

Mitigación del manganeso con zeolitas en aguas del Río Mantaro, Jauja, Junín

Mitigation of manganese with zeolites in waters of the Mantaro River, Jauja, Junín

RECIBIDO: 10 DE AGOSTO DE 2022 | REVISADO: 12 DE OCTUBRE DE 2022 | ACEPTADO: 2 DE DICIEMBRE DE 2022

ADRIÁN GÓMEZ MANDUJANO¹

ABSTRACT

Technological progress develops industrial processes that impact the environment with the generation of waste. In the Mantaro river basin, the waters are contaminated by mining and surrounding populations. The National Water Authority (ANA) reports that at point RMant 12 an increase in manganese values is observed in its waters. At 200m Upstream is the intake of the agricultural irrigation channel left bank of the Mantaro Valley (RMBT), a reference point for the investigation. The objective of this study is to mitigate the manganese content with respect to the ECA 3 standards (0.20 mg/L). The investigation carried out in the laboratory demonstrated, in the case of synthetic water, a mitigation of 55% for the manganese content with the treatment of clinoptilolite-type zeolites. In the practice of the treatment carried out under the same conditions for the samples of water contaminated with manganese from the Mantaro River, the manganese content decreased by 32%. It is concluded that manganese mitigation has been carried out according to adsorption by zeolites, in multilayers according to Freundlich. Research on clinoptilolite is recommended to integrate it into decontamination methods for rivers in our country.

Keywords: Contamination, manganese, zeolites, Mantaro river.

RESUMEN

El avance tecnológico desarrolla procesos industriales que impactan el medio ambiente con la generación de residuos. En la cuenca del río Mantaro las aguas están contaminadas por la minería y las poblaciones aledañas. La Autoridad Nacional del Agua (2018) informa que a la altura del punto RMant 12 se observa un incremento de los valores de manganeso en sus aguas. A 200 m. aguas arriba se encuentra la bocatoma del canal de irrigación agrícola margen izquierda del valle del Mantaro (RMBT), punto referencial para la investigación. El objetivo del presente estudio es mitigar el contenido de manganeso respecto a los estándares ECA 3 (0.20 mg/L). La investigación realizada en el laboratorio demostró para el caso del agua sintética una mitigación del 55% para el contenido del manganeso con el tratamiento de zeolitas tipo clinoptilolita. En la práctica del tratamiento realizado en las mismas condiciones para las muestras de agua contaminada con manganeso del río Mantaro disminuyó un 32%. Se concluye que la mitigación del manganeso se ha realizado de acuerdo a la adsorción por las zeolitas, en multicapas según Freundlich. Se recomienda la investigación de la clinoptilolita para integrarlo en métodos de descontaminación de los ríos en nuestro país.

Palabras clave: Contaminación, manganeso, zeolitas, río Mantaro.

¹ Filiación Institucional: Escuela Universitaria de Posgrado-UNFV

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-7448-4621>

Correspondencia: adriangomez3@yahoo.es

DOI: <https://doi.org/10.24039/rcv20221021446>

Introducción

La contaminación ambiental es un problema porque el contenido de la concentración de los metales pesados en suelos, plantas y aguas va en aumento, ya sea por la actividad agrícola, bajo la forma de fertilizantes o por la actividad industrial y minera. De acuerdo al monitoreo de la Autoridad Nacional del Agua, los valores obtenidos entre los años 2015 (ANA, 2015) al 2018 (ANA, 2018) en el punto RMant12, los valores del manganeso están incrementados. Aguas arriba, en el punto RMBT (Río Mantaro Boca Toma) donde se hizo un monitoreo de dos años, se observa el incremento del manganeso. El valor hallado del manganeso es de 0,27092 mg/L cantidad que se encuentra sobre el valor establecido en el Estándar de Calidad Ambiental (ECA) de acuerdo al Decreto Supremo N° 004-2017-MINAM, (p. 17) que para este elemento es no mayor de 0,20 mg/L. En base a esto el objetivo es mitigar el nivel del contenido de manganeso en las aguas del canal de regadío para la margen izquierda del valle del Mantaro a la altura del punto RMBT. La remoción del manganeso de las aguas contaminadas se hará con las zeolitas tipo clinoptilolita aprovechando su propiedad de adsorción tal como lo manifiesta Petkova (1997), desarrollada con las siguientes fases: “intercambio iónico, oxidación del manganeso y formación de capas en su superficie” (p.42). La justificación de la investigación es cumplir con las normas del ECA categoría 3 para las aguas utilizadas en el riego de cultivos agrícolas y consumo de los animales domésticos, los cuales deben tener una buena calidad. Esto implica que tanto sus componentes químicos como biológicos no comprometa el bienestar de los seres vivos y medio ambiente. De acuerdo a Prieto et al., (2009) señalan:

El metal pesado es un elemento químico metálico de alta densidad y es tóxico o venenoso en bajas concentraciones, se encuentran como minerales, sales u otros compuestos, no se degradan (natural o biológica) porque no cumplen funciones metabólicas específicas en los organismos vivos. Al ser metabolizado por las plantas se introducen a las cadenas alimenticias, de ahí a la atmósfera por volatilización, se movilizan a las aguas superficiales o subterráneas. El manganeso, como metal pesado se encuentra en el suelo como óxido o hidróxido y dentro del organismo tiene un efecto bioacumulativo (p. 30).

