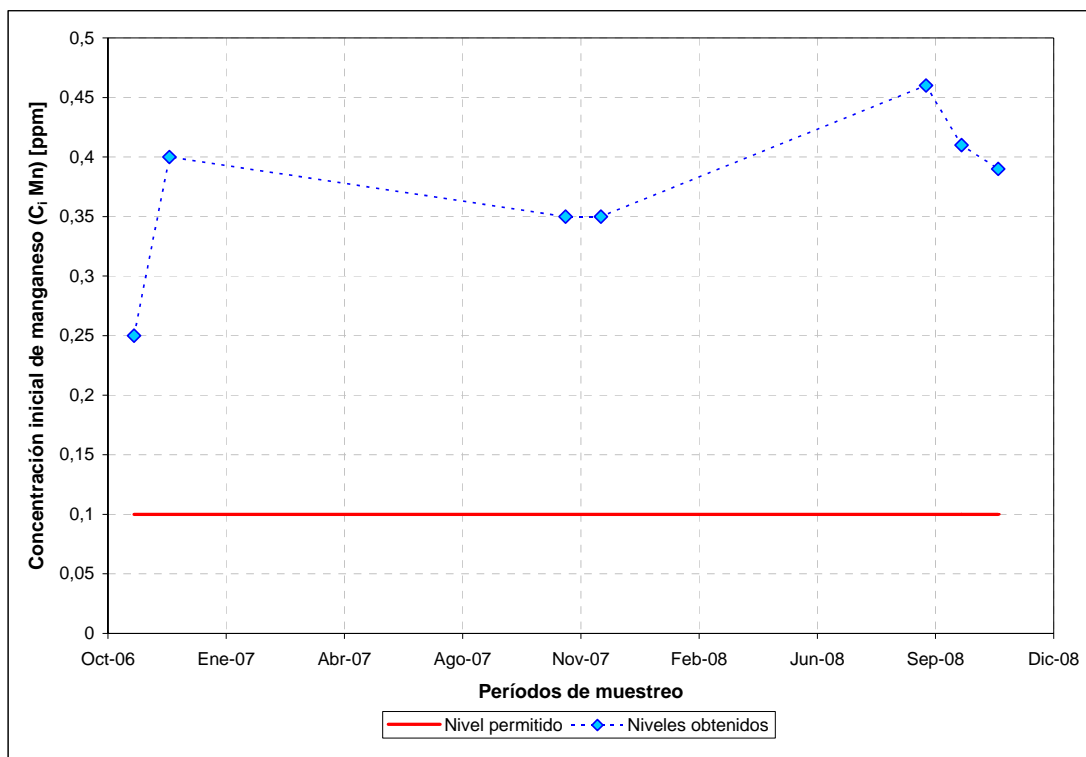


Figura N° 16. Concentración inicial de manganeso.

Seguidamente, en la figura N°17 se presentan los resultados obtenidos en los muestreos realizados para los niveles iniciales de oxígeno disuelto, el cual fue el segundo parámetro que no cumplía con lo establecido en las *Normas Sanitarias de Calidad del Agua Potable (1998,)* estando sus valores por debajo del límite mínimo, el cual es de 4 ppm.

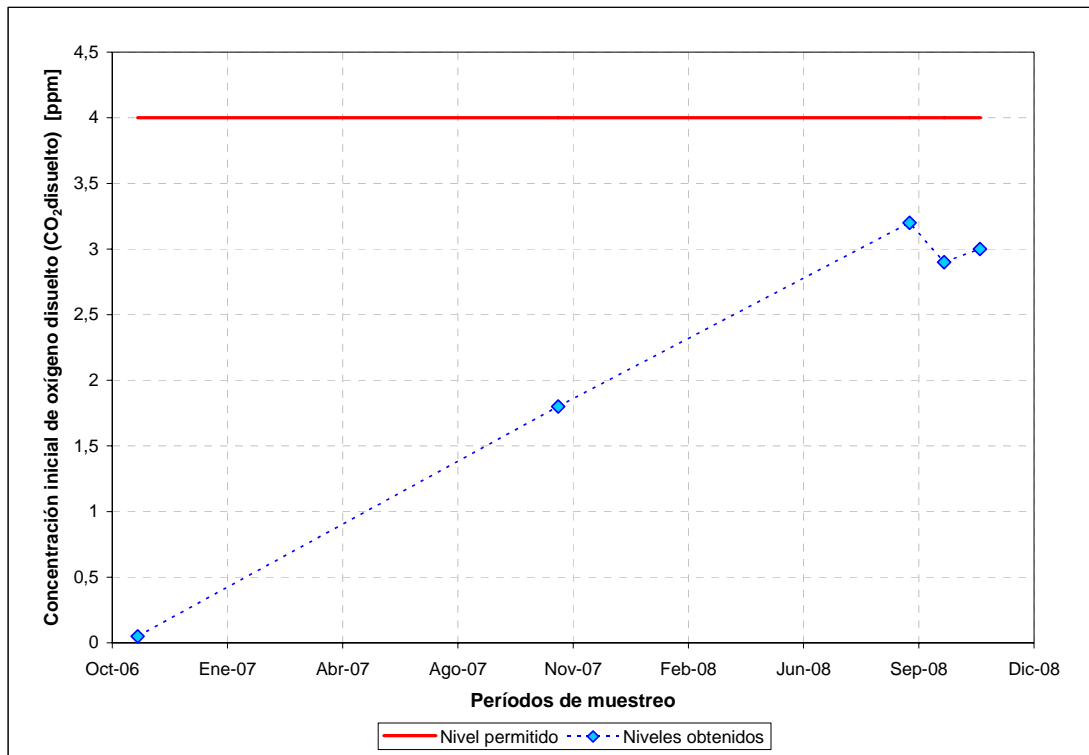


Figura N° 17. Concentración inicial de oxígeno disuelto.

EVALUACIÓN TÉCNICA.

Luego de establecer los rangos de concentración de manganeso y su tasa de variación en el tiempo mediante la comparación de los históricos y los resultados de la caracterización, se realizó el análisis de la compatibilidad de cada uno de los métodos con el agua de estudio. Para esto se empleó como criterio inicial el porcentaje de eficiencia en la remoción de las técnicas; el cual, como se mencionó anteriormente, depende de la concentración inicial de manganeso en el agua cruda.

De la tabla N° 14, se descartan las técnicas *filtración en medios acondicionados* (#4) y *métodos biológicos* (#9) por requerir una concentración de manganeso en el agua mayor al obtenido en la caracterización. Por tener bajo porcentaje de remoción, debido a que la remoción de manganeso se produce por una reacción secundaria, la técnica *ablandamiento* (#8) también se elimina. Finalmente la técnica *remoción in situ* (#10) no se puede evaluar por requerir que la remoción de los iones metálicos sea realizada directamente en el pozo, como lo indica su nombre.

Posteriormente se verificó la aplicabilidad a nivel de laboratorio de los métodos restantes y se determinó que aún cuando operan eficientemente a bajas concentraciones de manganeso las técnicas *intercambio iónico* (#5), *separación por membranas* (#6) y *ozonización* (#7) no podían ser evaluadas a nivel experimental debido a que no se contaba con la infraestructura adecuada y se carecía de equipos, resinas de intercambio y químicos necesarios para su operación y mantenimiento. Cabe destacar que los costos asociados a la adquisición de estos equipos no pudieron ser cubiertos por el presupuesto de la presente investigación.

Finalmente se obtuvo que las técnicas de *Aireación-filtración* (#1), *oxidación-filtración* (#2) y *filtración directa con la aplicación de químicos* (#3) no solo operaban eficientemente a bajas concentraciones de manganeso sino que también se podían ejecutar a nivel experimental. A continuación se presentan los resultados del montaje de los equipos y las pruebas experimentales.

Aireación-filtración.

Para los dos escenarios evaluados se corrigió el pH inicial del agua cruda hasta valores de pH= 8 y pH= 9. Las velocidades de inyección de aire fueron: $V_1=1,4$ L/h, $V_2=2,6$ L/h y $V_3= 4,5$. En la figura N°18 se presenta la tendencia de la concentración final de manganeso en función del tiempo de aireación para una velocidad de 4,5 L/h

de aire y pH= 9. Las flechas de color negro en la gráfica indican el valor límite de concentración establecido por la ley el cual es de 0,1 ppm de manganeso. Comparando los resultados obtenidos para la antracita # 4 y la arena fina #4 se observa que el porcentaje de remoción de manganeso no se logra sino luego de tres horas de aireación, sin embargo, para el proceso de filtración con arena/antracita se obtiene una remoción completa del manganeso para los cuatro tiempos estudiados.

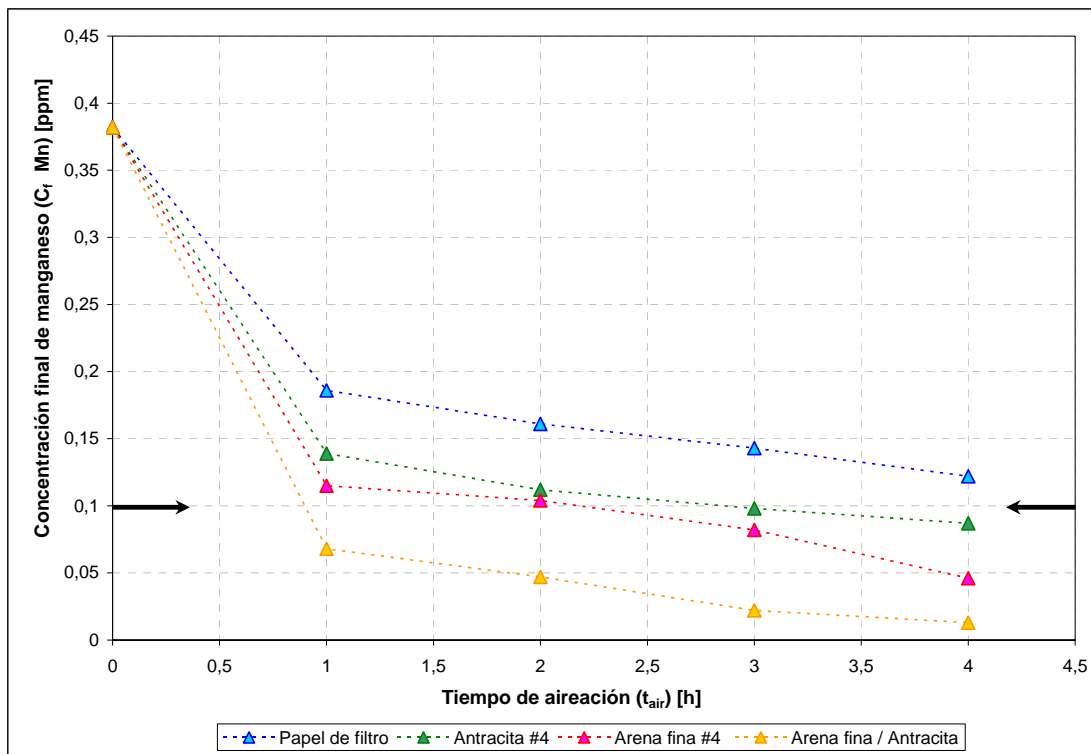


Figura N° 18. Concentración final de manganeso en función del tiempo de aireación para $V_3= 4,5$ L/h y pH=9.

Para comprobar estos resultados se hizo el estudio de la velocidad de filtración para los tres esquemas empleados, obteniéndose que el promedio de filtración para la antracita # 4 es de $29,87 \text{ cm}^3/\text{s}$; la arena fina # 4 presentó una velocidad de $4,56 \text{ cm}^3/\text{s}$ mientras que el filtro de arena/antracita tuvo un promedio de $3,81 \text{ cm}^3/\text{s}$. Esto explica como el tiempo de contacto del agua con el material filtrante incide sobre la concentración final de manganeso. Aún cuando el comportamiento de la gráfica

indica que la concentración continuaría disminuyendo en el transcurso del tiempo, tendencia que se mantuvo para los cuatros medios filtrantes, desde el punto de vista operativo no es factible manejar un tiempo de residencia muy grande debido a la continuidad que requiere el proceso industrial, por lo tanto se fijó el tiempo máximo de estudio en 4 horas.

Para el estudio de la concentración final de manganeso en función del flujo de aireación, ver figura N° 19, se obtuvo que a pH= 8 sólo se lograba llevar el valor de manganeso por debajo de 0,1 ppm cuando la inyección de aire era igual a 4,5 L/h, mientras que para pH= 9 con una inyección de apenas 2,6 L/h ya se lograba cumplir con el valor establecido por la ley.

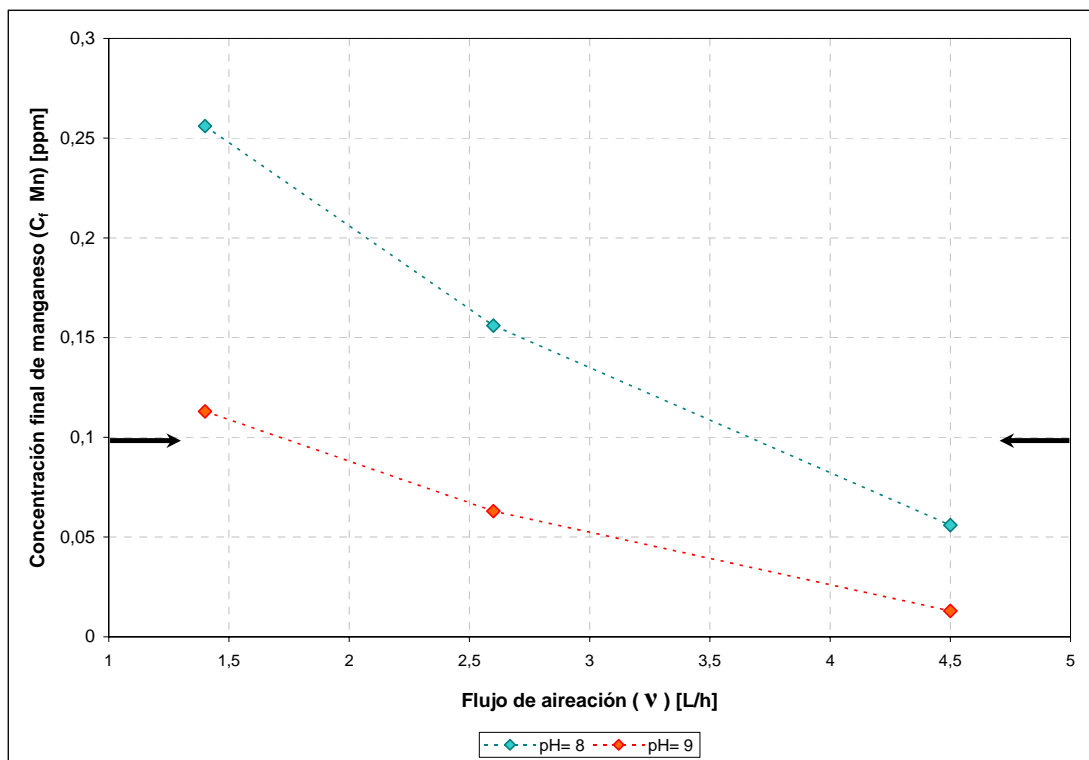


Figura N° 19. Concentración final de manganeso en función del flujo de aireación.

En los anexos se pueden encontrar las figuras correspondientes al estudio de la tendencia de la concentración final de manganeso en función del tiempo de aireación para las velocidades de aireación y valores de pH restantes.

Es necesario destacar que aún cuando se comprobó la presencia de hierro en el agua cruda, el valor de su concentración inicial cumplía con el límite establecido por la ley, sin embargo durante la aplicación del proceso de aireación se obtuvo como consecuencia secundaria la disminución en los valores de su concentración. Esto se puede apreciar en la figura N° 20.

