Evaluación de la corteza de pino natural e impregnada con nanopartículas de magnetita para la remoción de hierro y manganeso en aguas subterráneas de Alto de La Parra, Tomé

F. Barrientos Mauriz [1], P. Salgado Mendoza [2], R. King St-Onge [3]

RESUMEN

La información sobre la calidad del agua subterránea del sector Alto de La Parra, Tomé, es limitada. Este estudio caracterizó el agua de un pozo del sector y evaluó la remoción de hierro (Fe) y manganeso (Mn) mediante corteza de pino natural e impregnada con nanopartículas de magnetita. Ambos materiales se compararon en columnas de jeringa (2 g, 100 mL y tres réplicas). Luego, la corteza impregnada se evaluó en un sistema de múltiples etapas (10 g y 1000 mL) mediante un balance de masa. El agua de pozo presentó 0,40 mg/L de Mn, superior al límite de 0,10 mg/L de la NCh409/1.Of2005, lo que limita su uso para consumo humano, además de 0,20 mg/L de Fe y pH 6,3. En las columnas de jeringa, la impregnación con magnetita aumentó la remoción promedio de Mn de 18,8 a 47,9 %. En el sistema de múltiples etapas, el material retuvo el 80 % del Fe ingresado, sin señales de saturación, pero solo el 21,9 % del Mn, cuya retención se detuvo después de los 625 mL. La corteza impregnada mostró potencial para remover Fe, mientras que su desempeño frente al Mn fue limitado, posiblemente por el breve tiempo de contacto.

PALABRAS CLAVES: *Agua subterránea; corteza de pino; magnetita.*

ABSTRACT

Information on groundwater quality in the Alto de La Parra sector, Tomé, is limited. This study characterized the water from a well in the sector and evaluated the removal of iron (Fe) and manganese (Mn) using natural pine bark and pine bark impregnated with magnetite nanoparticles. Both materials were compared in syringe columns (2 g, 100 mL, and three replicates). Then, the impregnated bark was evaluated in a multiple-stage system (10 g and 1000 mL) through a mass balance. The well water contained 0.40 mg/L of Mn, above the 0.10 mg/L limit of NCh409/1.Of2005, which limits its use for human consumption, as well as 0.20 mg/L of Fe and a pH of 6.3. In the syringe columns, impregnation with magnetite increased the average Mn removal from 18.8 to 47.9%. In the multiple-stage system, the material retained 80% of the incoming Fe, with no signs of saturation, but only 21.9% of the Mn, whose retention stopped after 625 mL. The impregnated bark showed potential for Fe removal, whereas its performance for Mn was limited, possibly due to the short contact time.

KAYWORDS: *Groundwater; pine bark; magnetite.*

[1]Estudiante, Carrera Ingeniería Civil, Universidad Católica de la Santísima Concepción, Chile, fbarrientos@ing.ucsc.cl

[2]Profesor guía, Departamento de Ingeniería Civil, Universidad Católica de la Santísima Concepción, Chile, psalgado@ucsc.cl

[3]Profesor informante, Departamento de Ingeniería Civil, Universidad Católica de la Santísima Concepción, Chile, rking@ucsc.cl

1. INTRODUCCIÓN

El agua es fundamental para la vida, las actividades humanas y el funcionamiento de los ecosistemas. Sin embargo, la disponibilidad de agua dulce para estos usos es limitada. En este contexto, las aguas subterráneas constituyen una reserva importante para el abastecimiento humano y el desarrollo de actividades agrícolas y productivas (UNESCO, 2022). En Chile, el crecimiento económico y el desarrollo social de las últimas décadas han generado demandas cada vez mayores sobre los recursos hídricos, y varias zonas del país, principalmente entre las regiones de Atacama y La Araucanía, han experimentado situaciones de sequía (Ministerio de Obras Públicas, 2012). Las aguas subterráneas circulan y se almacenan en los poros, fracturas y discontinuidades del subsuelo, donde interactúan con las rocas y los minerales e incorporan elementos que pueden modificar sus características fisicoquímicas (Appelo & Postma, 2005). Por ello, su calidad depende de factores como la geología, las condiciones hidrogeológicas, el tiempo de residencia y las características del acuífero (Custodio & Llamas, 1983). En consecuencia, la determinación de parámetros como el pH, la conductividad eléctrica, los sólidos disueltos totales y la concentración de elementos específicos permite caracterizar el recurso, evaluar su aptitud para distintos usos y contribuir a una gestión hídrica informada (Sistema de las Naciones Unidas en Chile [SNU], 2021; Toro Andrade, 2022).

El sector Alto de La Parra se ubica en la comuna de Tomé, Región del Biobío, en la Cordillera de la Costa. Según el mapa geológico del cuadrángulo Tomé (Campo II, 2005), en el entorno del sector afloran rocas metamórficas, rocas graníticas del batolito costero y depósitos sedimentarios más recientes. La presencia del batolito costero es un antecedente a considerar, ya que la meteorización de rocas graníticas puede constituir una fuente natural de Mn en el agua subterránea. Estas rocas contienen minerales que incorporan Fe y Mn en su estructura, y su alteración, junto con la infiltración del agua a través del suelo y de la roca fracturada, puede favorecer la liberación de estos elementos hacia el acuífero. Aunque este aspecto no fue evaluado en este trabajo, permite contextualizar la presencia de Mn en el agua del pozo estudiado.

Entre los elementos que pueden encontrarse en aguas subterráneas se encuentran el hierro (Fe) y el manganeso (Mn). Su presencia puede relacionarse con la disolución de minerales y con las condiciones fisicoquímicas del acuífero. Cuando sus concentraciones son elevadas, pueden producir coloración, sabor metálico, precipitados e incrustaciones en los sistemas de distribución. La Norma Chilena NCh409/1.Of2005 establece límites máximos de 0,3 mg/L para hierro y de 0,1 mg/L para manganeso en el agua potable, aplicables en todo el territorio nacional (Instituto Nacional de Normalización [INN], 2005). En esta investigación, dichos valores se utilizaron como referencia para interpretar los resultados de la caracterización inicial del agua subterránea.

La remoción de metales presentes en el agua puede abordarse mediante diferentes métodos, entre los que se encuentran la precipitación química, la coagulación-floculación, la flotación, la adsorción, el intercambio iónico, la filtración, los procesos de membrana, la electrocoagulación, la electroflotación, la electrooxidación y la fotocatálisis (Qasem *et al.*, 2021). Estas alternativas presentan distintos niveles de eficiencia, selectividad y capacidad de tratamiento; sin embargo, algunas requieren un elevado consumo de reactivos y energía, presentan costos operacionales importantes o generan lodos y otros residuos que deben ser tratados posteriormente. En este contexto, la adsorción constituye una alternativa de interés debido a su relativa simplicidad operacional, versatilidad y posibilidad de emplear materiales de bajo costo, particularmente aquellos provenientes de recursos naturales o residuos vegetales (Lindholm-Lehto, 2019; Şen *et al.*, 2015). El uso de estos biorecursos permite valorizar subproductos de origen vegetal, reducir la generación de residuos y disminuir la dependencia de materiales convencionales, en concordancia con los principios de la economía circular (Macena *et al.*, 2025). Entre estos materiales se encuentran las biomasas lignocelulósicas, cuya capacidad de biosorción se relaciona con la

presencia de grupos funcionales superficiales, como carboxilo, amino, hidroxilo, fosfato y tiol, capaces de interactuar con especies metálicas mediante mecanismos de atracción electrostática, complejación, coordinación, intercambio iónico y microprecipitación (Lindholm-Lehto, 2019; Qasem *et al.*, 2021). Entre las biomasas estudiadas destaca la corteza de *Pinus radiata*, debido a su disponibilidad y a la presencia de componentes lignocelulósicos que pueden proporcionar sitios activos para la retención de especies metálicas, tanto en su estado natural como después de ser modificada (Vázquez *et al.*, 2002; Şen *et al.*, 2015).

Una alternativa para modificar las propiedades de estos biosorbentes consiste en incorporar nanopartículas, es decir, partículas con dimensiones entre 1 y 100 nm que, por su pequeño tamaño, presentan una elevada superficie específica y una alta reactividad (Khan *et al.*, 2019). Para la remoción de metales en medios acuosos se han estudiado nanomateriales basados en óxidos metálicos, hierro de valencia cero y materiales carbonosos, los cuales pueden incorporarse a matrices de carbón, quitosano, polímeros, almidón y biomasa debido a sus propiedades superficiales y capacidad de interacción con distintas especies metálicas (Qasem *et al.*, 2021). Entre estos materiales, las nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4) presentan especial interés por sus propiedades superficiales y magnéticas, que pueden favorecer la retención de especies metálicas y facilitar la recuperación del adsorbente mediante la aplicación de un campo magnético (Phouthavong *et al.*, 2022). La incorporación de Fe_3O_4 a una biomasa lignocelulósica permite combinar los grupos funcionales propios de la matriz vegetal con las propiedades de la nanopartícula, lo que podría favorecer la retención de metales y facilitar la separación del biosorbente después del tratamiento (Phouthavong *et al.*, 2022). Este proceso puede realizarse mediante métodos como la coprecipitación, la tecnología de alta gravedad o el injerto de grupos funcionales; sin embargo, durante su evaluación deben considerarse la estabilidad, la regeneración, la reutilización del material y la posible liberación de partículas (Qasem *et al.*, 2021). En este sentido, la impregnación de la corteza de *Pinus radiata* con Fe_3O_4 representa una alternativa de interés para evaluar la remoción de Fe y Mn en aguas subterráneas, cuyo desempeño puede variar según el pH, la cantidad de biosorbente, el tiempo de contacto, la concentración inicial de los metales y las condiciones de operación del sistema de filtración (Macena *et al.*, 2025).

La información disponible sobre la calidad del agua subterránea en Alto de La Parra es limitada, y no se encontraron antecedentes que permitan establecer si sus concentraciones de Fe y Mn restringen su uso para consumo humano. Asimismo, son escasos los estudios sobre el uso de corteza de pino impregnada con Fe_3O_4 para tratar agua subterránea real mediante filtración. Por ello, esta investigación se centró en caracterizar el agua de un pozo del sector y, a partir de esa caracterización, evaluar una alternativa de tratamiento en dos etapas, primero mediante una columna de jeringa y luego mediante un sistema de filtración de múltiples etapas.

La pregunta que orientó el estudio fue: ¿cuál es la calidad fisicoquímica del agua subterránea de un pozo ubicado en el sector Alto de La Parra y cuál es la eficiencia de remoción de Fe y Mn de la corteza de pino natural e impregnada con nanopartículas de Fe_3O_4 bajo condiciones experimentales de laboratorio? Como hipótesis, se planteó que la corteza de pino impregnada con nanopartículas de Fe_3O_4 permitiría disminuir las concentraciones de Fe y Mn, aunque su desempeño dependería de las características del agua y de las condiciones de operación. En concordancia con lo anterior, el objetivo general de este estudio fue caracterizar la calidad fisicoquímica del agua subterránea del sector Alto de La Parra y evaluar la eficiencia de remoción de Fe y Mn de la corteza de pino natural e impregnada con nanopartículas de Fe_3O_4.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

La metodología se diseñó para responder al objetivo de caracterizar la calidad fisicoquímica del agua subterránea y evaluar la remoción de Fe y Mn mediante corteza de pino natural y corteza de pino impregnada con nanopartículas de Fe_3O_4, con el fin de comparar sus porcentajes de remoción. El procedimiento comprendió cuatro

etapas: descripción del área de estudio y muestreo del agua subterránea; preparación e impregnación del biosorbente; evaluación experimental mediante filtración en columna, primero comparando ambos materiales en una columna de jeringa y luego evaluando el material seleccionado en un sistema de múltiples etapas; y determinación de la eficiencia de remoción de Fe y Mn mediante el porcentaje de remoción y el balance de masa.