Método

2.1 Determinación del diseño

De acuerdo a Carlessi et al. (2018) el diseño es **pre experimental (GE)**, con pre y pos test con un solo grupo. (p.53) **GE O1 X O2**

O1 = Agua de río antes de tratamiento con zeolitas

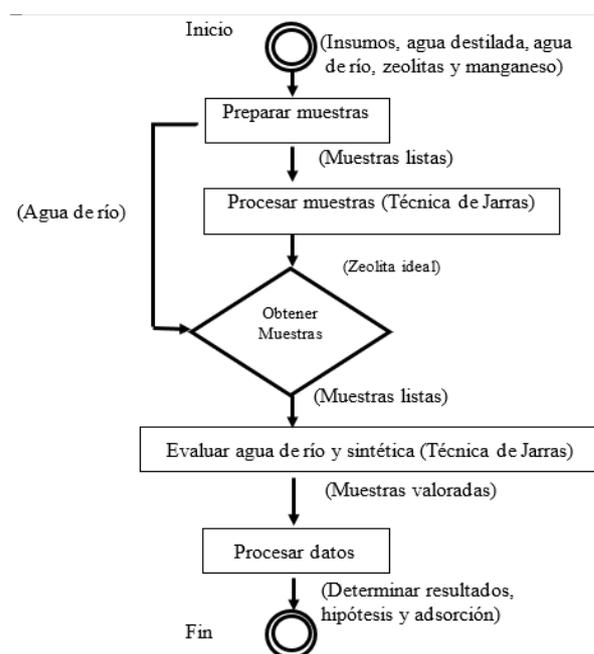
X = Variables ideales (tamaño de grano 40#, masa 10 g, pH, alcalino)

O2 = Agua de río después de tratamiento con zeolitas

2.2 Proceso de investigación

Figura 1

Diagrama de proceso de investigación



Nota: Fuente propia

2.3 Descripción de la cuenca del río Mantaro

La cuenca del río Mantaro de acuerdo al ANA (2018), se encuentra ubicada en la zona central del Perú, y pertenece a la vertiente del Océano Atlántico. Políticamente comprende los territorios de las regiones de Cerro de Pasco, Lima, Junín, Huancavelica y Ayacucho, constituido por 21 provincias y 186 distritos; su extensión es de 34.363 km². El río Mantaro nace en el lago Chinchaycocha, y termina desembocando en el río Ene. En la cuenca hay 2´086,995 habitantes, la agricultura es el sector más importante y la ganadería lechera es complementaria a la agricultura. La crianza de ovinos representa un 60% de la población pecuaria, seguido del bovinos, porcinos y camélidos. La minería es intensa en la cuenca alta del Mantaro, se extrae oro, plata, cobre y zinc.

Describiendo la ubicación del punto RMant12 de acuerdo al ANA, (2018) es “CIMIRM y Plan Meris; Distrito de Yauyos, provincia de Jauja, departamento Junín, UTM, 422743 E, 8699253 N y 3529 de Altitud.” (p.21)

El punto RMBT (ver Tabla 1) es el comienzo del canal de regadío de la margen izquierda del valle del Mantaro, punto base para la investigación.

Tabla 1
Ubicación de muestreo en el punto RMBT.

| Descripción | Ubicación | | | Código |
|---|-----------|------------|--------------------|--------|
| | Este (m.) | Norte (m.) | Altitud (m.s.n.m.) | |
| 200 m. aguas arriba del punto RMant12 CIMIRM Plan Meris (ANA) | 0446438 | 8695186 | 3383 | RMBT |

Nota: Ubicación determinada con GPS del punto de toma de muestra de las aguas del río Mantaro.

2.4 Ubicación del punto de toma de muestras RMBT

En la Tabla 1 podemos ver la ubicación del punto RMBT. Este lugar fue elegido porque cumple con todos los requisitos del Protocolo Nacional para Monitoreo de la calidad de los recursos hídricos superficiales de la Autoridad Nacional del Agua (2018) como son de accesibilidad, representatividad, frecuencia, facilidad de muestreo, toma de muestras y procedimientos.