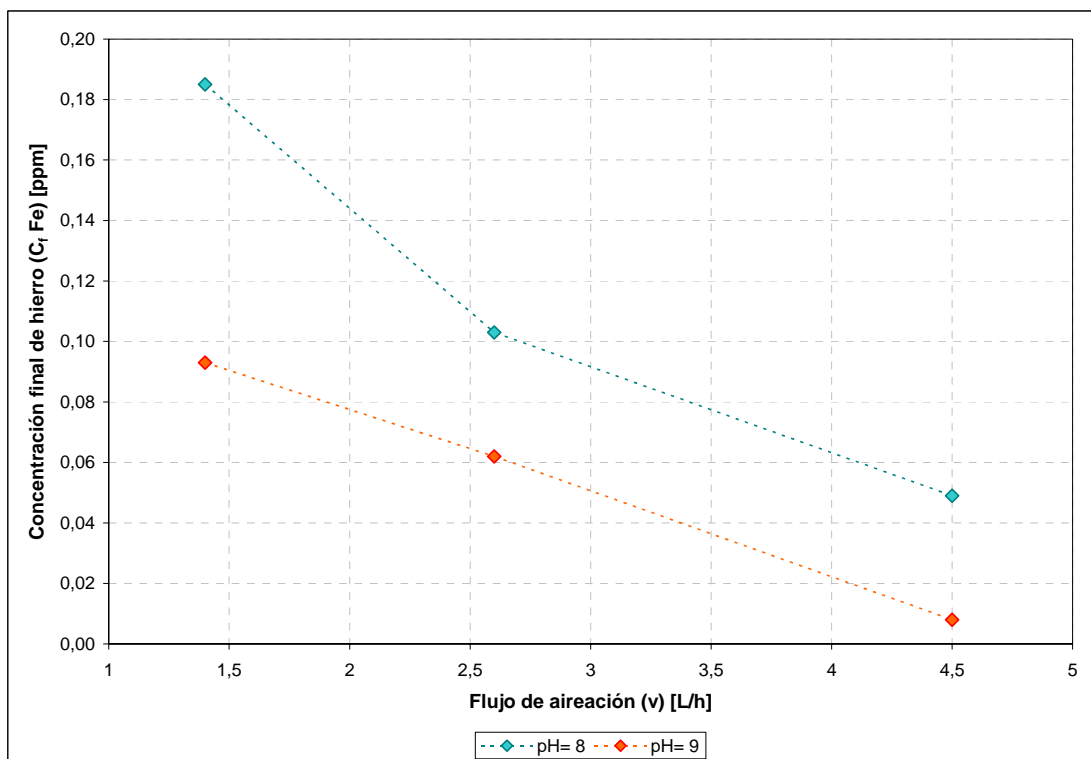


Figura N° 20 Concentración final de hierro en función del flujo de aireación.

Finalizado el proceso de aireación se obtuvo que la concentración de oxígeno disuelto en el agua fue de 8,2 ppm, valor por encima del mínimo establecido en la norma.

Oxidación-Filtración.

Para el estudio de la velocidad de agitación con indicador azul de metileno, se obtuvo que la mejor homogenización se lograba en 200 rpm, fijándose este como valor de trabajo para el resto de los ensayos. En la figura N° 21 se observa la variación de la concentración final de manganeso para distintas dosificaciones de hipoclorito de calcio, evaluadas para cinco tiempos totales de reacción con intervalos de 15 minutos entre cada uno y un pH= 7,5.

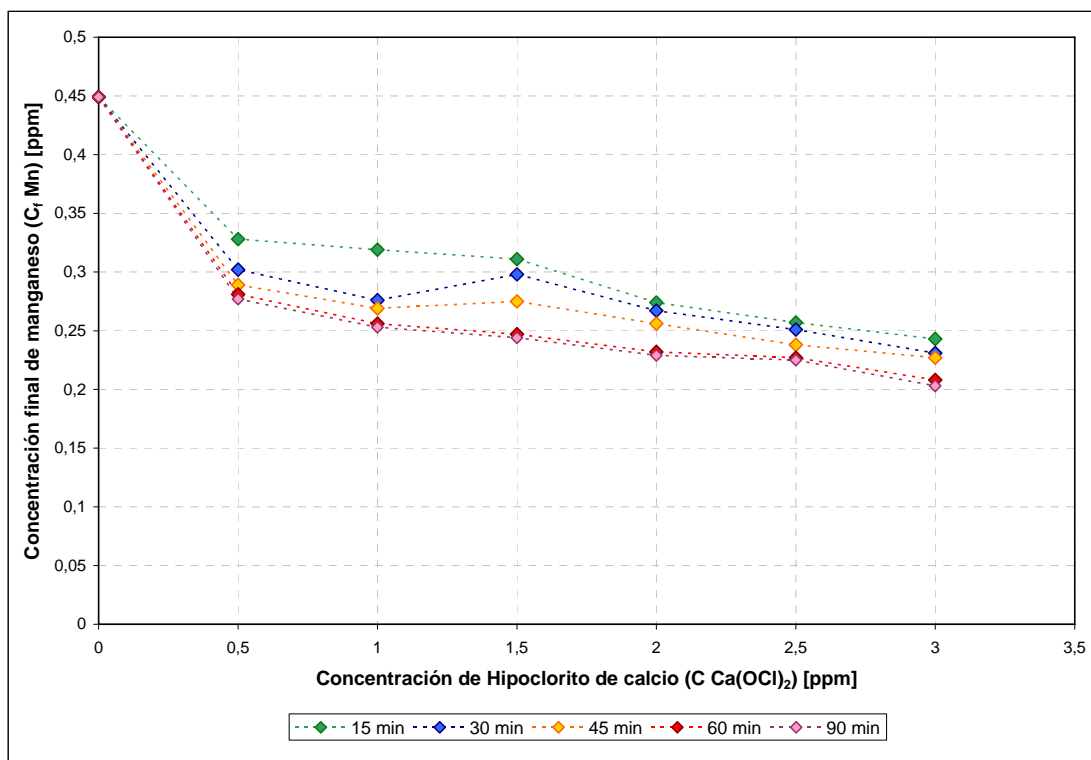


Figura N° 21. Concentración final de manganeso en función de la concentración de hipoclorito de calcio para pH= 7,5 a diferentes tiempos de reacción de oxidación.

Se puede apreciar que los resultados en la concentración final de manganeso para los distintos tiempos de reacción empleados no presentan diferencias apreciables y su rango de variación es estrecho. Esto indica que para tiempos de reacción cercanos, los resultados tienden a presentar los mismos valores. Haciendo una comparación entre los datos obtenidos, se obtiene que los valores de 15 y 45 minutos en relación a los

resultados para 30 minutos poseen un porcentaje de desviación promedio de 5% y 4% respectivamente. De igual manera, la comparación entre los valores de 30 y 90 minutos en relación a los resultados para 60 minutos, presentan una desviación promedio de 12% y 1% respectivamente. Como el porcentaje de desviación para 15 y 45 minutos es del orden del 5% se puede decir que los valores obtenidos para 30 minutos son representativos para este rango de tiempos.

Por otro lado, tomando en cuenta que la desviación entre los resultados para 90 y 60 minutos es mucho menor al 5%, las mediciones realizadas para el menor de estos tiempos también son representativas para este rango.

Cabe destacar que la diferencia entre 30 y 60 minutos está por encima del 10% y por lo tanto es recomendable fijar como tiempos de estudio estos dos valores, reduciendo así la necesidad de evaluar el resto de los tiempos de reacción. En los anexos se puede encontrar la figura correspondiente al estudio de la variación de la concentración final de manganeso para distintas dosificaciones de hipoclorito de calcio a pH= 7, donde se observa el mismo comportamiento.

Para el estudio de la influencia del pH en la concentración final de manganeso al realizar las pruebas de oxidación con hipoclorito de calcio, mostrado en la figura N° 22, se determinó que para un pH= 7,5 la reducción de los niveles de manganeso era mayor que la obtenida para un pH=7. Como esta tendencia se mantuvo para los dos tiempos de reacción en estudio, se estableció dicho valor como el óptimo para el resto de las pruebas.

Como resultado de las pruebas finales, empleando una variación de la dosificación de hipoclorito de calcio para un pH= 7,5 se obtuvo que a pesar de tener porcentajes de remoción en el orden de un 49%, no se logró reducir los niveles de manganeso por debajo del valor indicado en la norma, lo cual se observa tomando como referencia los mejores resultados, obtenidos con el uso de un lecho de arena fina/antracita y que

se presentan en la figura N° 23. Esto puede deberse principalmente a que las partículas formadas durante la oxidación se encuentran estabilizadas en forma de suspensión coloidal y para poder ser filtradas eficientemente, deben desestabilizarse y poder agregarse unas con otras hasta adquirir un tamaño de partícula mucho mayor. Dicha desestabilización de la suspensión se puede lograr por medio de la adición de un agente coagulante.

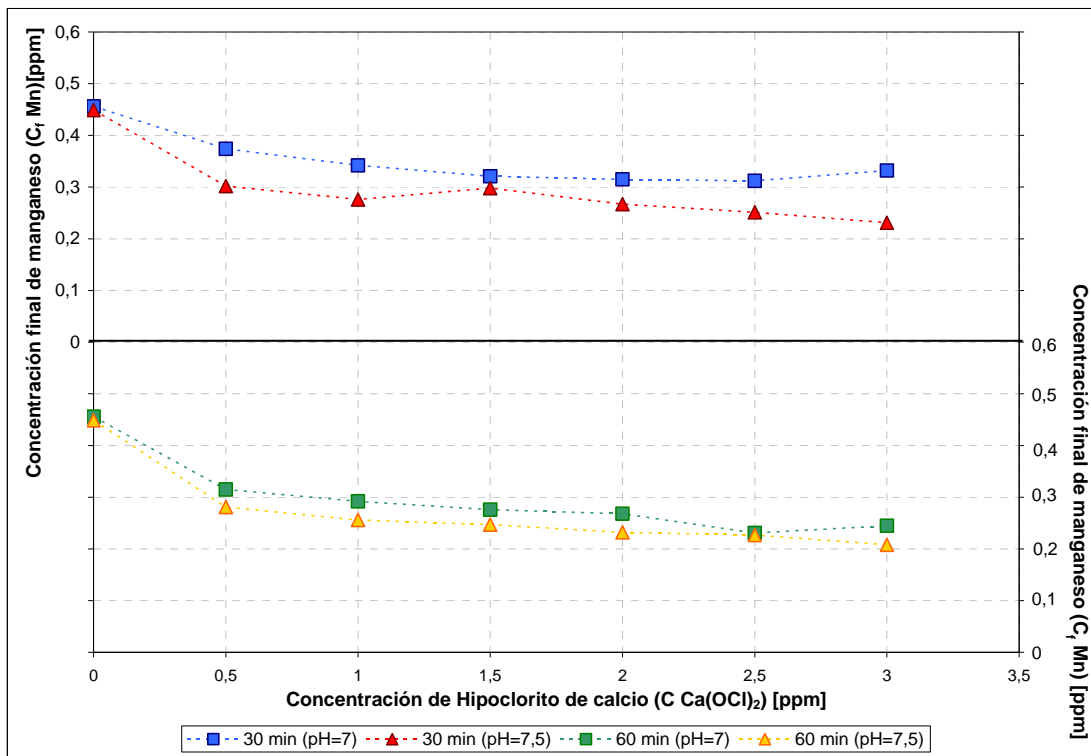


Figura N° 22. Concentración final de manganeso en función de la concentración de hipoclorito de calcio para pH=7,0 y pH=7,5.

La segunda razón por la cual no se obtienen mayores índices de remoción se puede asumir que es debido a una sobre-dosificación del químico oxidante, lo cual produce un entorpecimiento de la reacción por la alteración de la relación estequiométrica de los compuestos, reduciéndose la velocidad de la misma. Este hecho se observa en el

cambio de tendencia que hay en los resultados a partir de los 3,5 ppm de hipoclorito de calcio.

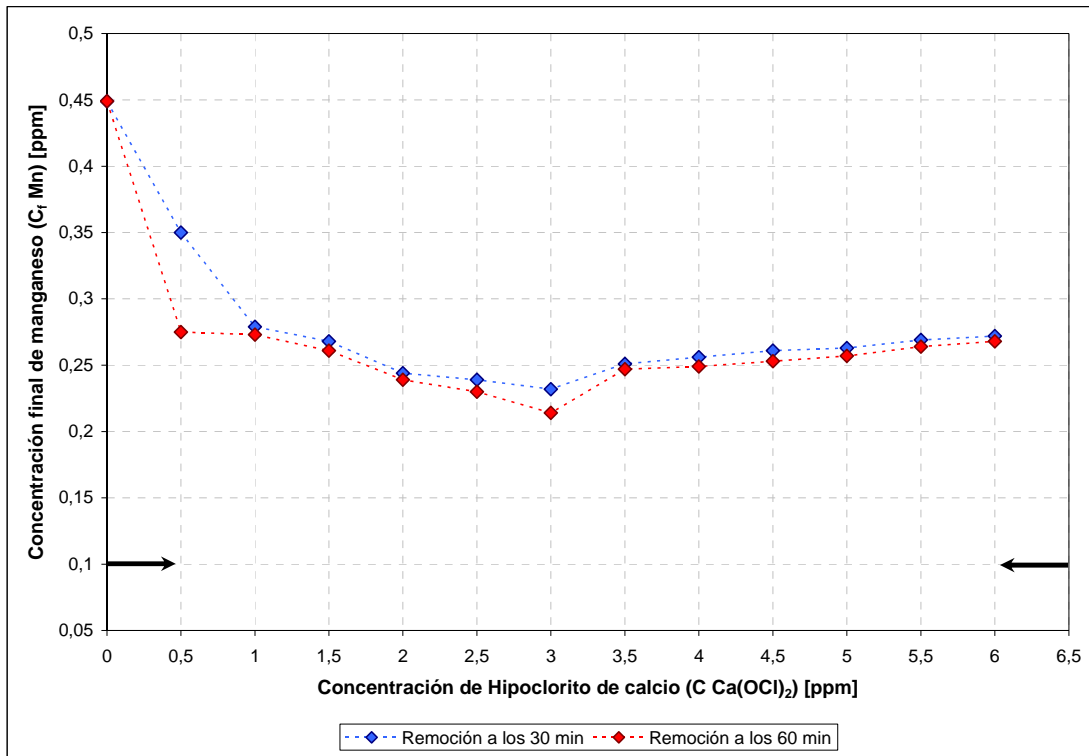


Figura N° 23. Concentración final de manganeso en función de la concentración de hipoclorito de calcio para un pH=7,5 empleando arena fina #4/antracita #4.

Por las razones antes expuestas se decidió evaluar la adición de coagulante y la filtración con los demás medios (arena fina #4 y antracita #4) para este mismo sistema y se definió como rango de estudio para la dosificación del hipoclorito de calcio los valores de 2, 3 y 4 ppm por presentar la mejor tendencia de reducción de los niveles de manganeso. Comparando los resultados para los dos tiempos de reacción se obtuvo que el porcentaje de desviación promedio es del 3%, por lo tanto se estableció que el tiempo de reacción para el montaje de las demás pruebas sería de 60 minutos

En la figura N° 24 se puede observar que la tendencia para la remoción del hierro es prácticamente lineal, sin importar las condiciones de operación estudiadas. El valor

promedio obtenido para la concentración de oxígeno disuelto en el agua fue de 7,4 ppm, valor que se encuentra nuevamente por encima del mínimo reglamentado.

