

## FIERRO Y MANGANESO COMO CONTAMINANTES DEL AGUA POTABLE

### 10.0 TRATAMIENTO PARA FIERRO Y MANGANESO

El hierro y el manganeso, al igual que la dureza, no causan problemas de toxicidad ni tampoco causan daños a la salud al nivel en que se encuentran en las aguas de suministro convencionales, sin embargo, cuando los niveles de concentración de estos elementos se encuentran por arriba de cierto valor límite, causan problemas en el uso del agua. Cuando la concentración de hierro es mayor a 0.3 ppm y la de manganeso mayor a 0.05 ppm, se presentan problemas en el uso y manejo del agua.

Casi siempre, si la concentración de hierro es alta, también lo será la concentración del manganeso, ya que ambos metales provienen de la disolución por contacto del agua con yacimientos minerales que contienen estos dos elementos, que se presentan en forma conjunta en la zona geológica de donde proviene el agua.

El problema con estos metales es que inicialmente están disueltos, pero una vez que el agua es extraída del pozo o del acuífero donde se encuentra, y se pone en contacto con el oxígeno los metales se oxidan y forman precipitados de hidróxido de hierro y de manganeso.

Si el agua se emplea directamente, sin ningún tratamiento previo, la precipitación de Fe y Mn ocurre en circunstancias indeseables que hacen objetable el agua. Por ejemplo si el agua se emplea en uso doméstico, al estar en contacto con el aire y con otros oxidantes, como por ejemplo cloro, ocurre la precipitación y el precipitado formado se adhiere a la superficie de partes cromadas, como pueden ser las llaves y accesorios de cocina y de baño, dejando las piezas cubiertas con un desagradable tinte negro azulado.

En el agua que se emplea para lavar ropa, además del detergente se agregan otros aditivos para mejorar la calidad del lavado, entre los que casi siempre se encuentra algún compuesto clorado.

El cloro que se encuentra en estos compuestos provoca la precipitación del Fe y Mn, y el precipitado se deposita sobre las fibras de tela de la ropa de lavado, la cual se mancha con un tinte azul oscuro, semejante al que queda cuando la ropa se lava junto con prendas de mezclilla, que en las telas blancas provoca el manchado de éstas.



**Figura 1:** Problemas de calidad de agua por exceso de hierro en el agua potable

Otro problema que causa la presencia de Fe y Mn, es que éstos son nutrientes para un tipo especial de bacteria que crece y se desarrolla a través de un proceso de metabolismo que implica el oxígeno, el hierro y el manganeso. Estas bacterias forman grandes conglomerados de materia orgánica, de color negro-rojizo por la presencia del hidróxido de hierro  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  y del dióxido de manganeso  $\text{MnO}_2$ , los cuales

eventualmente se desprenden y aparecen en el agua como partículas de lama, que además de perjudicar la apariencia del agua a la vista, le comunican olores y sabores sumamente desagradables.

Esta precipitación que irremediamente se produce una vez que el agua es puesta en contacto con el aire, y el crecimiento de bacterias del fierro, no permiten que el agua se emplee sin un tratamiento previo en la industria de: elaboración de bebidas como: cerveza, jugos, refrescos, etc.

Lavanderías y Tintorerías; Industria de Alimentos; Industria Cerámica; Hoteles; Hospitales; Restaurantes, etc, también conocen las desagradables consecuencias de las aguas con altas concentraciones de fierro y manganeso.

### **10.1 MÉTODOS DE CONTROL DEL FIERRO Y EL MANGANESO**

**10.1.1 TRATAMIENTO CON FOSFATOS:** Si la concentración de fierro es menor a 0.1 ppm y la de manganeso es igual o mayor a 0.3 ppm, puede darse un tratamiento con fosfatos, el cual es un proceso simple y de bajo costo.

Esto implica la adición de fosfatos preferentemente en la forma de metafosfato de sodio. El efecto del polifosfato es prevenir la precipitación del óxido de manganeso por algunos días, lo cual da tiempo a que el agua se utilice y se deseché sin causar problemas en su tránsito por el sistema o en su empleo.

Además de fosfatos, se debe agregar cloro para prevenir el crecimiento de las bacterias del fierro, que proliferan si no se da un tratamiento de desinfección.

Para evaluar el tratamiento, se deben efectuar pruebas de laboratorio, y si es posible pruebas piloto para determinar si el tratamiento es efectivo y la dosis de fosfato y de cloro mas adecuada para evitar la precipitación y el crecimiento bacteriano.

**10.1.2 TRATAMIENTO CON RESINAS INTERCAMBIADORAS DE IONES:** Como se mencionó en el capítulo relativo al tratamiento con resinas intercambiadoras, éstas tienen preferencia por los cationes y existe un orden de selectividad. El fierro y el manganeso son adsorbidos preferentemente sobre otros cationes como calcio, magnesio, sodio, potasio, etc., por lo que si el agua se hace pasar sobre un lecho de resinas intercambiadoras de iones en ciclo sódico, el Fe y el Mn serán removidos con una alta eficiencia debido a su alta selectividad. Esto implica que a la salida del filtro de resinas el agua no contiene cantidades apreciables de Fe y Mn ya que estos iones son removidos muy eficientemente por su posición en la tabla de orden de selectividad.