Tabla 2
Frecuencia de monitoreo del Mn en las aguas del río Mantaro en el punto RMBT.

| Fecha | Muestra | Valor de Mn mg/L |
|------------|---------|------------------|
| 17/05/2019 | RM01 | 0,068 |
| 07/11/2019 | MO1 | 0,420 |
| 04/12/2019 | MO2 | 0,5221 |
| 23/01/2020 | MO1 | 0,210 |
| 27/02/2020 | MO1 | 0,120 |

Nota: Fuente propia, valores Laboratorio Universidad Nacional de Ingeniería.

Los resultados de la Tabla 2 muestran un promedio de 0,26802 mg/L, de Mn en RMBT

2.5 Zeolitas tipo Clinoptilolita

La muestra de zeolitas naturales tipo Clinoptilolita, adquirido en Ecuador – Guayaquil. El producto es MINERAPLUS de la empresa Zeomatec S.A. (Ver Tabla 3).

Tabla 3
Características de la zeolita tipo Clinoptilolita.

Nombre genérico = Zeolita natural

Nombre específico = Clinoptilolita

| Identificación del producto | |
|--|--|
| Nombre químico | Aluminosilicato altamente cristalizado |
| Tipo de mineral | No metálico |
| Presentación | Granulado (malla 4 -16), Polvo (malla 20-30)1.4 - 0.4 mm |
| Peso, por envase | 50 kg. |
| Formula química | SiO ₂ ,Al ₂ O ₃ ,MgO,H ₂ O |
| Composición Química | |
| Dióxido de silicio, Óxido de aluminio, Óxido de calcio. Óxido de potasio, Óxido de hierro y Óxido de sodio | |
| Propiedades Físicas y Químicas | |
| Estado físico | Polvo fino y granulado |
| Color | Verde azulado |
| pH solución acuosa al 5% | 7,6 |
| Selectividad | En su orden N,P,K y otros |
| Liberación de elementos | Lenta |
| Solubilidad en agua (20°C) | < 100 mg/litro |
| Densidad aparente | 300 - 400 kg/m ³ compactada 520 kg/m ³ |

Nota: Referencia Especificaciones técnicas Zeolita comercial ZZ (Salcedo, 2021, p. 56).

Figura 2
Identificación del punto de monitoreo de las aguas del río Mantaro.



Nota: Fuente propia, fotografías

2.6 Técnicas analíticas y equipos

Tabla 4
Técnicas analíticas y equipo de laboratorio.

| Parámetro /Laboratorio | Unidades | Equipo | Método |
|---------------------------------|-------------------------|--|--|
| Metales totales (SGS, INTERLAB) | mg/L | Espectrometría de masa | EPA 2008, Rev. 5.4: 1994. Determinación de oligoelementos en aguas y desechos por plasma acoplado inductivamente |
| Manganeso (UNI) | mg/L | Espectrofotómetro de Absorción Atómica Shimadzu AA 700 | APHA 3111B |
| Peso | g | Balanza analítica | Capacidad 100 g/0,000 g |
| pH | 0-14 | PH-911 | Electrodo de inmersión, contacto directo |
| Zeolitas Naturales (UNI) | Preparación de muestras | Preparación Mecánica: Molino de discos, Juego de Mallas, Rotap | Componentes del laboratorio Metalúrgico UNI. |
| Test de Jarras (INTERLAB) | Preparación de muestras | Modelo Básico | Velocidad, 200 rpm, Tiempo de tratamiento 0 – 360 min |

Nota: Normas de referencia y tipos de ensayo de los laboratorios con los que se trabajaron las muestras tomado de los diferentes informes de ensayo emitidos.

2.7 Procesos en laboratorio

Se desarrolla de acuerdo al diagrama del proceso de investigación (Ver figura 1)

2.7.1 Preparar muestras

2.7.1.1 Tratamiento a las zeolitas en el laboratorio metalúrgico, Universidad Nacional de Ingeniería (UNI). Consta de los siguientes pasos:

- Preparación Mecánica: Reducción de grano con molino de disco
- Selección de grano o Tamizado: Mallas #20, #40 utilizo, Rotap

2.7.1.2 Preparación de agua sintética en laboratorio

químico INTERLABS. Se realizó en el laboratorio químico con agua destilada adicionándole un peso determinado de Mn para simular una concentración conocida para el análisis del elemento que se desea determinar (patrón), el proceso es el siguiente. Se tomó un promedio del monitoreo de agua del río Mantaro por dos años en el punto RMBT y fue de 0,26802 mg/L de Mn, con esta cantidad se hizo el cálculo del contenido de manganeso a partir del sulfato manganoso mono hidratado ($MnSO_4 \cdot H_2O$), se aforo en 1 litro de agua destilada, este resultado se analizó en el laboratorio químico dando el valor 0,27092 mg/L, de contenido de Mn en el agua sintética cantidad patrón para la investigación.