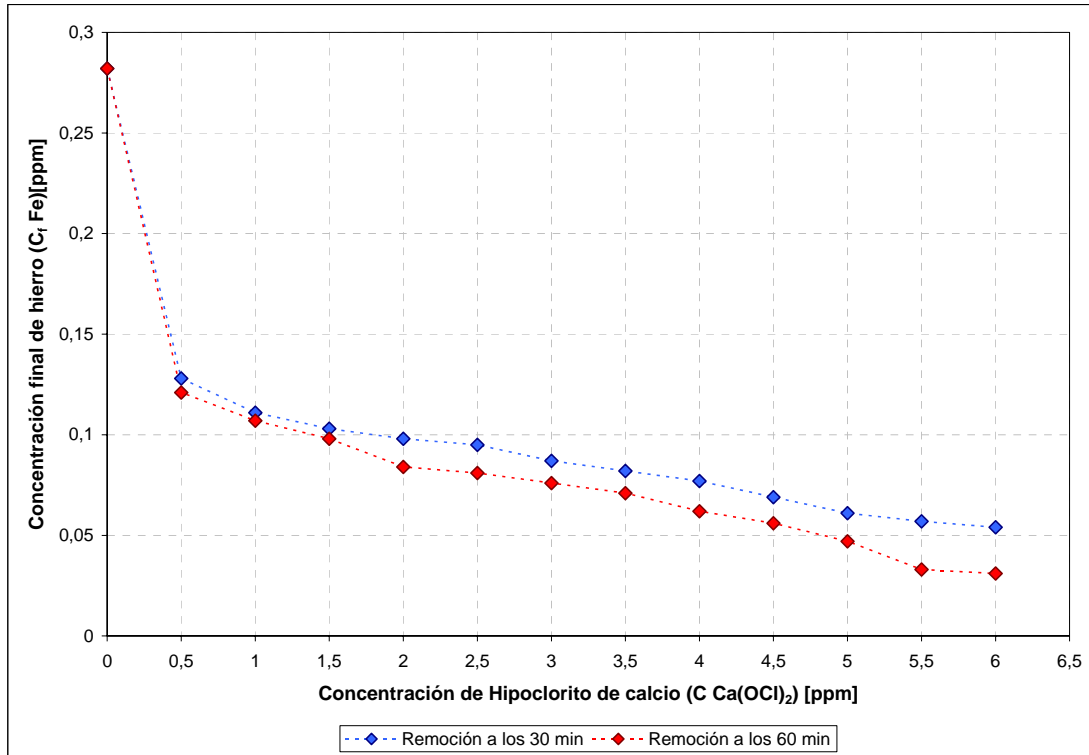


Figura N° 24. Concentración final de hierro en función de la concentración de hipoclorito de calcio para un pH=7,5 empleando arena fina #4/antracita #4.

Las gráficas de resultados dónde se observan los valores de concentración final de manganeso obtenidos para los demás medios filtrantes, se pueden encontrar en los anexos del presente trabajo.

Filtración directa con la aplicación de químicos.

Antes de iniciar el proceso de coagulación fue necesario determinar el tiempo óptimo de inyección del coagulante después de la dosificación del oxidante, ya que es sabido que estos químicos no son compatibles y se afectan mutuamente en sus reacciones individuales, reduciéndose la efectividad en la remoción de manganeso.

En la figura N° 25 se puede apreciar como la variación de los tiempos de dosificación del coagulante influye en los valores finales de concentración de manganeso en el agua, obteniéndose que para un tiempo de 20 minutos se alcanza la mayor remoción.

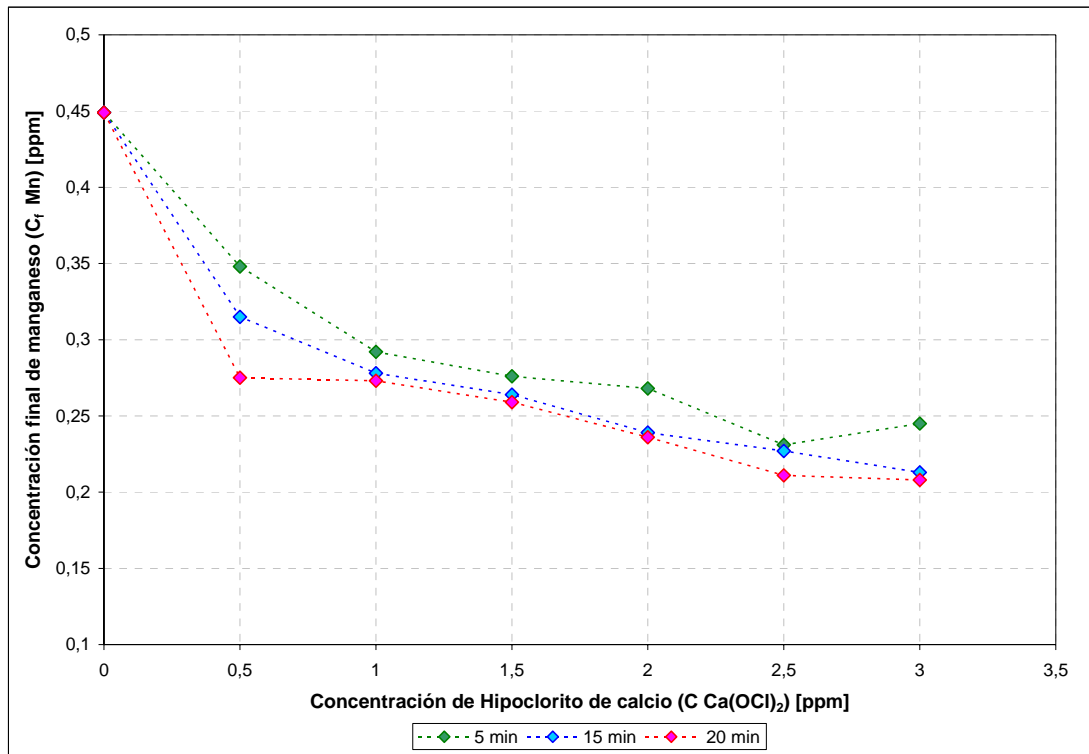


Figura N° 25. Concentración final de manganeso en función de la concentración de hipoclorito de calcio para 5 ppm de cloruro de polialuminio variando el tiempo de inyección del coagulante.

Cabe destacar que estos resultados corresponden a las pruebas en las cuales se empleó papel de filtro y una dosificación de 5 ppm de cloruro de polialuminio.

Una vez determinado el tiempo óptimo de agitación se procedió a realizar los ensayos para 2, 3 y 4 ppm de hipoclorito de calcio, realizando el procedimiento para un pH=7,5 y para un tiempo de oxidación de 1 hora. Estos resultados se presentan en las figuras N° 26, N° 27 y N° 28 respectivamente

Para la figura N° 26 se observa que para los valores de 3, 4, 5 y 6 ppm de coagulante la remoción se logra únicamente mediante el empleo del filtro de arena/antracita y para valores mayores de 7 ppm de cloruro de polialuminio se presenta una tendencia similar a la observada en la figura N° 23, es decir, los valores de concentración final de manganeso se incrementan para altas concentraciones de coagulante.

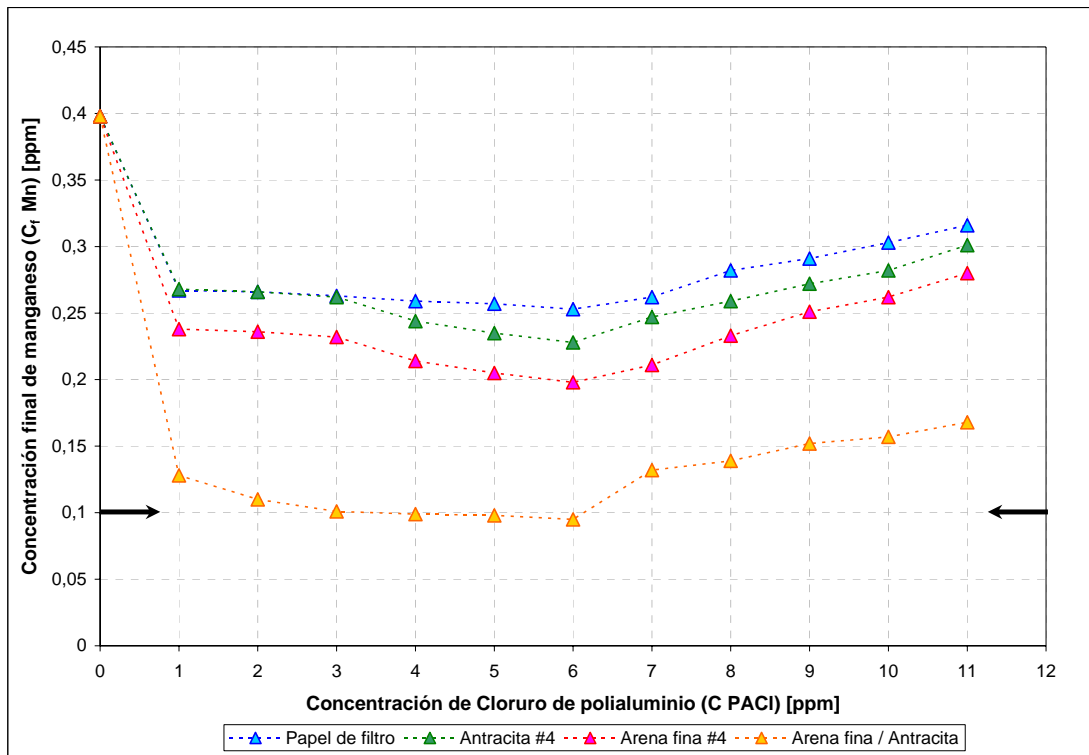


Figura N° 26. Concentración final de manganeso en función de la concentración de cloruro de polialuminio para pH= 7,5 y 2 ppm de hipoclorito de calcio.

De igual forma esto podría ser causado por una sobre-dosificación de químicos, resultando en una disminución de la velocidad de reacción de coagulación, lo cual trae como consecuencia una reducción en la formación de flocúlos de iones metálicos oxidados y por ende no se logra su remoción efectiva con el uso de los medios filtrantes.

Para la figura N° 27 se observa que aún cuando no se obtiene remoción de manganeso empleando como material filtrante arena fina # 4 o antracita # 4, la mezcla de estos medios de filtración da como resultado la remoción de manganeso por debajo de los niveles exigidos en la ley; este comportamiento se presenta prácticamente en el 99% de los casos de estudio.

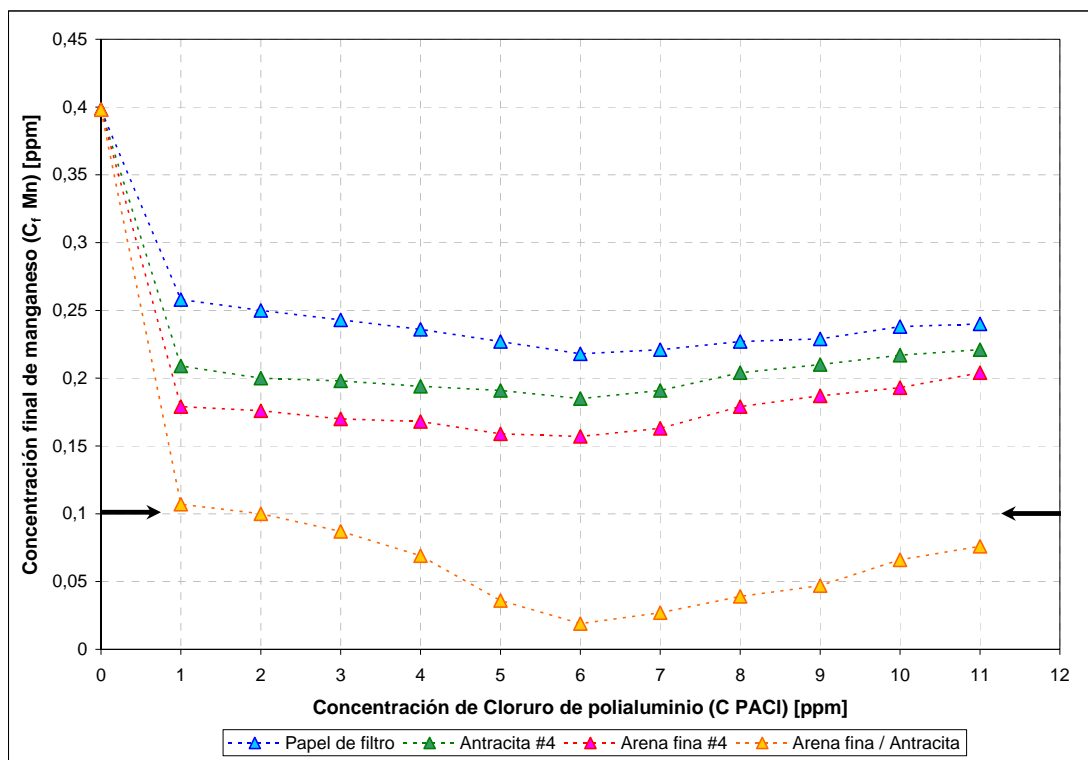


Figura N° 27. Concentración final de manganeso en función de la concentración de cloruro de polialuminio para pH= 7,5 y 3 ppm de hipoclorito de calcio

Ahora, de igual forma que en la gráfica anterior se observa que a partir de valores de 7 ppm de concentración de cloruro de polialuminio se repite el incremento de la concentración final de manganeso, sin embargo se debe resaltar que aún con este comportamiento la remoción efectiva es obtenida para todos los puntos de filtración con arena/antracita empleando una dosificación de 3 ppm de hipoclorito de calcio.

Finalmente en la figura N° 28, se observa que se repite la tendencia mencionada anteriormente, donde las curvas luego de presentar una disminución marcada en los

valores de concentración final de manganeso llegan a un punto en que la concentración vuelve a incrementarse, sin embargo en este caso de estudio solo se logró llegar al valor deseado para las dosificaciones de 5, 6 y 7 ppm de cloruro de polialuminio.

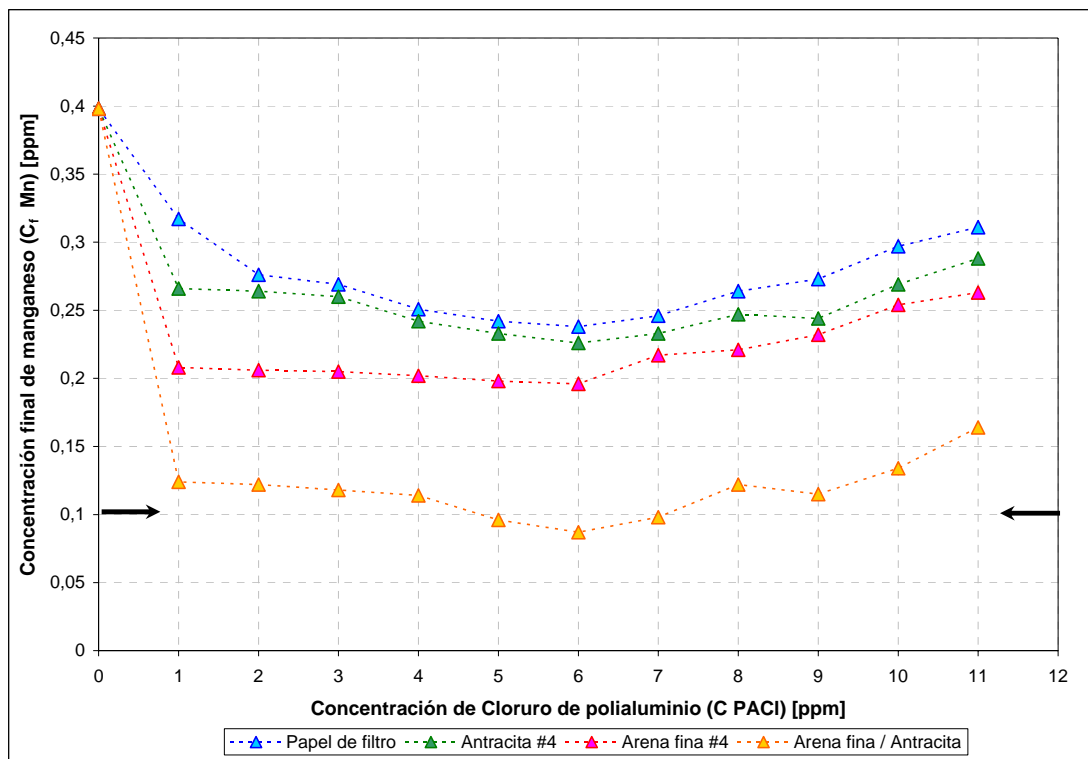


Figura N° 28. Concentración final de manganeso en función de la concentración de cloruro de polialuminio para pH= 7,5 y 4 ppm de hipoclorito de calcio.