2.1 Área de estudio y punto de muestreo

La investigación se desarrolló en el sector Alto de La Parra, ubicado en la localidad de Punta de Parra, comuna de Tomé, Región del Biobío. El área se localiza aproximadamente a 6 km al sur del centro urbano de Tomé, en las coordenadas 36°39′36,7″ S y 72°57′21,1″ O, referidas al sistema WGS 84. El sector corresponde a una zona costera emplazada sobre una colina elevada a aproximadamente 211 m s. n. m. La ubicación del área de estudio y del punto de muestreo se presenta en la Figura 1.

El agua utilizada en la investigación se obtuvo desde un pozo ubicado en el sector Alto de La Parra. Este pozo constituyó el punto de muestreo y la fuente de agua subterránea empleada en la caracterización fisicoquímica y en los ensayos de filtración.

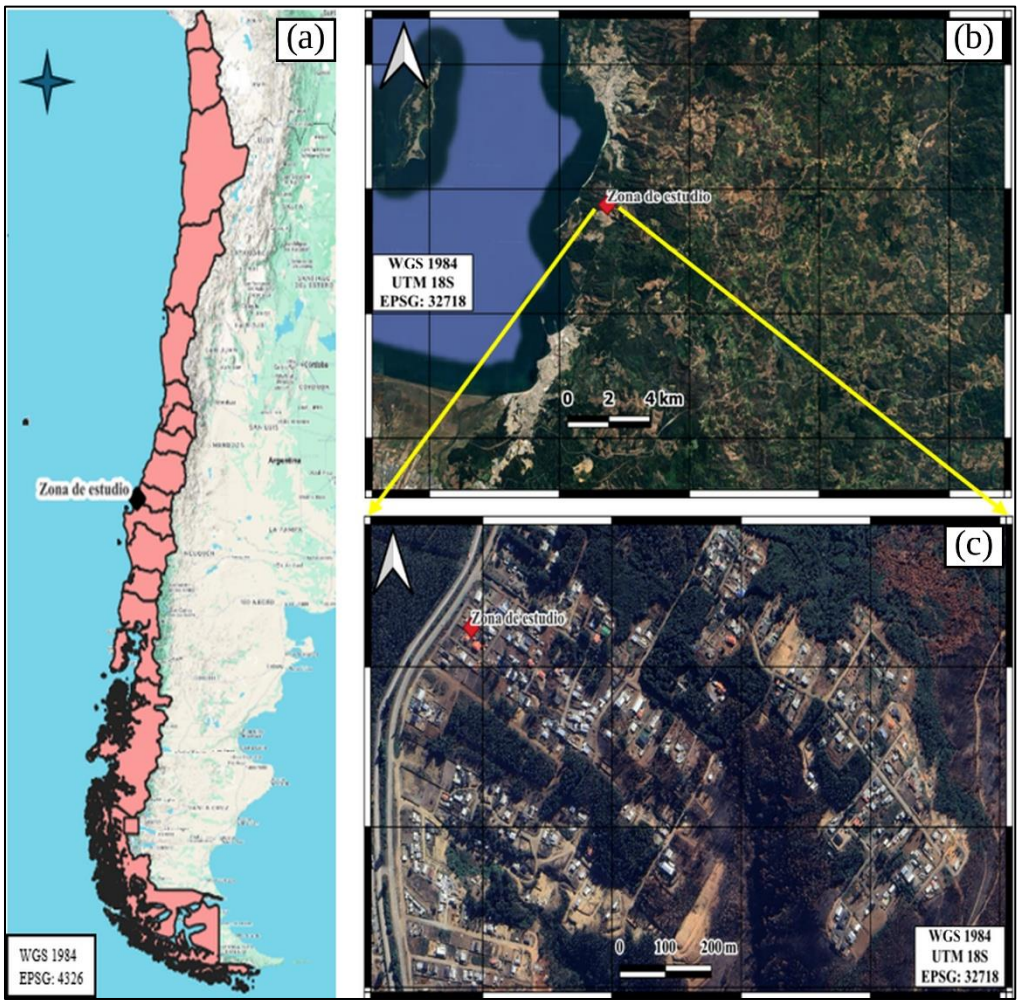


Figura 1. Ubicación del área de estudio: (a) localización de la zona de estudio en Chile; (b) vista satelital del entorno del sector; (c) detalle del sector Alto de La Parra y del punto de muestreo. Fuente: Elaboración propia.

2.2 Muestreo y caracterización de la calidad del agua

Las muestras de agua subterránea se obtuvieron durante las pruebas de bombeo realizadas en el pozo indicado en la Sección 2.1. El procedimiento de recolección se realizó considerando las recomendaciones generales establecidas en la NCh409/2.Of2004 (INN, 2004), con el propósito de reducir posibles fuentes de contaminación y favorecer la representatividad de las muestras. Para la recolección se utilizaron botellas plásticas de PET previamente lavadas y acondicionadas mediante tres enjuagues consecutivos con agua proveniente del mismo punto de muestreo. Posteriormente, las muestras fueron transportadas al laboratorio y conservadas bajo refrigeración hasta la realización de los análisis. La toma de muestras se presenta en la Figura 2.



Figura 2. Fotografía de la toma de muestras de agua subterránea desde el pozo ubicado en el sector Alto de La Parra, comuna de Tomé. Fuente: Elaboración propia.

Las concentraciones de Fe, Mn y los demás analitos químicos se determinaron mediante un espectrofotómetro HI801 (Hanna Instruments), utilizando los reactivos específicos indicados por el fabricante. El Fe se determinó con el método Hierro Rango Alto, una adaptación del método de la fenantrolina, que tiene un rango de 0,00 a 5,00 mg/L, una resolución de 0,01 mg/L y una exactitud de ±0,04 mg/L ±2 % de la lectura a 25 °C. El Mn se determinó con el método Manganeso Rango Alto, una adaptación del método del periodato, que tiene un rango de 0,0 a 20,0 mg/L, una resolución de 0,1 mg/L y una exactitud de ±0,2 mg/L ±3 % de la lectura a 25 °C (Hanna Instruments, s. f., pp. 127, 134). El fabricante no informa un límite de detección para estos métodos, por lo que la resolución se consideró como la menor variación de concentración que el equipo puede registrar. El pH, la conductividad eléctrica y los sólidos disueltos totales se determinaron mediante un equipo multiparámetro HI5522 (Hanna Instruments), previamente calibrado de acuerdo con las especificaciones del fabricante. Para el pH, el equipo tiene una resolución de 0,01 y una exactitud de ±0,01 unidades de pH ±1 dígito; para la conductividad eléctrica y los sólidos disueltos totales, la exactitud es de ±1 % de la lectura (Hanna Instruments, 2015, pp. 8–10).

2.3 Preparación e impregnación del material biosorbente

Se utilizó corteza de pino como material biosorbente, tanto en estado natural como impregnada con nanopartículas de magnetita. El material fue tamizado y se seleccionó la fracción retenida en una malla de 600 µm. Posteriormente,

se lavó con agua desionizada en ebullición, a 100 °C, durante una hora. Finalizado el lavado, la corteza se separó mediante filtración al vacío y se enjuagó tres veces con agua desionizada. Finalmente, se secó en estufa a 60 °C durante 24 horas y se almacenó en recipientes herméticos hasta su utilización.

Las nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4) se sintetizaron mediante coprecipitación química. Para ello, se prepararon 100 mL de una solución de $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ a partir de 2,80 g del reactivo y 100 mL de una solución de $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ a partir de 1,13 g. Ambas soluciones se mezclaron bajo agitación magnética y se calentaron hasta 60 °C. Posteriormente, se adicionó lentamente NaOH 1 $mol \cdot L^{-1}$ hasta alcanzar un pH de 11. La suspensión se mantuvo a 80 °C durante algunos minutos. El precipitado se separó mediante decantación magnética y se lavó tres veces con agua desionizada. La impregnación se realizó incorporando 200 mL de la suspensión de nanopartículas al material previamente acondicionado. La mezcla se mantuvo en un incubador con agitación orbital a 30 °C y 220 rpm durante 48 horas. Luego, el material se recuperó mediante filtración al vacío, se lavó con agua desionizada hasta eliminar el exceso de nanopartículas y se secó en estufa a 60 °C durante 24 horas.

2.4 Ensayos de filtración en columna

La evaluación experimental mediante filtración en columna se desarrolló en dos etapas. La primera correspondió a un ensayo realizado en una columna de jeringa, mientras que la segunda consistió en un ensayo de filtración con mayor volumen tratado mediante un sistema de múltiples etapas.

2.4.1 Ensayo de filtración en columna de jeringa

El primer ensayo se realizó en una columna de lecho fijo construida a partir de una jeringa de polipropileno adaptada para operar por gravedad. El biosorbente se dispuso en la zona central de la columna y se confinó entre dos filtros inertes, que actuaron como soporte del lecho y evitaron el arrastre de partículas durante la filtración. El sistema se presenta en la Figura 3.



Figura 3. Columna de jeringa utilizada en los ensayos de filtración. Fuente: Elaboración propia.

Se evaluaron dos configuraciones: C1, corteza de pino natural, y C2, corteza de pino impregnada con Fe_3O_4 (Tabla 1). Para cada configuración se realizaron tres ensayos independientes (réplicas), cada uno en una columna distinta con 2 g de biosorbente nuevo y bajo las mismas condiciones experimentales (n = 3). En cada ensayo se hicieron pasar 100 mL de agua de pozo a través del lecho, sin reemplazar el biosorbente, y el efluente se recolectó en cuatro fracciones consecutivas de 25 mL (0–25, 25–50, 50–75 y 75–100 mL). Cada fracción se recolectó completa en un recipiente distinto, se analizó por separado y luego se descartó, de modo que cada resultado corresponde a una muestra independiente del agua que atravesó el lecho en ese intervalo. El paso de la primera fracción tardó aproximadamente 30 s y el de las siguientes, alrededor de 10 s.

En cada fracción se determinaron las concentraciones de Fe y Mn según el método descrito en la Sección 2.2. La remoción se calculó para cada réplica, utilizando como concentración inicial los valores obtenidos en la caracterización del agua de pozo (Fe = 0,20 mg/L; Mn = 0,40 mg/L). Los resultados se expresaron como media ± desviación estándar muestral de las tres réplicas para cada fracción. Además, para cada réplica se calculó la remoción promedio de sus cuatro fracciones, y estos valores se resumieron como media ± desviación estándar (n = 3). El biosorbente para el ensayo a mayor escala se seleccionó según su remoción de Mn, ya que este fue el único parámetro que superó el valor de referencia de la NCh409/1.Of2005 en el agua de pozo (Sección 3.1).

Tabla 1. Configuración experimental de los ensayos en columna de jeringa.

Configuración	Biosorbente	Impregnación	Masa (g)	Réplicas (n)	Volumen tratado por columna (mL)	Fracciones de efluente (mL)
C1	Corteza de pino	No	2	3	100	0–25, 25–50, 50–75 y 75–100
C2	Corteza de pino	Fe_3O_4	2	3	100	0–25, 25–50, 50–75 y 75–100

2.4.2 Ensayo de filtración mediante un sistema de múltiples etapas

Una vez finalizado el ensayo en la columna de jeringa, se seleccionó la corteza de pino impregnada con nanopartículas de Fe_3O_4 (C2) para evaluar su comportamiento frente a un mayor volumen de agua. La selección se basó en que este material presentó una mayor remoción promedio de Mn que la corteza natural (Sección 3.2), y el Mn fue el único parámetro que superó el valor de referencia en el agua de pozo (Sección 3.1). Debido a la capacidad limitada de la columna de jeringa, se implementó un sistema de filtración de múltiples etapas, compuesto por tres unidades conectadas consecutivamente, como se muestra en la Figura 4. Esta configuración mantuvo el principio de filtración del ensayo en columna de jeringa y permitió tratar un mayor volumen de agua, con contacto sucesivo del agua con el material filtrante.