2.7.2 Procesar muestras

2.7.2.1 Proceso de Jarras. De acuerdo a R-Chemical (2012) ésta técnica simula en el laboratorio los procesos químicos que ocurren cambios en el agua, tanto de río como agua destilada y la zeolita tipo clinoptilolita. El proceso es:

a) Se preparan las soluciones en matraces para cada una, con 250 ml. de agua sintética más zeolita en diversas condiciones (tamaño de grano, peso, tiempo, pH, concentración).

b) Procedimiento, de jarras: Cada matraz se coloca en el agitador orbital, por 6 horas a 200 rpm, luego se filtra, se adiciona HNO₃ 0,1 N (gotas) como preservante.

c) Se toma la cantidad apropiada (120 ml.) para enviar al laboratorio de análisis químico (SGS, acreditado por el Instituto Nacional de calidad (INACAL) con registro N° LE- 002), se etiqueta, y acondiciona la muestra en un contenedor especial para conservar temperatura, luminosidad y otros factores que puedan alterar el resultado, además se incluye un blanco viajero.

2.7.2.2 Determinación de valores ideales de zeolita con agua sintética. Se considera los parámetros de tamaño del grano de zeolita (#), masa (g.), tiempo de contacto (min.) y pH, con mayor % de Remoción (% R) de manganeso en la solución de agua sintética, según Cuchimaque et al. (2013) menciona el análisis granulométrico y también Penedo et al. (2015) menciona la velocidad y tiempo de contacto.

Tabla 5

Parámetros hallados para definir valor ideal de la zeolita de acuerdo al porcentaje de remoción del Mn.

| Variables | Parámetro de variable | Mn (mg/L) | Remoción (R) Mn % |
|------------------------------|-----------------------|-----------|-------------------|
| Tamaño de grano zeolita | #20 | 0,25074 | 7,4 |
| | #40 | 0,12223 | 54,9 |
| Masa y tiempo de tratamiento | 5 g., 60 min. | 0,26589 | 1,9 |
| | 10 g., 360 min. | 0,22163 | 18,2 |
| | 5g., 60 min. | 0,24833 | 8,03 |
| | 10 g., 360 min. | 0,21638 | 20,1 |
| pH | 6,2 (ácido) | 0,17819 | 34,2 |
| | 8,04 (alcalino) | 0,12223 | 54,9 |

2.7.3 Obtener muestra ideal

Esto son los valores de las variables ideales encontradas con mayor porcentaje de remoción (%R) 54,9, tamaño de grano (#40), masa del grano (10 g), tiempo de contacto (360 min.), pH de solución (alcalino). Patrón, agua sintética con una concentración de manganeso 0,27092 mg/L.

2.7.4 Evaluación de resultados

2.7.4.1 Evaluación de las aguas del río Mantaro con las variables ideales. Luego de hallar las condiciones de la zeolita ideal de acuerdo a la Tabla 5, se prepara en el laboratorio las muestras para el proceso de jarras de acuerdo a lo descrito, en 2.7.2.1. Pero utilizando agua de río.

Tabla 6

Concentración de Mn inicial (Ci) y concentración de Mn en equilibrio (Ce), (final) después del tratamiento con zeolitas, en aguas del río Mantaro en el punto RMBT.

| Concentración antes de tratamiento | | | Concentración después de tratamiento | | |
|------------------------------------|--------|-------------|--------------------------------------|--------|-------------|
| Componente | Código | Ci. Mn mg/L | Componente | Código | Ce. Mn mg/L |
| Agua río | RM-00 | 0,08679 | Agua río + zeolita #40, 10g, 360 min | RM-05 | 0,04531 |
| Agua río | RM-03 | 0,36615 | Agua río + zeolita #40, 10g, 360 min | RM-04 | 0,26524 |
| Agua río | RM-01 | 0,13228 | Agua río + zeolita #40, 10g, 360 min | RM-02 | 0,08643 |

2.7.4.2 Evaluación de isoterma de adsorción.

Mediante los métodos de Langmuir y Freundlich se determinó el tipo de adsorción del manganeso. Se calculó los valores del agua sintética y agua sintética más

zeolitas a diferentes concentraciones de manganeso (0,1 - 0,2 - 0,26 mg/L). El procedimiento químico también usa el proceso de jarras descrito.

Tabla 7

Valores de Langmuir y Freundlich a diferentes concentraciones (Conc).

| Conc. lab. Mn (mg/L) | Tipo agua | Código | Conc. Ci Mn (mg/L) | Tipo agua | Código | Conc. Ce Mn (mg/L) |
|----------------------|----------------|--------|--------------------|--------------------------|--------|--------------------|
| 0,10 | Agua Sintética | MA-01 | 0,09460 | Agua Sintética + Zeolita | MC-01 | 0,07775 |
| 0,20 | | MA-02 | 0,09262 | | MC-02 | 0,07022 |
| 0,26 | | MS-00 | 0,27092 | | MS-01 | 0,12223 |

2.7.5 Procesamiento de datos

Para el procesamiento de datos se realiza en dos puntos, uno para la comprobación de la hipótesis planteada y la determinación de las isotermas de adsorción.