Un comportamiento que se debe resaltar es el de los resultados para la antracita, los cuales varían con cada una de las gráficas mencionadas anteriormente. La razón de esto puede ser debido a que los ensayos no se realizaron linealmente en el tiempo, es decir, la experiencia para una dosificación de 3 ppm de oxidante (figura N° 27) se realizó primero y en esta se observa que la tendencia de los resultados para cada uno de los medios filtrantes estudiados es la misma. Seguidamente se evaluó la concentración final de manganeso para una dosificación de 4 ppm de hipoclorito de calcio y en esta figura ya se observa que las diferencia entre los valores obtenidos para el papel de filtro y los la antracita tienden a disminuir.

En la figura N° 26, que corresponde a una dosificación de 2 ppm de hipoclorito de calcio, los valores obtenidos para la filtración con papel de filtro y con antracita son prácticamente los mismos. Esto se observa principalmente en los puntos de dosificación de 1, 2, 3 y 4 ppm de concentración de policloruro de aluminio, lo cual indica que el lecho filtrante presenta obstrucción por suciedad y por lo tanto el proceso de retrolavado se debió repetir para esas experiencias. Finalmente, se puede decir que de los tres escenarios estudiados la mejor remoción se obtiene para el uso de arena/antracita como medio filtrante y una dosificación de 6 ppm de cloruro de polialuminio.

En la figura N° 29 se presentan los resultados obtenidos para el estudio de los tres mejores escenarios de dosificaciones de hipoclorito de calcio, los cuales son 2, 3 y 4 ppm. Estableciéndose como condiciones de operación un pH=7,5 y la dosificación de 6 ppm de cloruro de polialuminio.

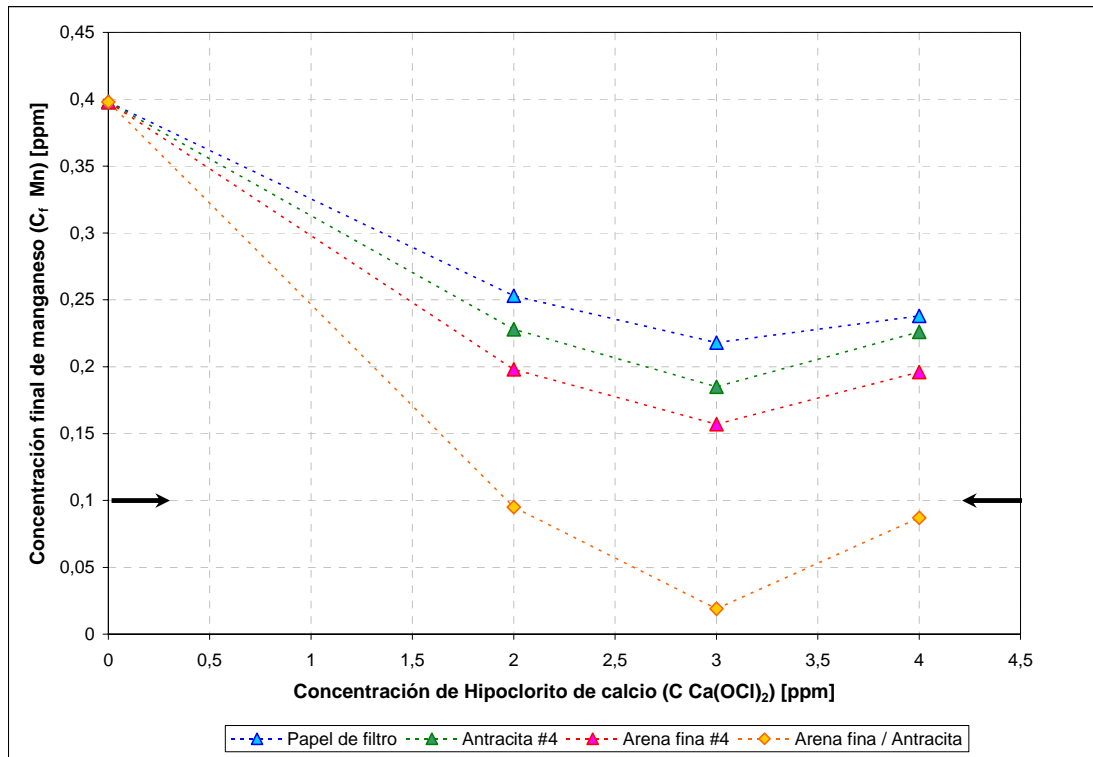


Figura N° 29. Concentración final de manganeso en función de la concentración de hipoclorito de calcio para un pH=7,5 y 6 ppm de cloruro de polialuminio

De las tres dosificaciones evaluadas, se observa que los mejores resultados se obtienen cuando se emplea arena fina/antracita como lecho de contacto durante el proceso de filtración y 3 ppm de hipoclorito de calcio como concentración del agente oxidante.

Para este mismo estudio, se realizó el análisis de las concentraciones finales de hierro en el agua en función de la concentración de hipoclorito de, los cuales se pueden observar en la figura N° 30 y dónde se obtuvo una tendencia similar en la remoción de este ión metálico.

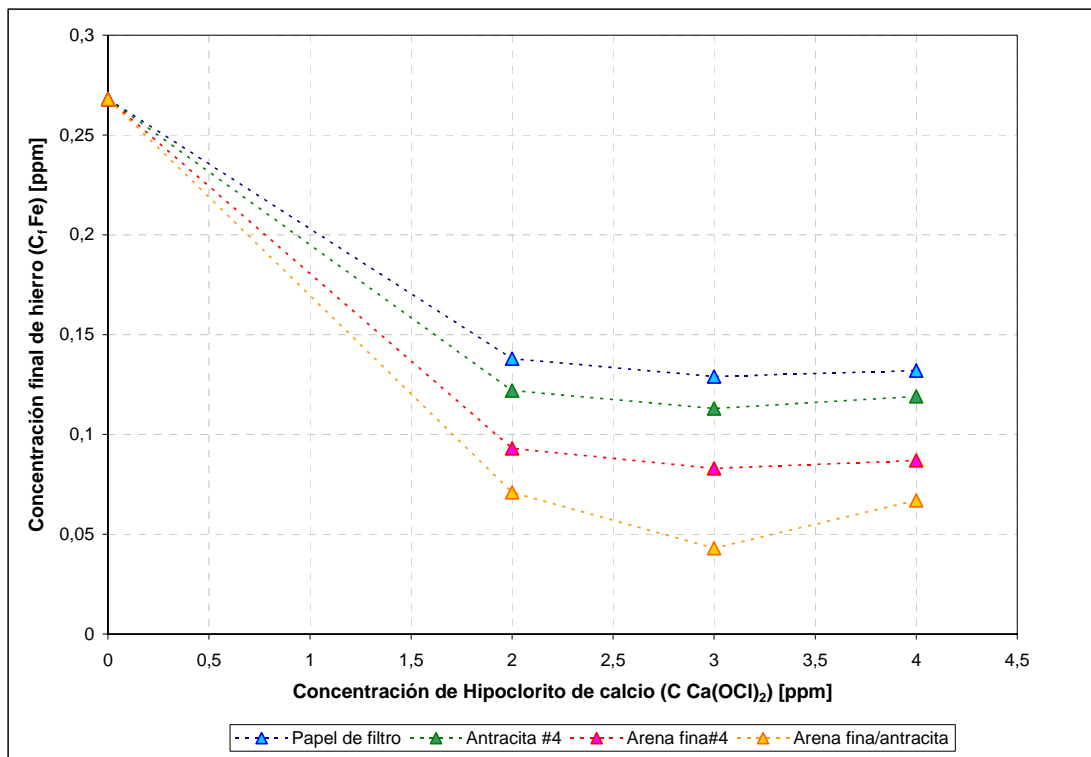


Figura N° 30. Concentración final de hierro en función de la concentración de hipoclorito de calcio para un pH=7,5 y 6 ppm de cloruro de polialuminio

El valor promedio obtenido para la concentración de oxígeno disuelto en el agua fue de 7,3 ppm, superior al mínimo establecido en la norma correspondiente.

EVALUACIÓN ECONÓMICA Y AMBIENTAL.

Desde el punto de vista operativo, se determinaron los porcentajes de remoción para los métodos evaluados experimentalmente y fueron resumidos en la tabla N° 23. Vale acotar, que para este caso se seleccionó el conjunto de las variables de operación que dieron mejores resultados en la remoción del manganeso (pH, velocidad de aireación, dosificación de hipoclorito de calcio, concentración de cloruro de polialuminio, entre otros).

Tabla N° 23. Máximos porcentajes de remoción de manganeso obtenidos experimentalmente.

Método de remoción	Máx. % Remoción
Aireación-Filtración ($V=4,5$ L/h, pH=9, 10 ppm cal, 4 h, Arena fina #4 / antracita #4)	49%
Oxidación-Filtración (pH=7,5; 3 ppm CaOCl_2 , 200 rpm, 60 min, Arena fina #4 / antracita #4)	97%
Filtración directa con aplicación de químicos (pH=7,5; 3 ppm CaOCl_2 , 6 ppm PACl, 200 rpm, 60 min, Arena fina #4 / antracita #4)	95%

Para las técnicas que no pudieron evaluarse experimentalmente se tomaron como referencia los datos presentados en la tabla N° 14.

Siguiendo con la determinación del factor económico, se presenta en la tabla N° 24 el resumen de los costos de inversión, operación y mantenimiento de las técnicas estudiadas. El detalle de los presupuestos y cálculos económicos se encuentra en el Apéndice D de este trabajo.

Tabla N° 24. Resultados del estudio económico para los métodos de remoción de manganeso.

Método de remoción	Costo de inversión (Bs. F)	Costo de operación (Bs. F/año)	Costo de mantenimiento (Bs. F/año)
Aireación-Filtración	100.900,21	22.272,00	5.973,20
Oxidación-Filtración	49.899,11	7.543,53	4.120,20
Filtración directa con aplicación de químicos	58.766,26	9.601,46	4.992,20
Filtración con membranas	452.295,50	24.054,48	5.532,53
Intercambio iónico	145.558,72	13.038,26	2.998,80
Ozonización	104.677,06	36.017,39	8.284,00

Para definir los rangos de precios de los criterios (alto, intermedio, bajo) con los cuales se asignaron las puntuaciones para estos aspectos, se realizó la determinación de los valores máximos, mínimos y la media excluyente (promedio calculado sin el máximo y el mínimo) de la información presentada anteriormente.

Tabla N° 25. Valores de referencia para la asignación de rangos de precio.

	Costo de inversión (Bs. F)	Costo de operación (Bs. F/año)	Costo de mantenimiento (Bs. F/año)
Valor máximo	452.295,50	36.017,39	8.284,00
Valor mínimo	49.899,11	7.543,53	2.998,80
Media excluyente	102.475,56	17.241,55	5.154,53

La media excluyente se calculó para obtener un valor representativo del rango de costo intermedio, ya que se observó una notable diferencia entre los valores máximos y mínimos con respecto a los demás.

Para manejar rangos con números más sencillos de comparar, se decidió redondear los valores mínimos y medias excluyentes de la siguiente forma:

Tabla N° 26. Valores de rangos de precio.

	Costo de inversión (Bs. F)	Costo de operación (Bs. F/año)	Costo de mantenimiento (Bs. F/año)
Valor mínimo	50.000,00	10.000,00	3.000,00
Media excluyente	100.000,00	20.000,00	5.000,00

La manera como se definieron los rangos de costos fue la siguiente:

- Un costo alto es aquel que sea mayor que la media excluyente.
- Un costo intermedio es aquel que esté entre el valor mínimo y la media excluyente.
- Un costo bajo es aquel que sea menor que el valor mínimo.

Haciendo un análisis de las características operacionales de cada tecnología seleccionada, en cuanto a su generación de efluentes, se determinó que para el proceso de aireación-filtración existe una corriente que surge del sistema de ablandamiento con cal, la cual posee propiedades básicas fuertes y que requiere ser tratada para su respectiva disposición según la ley ambiental. El sistema de separación por membranas genera un efluente con altas concentraciones de iones metálicos removidos, pero este puede ser aprovechado en operaciones de riego de áreas verdes y limpieza de pisos y paredes de concreto dentro de la planta. El método de intercambio iónico genera un residuo con alta concentración de químicos, ya que las actividades de regeneración de las resinas catiónica y aniónica se hace con ácido clorhídrico e hidróxido de sodio respectivamente, por lo tanto según la norma ambiental debe ser tratado para poder ser vertido.

Para las técnicas de oxidación-filtración y filtración directa con aplicación de químicos, el residuo generado por el retrolavado no requiere de tratamiento secundario, por lo tanto se puede decir que no existe generación de efluentes contaminantes. Finalmente se tiene que para el proceso de ozonización se trabaja con inyección de oxígeno y no se emplean químicos para su mantenimiento, por lo tanto no existe generación de residuos que deban ser tratados posteriormente.

Evaluando todos los escenarios y comparando el total de puntos obtenidos para cada uno de los métodos estudiados se obtiene que la técnica de filtración con aplicación de químicos obtuvo el mayor puntaje y por lo tanto se considera como la mejor opción para la propuesta del sistema de tratamiento del agua de pozo del Complejo Agroindustrial Azucarero Ezequiel Zamora (C.A.A.E.Z). En la tabla N° 27 se puede observar la matriz de selección completamente desarrollada.

Tabla N° 27. Matriz de resultados para la selección técnico-económica-ambiental.

Técnica de remoción	Factor Operacional (Coeficiente: 3)			Factor Económico (Coeficiente: 1)			Factor Ambiental (Coeficiente: 2)	Total de puntos
	% Remoción de manganeso	Tiempo de operación	Cumplimiento de normativa de calidad de agua	Costos de Inversión	Costos de Operación	Costos Mantenimiento	Generación de efluentes contaminantes	
Oxidación-Filtración	49%	1 hora	No alcanzó niveles por debajo de la norma	Bajos	Bajos	Intermedio	No produce efluentes con alto contenido de químicos que deban ser tratados posteriormente	23
	1	2	0	3	3	2	3	
	Subtotal=3; Total=9			Subtotal=8; Total=8			Subtotal=3; Total=6	
Aireación-Filtración	97%	4 horas	Alcanzó niveles por debajo de la norma	Altos	Altos	Altos	Genera efluentes con concentración moderada de químicos (álcalis)	28
	3	1	3	1	1	1	2	
	Subtotal=7; Total=21			Subtotal=3; Total=3			Subtotal=2; Total=4	
Filtración directa con aplicación de químicos	95%	1 hora	Alcanzó niveles por debajo de la norma	Medio	Bajos	Medio	No produce efluentes con alto contenido de químicos que deban ser manejados aguas abajo	37
	3	2	3	2	3	2	3	
	Subtotal=8; Total=24			Subtotal=7; Total=7			Subtotal=3; Total=6	

Tabla N° 27. Matriz de resultados para la selección técnico-económica-ambiental (Cont.)

Técnica de remoción	Factor Operacional (Coeficiente: 3)			Factor Económico (Coeficiente: 1)			Factor Ambiental (Coeficiente: 2)	Total de puntos
	% Remoción de manganeso	Tiempo de operación	Cumplimiento de normativa de calidad de agua	Costos de Inversión	Costos de Operación	Costos Mantenimiento	Generación de efluentes contaminantes	
Separación por membranas	99,9%	Menor a 30 min	Alcanza niveles por debajo de la norma	Alto	Altos	Altos	Genera efluentes con altas concentraciones de iones metálicos, pero pueden ser empleados en operaciones de riego y limpieza	34
	3	3	3	1	1	1	2	
	Subtotal=9; Total=27			Subtotal=3; Total=3			Subtotal=2; Total=4	
Intercambio Iónico	91%	Menor a 30 min	Alcanza niveles por debajo de la norma	Altos	Intermedio	Bajos	Genera efluentes con alta concentración de químicos (ácidos y álcalis)	35
	3	3	3	1	2	3	1	
	Subtotal=9; Total=27			Subtotal=6; Total=6			Subtotal=1; Total=2	
Ozonización	96%	Menor a 30 min	Alcanza niveles por debajo de la norma	Altos	Altos	Altos	No produce efluentes con alto contenido de químicos que deban ser manejados aguas abajo	36
	3	3	3	1	1	1	3	
	Subtotal=9; Total=27			Subtotal=3; Total=3			Subtotal=3; Total=6	

CAPITULO V. CONCLUSIONES.