En esta etapa se utilizaron 10 g de corteza de pino impregnada, frente a los 2 g empleados en la columna de jeringa; por lo tanto, la masa de biosorbente aumentó cinco veces. El volumen tratado aumentó de 100 a 1000 mL, es decir, diez veces. En consecuencia, el incremento de la masa no fue proporcional al del volumen: la relación entre biosorbente y agua disminuyó de 20 a 10 g/L. Este ensayo se planteó como una ampliación exploratoria para observar el comportamiento del material frente a un mayor volumen de agua, no como un escalamiento proporcional ni como una comparación directa con el ensayo en columna de jeringa. Las diferencias de masa, volumen y configuración del sistema deben considerarse al interpretar los resultados.



Figura 4. Configuración del sistema de filtración de múltiples etapas. Fuente: Elaboración propia.

El agua de pozo se incorporó al depósito de alimentación y se condujo mediante mangueras a través de las unidades de filtración hasta su recolección como efluente. Se utilizaron 10 g de biosorbente en total durante el ensayo, sin reemplazarlo entre las mediciones. El efluente se recolectó en una primera fracción de 250 mL (0–250 mL) y luego en seis fracciones de 125 mL (250–375, 375–500, 500–625, 625–750, 750–875 y 875–1000 mL). Cada fracción se recolectó completa, se analizó por separado y luego se descartó. El paso de los primeros 250 mL tardó aproximadamente 2 min y 30 s, mientras que cada fracción posterior de 125 mL tardó alrededor de 40 s. La configuración experimental se presenta en la Tabla 2.

Tabla 2. Configuración experimental del ensayo de filtración mediante un sistema de múltiples etapas.

Biosorbente	Impregnación	Masa (g)	Volumen tratado (mL)	Fracciones de efluente (mL)
Corteza de pino	Fe_3O_4	10	1000	0–250, 250–375, 375–500, 500–625, 625–750, 750–875 y 875–1000

2.5 Determinación del porcentaje de remoción

Las concentraciones de Fe y Mn se determinaron según el método descrito en la Sección 2.2. El porcentaje de remoción se calculó mediante la siguiente expresión (Ecuación 1):

$$\text{Remoción (\%)} = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \text{x } 100 \qquad \text{(Ecuación 1)}$$

donde C_0 corresponde a la concentración inicial del metal en el agua y C_f corresponde a la concentración medida después del tratamiento.

La Ecuación 1 se aplicó a cada muestra de efluente obtenida durante los ensayos en la columna de jeringa y en el sistema de filtración de múltiples etapas.

2.6 Balance de masa y capacidad acumulada

Dado que la concentración de entrada se mantuvo constante, la masa de metal que ingresó a cada sistema aumentó en proporción al volumen tratado. Para cuantificar la masa de Fe y Mn efectivamente retenida por el biosorbente, se realizó un balance de masa acumulado a partir de las concentraciones medidas en cada fracción de efluente. La masa acumulada que ingresó al sistema hasta la fracción n se calculó mediante la Ecuación 2, y la masa acumulada retenida, mediante la Ecuación 3:

$$M_{\text{ing}} = \sum_{i=1}^{n} C_0 \cdot V_{\text{i}} \qquad \text{(Ecuación 2)}$$

$$M_{\text{ret}} = \sum_{i=1}^{n} \left(C_0 - C_{\text{f,i}}\right) \cdot V_{\text{i}} \qquad \text{(Ecuación 3)}$$

donde M_{ing} y M_{ret} corresponden a la masa acumulada ingresada y retenida (µg), C_0 es la concentración inicial del metal (mg/L), $C_{f,i}$ es la concentración medida en la fracción i (mg/L) y V_i es el volumen de dicha fracción (L). El producto de concentración y volumen se multiplicó por 1000 para expresar el resultado en µg.

La masa retenida se normalizó por la masa de biosorbente para obtener la capacidad acumulada (Ecuación 4), y la fracción de la masa total ingresada que quedó retenida se expresó como remoción acumulada (Ecuación 5):

$$q = \frac{M_{\text{ret}}}{m_{\text{b}}} \qquad \text{(Ecuación 4)}$$

$$\text{Remoción acumulada(\%)} = \frac{M_{\text{ret}}}{M_{\text{ing}}} \cdot 100 \qquad \text{(Ecuación 5)}$$

donde q es la capacidad acumulada (µg/g) y m_b es la masa de biosorbente (g).

En la columna de jeringa, cada fracción tuvo un volumen de 0,025 L y cada columna contenía 2 g de biosorbente; en el sistema de múltiples etapas, la primera fracción tuvo un volumen de 0,250 L y las siguientes, de 0,125 L, con 10 g de biosorbente. Como en la columna de jeringa todas las fracciones tuvieron el mismo volumen, la remoción acumulada (Ecuación 5) coincide con el promedio de las remociones por fracción calculadas con la Ecuación 1. Para aplicar el balance se asumió que la concentración de cada muestra es representativa de toda su fracción, lo que se cumplió al recolectar el volumen completo de cada una.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización inicial del agua subterránea

Para caracterizar el agua de pozo se seleccionaron parámetros según tres criterios: el Fe y el Mn, por ser los elementos objetivo del tratamiento y por su posible origen en las rocas graníticas del batolito costero (Sección 1); el pH, los sólidos disueltos totales, el cloruro y el sulfato, que describen la condición general del agua y pueden influir en la adsorción; y otros parámetros de la NCh409/1.Of2005, para descartar problemas adicionales de calidad. Los resultados se presentan en las Tablas 3 y 4.

Tabla 3. Parámetros químicos determinados en el agua del pozo de Alto de La Parra y comparación referencial con la NCh409/1.Of2005.

Parámetro	Límite máximo NCh409/1 (mg/L)	Concentración en el agua de pozo (mg/L)
Cobre	2,0	0,05
Cromo total	0,05	0,036
Hierro (Fe)	0,3	0,20
Manganeso (Mn)	0,1	0,40
Magnesio	125	15
Zinc	3,0	0,13
Nitrato	50	1,9

Tabla 4. Parámetros físicos e inorgánicos determinados en el agua del pozo de Alto de La Parra y comparación referencial con la NCh409/1.Of2005.

Parámetro	Expresado como	Unidad	Límite NCh409/1	Agua de pozo
Cloruro	Cl^-	mg/L	400	20
pH	–	–	6,5 – 8,5	6,3
Sulfato	SO_4^{2-}	mg/L	500	9
Sólidos disueltos totales	–	mg/L	1500	72,66

El Mn presentó una concentración de 0,40 mg/L, superior al valor de referencia de 0,10 mg/L de la NCh409/1.Of2005. El Fe registró una concentración de 0,20 mg/L, inferior al valor de referencia de 0,30 mg/L. Aunque el Fe se encontró bajo dicho valor, se incorporó al análisis debido a que ambos elementos pueden presentarse simultáneamente en aguas subterráneas y ser tratados mediante procesos de adsorción. Los demás parámetros químicos, es decir, cobre, cromo total, magnesio, zinc y nitrato, se encontraron por debajo de sus respectivos límites (Tabla 3).

El pH inicial fue de 6,3, valor ligeramente inferior al intervalo de referencia de 6,5 a 8,5 de la NCh409/1.Of2005. Por otra parte, las concentraciones de cloruro, sulfato y sólidos disueltos totales fueron de 20 mg/L, 9 mg/L y 72,66 mg/L, respectivamente. Estos valores se encontraron por debajo de los respectivos valores de referencia indicados en la Tabla 4. En conjunto, los resultados establecieron la condición inicial del agua utilizada en los ensayos de filtración.

3.2 Ensayos de filtración en columna de jeringa

Esta etapa comparó la corteza de pino natural (C1) con la corteza impregnada con nanopartículas de Fe_3O_4 (C2). Como el agua circuló por gravedad y sin control de caudal, el tiempo de contacto con el biosorbente fue muy breve. La primera fracción de 25 mL atravesó la columna en aproximadamente 30 s, y cada una de las siguientes en cerca de 10 s. Estos tiempos deben considerarse al interpretar los resultados, ya que la retención de metales depende del tiempo que el agua permanece en contacto con el material. Se presentan las concentraciones de Fe y Mn en el efluente (Tablas 5 y 6), la remoción en cada fracción (Tabla 7) y el desempeño global de cada material (Tabla 8). Todos los valores corresponden a la media ± desviación estándar (DE) de tres réplicas independientes (n = 3).

Tabla 5. Concentración de Fe en el efluente (agua después de pasar por el biosorbente) para las configuraciones C1 y C2.

Configuración	Fracción de efluente (mL)	Réplica 1 (mg/L)	Réplica 2 (mg/L)	Réplica 3 (mg/L)	Media ± DE (mg/L)
C1	0–25	0,04	0,04	0,08	0,053 ± 0,023
	25–50	0,09	0,09	0,06	0,080 ± 0,017
	50–75	0,07	0,07	0,09	0,077 ± 0,012
	75–100	0,09	0,09	0,10	0,093 ± 0,006
C2	0–25	0,36	0,36	0,08	0,267 ± 0,162
	25–50	0,15	0,15	0,08	0,127 ± 0,040
	50–75	0,10	0,02	0,15	0,090 ± 0,066
	75–100	0,04	0,04	0,09	0,057 ± 0,029

Nota. Concentraciones medidas en el agua de salida de cada columna. Cada réplica corresponde a una columna independiente con biosorbente nuevo. Media ± DE: promedio y desviación estándar muestral de las tres réplicas en cada fracción (n = 3). En C2, las réplicas 1 y 2 de la primera fracción (0,36 mg/L) superaron la concentración inicial de Fe (0,20 mg/L).

En el caso del Fe, ambos materiales se comportaron de forma distinta en las primeras fracciones (Tabla 5 y Figura 5). Con la corteza natural (C1), la concentración en el efluente se mantuvo entre 0,053 y 0,093 mg/L durante todo el ensayo. Con la corteza impregnada (C2), la primera fracción alcanzó 0,267 ± 0,162 mg/L, sobre el valor del agua de pozo (0,20 mg/L), y luego disminuyó de forma sostenida hasta 0,057 mg/L, valor menor que el de C1 en la última fracción.

El aumento inicial en C2 se atribuye a un lavado insuficiente del material: en las réplicas 1 y 2, la primera fracción habría arrastrado nanopartículas de Fe_3O_4 no fijadas a la corteza (0,36 mg/L), mientras que en la réplica 3, que recibió un lavado adicional con agua desionizada, se obtuvo 0,08 mg/L, similar a C1. Esto sugiere que el aumento se debió a la liberación de nanopartículas no fijadas y no a una incapacidad del material para retener Fe. En promedio, la concentración de Fe se mantuvo bajo el límite de 0,30 mg/L de la NCh409/1.Of2005 en todas las fracciones, aunque las réplicas 1 y 2 lo superaron en la primera.