2.7.5.1 Trabajos estadísticos

Se refiere a la comparación de medias muestrales del contenido de manganeso antes y después del tratamiento con zeolitas. Para esto se utiliza el estadístico T Student con los datos de las muestras obtenidas en el laboratorio químico utilizando el Software SPSS. La prueba de normalidad de acuerdo a Shapiro-Wilk da una significancia para concentración inicial (Ci) de 0,291, para la concentración de equilibrio (Ce) de 0,338, valores de significancia que son mayores al nivel de significancia (α) fijado de 0,05 (Ci: 0,291 > 0,05; Ce: 0,338 > 0,05). Luego de afirmar que los valores cumplen con una curva de distribución normal, se calcula los valores

de T Student, tanto para las Ci y Ce resultando una significancia bilateral de 0,082 y significancia lateral de 0,041, este valor (p-valor) es menor a 0,05 y (p-valor $0,041 \leq 0,05$). Esto indica que los valores de manganeso en las aguas del río Mantaro son menores después del tratamiento con zeolitas.

I) Prueba de hipótesis. Utilizando los datos de la Tabla 6 (Valores de agua de río antes del tratamiento Ci, y después del tratamiento con zeolitas Ce), se planteó:

- Nivel de significancia (α) = 0.05 ó 5%
- Para Hipótesis:

(Hipótesis nula). $H_0 = \mu_1 - \mu_2 \leq 0$

(Hipótesis alternativa) $H_1 = \mu_1 - \mu_2 > 0$

Dónde: μ_1 = media poblacional inicial - μ_2 = media poblacional final

II) Proceso T Student.

A. Elaborar el cuadro con medias (promedios)

Tabla 8

Valores para hallar el desvío estándar y t Student.

| n | Inicial (Ci) | Final (Ce) | Ci-Ce (d) | (d- \bar{d}) ² |
|----------------------------|--------------|------------|------------|------------------------------|
| 1 | 0,08679 | 0,04531 | 0,04148 | 0,0004522 |
| 2 | 0,36615 | 0,26524 | 0,10091 | 0,0014564 |
| 3 | 0,13228 | 0,08643 | 0,04585 | 0,0002854 |
| Suma (Σ) n = 3 | 0,58522 | 0,39698 | 0,18824 | 0,0021942 |
| Medias | 0,195073 | 0,13236 | 0,06274667 | 0,0021942 |
| | μ_1 | μ_2 | \bar{d} | $\Sigma(d-\bar{d})^2$ |

B. Hallando la desviación estándar (Sd):

$$Sd = \sqrt{\frac{\Sigma(d - \bar{d})^2}{(n - 1)}} = \sqrt{\frac{0,062746}{(3 - 1)}} = 0,03312256$$

C. Hallando t student (t):

$$t_c = \frac{\mu_1 - \mu_2}{\frac{Sd}{\sqrt{n}}} = \frac{(0,19507 - 0,132326)}{\frac{0,033123}{\sqrt{3}}} = 3,281154493$$

- Valor calculado (tc) = 3,281159
- Valor teórico (tt) (en tabla: gl=n-1=2; t=0,95) = 2,9 (UPT, tablas estadísticas)
- Dónde: gl = grados de libertad (n-1=2). t= valores de probabilidad.
- Se rechaza Ho si: tc ≥ tt, de acuerdo Anderson et al. (2008; p. 363)

D. Decisión:

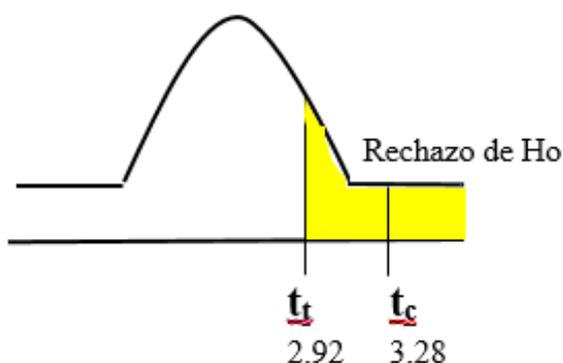
La media de la concentración de manganeso en las aguas del río Mantaro a la altura del punto RMBT es menor después del tratamiento con zeolitas tipo clinoptilolita, Se cumple lo planteado en hipótesis alterna (H1 = μ1 - μ2 > 0).

2.7.5.2 Isotermas de adsorción

De acuerdo a lo explicado en la evaluación de las isotermas de adsorción, y con los datos obtenidos de la Tabla 7, se procedió al cálculo de los valores, de acuerdo a la técnica indicada.