- A partir de la caracterización físico química del agua cruda proveniente de los pozos ubicados en las inmediaciones del Complejo Agroindustrial Azucarero Ezequiel Zamora, se determinó que el oxígeno disuelto y el pH presentaron un valor promedio de 3 ppm y 7,4 respectivamente. Los niveles de manganeso se encontraron en un rango de 0,39 a 0,46 ppm, mientras que el hierro tuvo un valor promedio de 0,30 ppm.
- Para la técnica de aireación-filtración se obtuvo remoción del manganeso para una velocidad de inyección de aire de 4,5 L/h. El pH optimo de remoción fue de 9 y para un tiempo de 4 horas de aireación empleando como medio filtrante arena fina #4/antracita #4.
- Con la técnica de aireación-filtración se obtuvo el mayor porcentaje de remoción entre las técnicas evaluadas experimentalmente, lográndose un 97%, sin embargo esto no es atractivo desde el punto de vista operativo debido a que el tiempo de residencia fue mayor a 3 horas.
- La velocidad de agitación con la que se obtuvo la mejor homogenización de la solución en las pruebas experimentales correspondió a 200 rpm.
- El mayor porcentaje de remoción para la técnica de oxidación-filtración se logró para un pH óptimo de 7,5 empleando un tiempo de reacción de 60 minutos y una dosificación de hipoclorito de calcio de 3 ppm, logrando reducir los niveles de manganeso hasta un valor de 0,214 ppm; el cual sigue estando por encima de la concentración permitida por la ley.

- Para la técnica de filtración directa con aplicación de químicos se logró la remoción del manganeso por debajo de los límites establecidos, para un tiempo óptimo de inyección de coagulante de 20 min y una dosificación de cloruro de polialuminio de 6 ppm empleando como medio filtrante arena fina #4/antracita #4.
- Para aquellos métodos con los cuales se logró reducir los niveles de manganeso por debajo de 0,1 ppm se determinó que la dosificación óptima del hipoclorito de calcio como agente oxidante, fue de 3 ppm.
- El medio filtrante con el cual se obtuvo el mayor porcentaje de remoción, logrando también la disminución de los valores de manganeso en el agua por debajo de los límites establecidos en la ley, fue la combinación de los lechos de arena fina #4 y antracita #4.
- El pH óptimo de operación con el cual se lograron los mejores resultados en la disminución de los valores de manganeso fue de 7,5.
- La técnica de filtración directa con aplicación de químicos fue el método de remoción de manganeso con el cual se obtuvo la mayor disminución de los niveles de este ión metálico en el agua, entre las técnicas que se pudieron evaluar experimentalmente.
- De la matriz de selección técnico-económico-ambiental, el método que obtuvo la mayor puntuación y que por ende se seleccionó como la mejor propuesta para su aplicación en el Complejo Agroindustrial Azucarero Ezequiel Zamora (C.A.A.E.Z) fue el de filtración directa con aplicación de químicos.

CAPITULO VI. RECOMENDACIONES.

- Preparar los patrones de calibración del equipo de absorción atómica al momento de realizar las mediciones, para que no pierdan sus propiedades y se minimice el error de la lectura.
- Cuando las concentraciones de hierro y manganeso en el agua de estudio son menores a 1 ppm, los patrones deben contener únicamente el metal cuya concentración va a ser determinada con el equipo de absorción atómica, para evitar resultados incoherentes en la medición.
- Incluir en la preparación de los patrones para la calibración del equipo de absorción atómica, el valor de referencia límite que se desea obtener al emplear los métodos de remoción de manganeso.
- Realizar retrolavados por cada tres ensayos que se realicen para las pruebas experimentales de filtración con lechos filtrantes, para evitar el ensuciamiento excesivo de los mismos y obtener resultados confiables.
- Preparar la solución de cal momentos antes de realizar el ajuste de pH para evitar alteraciones químicas de la misma que puedan influir en la cantidad necesaria para su dosificación.
- Evaluar otra variedad de agentes químicos coagulantes para poder realizar una comparación en cuanto a la relación de dosificación y determinar cuál posee mejor relación técnico-económica.
- Evaluar lechos filtrantes con tamaño de partícula menor, como la arena fina #3, para determinar si existe mejora en los porcentajes de remoción y disminución de niveles de manganeso por debajo de la norma.

CAPITULO VII. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BIBLIOGRAFÍA

- Agua Latinoamericana. Revista en línea. Noviembre/Diciembre 2003 3(6). Disponible: <http://www.agualatinoamerica.com/archive.cfm> [Consulta: 2007, septiembre 09].
- APHA-AWWA-WEF (American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation) (1998) *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20^a Ed. Washington DC
- Arboleda Valencia, Jorge (2000). Teoría y práctica de la purificación del agua. Tomo I. 3^{ra} ed. Bogotá. Mc Graw-Hill.
- Aziz, H., Smith, P. (1996). *Removal of manganese from water using crushed dolomite filtration technique*. Water Research. 30 (2): 489-492.
- Bin Jusoh, A., Cheng, W., Low, W.; Nora'aini, A., Megat Mohd Noor, M. (2005). *Study on the removal of iron and manganese in groundwater by granular activated carbon*. Desalination. 182 (1-3): 347-353.
- CEPSA. *Proceso de Obtención del Azúcar*. Disponible: http://www.elpalmar.com.ve/pages/procesos_detalle.htm [Consulta: 2007, marzo 15].
- Choo, K., Lee, H., Choi, S. (2005). *Iron and manganese removal and membrane fouling during UF in conjunction with prechlorination for drinking water treatment*. Journal of Membrane Science. 267 (1-2): 18-26.

- Global Health and Education Foundation. Disponible: <http://www.drinking-water.org/flash/splash.html>. [Consulta: 2007, marzo 13].
- Kemmer, Fran (1988). *The Nalco Water Handbook*, 2nd ed. New York. 205 pp.
- Martín, Piña (2003) Remoción de hierro y manganeso en fuentes de agua subterráneas para abastecimiento público.
http://tierra.rediris.es/hidrored/ebooks/ripda/pdfs/Capitulo_14.pdf
[Consulta: 2006, agosto 27].
- Mouchet Pierre (1992) From Conventional to biological removal of iron and manganese in France. *Journal of the AWWA*. 84(4):158-167.
- MSAS (Ministerio del Sanidad y Asistencia Social). (1998) *Normas Sanitarias de Calidad del Agua Potable*. Resolución N° SG-018-98. Gaceta Oficial de la República de Venezuela N° 36.395.
- Nordel, Eskel (1979). *Tratamiento de Agua para la Industria y Otros Uso*, 7^{ma} Ed. México D.F. Continental. 262 pp.
- NTNU-SINTEF. Disponible: www.nt.ntnu.no/users/deng/phd%20project.htm. [Consulta: 2007, diciembre 06].
- Octenagua C.A. Informe N° 250907-03FQ Evaluación Calidad Agua Potable. Caracas 2007
- Pacini, V., Ingallinella, A. y Sanguinetti, G. (2002) *Nuevos Avances en la Remoción Biológica de Hierro y Manganeso*. Ingeniería Sanitaria y Ambiental. 74. Disponible: <http://www.estrucplan.com.ar/articulos> [Consulta: 2006, septiembre 07].

- Peters, Max S. (1991). *Plant Design and Economics for Chemical Engineers*. 4th Ed. McGraw Hill. New York. 895 pp.
- Petkova, Verguinia (1997) *Remoción de hierro y manganeso por medios de contactos no convencionales*. Ingeniería hidráulica en México 12. Diciembre. Disponible: <http://www.femisca.org/publicaciones/Xcongreso/XCNIS015.pdf>.
- Petkova, V.; Rivera, M.; Piña, M. y Carvajal R. (1999) *Estudio piloto para la remoción de manganeso en las fuentes de abastecimiento de Agua de Guaymas, Sonora*. Ingeniería hidráulica en México [0186-4076]. 14 (2) Disponible: <http://www.bvsde.paho.org/bvsaidis/caliagua/mexico/02057e14.pdf> [Consulta: 2007, junio 01].
- Potgieter, J., McCrindle, R., Sihlali, Z., Schwarzer, R., Basson, N. (2005). *Removal of iron and manganese from water with a high organic carbon loading. Part I: The effect of various coagulants*. Water, Air, and Soil Pollution. 162 (1-4): 49-59.
- Pure Aqua, Inc. (Especificaciones de equipos industriales para tratamiento de agua). Disponible www.pure-aqua-com. [Consulta: 2008, noviembre 10].
- Roccaro, P.; Barone, C.; Mancini, G.; Vagliasindi, F. (2006). *Removal of manganese from water supplies intended for human consumption: a case study*. Desalination. 210 (1-3): 205-214.
- Sharma, Y.; Uma, Singh, S., Paras, Gode, F. (2007). *Fly ash for the removal of Mn (II) from aqueous solutions and wastewaters*. Chemical Engineering Journal. 132 (1-3): 319-323.

- Sommerfeld, Elmer O. (1999) *Iron and Manganese Removal Handbook*. American Water Works Association. New York.
- Técnica Pensa C.A. (2008).
- Teng, Z.; Huang J.; Fujita, K.; y Takizawa, S. (2001). *Manganese removal by hollow fiber micro-filter. Membrane separation for drinking water*. Desalination. 139 (1-3): 411-418.
- UCLA (Universidad Centroccidental Lisandro Alvarado) Barquisimeto 2007.
- WATERSURPLUS (Cotizaciones de equipos industriales para tratamiento de agua). Disponible: www.watersurplus.com [Consulta: 2008, noviembre 10].
- YAMIT E.L.I. Disponible: www.yamit-f.com/Media-and-Multi-Media-Filters.asp [Consulta: 2007, diciembre 06]

APÉNDICES

APÉNDICE A_: Procedimiento experimental para las pruebas de Aireación-filtración

Preparación de la solución de cal.

1. En un beaker de 20 ml se pesaron 10 gramos de óxido de calcio.
2. Se diluyó la muestra con agua destilada y se agitó en una plancha de agitación por 5 minutos.
3. La solución obtenida se trasvasó en un balón de 1000 ml empleando un embudo de vidrio.
4. Se llevó hasta el aforo con agua destilada.

Determinación del pH óptimo de remoción.

1. Se vertieron 2 litros de agua cruda en cada uno de los beakers.
2. Se midió el valor de pH y oxígeno disuelto inicial.
3. El pH de las muestras se elevó hasta valores de **pH₁** mediante la adición de la solución de cal.
4. Se inició el proceso de aireación, el cual se mantuvo por 60 minutos.
5. Transcurrido el tiempo de aireación se apagó la bomba y se dejó reposar las muestras por una hora aproximadamente; dando tiempo para que ocurriera la reacción.
6. Seguidamente se tomaron muestras de cada uno de los beakers, se filtraron con papel de filtro WHATMAN N° 2 y se almacenaron en envases plásticos de 100 ml. Estas se preservaron con 3 gotas de ácido nítrico al 65%.
7. Se realizó la medición de la concentración final de metales en las muestras empleando el equipo de absorción atómica.
8. Se procedió a graficar los resultados.
9. El procedimiento anterior se repitió para valores de **pH₂**.

Determinación del flujo óptimo de aireación.

1. Se agregaron 2 litros de agua cruda a cada uno de los beakers.
2. Se midió el valor de pH y oxígeno disuelto inicial.
3. Se ajustó el pH de las muestras hasta el valor óptimo mediante la adición de una solución de cal.
4. Se inició el proceso de aireación a una velocidad V_{AIRE-1} , la cual se obtuvo manteniendo las válvulas reguladoras de flujo completamente abiertas.
5. Transcurridos 60 minutos de aireación se apagó la bomba y se dejó reposar las muestras por una hora aproximadamente; dando tiempo para que ocurriera la reacción.
6. Seguidamente se tomaron muestras de cada uno de los beakers, se filtraron con papel de filtro WHATMAN N° 2, arena fina #4, antracita #4 y una lecho mixto de arena fina/antracita y se almacenaron en envases plásticos de 100 ml. Las muestras se preservaron con 3 gotas de ácido nítrico al 65%.
7. Se realizó la medición de la concentración final de metales en las muestras empleando el equipo de absorción atómica.
8. Se procedió a graficar los resultados.
9. Se repitieron los pasos 1 al 8 para velocidades de aireación V_{AIRE-2} y V_{AIRE-3}

APÉNDICE B_: Procedimiento experimental para las pruebas de Oxidación-Filtración

Velocidad de agitación.

1. Se llenaron tres jarros con agua de grifo hasta la marca de 2 litros.
2. Se encendió el equipo y se ajustaron las aspas.
3. Se agregaron 3 ml de azul de metileno como indicador para la homogenización.
4. El equipo se llevó a 100 rpm y se tomó el tiempo de homogenización.
5. Se repitió el procedimiento para valores de 150 rpm y 200 rpm.

Tiempo de recolección de muestras.

Ya que el mayor rango de oxidación de los iones metálicos en el agua mediante el empleo de hipoclorito de calcio se obtiene durante los primeros 2 minutos de la reacción, se hizo el estudio de los posibles cambios que podían presentarse en los valores finales del agua tratada luego de 60 minutos y de esta manera establecer el tiempo óptimo de medición de la muestras. Seguidamente se presentan los pasos empleados para el desarrollo de estudio:

1. Se llenaron seis jarros con agua cruda hasta la marca de 1 litro.
2. Se encendió el equipo y se ajustaron las aspas.
3. Con una pipeta se agregaron 6 concentraciones diferentes de hipoclorito de calcio (0,5; 1; 1,5; 2; 2,5 y 3 ppm) y se agregó una a cada jarro respectivamente.
4. Se inició la agitación del equipo de jarras hasta alcanzar 200 rpm y se anotó el tiempo de arranque del ensayo.
5. Se tomaron muestras cada 15 minutos, hasta cumplir 1 hora y media de agitación.

6. Cada una de las muestras fue filtrada con papel de filtro WHATMAN N° 2 y almacenadas en envases plásticos de 100 ml. Las muestras fueron preservadas agregándoles 3 gotas de ácido nítrico al 65%.
7. Se realizó la medición de la concentración final de metales en las muestras mediante el equipo de espectrofotometría.
8. Se graficaron los resultados.
9. Se repitió el experimento para mantener la reproducibilidad de los resultados.

Determinación del pH óptimo.

1. Se llenaron seis jarros con agua cruda hasta la marca de 1 litro.
2. Se encendió el equipo y se ajustaron las aspas.
3. Se midió el pH inicial de la muestra.
4. Se ajustó el valor del pH hasta el valor **pH₁**.
5. Con una pipeta se agregaron 6 concentraciones diferentes de hipoclorito de calcio (0,5; 1; 1,5; 2; 2,5 y 3 ppm) y se agregó una a cada jarro respectivamente.
6. Se inició la agitación del equipo de jarras hasta alcanzar 200 rpm y se anotó el tiempo de arranque del ensayo.
7. Las muestras se tomaron a los 30 min y a los 60 min.
8. Cada una de las muestras fue filtrada con papel de filtro WHATMAN N° 2 y almacenadas en envases plásticos de 100 ml. Las muestras fueron preservadas agregándoles 3 gotas de ácido nítrico al 65%.
9. Se realizó la medición de la concentración final de metales en las muestras empleando el equipo de espectrofotometría.
10. Se procedió a graficar los resultados.
11. Los pasos del 1 al 3 y del 5 al 10 se repitieron para un valor de **pH₂**.

Determinación de la concentración óptima de hipoclorito de calcio [Ca(OCl)₂].