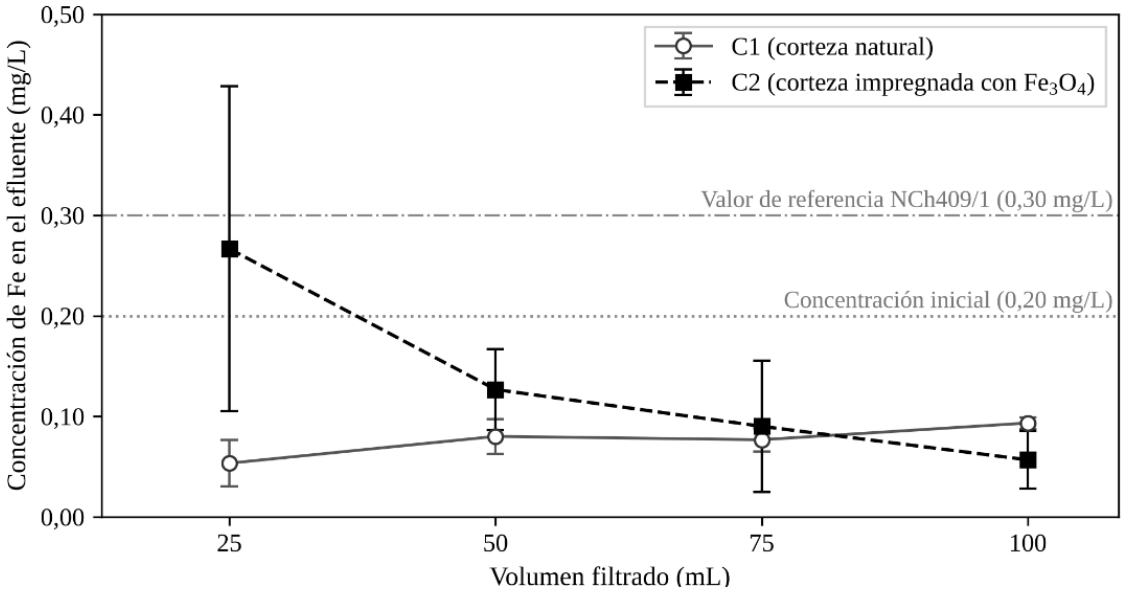


Figura 5. Concentración de Fe en el efluente en la columna de jeringa. Cada punto corresponde a una fracción independiente de 25 mL, indicada por el volumen filtrado al final de la fracción. Media ± DE (n = 3). Fuente: Elaboración propia.

Tabla 6. Concentración de Mn en el efluente (agua después de pasar por el biosorbente) para las configuraciones C1 y C2.

Configuración	Fracción de efluente (mL)	Réplica 1 (mg/L)	Réplica 2 (mg/L)	Réplica 3 (mg/L)	Media ± DE (mg/L)
C1	0–25	0,30	0,30	0,30	0,300 ± 0,000
	25–50	0,30	0,30	0,30	0,300 ± 0,000
	50–75	0,40	0,40	0,40	0,400 ± 0,000
	75–100	0,30	0,30	0,30	0,300 ± 0,000
C2	0–25	0,20	0,20	0,20	0,200 ± 0,000
	25–50	0,20	0,20	0,20	0,200 ± 0,000
	50–75	0,20	0,20	0,20	0,200 ± 0,000
	75–100	0,20	0,20	0,30	0,233 ± 0,058

Nota. Concentraciones medidas en el agua de salida de cada columna. Media ± DE: promedio y desviación estándar muestral de las tres réplicas en cada fracción (n = 3). Una DE de 0 indica que las tres mediciones fueron iguales; no implica ausencia de incertidumbre analítica.

En el caso del Mn, la diferencia entre ambos materiales fue más clara (Tabla 6 y Figura 6). Con la corteza natural (C1), el efluente presentó 0,30 mg/L en casi todas las fracciones, y en la tercera alcanzó 0,40 mg/L, igual que el agua de pozo, por lo que en esa fracción no hubo retención de Mn. Con la corteza impregnada (C2), la concentración bajó de 0,40 a 0,20 mg/L en las tres primeras fracciones y solo en la última subió levemente, a 0,233 mg/L. Es decir, C2 dejó en el efluente menos Mn que C1 en todas las fracciones, aunque ninguna de las dos configuraciones logró bajar del valor de referencia de 0,10 mg/L. La DE fue nula en la mayoría de los puntos porque las tres réplicas entregaron la misma lectura, lo que se debe a la resolución del equipo (0,1 mg/L) y no a una ausencia real de variabilidad.

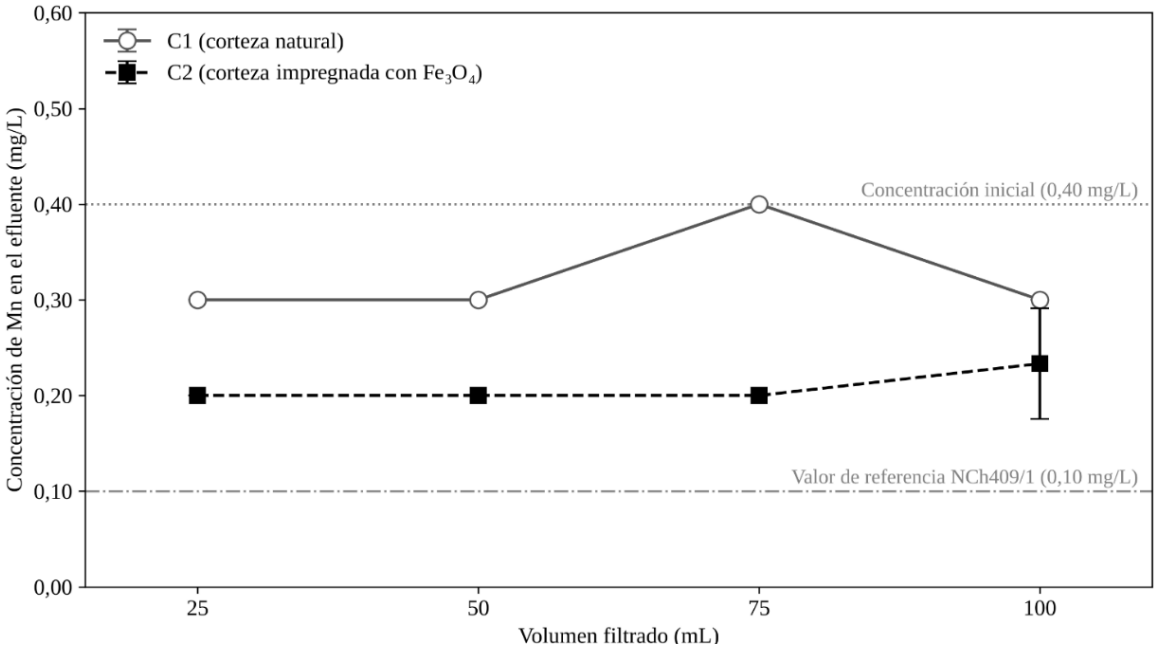


Figura 6. Concentración de Mn en el efluente en la columna de jeringa. Cada punto corresponde a una fracción independiente de 25 mL, indicada por el volumen filtrado al final de la fracción. Media ± DE (n = 3). Fuente: Elaboración propia.

Tabla 7. Remoción de Fe y Mn para las configuraciones C1 y C2.

Configuración	Fracción de efluente (mL)	Remoción de Fe, media ± DE (%)	Remoción de Mn, media ± DE (%)
C1	0–25	73,3 ± 11,5	25,0 ± 0,0
	25–50	60,0 ± 8,7	25,0 ± 0,0
	50–75	61,7 ± 5,8	0,0 ± 0,0
	75–100	53,3 ± 2,9	25,0 ± 0,0
C2	0–25	−33,3 ± 80,8	50,0 ± 0,0
	25–50	36,7 ± 20,2	50,0 ± 0,0
	50–75	55,0 ± 32,8	50,0 ± 0,0
	75–100	71,7 ± 14,4	41,7 ± 14,4

Nota. La remoción se calculó para cada réplica respecto de las concentraciones iniciales de Fe (0,20 mg/L) y Mn (0,40 mg/L); luego se calcularon la media y la DE de los tres porcentajes. Los valores negativos indican que la concentración en el efluente superó la inicial.

Al expresar los resultados como porcentaje de remoción (Tabla 7 y Figura 7), la evolución de cada material se aprecia con mayor claridad. En el Fe (Figura 7a), la remoción de la corteza natural (C1) disminuyó de 73,3 % en la primera fracción a 53,3 % en la última. Esta disminución puede ser consecuencia de la ocupación progresiva de los sitios de adsorción y de la reducción del tiempo de contacto, que bajó de unos 30 s a cerca de 10 s. La corteza impregnada (C2) mostró la tendencia contraria: comenzó con una remoción negativa (−33,3 ± 80,8 %), producto del Fe liberado en la primera fracción, y aumentó hasta 71,7 % en la última. La alta dispersión inicial de C2 se debe a la diferencia entre réplicas descrita anteriormente.

En el Mn (Figura 7b), C2 removió 50,0 % en las tres primeras fracciones y 41,7 % en la última, mientras que C1 no superó el 25,0 % en ninguna. Por lo tanto, la incorporación de Fe_3O_4 mejoró la retención de Mn de forma sostenida, aunque no aumentó la remoción de Fe. Aun así, ninguna configuración logró bajar el Mn del valor de referencia, lo que puede ser consecuencia de tiempos de contacto de solo 10 a 30 s, aunque este efecto no se evaluó directamente.

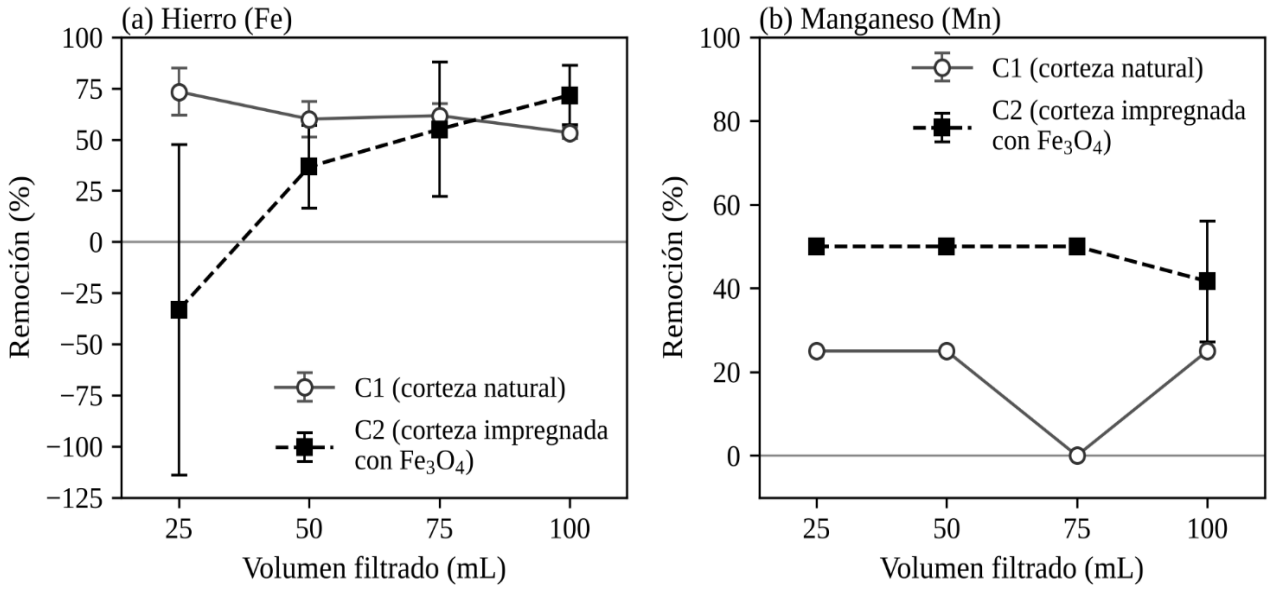


Figura 7. Remoción de (a) Fe y (b) Mn por fracción de 25 mL en la columna de jeringa. Media ± DE (n = 3); C_0 Fe = 0,20 mg/L; C_0 Mn = 0,40 mg/L. Fuente: Elaboración propia.

Para comparar el desempeño global de ambos materiales, se calculó la remoción promedio de cada réplica a partir de sus cuatro fracciones (Tabla 8 y Figura 8). Como todas las fracciones tuvieron el mismo volumen (25 mL), este promedio equivale al porcentaje del metal ingresado que quedó retenido en la columna; por ejemplo, en la réplica 1 de C2 ingresaron 40 µg de Mn y se retuvieron 20 µg (50 %). A partir de la masa retenida se calculó también la capacidad acumulada (q; Ecuación 4), expresada en microgramos de metal por gramo de biosorbente.

Tabla 8. Remoción promedio y capacidad acumulada de Fe y Mn para las configuraciones C1 y C2 en los ensayos en columna de jeringa.