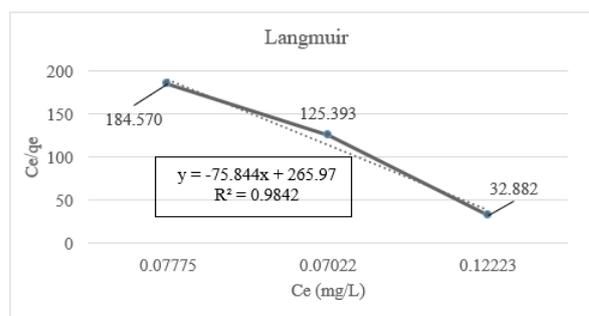
I) Proceso de Langmuir. Los datos son: Solución 0.25 L, Masa zeolitas 10 g, se procedió de acuerdo a Bosch et al. (2014)

Figura 3
Gráfica de aceptación o rechazo de hipótesis nula Ho



Nota. Interpretación de resultado

Figura 4
Representación lineal de Langmuir



Ecuación de la línea de tendencia:

$$Y = -75,844x + 265,97$$

II) Proceso de Freundlich. Los datos para este proceso son: Solución 0,25 L, Masa zeolitas 10 g. Se procedió según Bosch et al. (2014).

Tabla 9
Proceso de Langmuir.

| Conc. Lab Mn (mg/L) | Agua Sint. Ci (mg/L) | Agua Sint +Ze Ce (mg/L) | x= Ci-Ce | x/m | Cant adsor (qe) qe=v*(ci-ce)/m | Ce/qe |
|---------------------|----------------------|-------------------------|----------|---------|--------------------------------|----------|
| 0,10 | 0,09460 | 0,07775 | 0,0169 | 0,00169 | 0,00042 | 184.5697 |
| 0,20 | 0,09262 | 0,07022 | 0,0224 | 0,00224 | 0,00056 | 125.3929 |
| 0,26 | 0,27092 | 0,12223 | 0,1487 | 0,01487 | 0,00372 | 32.8818 |

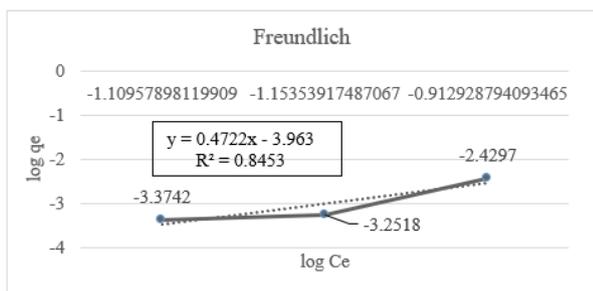
Nota. Elaboración propia, Donde qe = cantidad adsorbida en equilibrio, y V= volumen de solución

Tabla 10
Proceso de Freundlich.

| Conc. Lab Mn (mg/L) | Agua Sint. Ci (mg/L) | Agua Sint+Ze Ce (mg/L) | x= Ci-Ce | Cant adsor eq. $q_e=v^*(ci-ce)/m$ | log q_e | log Ce |
|---------------------|----------------------|------------------------|----------|-----------------------------------|-----------|---------|
| 0,10 | 0,09460 | 0,07775 | 0.0169 | 0,00042 | -3,3742 | -1,1096 |
| 0,20 | 0,09262 | 0,07022 | 0,0224 | 0,00056 | -3,2518 | -1,1535 |
| 0,26 | 0,27092 | 0,12223 | 0,1487 | 0,00372 | -2,4297 | -0,9129 |

Nota. Ref. SGS MA2114957, más cálculos

Figura 5
Representación lineal de Freundlich.



Ecuación de la línea de tendencia:

$$Y = 0,4722x - 3,963$$

III) Valores calculados de Langmuir y Freundlich.

Estos valores se calculan en función al coeficiente de correlación (R^2) y a la ecuación de la línea de tendencia del gráfico luego son relacionados con los parámetros de eficiencia de adsorción, para obtener la isoterma favorable.

Tabla 11
Parámetros determinados.

| Langmuir | | | Freundlich | | |
|--------------------------------------|----------------------------------|-----------------------|--|------------------------|---------------------------------------|
| Ec. Lineal de tendencia | $Y = -75,84x + 265,95$ | | Ec. Lineal de tendencia | $Y = 0,4722x - 3,963$ | |
| Capacidad de adsorción max. (q max) | $1/q_{max} =$ $q_{max} =$ | -75,844 -0,0131849 | Indicador aproximado Capacidad adsorción | Log $k_f =$ $k_f =$ | -3,963 0,0001088 |
| Coefficiente de correlación | $R^2 =$ | 0,9842 | Coefficiente de correlación | $R^2 =$ | 0,8453 |
| Constante de afinidad (b) | $1/(b \cdot q_{max}) =$ $b =$ | 265,97 -0,2851 | Constante de afinidad (n) | $1/n =$ $n =$ | 0,4722 2,1177 |
| Regresión Lineal | RL = | 1,08372 | | | |
| Relación con eficiencia de adsorción | RL > 1 | Isoterma no favorable | Relación con eficiencia de adsorción | $0 < 1/n < 1$ | $0 < 0,472 < 1$ Isoterma favorable |