1. Se llenaron seis jarros con agua cruda hasta la marca de 1 litro.
2. Se midieron los valores de pH y oxígeno disuelto en la muestra inicial.
3. Se encendió el equipo y se ajustaron las aspas.
4. Se ajustó el valor del pH a 7,5 con una solución de cal de 1 ppm.
5. Se agregaron 6 concentraciones diferentes a cada uno de los jarros de hipoclorito de calcio (0,5; 1; 1,5; 2; 2,5 y 3 ppm) mediante el empleo de pipetas previamente curadas.
6. Se inició la agitación del equipo de jarras hasta alcanzar 200 rpm y se anotó el tiempo de arranque del ensayo.
7. Se tomaron muestras a los 30 minutos y a los 60 minutos.
8. Cada una de las muestras fue filtrada con papel de filtro WHATMAN N° 2, arena fina #4, antracita #4 y una lecho mixto de arena fina/antracita y almacenadas en envases plásticos de 100 ml. Las mismas se preservaron agregándoles 3 gotas de ácido nítrico al 65%.
9. Se realizó la medición de la concentración final de metales en las muestras empleando el equipo de absorción atómica.
10. Se procedió a graficar los resultados.
11. Los pasos del 1 al 11 se repitieron nuevamente para valores de 3,5; 4; 4,5; 5; 5,5 y 6 ppm de hipoclorito de calcio.

APÉNDICE C_: Procedimiento experimental para las pruebas de Filtración directa con la aplicación de químicos

Determinación del tiempo de inyección del coagulante.

1. Se realizaron los pasos del 1 al 6 del ensayo de: “Determinación de la concentración óptima de hipoclorito de calcio $[Ca(OCl)_2]$ ”.
2. Luego de transcurrido un tiempo de agitación de **tiny₁** se agregaron 5 ppm del coagulante cloruro de polialuminio (PACl) a cada uno de los jarros.
3. Se siguieron los pasos del 7 al 11 del ensayo de: “Determinación de la concentración óptima de hipoclorito de calcio $[Ca(OCl)_2]$ ”.
4. El ensayo se repitió para valores de **tiny₂**, **tiny₃**

Determinación de la concentración óptima de cloruro de polialuminio. [PACl].

El estudio se realizó para 6 concentraciones de coagulante con el fin de determinar, mediante el empleo de pruebas de ensayo y error, la dosificación requerida para remover el manganeso disuelto presente en el agua cruda. Los pasos empleados para esta técnica se presentan a continuación:

1. Se llenaron seis jarros con agua cruda hasta la marca de 1 litro.
2. Se midieron los valores de pH y oxígeno disuelto en la muestra inicial.
3. Se encendió el equipo y se ajustaron las aspas.
4. Se ajustó el valor del pH a 7,5 con una solución de cal de 1ppm.
5. Para la concentración óptima de hipoclorito de calcio determinada anteriormente se dosificaron 6 alícuotas de coagulante (6, 7, 8, 9, 10 y 11 ppm) mediante el empleo de pipetas previamente curadas.
6. Se inició el proceso de agitación del equipo de jarras y se anotó el tiempo de arranque del mismo.
7. Se tomaron muestras a los 30 minutos y a los 60 minutos.

8. Cada una de las muestras fue filtrada con papel de filtro WHATMAN N° 2, arena fina #4, antracita #4 y una lecho mixto de arena fina/antracita y almacenadas en envases plásticos de 100 ml y preservadas con 3 gotas de ácido nítrico al 65%.
9. Se realizó la medición de la concentración final de metales en las muestras empleando el equipo de absorción atómica.
10. Se procedió a graficar los resultados.

APÉNDICE D: ANÁLISIS ECONÓMICO DE LAS TECNOLOGÍAS DE TRATAMIENTO

Para los cálculos correspondientes al dimensionamiento de los equipos de los métodos evaluados experimentalmente, se empleó como base de cálculo el valor de 40 m³/hr siendo este el caudal requerido por el Complejo Agroindustrial Azucarero Ezequiel Zamora (C.A.A.E.Z.). A continuación se presenta el esquema para el estudio realizado:

1.- Costos asociados al proceso de filtración.

Para el esquema de filtrado de arena fina #4 / antracita #4 obtenido durante la evaluación experimental se determinó que el equipo requerido está conformado por dos filtros de acero inoxidable cuyas dimensiones son 1,6 metros de diámetro y un volumen de 4.500 litros. Cada filtro debe tener una bomba para el retrolavado de los lechos, los cuales estarán conformados por 34 pie³ de arena fina #4 y 19 pie³ de antracita #4. Como soporte de estos lechos filtrantes se deben emplear 5 pie³ de grava #4 y 5 pie³ de grava #5.

Los costos presentados en la tabla N° A-2 son los precios de referencia manejados por la empresa Técnica Pensa C.A.

Tabla N° A-2. Tabla de costos de inversión para el proceso de filtración.

	Cantidad	Precio		Total
Filtro de acero inoxidable	2 unidades	17.035,00	Bs.F c/u	34.070,00
Bombas para retrolavado.	2 unidades	1.267,00	Bs.F c/u	2.534,00
Material filtrante				
Arena fina #4	34 pie ³	15,00	Bs.F/pie ³	510,00
Antracita #4	19 pie ³	20,00	Bs.F/pie ³	380,00
Grava #4	5 pie ³	15,00	Bs.F/pie ³	75,00
Grava #5	5 pie ³	15,00	Bs.F/pie ³	75,00

Fuente: Técnica Pensa, C.A.

Subtotal 37.644,00

Total con IVA 9% 41.031,96

El costo total de inversión es de Bs.F 41.031,96

Para el material filtrante se asume un tiempo de vida de 4 meses, lo cual supone un cambio de tres veces al año. Esto debido a que en el transcurso de la operación del filtro se puede presentar una disminución del lecho, así como en el retrolavado del equipo; de igual forma el material filtrante presenta disminución de sus propiedades debido al desgaste ocasionado por el choque de partículas en el proceso de retrolavado. Para las bombas se asume un mantenimiento cada 4 meses, el cual incluye revisión, engrase y/o embobinado del motor.

Tabla N° A-3. Tabla de costo de mantenimiento para el proceso de filtración.

	Mantenimiento/ Cantidad	Precio		Total
Bombas para retrolavado.	3 veces al año	300,00	Bs.F/mtto.	900,00
Material filtrante	2 veces al año			
Arena fina #4	34 pie ³	15,00	Bs.F/pie ³	1020,00
Antracita #4	19 pie ³	20,00	Bs.F/pie ³	760,00
Grava #4	5 pie ³	15,00	Bs.F/pie ³	150,00
Grava #5	5 pie ³	15,00	Bs.F/pie ³	150,00
Fuente: Técnica Pensa, C.A.		Subtotal		2.980,00
		Total con IVA 9%		3.248,20

El costo total de mantenimiento es de 3.248,20 Bs.F/año

2.- Costos asociados al proceso de oxidación.

Para este proceso se realizó el estudio del empleo de hipoclorito de calcio como agente oxidante y se determinó que los equipos requeridos son: una bomba dosificadora de solución de hipoclorito, el cual se extrae de un tanque de fibra de vidrio dónde se mantiene un mezclado constante mediante un agitador mecánico con un motor-reductor.

Los costos para la implementación a nivel industrial son los presentados en la tabla N° A-4.

Tabla N° A-4. Tabla de costo de inversión para el proceso de oxidación.

	Cantidad	Precio		Total
Bomba dosificadora	1 unidad	2.157,00	Bs.F c/u	2.157,00
Tanque de fibra de vidrio	1 unidad	1.838,00	Bs.F c/u	3.177,00
Agitador mecánico con motor-reductor	1 unidad	1.601,00	Bs.F c/u	2.801,00
Fuente: Técnica Pensa, C.A.				
				Subtotal
				8.135,00
				Total con IVA 9%
				8.867,15

El costo total de inversión es de 8.867,15 Bs.F

Se determinó experimentalmente que la operación de este sistema requerirá una dosificación de 3 ppm (equivalente a 0,003 kg/m³) de hipoclorito de calcio. Para un caudal de 40 m³/hr y asumiendo un funcionamiento de la planta en dos turnos por día (equivalente a 232 días de operación continua al año), se obtiene que la cantidad total requerida al anualmente del químico oxidante es de 668,16 kg. El costo total de operación será entonces:

Tabla N° A-5. Tabla de costo de operación para el proceso de oxidación.

	Cantidad	Precio		Total
Hipoclorito de calcio (CaOCl ₂)	668,16 kg/año	10,36	Bs.F/kg	6.920,67
Fuente: Técnica Pensa, C.A.				
				Subtotal
				6.920,67
				Total con IVA 9%
				7.543,63

El costo total de operación es de 7.543,53 Bs.F/año

Para el mantenimiento de este equipo, se asume una revisión de la bomba dosificadora tres veces al año para evaluar su correcto funcionamiento y que no presente obstrucciones. En el caso del agitador mecánico del tanque de mezclado, sólo se requiere de una revisión de mantenimiento anual para el engrase de sus piezas y el posible embobinado del motor.

Tabla N° A-6. Tabla de costo de mantenimiento para el proceso de oxidación.

	Mantenimiento/ Cantidad	Precio		Total
Bomba dosificadora.	3 veces al año	200,00	Bs.F/mtto.	600,00
Agitador mecánico con motor-reductor	1 vez al año	200,00	Bs.F/mtto.	200,00
Subtotal				800,00
Total con IVA 9%				872,00

Fuente: Técnica Pensa, C.A.

El costo total de mantenimiento es de 872,00 Bs.F/año

3.- Costos asociados al proceso de aireación.

Para este proceso se seleccionó un equipo que posee un tanque de dosificación de 20 pulgadas de diámetro por 42 pulgadas de altura, permitiendo aportar una rata de 575 pie³/min de aire. Para el sistema de ablandamiento con cal se requiere un tanque de acero inoxidable con un sistema de alimentación de cal viva asistido por un motor-reductor. Es necesaria también una bomba de inyección de la solución alcalina al sistema y otra encargada de la recirculación para mantener la homogeneización de la solución.

Tabla N° A-7. Tabla de costo de inversión para el proceso de aireación.

	Cantidad	Precio		Total
Inyector de aire con tanques de dosificación	1 unidad	32.250,00	Bs.F c/u	32.250,00
Bomba dosificadora de solución alcalina	1 unidad	1.365,00	Bs.F c/u	1.365,00
Tanque de acero inoxidable	1 unidad	17.976,00	Bs.F c/u	17.976,00
Alimentador mecánico con motor-reductor	1 unidad	1.969,00	Bs.F c/u	1.969,00
Bomba de recirculación de la cal	1 unidad	1.365,00	Bs.F c/u	1.365,00
Subtotal				54.925,00
Total con IVA 9%				59.868,25

Fuente: Técnica Pensa, C.A. / Watersurplus.

El costo total de inversión es de Bs.F 59.868,25

En el estudio experimental con esta técnica se determinó que la dosificación de cal requerida era de 10 ppm (0,01 kg/m³). Estableciendo el caudal de diseño en 40 m³/hr y asumiendo un total de 232 días de operación continua al año (equivalente a 2 turnos por día), se obtiene que la cantidad total requerida del químico ablandador es de 2.227,02 kg. El costo total de operación será entonces:

Tabla N° A-8. Tabla de costo de operación para el proceso de ablandamiento en aireación.

	Cantidad	Precio		Total
Óxido de calcio (Cal viva)	2.227,2 kg/año	9,17	Bs.F/kg	20.433,02
Subtotal				20.433,02
Total con IVA 9%				22.272,00

Fuente: Técnica Pensa, C.A.

El costo total de operación es de 22.272,00 Bs.F/año

El mantenimiento asociado a los equipos que conforman el sistema involucra actividades de revisión cada cuatro meses a la bomba dosificadora de solución de cal para evaluar su correcto funcionamiento y que no presente deterioro por corrosión. Esto mismo se aplica para la bomba de recirculación. En el caso del alimentador mecánico del tanque de mezclado, sólo se requiere de una revisión de mantenimiento anual para el engrase de sus piezas y el posible embobinado del motor.

Tabla N° A-9. Tabla de costo de mantenimiento para el proceso de ablandamiento con cal.

	Mantenimiento/ Cantidad	Precio		Total
Bomba dosificadora	3 veces al año	250,00	Bs.F/mtto.	750,00
Bomba de recirculación	3 veces al año	250,00	Bs.F/mtto.	750,00
Alimentador mecánico con motor-reductor	1 vez al año	200,00	Bs.F/mtto.	200,00
Subtotal				1.700,00
Total con IVA 9%				1.853,00

Fuente: Técnica Pensa, C.A.

El costo total de mantenimiento es de 1.853,00 Bs.F/año

4.- Costos asociados al proceso de coagulación.

Para este proceso se realizó el estudio para el empleo de cloruro de polialuminio como agente coagulante. El sistema requerido está conformado por una bomba dosificadora de solución de cloruro de polialuminio que se extrae de un tanque de fibra de vidrio dónde se mantiene un mezclado constante mediante un agitador mecánico con un motor-reductor.

Tabla N° A-10. Tabla de costo de inversión para el proceso de coagulación.

	Cantidad	Precio		Total
Bomba dosificadora	1 unidad	2.157,00	Bs.F c/u	2.157,00
Tanque de fibra de vidrio	1 unidad	3.177,00	Bs.F c/u	3.177,00
Agitador mecánico con motor-reductor	1 unidad	2.801,00	Bs.F c/u	2.801,00
Subtotal				8.135,00
Total con IVA 9%				8.867,15

Fuente: Técnica Pensa, C.A.

El costo total de inversión es de Bs.F 8.867,15

Se determinó experimentalmente que la operación de este sistema requerirá una dosificación de 6 ppm (equivalente a $0,006 \text{ kg/m}^3$) de cloruro de polialuminio. Para un caudal de $40 \text{ m}^3/\text{hr}$ y asumiendo un funcionamiento de la planta en dos turnos por día, para un total de 232 días de operación continua al año. La cantidad total requerida al año del químico coagulante será de 1336,32 kg. El costo total de operación es entonces:

Tabla N° A-11. Tabla de costo de operación para el proceso de coagulación.

	Cantidad	Precio		Total
Cloruro de polialuminio (PACl)	1336,32 kg/año	1,41	Bs.F/kg	1.888,00
Subtotal				1.888,00
Total con IVA 9%				2.057,93

Fuente: Técnica Pensa, C.A.

El costo total de operación es de 2057,93 Bs.F/año

Se debe realizar tres veces al año una revisión de la bomba dosificadora para evaluar su correcto funcionamiento y que no presente obstrucciones. Para el agitador mecánico del tanque de mezclado, sólo se requiere de una revisión de mantenimiento anual para el engrase de sus piezas y el posible embobinado del motor.

Tabla N° A-12. Tabla de costo de mantenimiento para el proceso de coagulación.

	Mantenimiento/ Cantidad	Precio		Total
Bomba dosificadora.	3 veces al año	200,00	Bs.F/mtto.	600,00
Agitador mecánico con motor-reductor	1 vez al año	200,00	Bs.F/mtto.	200,00

Fuente: Técnica Pensa, C.A.

Subtotal 800,00

Total con IVA 9% 872,00

El costo total de mantenimiento es de 872,00 Bs.F/año

Para calcular los costos totales asociados a las técnicas de remoción de manganeso evaluadas experimentalmente, se deben sumar los costos individuales de los sistemas que conformen la planta de tratamiento para la aplicación del método a nivel industrial. Los resultados se resumen en la siguiente tabla.

Tabla N° A-13. Tabla de costos para los métodos evaluados experimentalmente.

	Filtración	Aireación	Oxidación	Coagulación	Costo de inversión (Bs.F)	Costo de operación (Bs.F/año)	Costo de mtto. (Bs.F/año)
Aireación-Filtración	X	X			100.900,21	22.272,00	5.973,20
Oxidación-Filtración	X		X		49.899,11	7.543,53	4.120,20
Filtración directa con aplicación de químicos	X		X	X	58.766,26	9.601,46	4.992,20

A continuación se presenta la información con respecto al análisis económico de las opciones tecnológicas que no pudieron ser evaluadas experimentalmente. Las especificaciones y precios de referencia se obtuvieron por consulta con la compañía Pure Aqua, Inc y la página web de suministro de equipos industriales de tratamiento de agua, Watersurplus. Se calcularon los costos de operación de estos métodos asumiendo que los costos de mantenimiento deben encontrarse en un rango del 20 al 30% con respecto a los mismos (Peters, 1991).