Configuración	Metal	Réplica 1 (%)	Réplica 2 (%)	Réplica 3 (%)	Media ± DE (%)	q, media ± DE (µg/g)
C1	Fe	63,8	63,8	58,8	62,1 ± 2,9	6,2 ± 0,3
	Mn	18,8	18,8	18,8	18,8 ± 0,0	3,8 ± 0,0
C2	Fe	18,8	28,8	50,0	32,5 ± 16,0	3,3 ± 1,6
	Mn	50,0	50,0	43,8	47,9 ± 3,6	9,6 ± 0,7

Nota. Promedio de las cuatro fracciones de 25 mL de cada réplica; media y DE muestral de tres réplicas (n = 3), respecto de Fe = 0,20 mg/L y Mn = 0,40 mg/L. q: masa retenida por gramo de biosorbente (2 g y un ingreso de 20 µg de Fe y 40 µg de Mn por réplica).

En el Mn, C2 removió en promedio 47,9 ± 3,6 %, más del doble que C1 (18,8 ± 0,0 %), mientras que en el Fe ocurrió lo contrario: C1 alcanzó 62,1 ± 2,9 % y C2, 32,5 ± 16,0 %. Este último valor está muy influido por la remoción negativa de la primera fracción, ya que desde la tercera fracción ambos materiales tuvieron un desempeño similar. La capacidad acumulada mostró la misma tendencia: al finalizar los 100 mL, C2 retuvo 9,6 µg/g de Mn, frente a 3,8 µg/g de C1, y en el Fe los valores fueron 6,2 µg/g en C1 y 3,3 µg/g en C2.

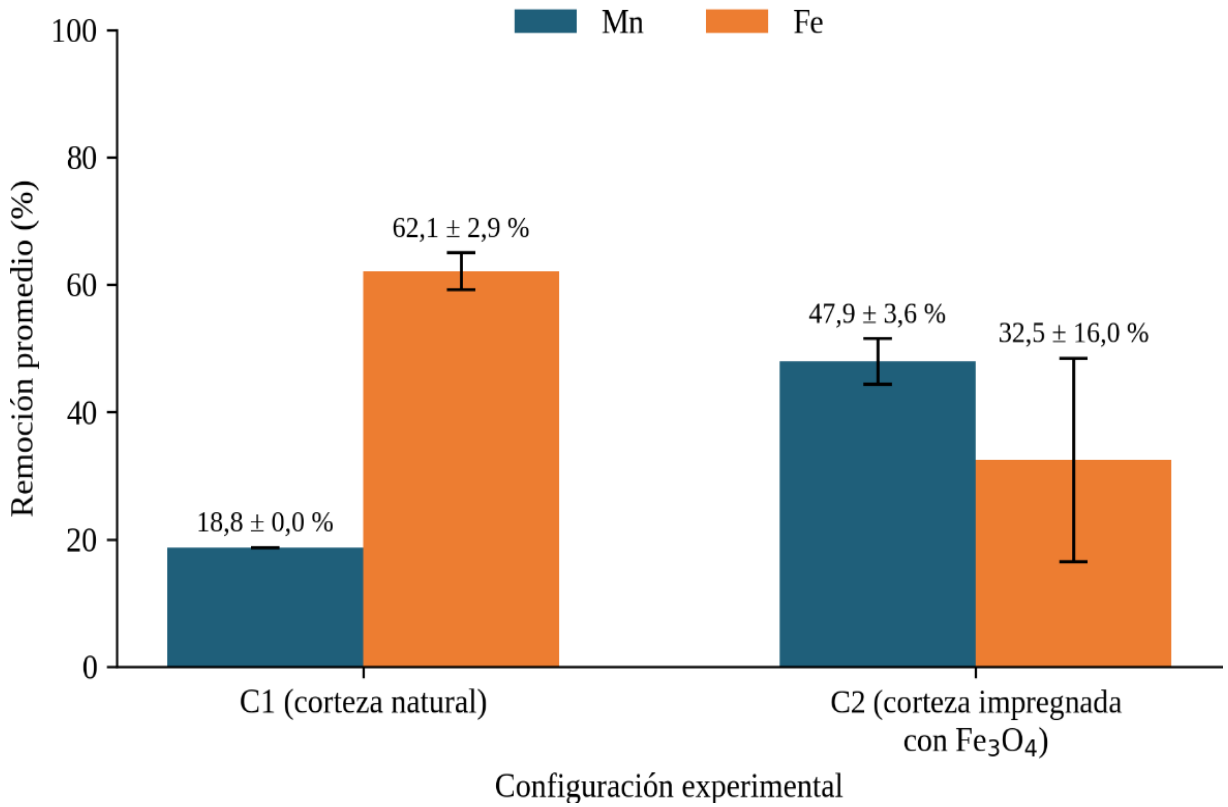


Figura 8. Remoción promedio de Mn y Fe para las configuraciones C1 y C2 en la columna de jeringa. Para cada réplica se promedió la remoción de sus cuatro fracciones de 25 mL; las barras muestran la media ± DE de las tres réplicas (n = 3). Fuente: Elaboración propia.

Como el Mn fue el único parámetro del agua de pozo que superó el valor de referencia de la NCh409/1.Of2005 (Sección 3.1), para el ensayo a mayor escala se seleccionó C2, el material que más removió este metal. Cabe señalar que estos resultados son descriptivos. Con tres réplicas por configuración no es posible afirmar, por sí solo, que las diferencias entre ambos materiales sean estadísticamente significativas.

3.3 Ensayo de filtración a mayor escala mediante un sistema de múltiples etapas

Esta etapa evaluó la corteza impregnada (C2) en el sistema de múltiples etapas, con 10 g de biosorbente y 1000 mL de agua de pozo. El efluente se recolectó en una primera fracción de 250 mL y luego en seis fracciones de 125 mL, y cada una se analizó por separado. Al igual que en la columna de jeringa, el agua circuló por gravedad y sin control de caudal. Los primeros 250 mL atravesaron el sistema en aproximadamente 2 min y 30 s, y cada fracción siguiente de 125 mL en cerca de 40 s, condición que debe considerarse al interpretar los resultados. Se presentan las concentraciones del efluente (Tabla 9 y Figura 9), la remoción de Fe y Mn (Figura 10), el balance de masa acumulado (Tabla 10 y Figura 11) y la variación del pH (Figura 12). Al tratarse de un ensayo único (n = 1), los valores corresponden a mediciones individuales.

Tabla 9. Concentraciones finales, porcentajes de remoción de Fe y Mn y valores de pH registrados durante el ensayo de filtración a mayor escala mediante el sistema de múltiples etapas.

Fracción de efluente (mL)	Concentración final Mn (mg/L)	Remoción Mn (%)	Concentración final Fe (mg/L)	Remoción Fe (%)	pH
0–250	0,2	50	0,06	70	6,29
250–375	0,3	25	0,04	80	6,53
375–500	0,3	25	0,02	90	6,57
500–625	0,3	25	0,04	80	6,76
625–750	0,4	0	0,02	90	6,79
750–875	0,4	0	0,04	80	7,01
875–1000	0,4	0	0,04	80	7,21

Nota. Remoción calculada para cada fracción respecto de las concentraciones iniciales de Fe (0,20 mg/L) y Mn (0,40 mg/L). La primera fracción corresponde a 250 mL y las siguientes, a 125 mL cada una. Ensayo único (n = 1): los valores corresponden a mediciones individuales, sin desviación estándar.

En el caso del Fe (Figura 9a), la concentración del efluente se mantuvo entre 0,02 y 0,06 mg/L durante todo el ensayo. En todas las fracciones fue menor que la concentración del agua de pozo (0,20 mg/L) y que el valor de referencia de 0,30 mg/L de la NCh409/1.Of2005, con remociones por fracción de 70 a 90 %.

En el caso del Mn (Figura 9b), el comportamiento fue distinto. En la primera fracción la concentración bajó de 0,40 a 0,20 mg/L, lo que equivale a una remoción de 50 %. En las tres fracciones siguientes se mantuvo en 0,30 mg/L (25 %), y desde la quinta fracción alcanzó 0,40 mg/L, igual que el agua de pozo. Esto indica que, a partir de ese punto, el biosorbente dejó de retener Mn. En ninguna fracción la concentración bajó del valor de referencia de 0,10 mg/L.

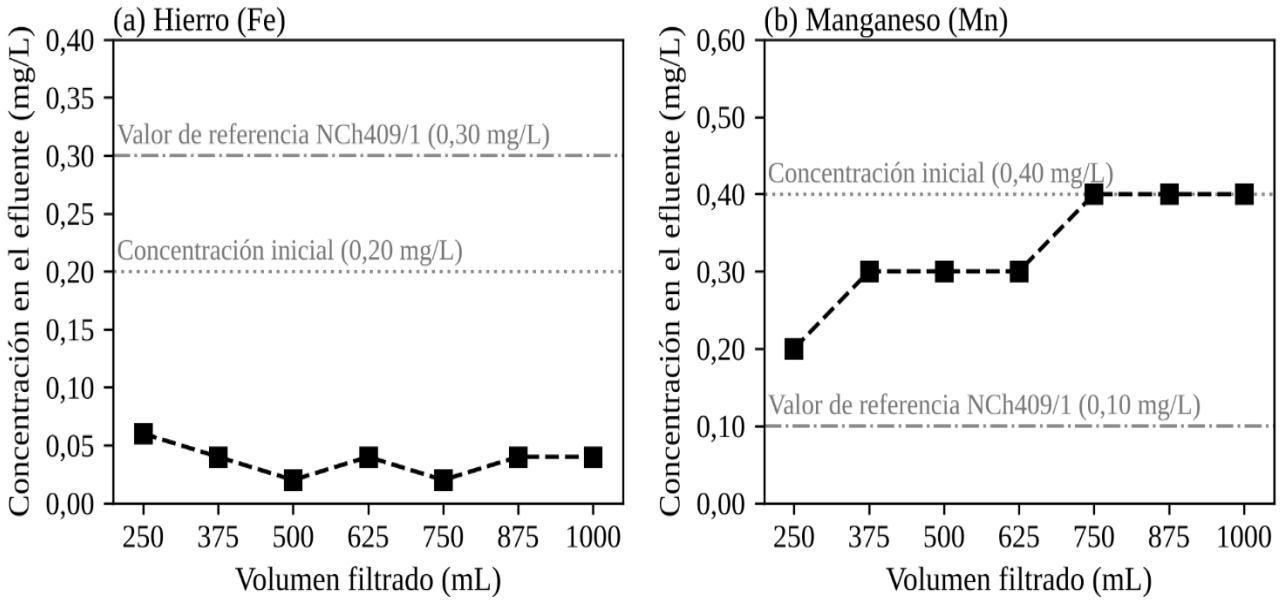


Figura 9. Concentración de (a) Fe y (b) Mn en el efluente para cada fracción del sistema de múltiples etapas. Ensayo único (n = 1). Se indican la concentración inicial y el valor de referencia de la NCh409/1.Of2005. Fuente: Elaboración propia.

La Figura 10 presenta dos formas de expresar la remoción. La remoción por fracción, calculada con las concentraciones de la Tabla 9, indica cuánto metal se retuvo en cada porción de agua. La remoción acumulada (Ecuación 5) indica qué porcentaje de toda la masa ingresada desde el inicio quedó retenido hasta cada volumen. Esta segunda forma es necesaria porque la primera fracción tuvo el doble de volumen que las siguientes y, por lo tanto, aportó el doble de metal.

En el Fe (Figura 10a), la remoción por fracción osciló entre 70 y 90 % sin una tendencia clara, y la remoción acumulada aumentó levemente desde 70 % hasta estabilizarse en 80 %. Es decir, el sistema mantuvo una retención alta y estable de Fe durante todo el ensayo.