Nota. Referencia de valores calculados

Resultados

El valor inicial para el desarrollo de la investigación fue 0,27092 mg/L, como se indica en la preparación de agua sintética en el laboratorio químico INTERLABS; este valor fue el patrón para la investigación. Luego se determinó los valores ideales para la zeolita tipo clinoptilolita, los cuales fueron tamaño de grano #40, masa 10g., tiempo de contacto 360 min. y pH 7,6 (alcalino) (ver Tabla 5), con estos valores se evaluó las aguas del río Mantaro, antes y después del tratamiento con las zeolitas. Con los resultados de laboratorio se realizó la contrastación de hipótesis, por medio del software SPSS, y de acuerdo al proceso de t Student resulto una significación lateral de 0,041 (p-valor); valor por debajo del nivel de significancia propuesto ($\alpha = 0,05$); esto

indica que las aguas de río antes del tratamiento tienen mayor contenido de Mn, que después del tratamiento con zeolitas. Esto se justifica con la t Student calculada, cuya hipótesis alterna es aceptada. Para concluir se hizo el cálculo de las isothermas de adsorción utilizando las Tablas 9 y 10, mediante las teorías de Langmuir y Freundlich, teniendo como resultado favorable los cálculos de Freundlich con la relación de eficiencia de adsorción ($0 < 0.4722 < 1$).

Discusión

La mayor remoción (%R) de Mn entre agua sintética y el agua natural del río Mantaro, lo obtenemos con el agua sintética 54.9%, es mayor que el valor promedio del agua natural de río Mantaro.

Tabla 12
Comparación de remoción de Mn entre agua sintética con agua de río.

| Antes de tratamiento | | Después de tratamiento | | % R |
|--------------------------|-----------|--------------------------|-----------|-------|
| Componentes | Ci (mg/L) | Componentes | Ce (mg/L) | |
| Agua sintética | 0,27092 | Agua sintética + zeolita | 0,12223 | 54,9 |
| Agua natural río Mantaro | 0,195073 | Agua de río + zeolita | 0,13236 | 32,15 |

Nota. Referencia propia calculada

Esto se puede explicar porque la toma de muestras del agua de río se efectuó en época de pandemia (poca actividad minera) con valores por debajo de los estándares ECA (ver Tabla 6) también según Morante (2004), la afinidad iónica con otros elementos en el agua de río respecto al Mn es mayor. En el caso de los iones de calcio (Ca) señala Petkova (1997), disminuye la efectividad de las zeolitas, otro punto a considerar sería la obstrucción de los micros poros de la zeolita por partículas (arcillas, hongos) obstaculiza la adsorción del Mn.

Al elegir como valores ideales el tamaño de grano malla #40, se entiende que la superficie efectiva de adsorción en la zeolita es más extensa en los granos de menor diámetro teniendo mejor oportunidad la formación de las multicapas, de óxidos de Mn, la misma deducción es para el peso mayor de los granos de zeolita.

Para la formulación de las hipótesis de acuerdo a Anderson et al. (2008) se determinó con medias muestrales pareadas, porque se evaluó en dos momentos antes y después y se relacionó; es decir, que un elemento

esta emparejado con otro ($H_0 = \mu_1 - \mu_2 \leq 0$, $H_1 = \mu_1 - \mu_2 > 0$). La conclusión es que se acepta la hipótesis alterna (H_1), es decir la cantidad de Mn en el agua de río Mantaro es mayor antes del tratamiento con zeolitas en el punto RMBT.

Respecto a la isoterma de adsorción, según Bosch et al. (2014) se ajustan datos experimentales bibliográficos, de proceso Batch a modelos empíricos las isothermas de adsorción.

El proceso de Freundlich es favorable porque cumple con la relación de eficiencia de adsorción $0 < 0.4722 < 1$, es decir que la mitigación del Mn por las zeolitas tipo clinoptilolita se hace por multicapas como lo indican los cálculos.

De acuerdo a la bibliografía revisada a nivel Perú esta forma de evaluación es novedosa y podría aplicarse en varios ríos para la descontaminación de metales pesados.

Conclusiones

En base a la investigación realizada las fuentes de contaminación de las aguas del río son la minería, industria y poblaciones aledañas, como lo señala Prieto et al., (2009). En el caso de los agricultores la contaminación del río se da por medio de los fertilizantes usados en sus campos.