5.- Costos del sistema de filtración con membranas:

Este equipo se dimensionó para el caudal de agua requerido por el complejo agroindustrial, el cual es de 40 m³/hr (equivalente a 253.605 GPD). Para evaluar el costo de este equipo se tomó la opción más desfavorable que implica un rendimiento del 80%, con un flujo de permeado de 188 GPM (equivalente a 270.000 GPD).

A partir de la tabla N° A-14 se puede extraer la información requerida para conocer las especificaciones del equipo:

Tabla N° A-14. Especificaciones de equipos de membranas industriales.

Modelo N°	Permeado		Membranas		Dimensiones	Peso aprox. (lbs)
	GPD	m3/día	Cantidad de membranas 8"	Arreglo	L"x A"x H"	
TW-225K-5680	225.000	852	30	3:2	350x72x80	4.500
TW-270K-6680	270.000	1022	36	4:2	350x72x80	4.900
TW-320K-7680	320.000	1211	42	5:2	350x72x80	5.200
TW-360K-8680	360.000	1363	48	5:3	350x72x80	5.750
TW-410K-9680	410.000	1552	54	6:3	350x72x80	6.250
TW-450K-10680	450.000	1703	60	7:3	350x72x80	7.500
TW-500K-11680	500.000	1893	66	8:3	350x72x80	8.500

Fuente: Pure Aqua, Inc. (2008)

El modelo seleccionado es el TW-270K-6680 el cual posee un arreglo de treinta y seis (36) membranas tubulares filtrantes en arreglo 4:2, las cuales tienen una vida útil aproximada de 4 años. En la siguiente tabla se encuentran los precios del sistema de membranas.

Tabla N° A-15. Tabla de costo de inversión para el sistema de filtración con membranas.

	Cantidad	Precio		Total
Membranas tubulares filtrantes	36 unidades	1.075,00.	Bs.F c/u	38.700,00
Equipo de filtración por membranas Modelo TW-270K-6680	1 unidad	376.250,00	Bs.F c/u	376.250,00

Fuente: Watersurplus

Subtotal 414.950,00
Total con IVA 9% 452.295,50

El costo total de inversión es de Bs.F 452.295,50

Este equipo necesita una limpieza periódica que requiere del uso de un jabón especial identificado como: Kleen MCT 511 (Jabón limpiador alcalino para membranas) el cual viene en recipientes de 227 kg del producto. Anualmente se consume aproximadamente todo el jabón de un recipiente. Esto genera un gasto anual en mantenimiento de:

Tabla N° A-16. Tabla de costo de mantenimiento para el sistema de filtración con membranas.

	Mantenimiento/ Cantidad	Precio		Total
Jabón limpiador (Kleen MCT 511)	227 kg/año	22,36	Bs.F/kg.	5.075,72

Fuente: Watersurplus

Subtotal 5.075,72
Total con IVA 9% 5.532,53

El costo total de mantenimiento es de 5.532,53 Bs.F/año

Estimando que los costos de mantenimiento corresponden a un 23% de los costos de operación se obtiene que:

$$\text{Costos anual operación} = \text{Costo anual mantenimiento} / 23\%$$

$$\text{Costos anual operación} = 5.532,53 \text{ Bs.F/año} / 23\%$$

El costo total de operación es de 24.054,48 Bs.F/año

6.- Costos para el sistema de intercambio iónico:

Este equipo se dimensionó igualmente para valores de operación en el orden de los 40 m³/hr (equivalentes a 176 GPM). De la tabla N° A-17 se seleccionó el equipo que cumplía con estas condiciones.

Tabla N° A-17. Especificaciones de equipos de intercambio iónico industriales.

Modelo N°	Flujo de servicio (GPM)		Tamaño de las columnas de intercambio D"xH"	Cantidad de Resinas (pie ³)		Aproximado	
	Promedio	Máximo		Catiónica	Aniónica	Peso de Embarque (lbs)	Volumen (pie ³)
MB18-PVN/M9060	18	27	18"x108"	2,7	4,1	1200	75
MB24-PVN/M9065	31	47	24"x108"	5,0	7,5	1700	85
MB30-PVN/M9070	50	75	30"x108"	8,0	12,0	2300	120
MB36-PVN/M9075	70	105	36"x108"	12,0	18,0	3300	170
MB42-PVN/M9080	100	145	42"x108"	16,0	24,0	4400	200
MB48-PVN/M9085	125	190	48"x108"	22,0	33,0	5800	260
MB54-PVN	159	241	54"x108"	28,0	42,0	6525	292

Fuente: Pure Aqua, Inc.2008

El sistema estará conformado por dos (2) columnas de intercambio con dimensiones de 54 pulgadas de diámetro y 108 pulgadas, una para cada tipo de resina. La cantidad de resina de actividad catiónica que se empleará es de 28 pie³ y para la resina de actividad aniónica se requieren 42 pie³. La resina de tipo catiónica está identificada como: Resina catiónica fuerte C-511B y la resina de tipo aniónica como: Resina aniónica fuerte A-244B. Estas resinas tienen un tiempo de vida útil aproximado de 4 años. A partir de esta información se obtiene que:

Tabla N° A-18. Tabla de costo de inversión para el proceso de intercambio iónico.

	Cantidad	Precio		Total
Columna de intercambio	2 unidades	53.750,00	Bs.F c/u	107.500,00
Resinas de intercambio				
Catiónica	28 pie ³	285,00	Bs.F/pie ³	7.980,00
Aniónica	42 pie ³	430,00	Bs.F/pie ³	18.060,00

Fuente: Watersurplus

Subtotal 133.540,00

Total con IVA 9% 145.558,72

El costo total de inversión es de Bs.F 145.558,72

El equipo requiere de una regeneración de las resinas de intercambio cada 12 días en promedio, empleándose 5 horas para poder alcanzar las condiciones necesarias de actividad de intercambio iónico, lo cual genera un tiempo promedio de operación de 232 días al año trabajando dos (2) turnos de producción. La regeneración se hace con ácido clorhídrico de uso industrial al 33%, el cual viene en recipientes de 70 kg y con soda cáustica obtenida a partir de hidróxido de sodio al 95%, el cual viene en bolsas de 25 kg. Usualmente, se consume todo el recipiente de ácido en una regeneración. El hidróxido debe diluirse para crear una solución concentrada de soda cáustica que consume 70 kg del mismo y es suficiente para 2 regeneraciones, por lo tanto anualmente se requieren 1.347,5 kg de ácido clorhídrico y 673,75 kg de hidróxido de sodio para el mantenimiento de las resinas.

Tabla N° A-19. Tabla de costo de mantenimiento para el sistema de intercambio iónico.

	Mantenimiento/ Cantidad	Precio		Total
Ácido clorhídrico de uso industrial al 33%	1.347,5 kg/año	1,15	Bs.F/kg.	1.551,92
Hidróxido de sodio al 95%,	673,75 kg/año	1,78	Bs.F/kg.	1199,28
		Subtotal		2.751,20
		Total con IVA 9%		2.998,81

El costo total de mantenimiento es de 2.998,81Bs.F/año

Estimando que los costos de mantenimiento corresponden a un 23% de los costos de operación se obtiene que:

$$\text{Costos anual operación} = \text{Costo anual mantenimiento} / 23\%$$

$$\text{Costos anual operación} = 2.998,81 \text{ Bs.F/año} / 23\%$$

El costo total de operación es de 13.038,26 Bs.F/año

7.- Costos para el sistema de ozonización:

Dimensionando este equipo para un caudal de operación de 40 m³/hr y una concentración inicial de manganeso en el orden de 1 ppm se determinó que los requerimientos de inyección de ozono estaban en el orden de los 115 gr/hr. Para la inyección de este oxidante se requiere de un generador de ozono, el cual requiere de una configuración que incluya un tanque de mezclado para la reacción de ozonización con una bomba que impulse el agua hacia un filtro de carbón activado que remueva los iones metálicos oxidados.

El tanque de ozonización, de fibra de vidrio, se presupuestó para un volumen de 40 m³ para tener una independencia de agua ozonizada de una hora. La bomba que impulsará el agua hacia el filtro se presupuestó para un caudal máximo de operación de 225 GPM (aproximadamente 51 m³/hr). El filtro de carbón activado seleccionado tiene la capacidad de manejar hasta un máximo de flujo de entrada de 250 GPM (equivalente a 56,7 m³/hr).

El costo de inversión total para el sistema de ozonización corresponderá entonces a la suma individual de los equipos que lo conforman.

Tabla N° A-20. Tabla de costo de inversión para el proceso de ozonización.

	Cantidad	Precio		Total
Generador de ozono	1 unidad	40.509,00	Bs.F c/u	40.509,00
Tanque de ozonización	1 unidad	25.425,00	Bs.F c/u	25.425,00
Bomba de 225 GPM	1 unidad	10.750,00	Bs.F c/u	10.750,00
Filtro de carbón activado	1 unidad	19.350,00	Bs.F c/u	19.350,00

Fuente: Técnica Pensa, C.A. Watersurplus

Subtotal 96.034,00
Total con IVA 9% 104.677,06

El costo total de inversión es de Bs.F 104.677,06

El costo de mantenimiento de este sistema se calcula en base a las paradas que deben realizarse para la limpieza de los equipos. Dicho servicio se realiza dos veces al año y comprende actividades de revisión y calibración del generador de ozono, limpieza del tanque de ozonización y cambio del carbón activado del filtro, así como engrase y embobinado de la bomba en caso que se necesite. Se requiere de personal técnico especializado para cumplir con este mantenimiento. El costo anual de mantenimiento será entonces:

Tabla N° A-21. Tabla de costo de mantenimiento para el proceso de ozonización.

	Mantenimiento/ Cantidad	Precio		Total
Limpieza de los equipos	2 veces al año	3.800,00	Bs.F/mtto.	7.600,00
Subtotal				7.600,00
Total con IVA 9%				8.284,00

Fuente: Técnica Pensa, C.A.

El costo total de mantenimiento es de 8.284,00 Bs.F/año

Estimando que los costos de mantenimiento corresponden a un 23% de los costos de operación se obtiene que:

$$\text{Costos anual operación} = \text{Costo anual mantenimiento} / 23\%$$

$$\text{Costos anual operación} = 8.284,00 \text{ Bs.F/año} / 23\%$$

El costo total de operación es = 36.017,39 Bs.F/año

ANEXOS

Tabla N° A-1. Análisis físico-químico realizado por Otecnagua y la UCLA.

PARAMETROS	UCLA		OTECNAGUA	VALORES PERMITIDOS
	POZO 1	POZO 2	POZO 1 y 2	
pH	7,01	6,96	7,37	6,0 - 8,5
Aluminio total (ppm)	< 0,10	< 0,10		0,2
Bario total (ppm)	< 0,03	< 0,03		1
Cianuros (ppm)	< 0,05	< 0,05		0,1
Cloruros (ppm)	2,5	13,5	5,8	600
Coliformes totales	2	350		< 2000
Color real (U-Pt-Co)	5	5	< 5	< 50
Cromo total (ppm)	< 0,02	< 0,02		0,05
Dureza total (mg/L CaCO ₃)	206	348	202	500
Hierro total (ppm)	0,12	0,12	0,2	1
Manganeso total (ppm)	0,25	0,4	0,35	0,1
Nitratos (ppm)	1,4	1,6	0,09	10
Nitritos (ppm)	0,005	0,001	0,001	0,01
Oxígeno disuelto (ppm)	< 0,05	1,8		> 4,0
Plata total (ppm)	< 0,01	< 0,01		0,05
Plomo total (ppm)	< 0,05	< 0,05		0,05
Sólidos Disueltos Totales (ppm)	365	485	430	1500
Sodio (ppm)	23,33	20,15	31	200
Sulfatos (ppm)	87,5	80	71	400
Turbidez (UNT)	1,35	1,9	5	< 25
Zinc Total (ppm)	0,59	0,66		5
Fluoruros (ppm)			0,28	
Alcalinidad Total (mg/L CaCO ₃)			185	
Conductancia Específica (µS/cm)			483	
Calcio (ppm)			61,6	
Magnesio (ppm)			11,5	

Fuente: UCLA (2006); Otecnagua (2007).

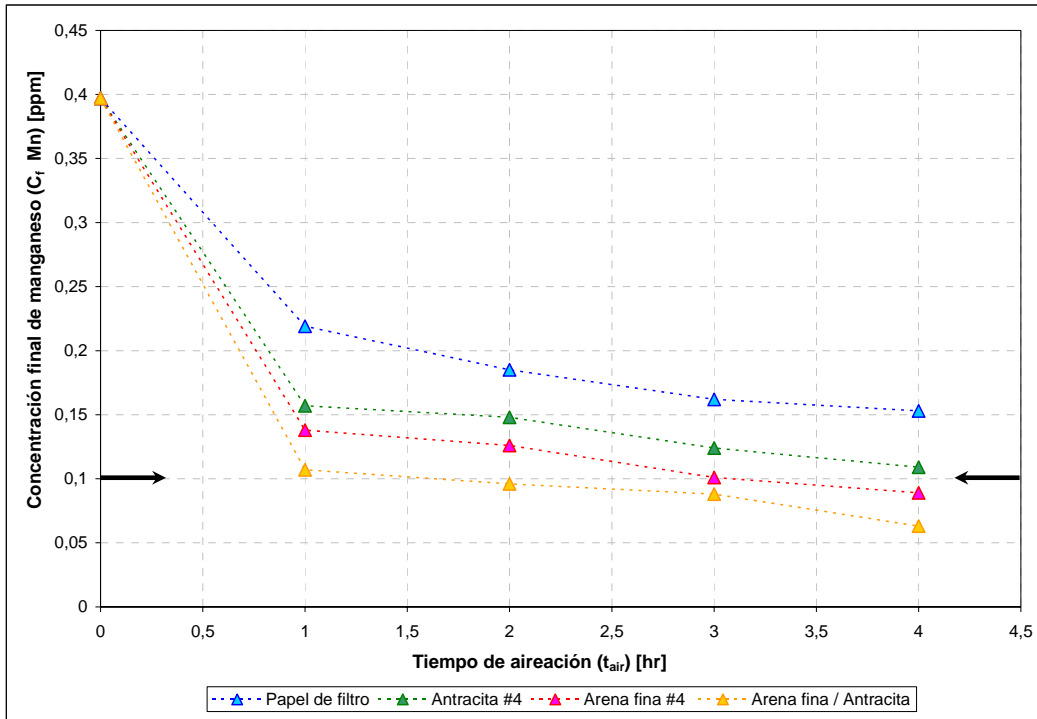


Figura N° A-1. Concentración final de manganeso en función del tiempo de aireación para $V_2 = 2,6$ L/hr y pH=9.

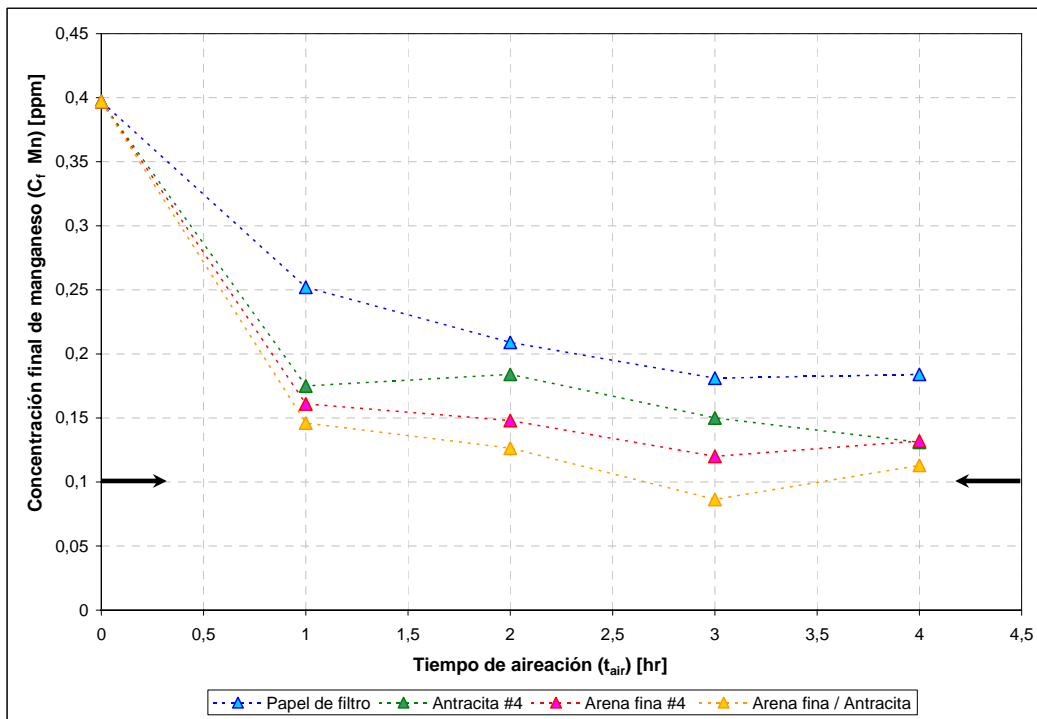


Figura N° A-2. Concentración final de manganeso en función del tiempo de aireación para $V_1 = 1,4$ L/hr y pH=9.