En el Mn (Figura 10b), ambas curvas descendieron. La remoción por fracción pasó de 50 % a 25 % y llegó a 0 % desde la quinta fracción, mientras que la remoción acumulada cayó de 50 % a 21,9 % al final del ensayo. La remoción acumulada no llega a cero porque conserva el Mn retenido al inicio, pero disminuye a medida que ingresa más metal que ya no se retiene. La diferencia entre ambas curvas muestra que la remoción de una sola fracción no basta para describir el desempeño global del sistema.

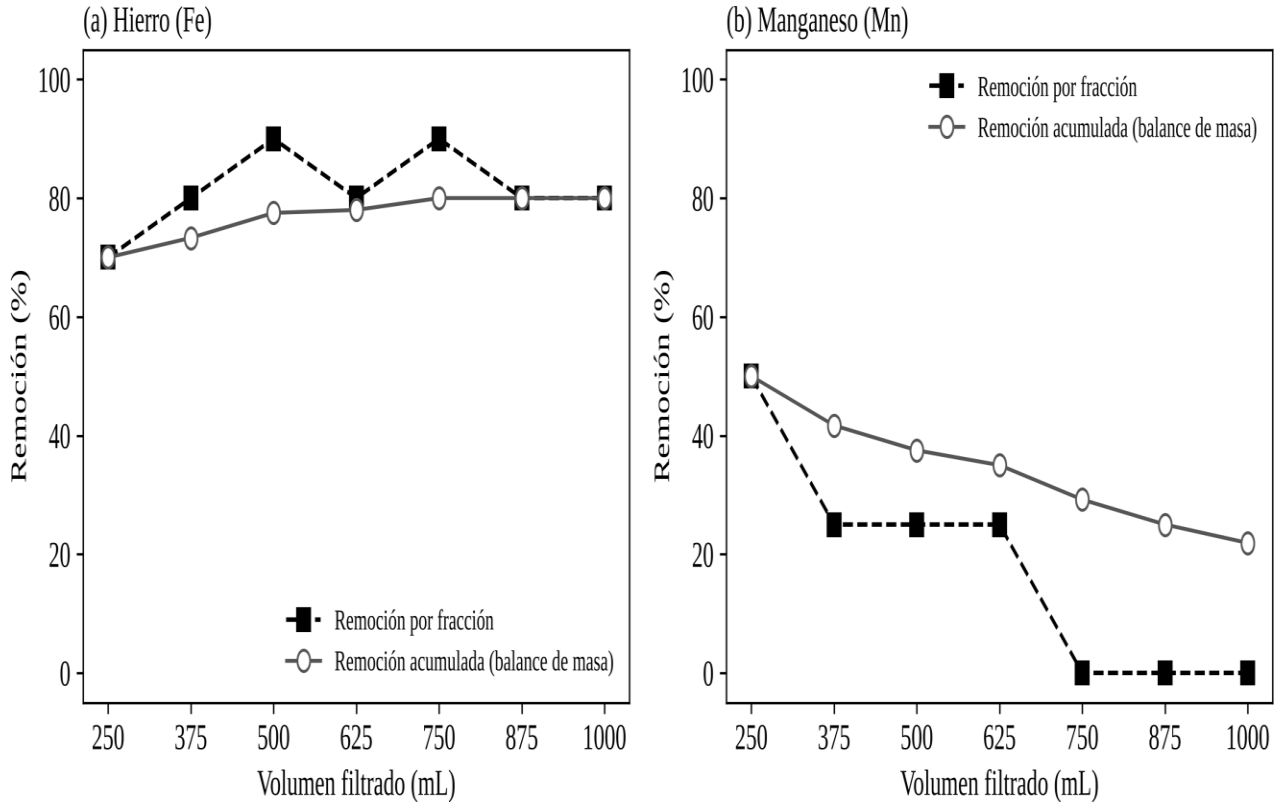


Figura 10. Remoción de (a) Fe y (b) Mn en el sistema de múltiples etapas: remoción de cada fracción y remoción acumulada calculada a partir del balance de masa. Ensayo único (n = 1). Fuente: Elaboración propia.

Para cuantificar cuánto metal retuvo realmente el biosorbente, se realizó un balance de masa acumulado (Tabla 10). Como la concentración de entrada fue constante, la masa de metal que ingresó al sistema aumentó junto con el volumen filtrado. La primera fracción, de 250 mL, aportó 50 µg de Fe y 100 µg de Mn, y cada fracción siguiente, de 125 mL, la mitad. La masa ingresada y la retenida se acumularon fracción a fracción con las Ecuaciones 2 y 3, y la capacidad acumulada (q) se obtuvo con la Ecuación 4, considerando los 10 g de biosorbente.

Tabla 10. Balance de masa acumulado de Fe y Mn durante el ensayo en el sistema de múltiples etapas.

Volumen filtrado acumulado (mL)	Fe ingresado (µg)	Fe retenido (µg)	q Fe (µg/g)	Remoción acum. Fe (%)	Mn ingresado (µg)	Mn retenido (µg)	q Mn (µg/g)	Remoción acum. Mn (%)
250	50,0	35,0	3,50	70,0	100,0	50,0	5,00	50,0
375	75,0	55,0	5,50	73,3	150,0	62,5	6,25	41,7
500	100,0	77,5	7,75	77,5	200,0	75,0	7,50	37,5
625	125,0	97,5	9,75	78,0	250,0	87,5	8,75	35,0
750	150,0	120,0	12,00	80,0	300,0	87,5	8,75	29,2
875	175,0	140,0	14,00	80,0	350,0	87,5	8,75	25,0
1000	200,0	160,0	16,00	80,0	400,0	87,5	8,75	21,9

Nota. Valores acumulados desde el inicio del ensayo. Masa ingresada = $C_0 \cdot V$; masa retenida = $\Sigma (C_0 - Cf) \cdot V$ de cada fracción, con C_0 Fe = 0,20 mg/L y C_0 Mn = 0,40 mg/L. q = masa retenida / 10 g de biosorbente. Remoción acumulada = masa retenida / masa ingresada × 100 (Ecuación 5).

La Figura 11 presenta este balance. En cada gráfico, la línea superior corresponde a la masa de metal que ingresó al sistema desde el inicio del ensayo y la línea inferior, a la masa que quedó retenida en el biosorbente. El área gris entre ambas representa la masa que no fue retenida y salió en el efluente. Mientras más cerca estén las dos líneas, mayor es la retención, y si la línea inferior se vuelve horizontal, significa que el material dejó de retener el metal.

En el Fe (Figura 11a), al final del ensayo habían ingresado 200 µg, de los cuales el biosorbente retuvo 160 µg, el 80 % del total. La masa retenida aumentó de forma casi lineal, cerca de 20 µg por cada fracción de 125 mL, sin indicios de disminución, y la capacidad acumulada llegó a 16,0 µg/g. Esto indica que, en las condiciones del ensayo, el material no se saturó de Fe y conservaba capacidad para seguir reteniéndolo.

En el Mn (Figura 11b), el comportamiento fue opuesto. De los 400 µg que ingresaron, se retuvieron solo 87,5 µg (21,9 %), y 50 µg de ellos quedaron en la primera fracción. Las tres fracciones siguientes aportaron apenas 12,5 µg cada una y, desde los 625 mL, la masa retenida dejó de aumentar y la capacidad acumulada se estabilizó en 8,75 µg/g. A partir de ese punto, todo el Mn que ingresó salió en el efluente, lo que indica que el biosorbente agotó su capacidad para remover este metal.

La retención de Mn por gramo de biosorbente alcanzada en este ensayo (8,75 µg/g) fue del mismo orden que la observada en la columna de jeringa (9,6 ± 0,7 µg/g; Tabla 8). Sin embargo, como ambos ensayos difieren en configuración, tiempo de contacto y número de réplicas, estos valores no se comparan directamente y solo indican que, en ambas condiciones, la retención de Mn fue baja. La retención continua de Fe podría haber contribuido a este límite si ambos metales compitieron por los mismos sitios de adsorción, aunque este efecto no se evaluó en el estudio.

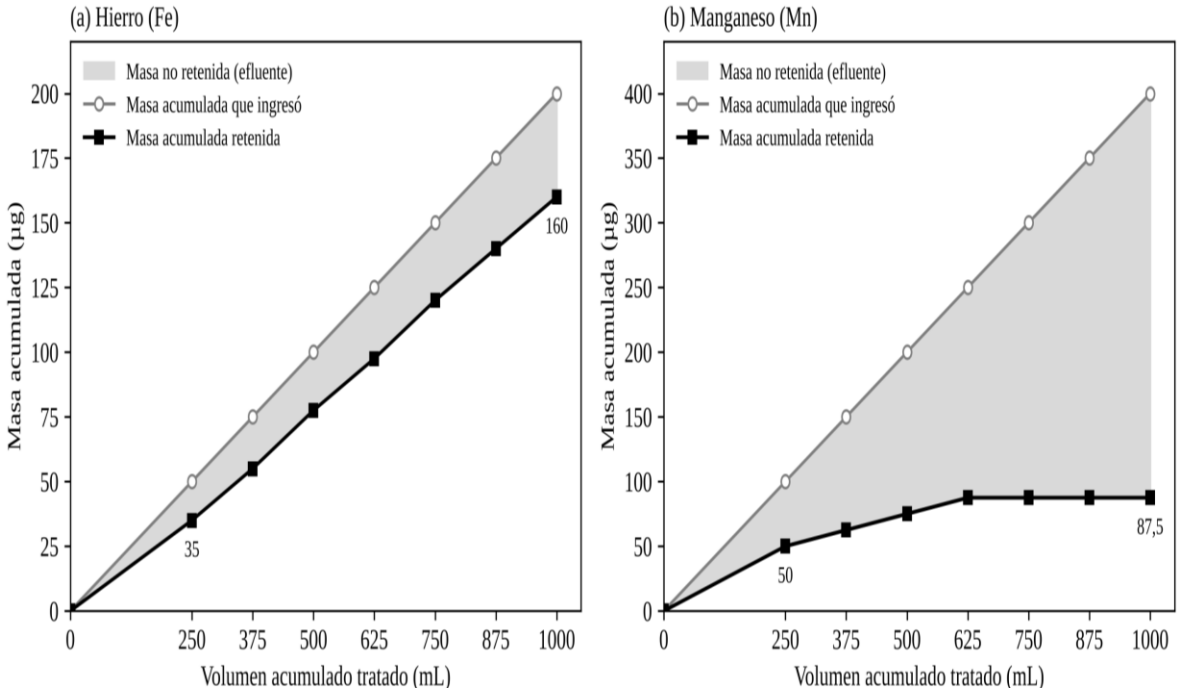


Figura 11. Balance de masa acumulado de (a) Fe y (b) Mn en el sistema de múltiples etapas. Ensayo único (n = 1). El área gris corresponde a la masa que no fue retenida y salió en el efluente. Fuente: Elaboración propia.

En cuanto al pH (Figura 12), el efluente aumentó de forma progresiva desde 6,29 en la primera fracción hasta 7,21 en la última. Este cambio es relevante porque el agua de pozo presentaba un pH de 6,3, inferior al intervalo de referencia de 6,5 a 8,5 de la NCh409/1.Of2005, y desde la segunda fracción el agua tratada se ubicó dentro de dicho intervalo. Como el pH no se controló durante el ensayo, estos datos no permiten identificar el origen de su aumento ni establecer su relación con la remoción de Fe y Mn.