La experiencia demostró que el uso de la zeolita tipo clinoptilolita mitigó el contenido de manganeso de las aguas del río Mantaro a la altura del punto RMBT, bocatoma del canal de regadío de la margen izquierda del valle del Mantaro con un porcentaje de remoción de 32,15 %, debido a su propiedad de adsorción, que se realiza por multicapas.

Este estudio puede ser un punto de apoyo a las teorías a implementar en el país para afrontar el problema de la contaminación de aguas de los ríos, con el tipo de zeolita que se puede encontrar en el país, de acuerdo al proceso seguido en el laboratorio.

En base a lo observado la adsorción de la zeolita generalmente se optimiza con pH alcalino (> %R).

Se recomienda incentivar el estudio geológico en las zonas volcánicas del país (Arequipa y zona centro de Junín), ya que la génesis de la zeolita, clinoptilolita es volcánico.

Financiamiento: Autofinanciado

Conflicto de Interés: el autor del artículo declara que no existe ningún potencial de conflicto de interés.

Referencia

- Anderson, D., Sweeney, D. y Willians, T. (2008). Estadística para Administración y Economía. Mexico: Cengage Learning Editores. <https://www.upg.mx/wp-content/uploads/2015/10/LIBRO-13-Estadística-para-administración-y-economía.pdf>
- Autoridad Nacional del Agua (2018) *Monitoreo calidad del agua superficial cuenca del río Mantaro – Noviembre-2018*. (Informe técnico) ANA, Lima.
- http://siar.regionhuancavelica.gob.pe/sites/default/files/archivos/public/docs/5_informe_tecnico_resultados_mon.cuenca_del_mantaro_mayo_2018.pdf
- Bosch, A., Llatser, B., Lopez, S., Martinez, A. y Vendrell, L. (2014). Reutilización del raspo de uva para la eliminación de aguas que contienen cobre Isoterma de adsorción. <https://grupo3p2.wixsite.com/proyecto2/análisis-y-resultados>
- Carlessi, H., Reyes, C. y Mejía, K. (2018). Manual de términos en investigación científica, tecnológica y humanística. Lima: Universidad Ricardo Palma. <https://www.urp.edu.pe/pdf/id/13350/n/libro-manual-de-terminos-en-investigacion.pdf>
- Cuchimaque, C., Vargas, L. y Ríos, C. (2013). Remoción de Fe y Mn en aguas naturales por adsorción-oxidación sobre clinoptilolita. Revista de la Facultad de Ingeniería Antioquia (Medellín), 66(1), 24-44. <https://www.redalyc.org/pdf/430/43027041002.pdf>
- Decreto supremo N° 004-2017-MINAM. Decreto Supremo que aprueba Estándares de Calidad Ambiental (ECA) para Agua y establecen Disposiciones Complementarias. (07 de junio de 2017). <https://www.minam.gob.pe/wp-content/uploads/2017/06/DS-004-2017-MINAM.pdf>
- Morante, F. (2004). Las zeolitas de la costa de Ecuador (Guayaquil), Geología, caracterización y aplicaciones [Tesis de doctorado, Universidad Politécnica de Madrid]. Archivo Digital UPM. <https://oa.upm.es/740/1/06200413.pdf>

- Penedo, M., Manals, E., Calzadillo, M. y Salas, D. (2015). Adsorción de níquel y cobalto sobre carbón activado de cascara de coco. http://scielo.sld.cu/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S2224-61852015000100010&lng=es&tlng=es
- Petkova, V. (1997). Uso de zeolitas naturales en la remoción de manganeso. RTQ (México D.F), 12(3), 41-49. <http://hdl.handle.net/123456789/1273>
- Prieto, J., Gonzales, C., Roman, A. y Prieto, F. (2009). Contaminación y fitotoxicidad en plantas por metales pesados provenientes de suelos y agua. Tropical and Subtropical Agroecosystems (Yucatán), 10(1): 29-44. <https://www.redalyc.org/pdf/939/93911243003.pdf>
- R-Chemical. (2012). La prueba de jarras en una planta de tratamiento de agua potable. <http://www.r-chemical.com/la-prueba-de-jarras-en-una-planta-de-tratamiento-de-agua-potable/>
- Resolución Jefatural N° 010 -2016, Protocolo nacional para el monitoreo de la calidad de los recursos hídricos superficiales. (11 de enero de 2016). https://www.ana.gob.pe/sites/default/files/normatividad/files/r.j._010-2016-ana_o.pdf
- Salcedo, V. (2021). *Estudio de las propiedades físicas de zeolita natural (aluminosilicato) de tipo clinoptilolita para remplazo parcial del cemento portland.* <https://repositorio.uta.edu.ec/bitstream/123456789/32000/1/Tesis%20I.%20C.%201423%20-%20Salcedo%20Rivera%20Ver%c3%b3nica%20Elizabeth.pdf>