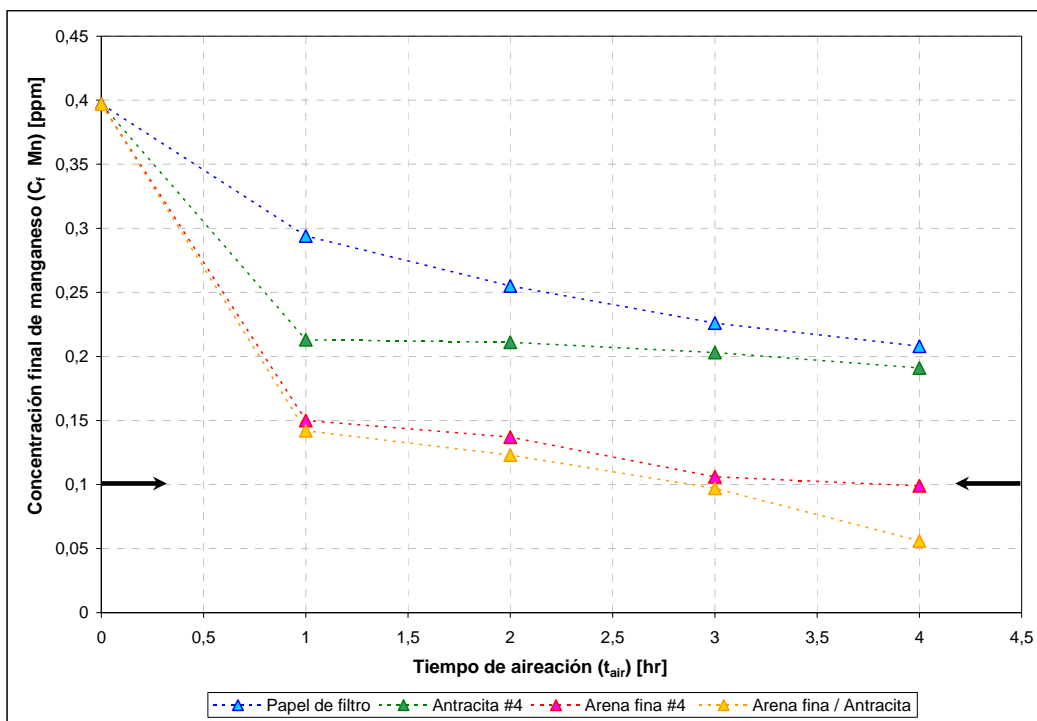


Figura N° A-3. Concentración final de manganeso en función del tiempo de aireación para $V_3= 4,5$ L/hr y pH=8.

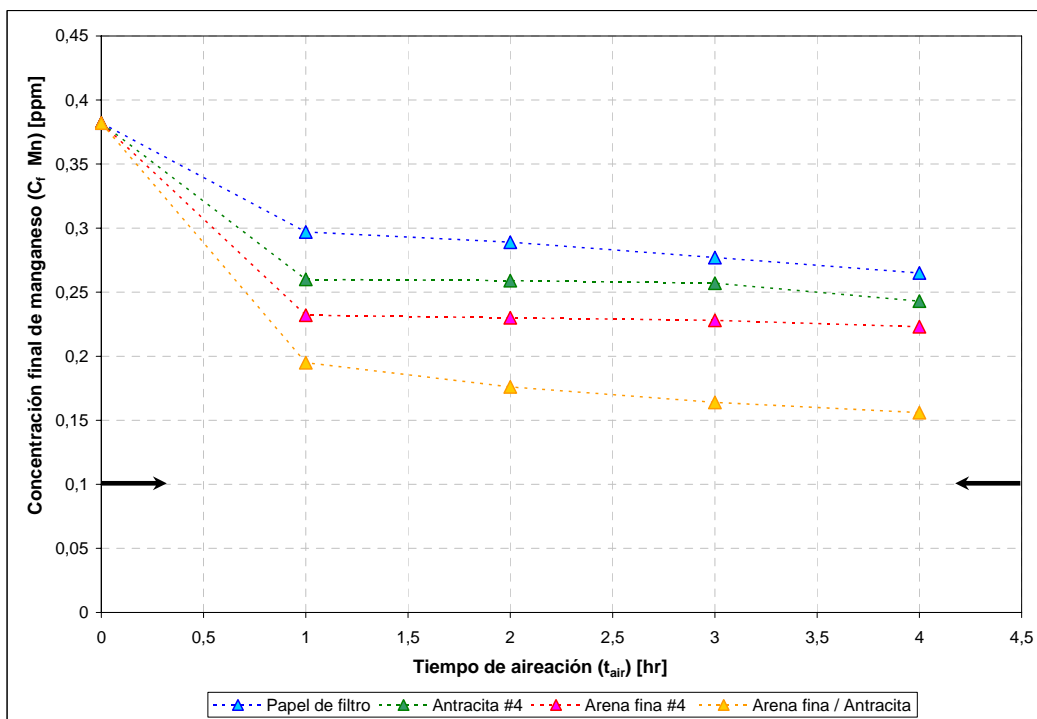


Figura N° A-4. Concentración final de manganeso en función del tiempo de aireación para $V_2= 2,6$ L/hr y pH=8.

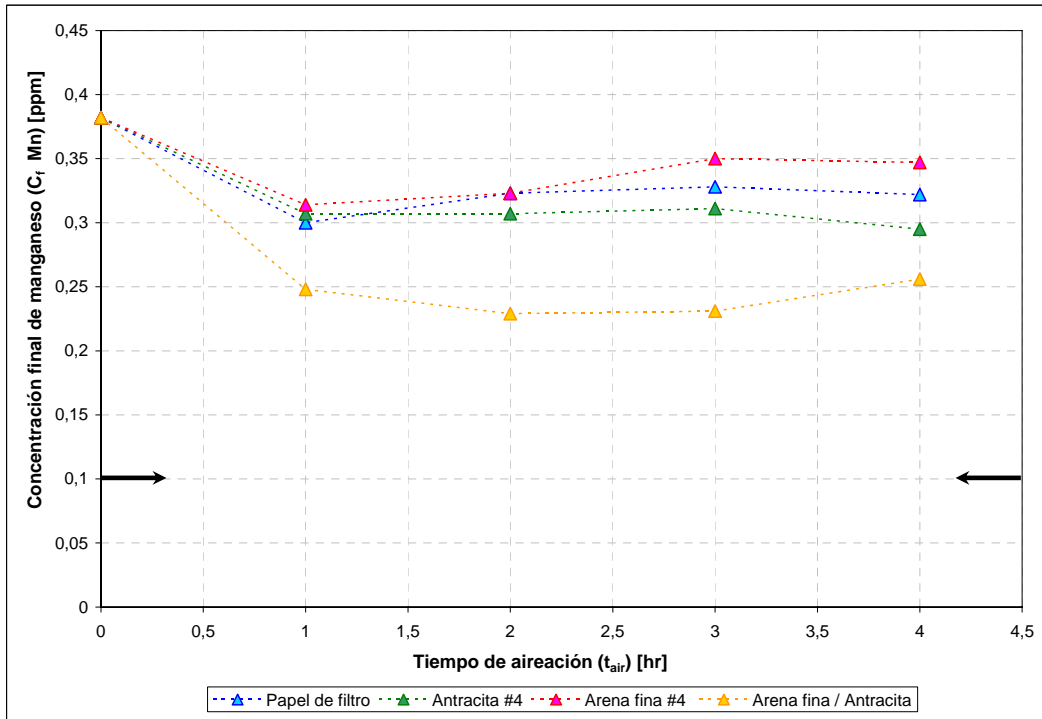


Figura N° A-5. Concentración final de manganeso en función del tiempo de aireación para $V_1 = 1,4$ L/hr y pH=8.

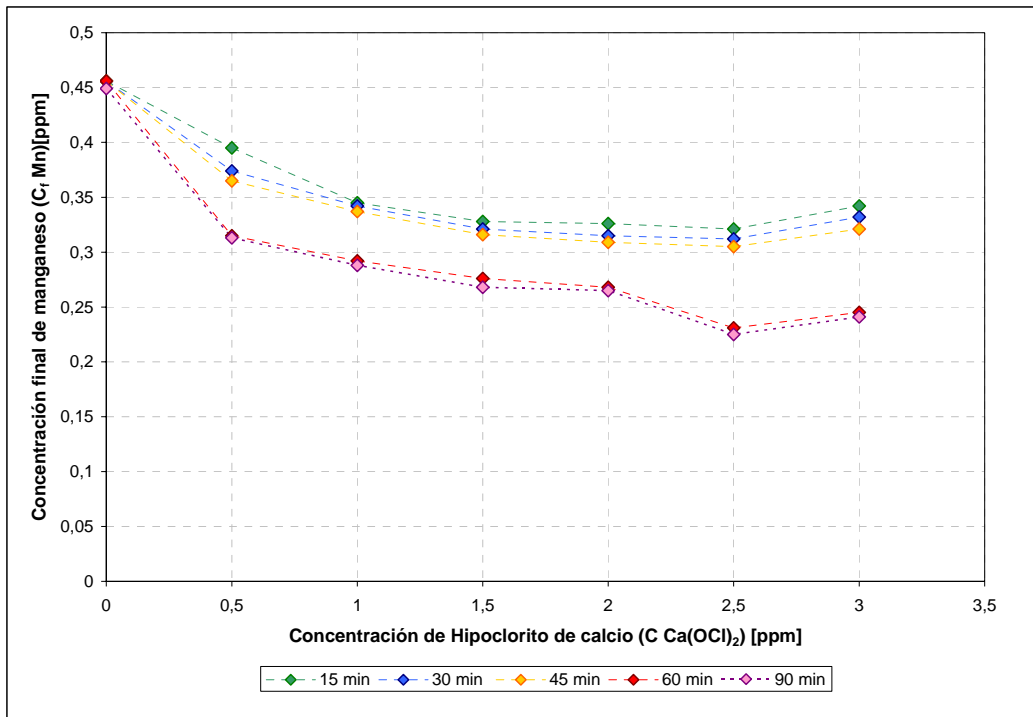


Figura N° A-6. Concentración final de manganeso en función de la concentración de hipoclorito de calcio para pH= 7 y varios tiempos de reacción.

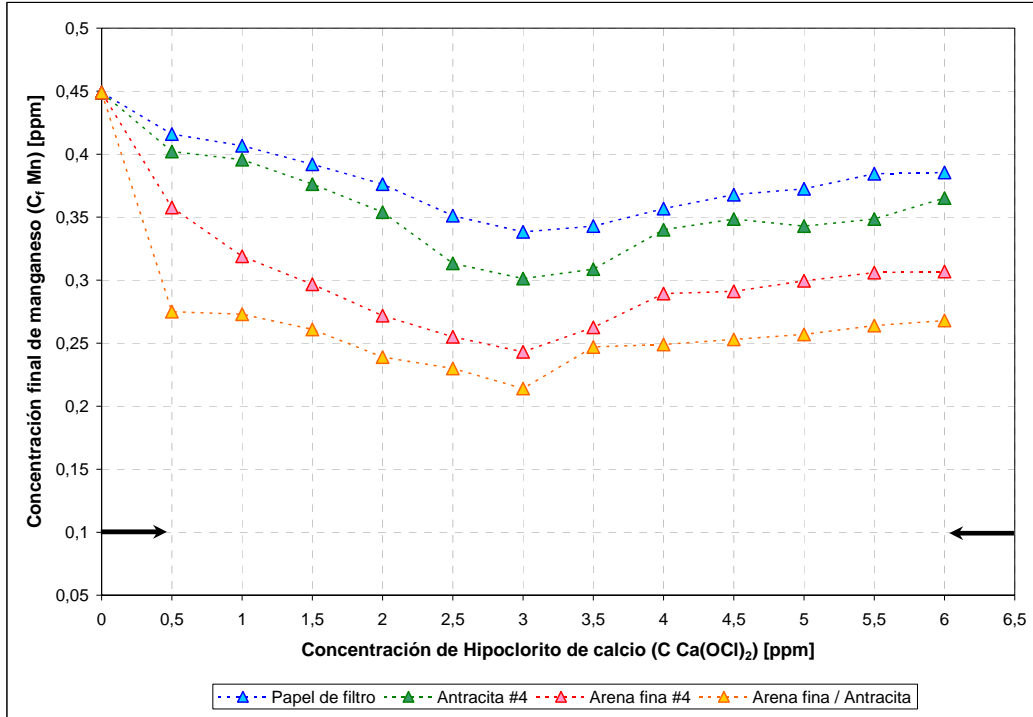


Figura N° A-7. Concentración final de manganeso en función de la concentración de hipoclorito de calcio para pH= 7,5 y 60 min de reacción

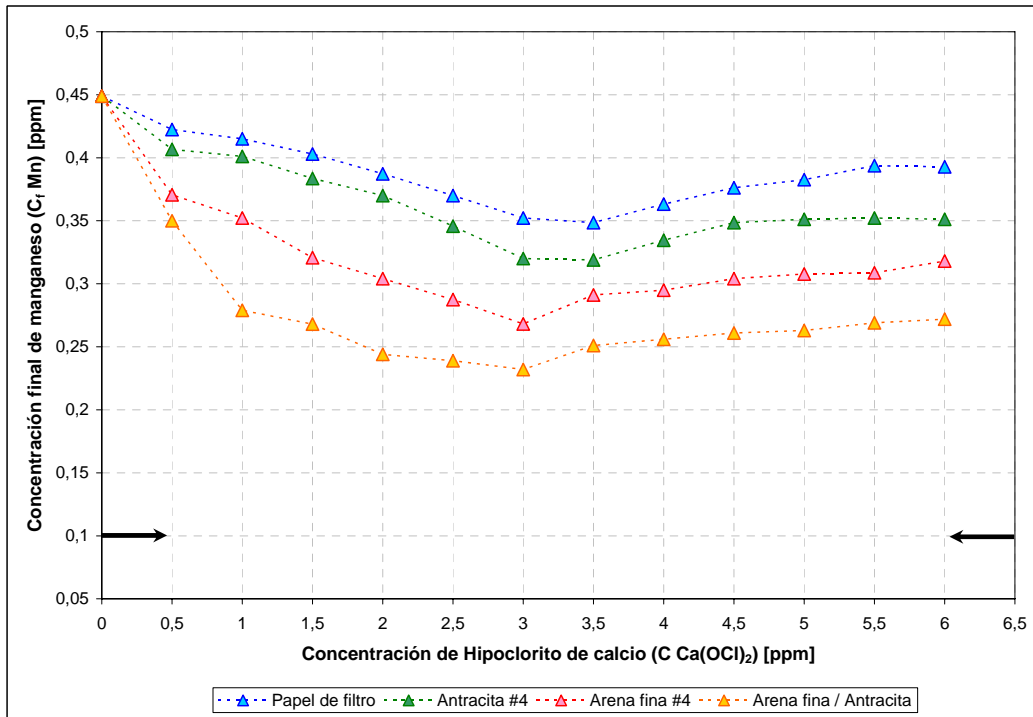


Figura N° A-8. Concentración final de manganeso en función de la concentración de hipoclorito de calcio para pH= 7,5 y 30 min de reacción