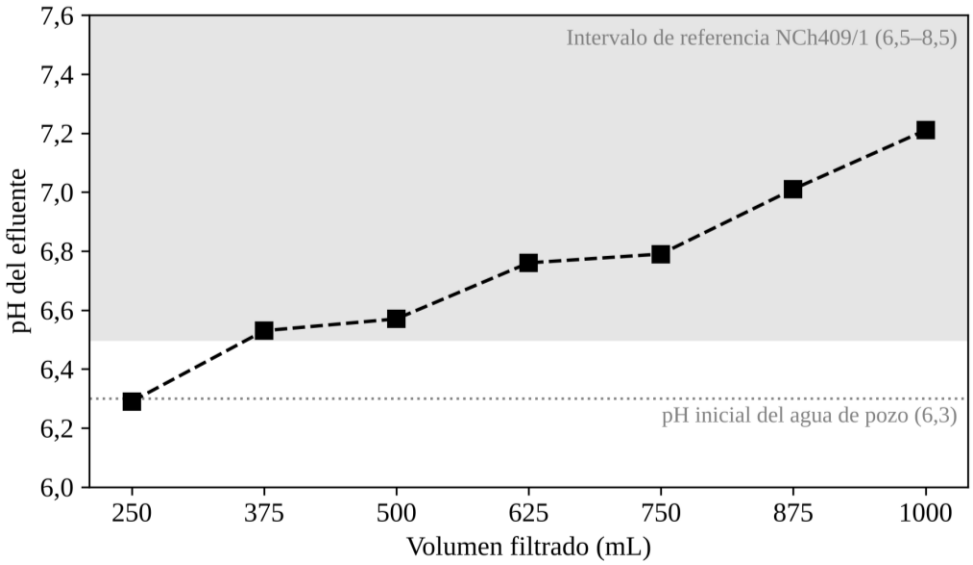


Figura 12. Variación del pH del efluente para cada fracción del sistema de múltiples etapas. Ensayo único (n = 1). Se indican el pH inicial del agua de pozo y el intervalo de referencia de la NCh409/1.Of2005. Fuente: Elaboración propia.

En síntesis, el sistema tuvo un desempeño muy distinto para cada metal. Para el Fe fue eficiente, ya que retuvo el 80 % de la masa ingresada, sin señales de saturación, y mantuvo su concentración bajo el valor de referencia durante todo el ensayo. Del Mn, en cambio, retuvo solo el 21,9 %, dejó de retenerlo después de los 625 mL y nunca logró bajar su concentración de 0,10 mg/L.

Esta diferencia podría relacionarse con el tiempo de contacto. Como el agua avanzó únicamente por gravedad, el tiempo que permaneció en contacto con el biosorbente dependió de la velocidad de paso y fue muy limitado, de unos 2 min y 30 s para los primeros 250 mL y cerca de 40 s para cada fracción de 125 mL. Además, al no controlarse el caudal, el agua pudo avanzar por caminos preferentes dentro del lecho, de modo que parte de ella habría tenido un contacto aún menor con el biosorbente. Una posible explicación es que el Fe se retenga con rapidez, por lo que incluso un contacto breve habría bastado para removerlo, mientras que el Mn requeriría más tiempo y una mayor cantidad de biosorbente para ser retenido (Sbaffoni *et al.*, 2018). A favor de esta hipótesis, la mayor remoción de Mn (50 %) se obtuvo en la primera fracción, cuyo caudal fue aproximadamente la mitad del de las siguientes, aunque en ese momento el material también estaba sin uso. Como el tiempo de contacto no se varió de forma controlada, su efecto no puede confirmarse con estos datos y deberá evaluarse regulando el caudal en ensayos posteriores (Sección 3.5).

Además, al tratarse de un ensayo exploratorio y sin réplicas, los resultados describen lo observado en estas condiciones, pero no permiten establecer la capacidad máxima de tratamiento ni la vida útil del biosorbente.

3.4 Discusión general

El trabajo más cercano a este estudio es el de Sbaffoni *et al.* (2018), que evaluó la corteza de pino natural para remover Fe(II) y Mn(II) de aguas subterráneas contaminadas. Aunque no incluyó impregnación con Fe_3O_4 ni filtración en columna, comparte con esta investigación el material base, los metales estudiados y el tipo de agua. Los autores realizaron ensayos batch con soluciones sintéticas de 1 y 10 mg/L, 100 g de corteza por litro y tiempos de contacto de 0,5 a 48 h. En esas condiciones, la corteza removió más del 95 % del Fe desde los 30 min y entre 70 y 88 % del Mn a 1 mg/L, por lo que concluyeron que el material tiene mayor afinidad por el Fe. A continuación, los resultados de este trabajo se discuten a partir de ese estudio y del de Zhang *et al.* (2014); la Tabla 11 resume las diferencias entre las condiciones experimentales.

El agua del pozo presentó Mn sobre el valor de referencia, Fe por debajo de él y un pH levemente ácido. En aguas subterráneas, ambos metales suelen encontrarse disueltos como Fe(II) y Mn(II), y su origen se asocia principalmente a la disolución de minerales de las formaciones geológicas (Sbaffoni *et al.*, 2018). Según Zhang *et al.* (2014), el Fe y el Mn aparecen habitualmente juntos y el Mn en menor concentración que el Fe. En el pozo estudiado ocurrió lo contrario (0,40 mg/L de Mn y 0,20 mg/L de Fe). Por esta razón, y porque el Mn fue el único parámetro que superó la NCh409/1.Of2005, el biosorbente para el ensayo a mayor escala se eligió según su capacidad para remover Mn (Sección 3.2).

La corteza natural (C1) retuvo Fe desde la primera fracción, aunque su remoción bajó gradualmente de 73,3 a 53,3 % al aumentar el volumen tratado. Sbaffoni *et al.* (2018) describieron un comportamiento similar: la velocidad de remoción es máxima al inicio, cuando hay más sitios libres, y disminuye a medida que estos se ocupan. En la corteza impregnada (C2), las réplicas 1 y 2 entregaron en la primera fracción más Fe del que ingresó. Como esto no ocurrió en C1, preparada con la misma corteza pero sin Fe_3O_4, ni en la réplica 3 de C2, que recibió un lavado adicional, lo más probable es que se debiera al arrastre de nanopartículas de Fe_3O_4 no fijadas a la corteza. Sbaffoni *et al.* (2018) también observaron liberación de Fe desde la corteza natural, de modo que no se descarta un aporte

menor del propio material vegetal. Superada esa etapa, la remoción de Fe en C2 subió hasta 71,7 % en la última fracción y, en el sistema de múltiples etapas, se mantuvo entre 70 y 90 % en todas las fracciones.

Tabla 11. Comparación de las condiciones experimentales y los resultados de este estudio con los reportados por Sbaffoni *et al.* (2018) para corteza de pino.

Condición	Sbaffoni *et al.* (2018)	Este estudio: columna de jeringa	Este estudio: múltiples etapas
Biosorbente	Corteza de pino natural	C1: natural; C2: impregnada con Fe_3O_4	C2: impregnada con Fe_3O_4
Tipo de ensayo	Batch con agitación	Columna con flujo por gravedad	Tres columnas en serie con flujo por gravedad
Agua	Solución sintética de Fe(II) y Mn(II)	Agua subterránea	Agua subterránea
C_0 Fe y Mn (mg/L)	1 y 10	0,20 (Fe) y 0,40 (Mn)	0,20 (Fe) y 0,40 (Mn)
Dosis de biosorbente (g/L)	100	20	10
Tiempo de contacto	0,5 a 48 h	Segundos (≈ 10–30 s por fracción de 25 mL)	Segundos (≈ 40 s por fracción de 125 mL)
Remoción de Fe (%)	> 95 (desde 30 min)	C1: 62,1; C2: 32,5	80,0
Remoción de Mn (%)	70–88 (1 mg/L); > 90 (10 mg/L)	C1: 18,8; C2: 47,9	21,9

Nota. Valores de este estudio: remoción promedio en la columna de jeringa (Tabla 8) y remoción acumulada al término del ensayo en el sistema de múltiples etapas (Tabla 10). Valores de Sbaffoni *et al.* (2018) obtenidos en ensayos batch a 1 y 10 mg/L. Las condiciones de ambos estudios no son equivalentes, por lo que la comparación es cualitativa.

La retención sostenida de Fe en el sistema de múltiples etapas puede explicarse principalmente por la mayor afinidad de la corteza de pino por este metal, que además se remueve con una cinética más rápida que el Mn (Sbaffoni *et al.*, 2018). Otra posibilidad sería la oxidación del Fe(II) disuelto a Fe(III) en presencia de oxígeno, que forma óxidos insolubles capaces de precipitar (Sbaffoni *et al.*, 2018). Sin embargo, durante el transporte, el almacenamiento y los ensayos no se observaron precipitados en el agua, en el depósito de alimentación ni en el lecho filtrante, por lo que no hay evidencia de que este mecanismo haya contribuido de forma importante a la retención. Como la especiación del Fe no se determinó, esta interpretación no puede confirmarse con los datos disponibles.

La corteza natural retuvo poco Mn (18,8 % en promedio) y no retuvo nada a los 75 mL. A la menor afinidad del material por este metal se suma lo advertido por Sbaffoni *et al.* (2018): la corteza de pino contiene Mn de forma natural y lo libera al agua, al punto de que esos autores no pudieron evaluar concentraciones de 0,1 mg/L. Con 0,40 mg/L en el agua de entrada, una liberación de esa magnitud podría compensar parcial o totalmente la retención y explicar la remoción nula a los 75 mL, aunque este aporte no pudo cuantificarse porque no se realizó un ensayo blanco con agua destilada. La impregnación con Fe_3O_4 elevó la remoción promedio de Mn a 47,9 %, posiblemente porque las nanopartículas aportaron sitios de adsorción adicionales a los de la matriz vegetal. Como Sbaffoni *et al.* (2018) no evaluaron corteza modificada, este resultado no puede contrastarse con su trabajo; constituye un aporte de esta investigación que deberá confirmarse con la caracterización del material.

Los resultados de Mn variaron en escalones de 0, 25 y 50 % debido a la resolución del equipo, que entrega lecturas en intervalos de 0,1 mg/L; con una concentración inicial de 0,40 mg/L, cada intervalo equivale a 25 % de remoción. Esa resolución explica también la DE nula en la mayoría de los puntos y obliga a interpretar con cautela las diferencias pequeñas. En el sistema de múltiples etapas, la retención de Mn se concentró en la primera fracción y se detuvo después de los 625 mL, mientras que la de Fe continuó. Sbaffoni *et al.* (2018) observaron que la adsorción de Mn en corteza de pino depende más que la del Fe de la concentración inicial y de la cantidad de biosorbente disponible, y que la presencia de Fe reduce levemente la remoción de Mn. En este trabajo, la dosis de biosorbente fue entre 5 y 10 veces menor que en ese estudio y el agua atravesó el lecho en segundos, mientras que allí la mayor velocidad de remoción se registró durante los primeros 30 min de contacto. Zhang *et al.* (2014), por su parte, emplearon dosis de ceniza de cascarilla de arroz de 6 a 10 g/L, del mismo orden que las de este estudio, y necesitaron cerca de 60 min para alcanzar remociones de 95 %. Estos antecedentes sugieren que el breve tiempo de contacto, la baja dosis y la competencia con el Fe afectaron más la retención de Mn que la de Fe, aunque ninguno de estos factores se evaluó por separado.

Respecto de la masa retenida, Sbaffoni *et al.* (2018) obtuvieron en ensayos batch con 1 mg/L de Mn entre 7,4 y 8,7 µg de Mn por gramo de corteza, valores del mismo orden que los obtenidos en este estudio (8,75 a 9,6 µg/g). Con 10 mg/L, en cambio, la corteza retuvo entre 91 y 94 µg/g, es decir, la cantidad retenida aumenta con la concentración del agua. La retención estimada en las Secciones 3.2 y 3.3 debe entenderse, entonces, como la retención alcanzada con baja concentración y corto tiempo de contacto, y no como la capacidad máxima del material.

El pH del efluente aumentó progresivamente de 6,29 a 7,21 durante el ensayo en el sistema de múltiples etapas. Este aumento no parece deberse a la corteza de pino, que tiende más bien a acidificar el agua: en el estudio de Sbaffoni *et al.* (2018), la corteza tenía un pH natural de 5,6 y las soluciones se mantuvieron entre 4,6 y 5,0. Además, la primera fracción tuvo prácticamente el mismo pH que el agua de pozo (6,29 frente a 6,3), por lo que el sistema no modificó el pH al comienzo del ensayo. Una explicación posible es la pérdida de dióxido de carbono (CO_2) disuelto. Las aguas subterráneas suelen contener CO_2 en exceso respecto del equilibrio con la atmósfera, lo que contribuye a su pH levemente ácido; al quedar expuestas al aire, lo liberan de forma gradual y su pH aumenta (Appelo & Postma). Si el depósito de alimentación se cargó al inicio del ensayo, las últimas fracciones corresponden a agua que estuvo más tiempo en contacto con el aire, lo que concuerda con el aumento progresivo observado. Otra posibilidad es un aporte alcalino residual de las nanopartículas, sintetizadas a pH 11 con NaOH (Sección 2.3), pero en ese caso el efecto debería haberse notado más en las primeras fracciones que al final. Como el pH del agua de entrada no se midió durante el ensayo, no es posible distinguir entre ambas explicaciones; para hacerlo, se recomienda registrar el pH del afluente y del efluente en cada fracción.

En síntesis, los antecedentes revisados permiten explicar de manera coherente la mayoría de los resultados: la mayor afinidad de la corteza por el Fe, la liberación inicial de Fe en C2 por un lavado insuficiente del material, la baja retención de Mn y su rápido agotamiento con baja dosis y corto tiempo de contacto, y el aumento del pH, probablemente asociado a la desgasificación del agua. Como las condiciones de este estudio difieren de las de los trabajos de referencia y varios de estos mecanismos no se midieron directamente, estas explicaciones deben tomarse como hipótesis para orientar ensayos posteriores.

3.5 Limitaciones y trabajos futuros

Este estudio presentó limitaciones que deben considerarse al interpretar sus resultados. La principal fue la cantidad de corteza disponible, ya que la masa de material natural e impregnado fue limitada y no permitió repetir el ensayo en el sistema de múltiples etapas, ampliar el volumen tratado ni evaluar otras condiciones de operación. El ensayo

en columna de jeringa se realizó por triplicado, lo que permitió estimar la media y la desviación estándar en cada fracción, aunque con un tamaño muestral reducido. El ensayo en el sistema de múltiples etapas, en cambio, se realizó una sola vez, por lo que no es posible estimar la variabilidad entre corridas ni demostrar estadísticamente la estabilidad del lecho. Entre ambos ensayos variaron además la masa de biosorbente, el volumen tratado, la dosis y la configuración, de modo que sus resultados solo pueden compararse de forma descriptiva. Por otra parte, el caudal no se controló, ya que el agua circuló por gravedad. Además, el pH y las concentraciones de Fe y Mn del agua de alimentación (afluente) no se midieron antes de cada ensayo; para calcular la remoción se utilizaron los valores de la caracterización inicial del agua de pozo (Sección 3.1), por lo que se asumió que estos no variaron durante el almacenamiento de las muestras. Tampoco se realizó un ensayo blanco con agua destilada para cuantificar la liberación de Fe y Mn desde el biosorbente. Finalmente, las lecturas de Mn tuvieron una resolución de 0,1 mg/L, equivalente a 25 % de remoción, y una exactitud declarada por el fabricante de ±0,2 mg/L ±3 % de la lectura, por lo que las diferencias entre fracciones y configuraciones deben interpretarse con cautela.

En trabajos futuros, el primer paso debería ser disponer de una masa de biosorbente suficiente para realizar al menos tres corridas independientes por configuración, incluido el sistema de múltiples etapas. Conviene también mantener constantes o variar de forma sistemática la masa, el volumen, la geometría del lecho y el caudal, controlando este último para estimar el tiempo de contacto y probar caudales menores que favorezcan la retención de Mn. Sería necesario medir la concentración y el pH del afluente y de cada fracción con un método de mayor resolución para el Mn, lavar exhaustivamente el material impregnado y verificar la liberación de Fe y Mn mediante un ensayo blanco. Además, la corteza natural e impregnada podría caracterizarse antes y después de los ensayos mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), con el fin de observar su morfología superficial, verificar la distribución del Fe_3O_4 y detectar su posible pérdida durante la filtración. Por último, se recomienda evaluar la regeneración del material en ciclos sucesivos de uso, aumentar el volumen tratado hasta observar la ruptura del lecho y medir la alcalinidad y otros parámetros que ayuden a interpretar el aumento del pH y las diferencias entre Fe y Mn.

4. CONCLUSIONES

El agua subterránea del pozo de Alto de La Parra presentó 0,40 mg/L de Mn, por sobre el límite de 0,10 mg/L de la NCh409/1.Of2005, y 0,20 mg/L de Fe, bajo el límite de 0,30 mg/L. Su pH de 6,3 quedó levemente por debajo del intervalo de referencia de la norma. El Mn fue, por lo tanto, el parámetro que más limitó la calidad del agua para consumo, y por ello se seleccionó para el ensayo a mayor escala el biosorbente que mejor lo removió (Sección 3.2).

En la columna de jeringa, la corteza impregnada con nanopartículas de Fe_3O_4 removió en promedio 47,9 % del Mn, más del doble que la corteza natural (18,8 %). Con el Fe ocurrió lo contrario: la corteza natural alcanzó 62,1 % y la impregnada, 32,5 %. Esta diferencia se debió principalmente al Fe liberado en la primera fracción por las réplicas cuyo material no se lavó lo suficiente tras la impregnación, efecto que no apareció en la réplica lavada antes del ensayo. La impregnación con Fe_3O_4 mejoró la retención de Mn, pero exige un lavado exhaustivo del material antes de su uso.

En el sistema de múltiples etapas, con 10 g de corteza impregnada y 1000 mL de agua, el material retuvo el 80 % del Fe ingresado sin señales de saturación y mantuvo su concentración bajo el valor de referencia durante todo el ensayo. Del Mn retuvo solo el 21,9 %. La retención se concentró en las primeras fracciones, se detuvo después de los 625 mL y la concentración nunca bajó del límite de 0,10 mg/L. La masa de Mn retenida alcanzó 8,75 µg/g, un valor bajo que refleja la retención obtenida con un tiempo de contacto breve y no la capacidad máxima del material.

El pH del efluente subió de 6,29 a 7,21 y, desde la segunda fracción, quedó dentro del intervalo de referencia de la norma, aunque su origen no pudo determinarse con los datos disponibles.

La corteza de pino impregnada con Fe_3O_4 mostró potencial para remover Fe de agua subterránea, pero su desempeño frente al Mn fue limitado en las condiciones evaluadas. Los antecedentes revisados sugieren que el breve tiempo de contacto, del orden de segundos, la baja dosis de biosorbente y la competencia con el Fe contribuyeron a esta limitación, aunque estos factores no se evaluaron por separado. Por el alcance experimental del estudio, los resultados no permiten establecer la capacidad máxima del material ni su vida útil.

Para continuar esta línea de trabajo, se recomienda: (i) lavar exhaustivamente el material impregnado y verificar la ausencia de liberación de Fe mediante un ensayo blanco con agua destilada; (ii) evaluar caudales menores o mayores tiempos de contacto para mejorar la retención de Mn; (iii) realizar réplicas del ensayo en el sistema de múltiples etapas; (iv) registrar el pH del agua de entrada y de salida en cada fracción; y (v) emplear un método analítico de mayor resolución y exactitud para el Mn, como el método de rango bajo disponible en el mismo espectrofotómetro, que permita detectar variaciones menores a 0,1 mg/L.

5. REFERENCIAS

- Appelo, C. A. J., & Postma, D. (2005). *Geochemistry, groundwater and pollution* (2.ª ed.). A. A. Balkema.
- Campo II. (2005). *Mapa geológico del cuadrángulo de Tomé*. Universidad de Concepción.
- Custodio, E., & Llamas Madurga, M. R. (1983). *Hidrología subterránea* (2.ª ed., 2 vols.). Ediciones Omega.
- Hanna Instruments. (s. f.). *HI801 espectrofotómetro: Métodos de fábrica* [Manual de instrucciones]. Hanna Instruments Colombia.
- Hanna Instruments. (2015). *HI 5521 y HI 5522: Medidores de sobremesa de conductividad/resistividad/TDS/salinidad/pH/mV/ISE/temperatura*. Manual de instrucciones (MAN5522 02/15). Hanna Instruments.
- Instituto Nacional de Normalización. (2004). *NCh409/2.Of2004: Agua potable—Parte 2: Muestreo*.
- Instituto Nacional de Normalización. (2005). *NCh409/1.Of2005: Agua potable—Parte 1: Requisitos*.
- Khan, I., Saeed, K., & Khan, I. (2019). Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. *Arabian Journal of Chemistry, 12*(7), 908–931. https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.05.011
- Lindholm-Lehto, P. C. (2019). Biosorption of heavy metals by lignocellulosic biomass and chemical analysis. *BioResources, 14*(2), 4952–4995. https://doi.org/10.15376/biores.14.2.Lindholm-Lehto
- Macena, M., Pereira, H., Grosche, L., Esteves, B., Santos-Vieira, I., & Cruz-Lopes, L. (2025). Lignocellulosic Byproducts as Bio-Adsorbents for Lead Removal. *Materials, 18*(10), 2320. https://doi.org/10.3390/ma18102320
- Ministerio de Obras Públicas. (2012). *Estrategia nacional de recursos hídricos 2012-2025*. Gobierno de Chile. https://research.csiro.au/gestionrapel/wp-content/uploads/sites/79/2016/11/Chile-cuida-su-agua-Estrateg%C3%ADa-nacional-de-recursos-h%C3%ADdricos-2012-2025.pdf
- Phouthavong, V., Yan, R., Nijpanich, S., Hagio, T., Ichino, R., Kong, L., & Li, L. (2022). Magnetic adsorbents for wastewater treatment: Advancements in their synthesis methods. *Materials, 15*(3), 1053. https://doi.org/10.3390/ma15031053
- Qasem, N. A. A., Mohammed, R. H., & Lawal, D. U. (2021). Removal of heavy metal ions from wastewater: A comprehensive and critical review. *npj Clean Water, 4*, 36. https://doi.org/10.1038/s41545-021-00127-0
- Sbaffoni, S., Boni, M. R., Tedesco, P., & Vaccari, M. (2018). Fe(II) and Mn(II) removal from contaminated groundwater by adsorption: A comparison of activated carbon and pine bark. *Environmental Engineering and Management Journal, 17*(8), 1989–1999. https://doi.org/10.30638/eemj.2018.198
- Şen, A., Pereira, H., Olivella, M. A., & Villaescusa, I. (2015). Heavy metals removal in aqueous environments using bark as a biosorbent. *International Journal of Environmental Science and Technology, 12*, 391–404. https://doi.org/10.1007/s13762-014-0525-z
- Sistema de las Naciones Unidas en Chile. (2021, 20 de enero). *Escasez hídrica en Chile: Desafíos pendientes*. Naciones Unidas en Chile. https://chile.un.org/es/105929-escasez-h%C3%ADdrica-en-chile-desaf%C3%ADos-pendientes
- Toro Andrade, D. M. (2022). *Determinación de parámetros clave para la exploración de agua subterránea en rocas fracturadas* [Memoria para optar al título de Geóloga, Universidad de Chile].
- UNESCO. (2022). *The United Nations World Water Development Report 2022: Groundwater: Making the invisible visible*. UNESCO. https://unesdoc.unesco.org/ark:/48223/pf0000380721

- Vázquez, G., González-Álvarez, J., Freire, S., López-Lorenzo, M., & Antorrena, G. (2002). Removal of cadmium and mercury ions from aqueous solution by sorption on treated Pinus pinaster bark: Kinetics and isotherms. *Bioresource Technology, 82*(3), 247–251. https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00186-9
- Zhang, Y., Zhao, J., Jiang, Z., Shan, D., & Lu, Y. (2014). Biosorption of Fe(II) and Mn(II) ions from aqueous solution by rice husk ash. *BioMed Research International, 2014*, Article 973095. https://doi.org/10.1155/2014/973095