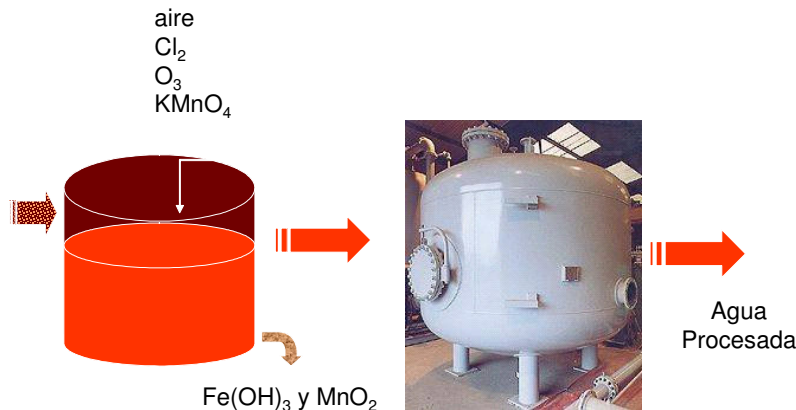
Si el fierro está en el estado de oxidación Fe(II), la reacción es reversible y en la etapa de regeneración de la resina, el Fe y el Mn son desplazados del sitio activo y aparecen con la salmuera de regeneración que se desecha. Si el fierro está en estado férrico ó Fe(III), el fierro se adhiere a la superficie activa de la resina y no es posible desprender éste ión con el tratamiento convencional de regeneración de la resina y la resina se inactiva, se arruina y debe reemplazarse. Para que no ocurra esto, el fierro deberá mantenerse en el estado ferroso o Fe(II), evitando que el oxígeno se ponga en contacto con el agua ya que este provoca la oxidación de Fe(II) a Fe(III). Este proceso, sumamente efectivo en la remoción de Fe y Mn, implica el riesgo de producir daños irreversibles en la resina, la cual tiene un alto costo de reposición, por lo que solo deberá emplearse en circunstancias y con cuidados muy especiales.

**10.1.3 OXIDACIÓN POR AIREACIÓN:** Una forma de remover fierro y manganeso es por aireación. La aireación provoca la oxidación del Fe<sup>+2</sup>, el cual es una forma soluble del fierro a Fe<sup>+3</sup> el cual precipita como hidróxido.

La oxidación del fierro es altamente dependiente del pH y del tiempo de aireación. A mayor valor de pH y mayor tiempo de aireación, mayor es el porcentaje de oxidación. Si el pH es menor de 7.0 es conveniente adicionar cal o alguna otra sustancia alcalina para incrementar el valor a pH de 7.5-8.5.

El recipiente de reacción, donde se agrega la cal y se suministra aire al agua, deberá tener un volumen adecuado para que el tiempo de retención sea de 20 a 30 minutos. La aireación se produce por medio de: inyección de aire a través de difusores, aireadores superficiales, aireación en torres y en columnas empacadas. También, es conveniente adicionar cloro para evitar el desarrollo y proliferación de bacterias y microorganismos.

La oxidación por aire es efectiva para el hierro pero no para el manganeso, el cual requiere de oxidantes mas efectivos, por lo que si el agua contiene grandes cantidades de manganeso, la oxidación con aire no es efectiva.



**Figura 2:** Oxidación y aireación y precipitación de hierro y manganeso antes del uso del agua. El oxidante: aire, ozono o manganeso forma precipitados de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  y  $\text{MnO}_2$  los cuales son removidos eficientemente por filtración en medios granulares.

10.1.4 OXIDACIÓN POR CLORO: El cloro sí es un oxidante mas fuerte que el oxígeno del aire, por lo que en contacto con el hierro y el manganeso, oxida éstos a hidróxido férrico  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  y dióxido de manganeso  $\text{MnO}_2$  insolubles.

Para esto, se agrega cloro o algún compuesto clorado hasta tener un residual de 5 a 10 ppm de cloro libre. El precipitado formado se retiene en un filtro de grava y arena o en un filtro prensa y el agua filtrada se trata para remover el cloro residual por la adición de algún compuesto que reaccione con el cloro presente como es el dióxido de azufre  $\text{SO}_2$ , el bisulfito de sodio  $\text{NaHSO}_3$ , o el sulfito de sodio  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ .

Entre los reductores mas empleados está el bisulfito de sodio por su bajo precio y porque es fácil de conseguir. Uno de los problemas de este tratamiento es que el bisulfito de sodio también reacciona con el oxígeno disuelto, por lo que si después de su uso el agua se vierte a un lago o estanque, consumirá parte del oxígeno disuelto y si hay vida acuática puede verse afectada por la carencia de oxígeno.

Además del problema de neutralización del cloro residual, si el agua tiene grandes cantidades de material orgánico en suspensión hay la tendencia a la formación de trihalometanos (THM), los cuales sí son un riesgo potencial a la salud, por lo que si este es el caso, no es conveniente oxidar Fe y Mn por cloración, a menos que previamente se trate el agua para remover la materia orgánica presente.

10.1.5 OXIDACIÓN POR OZONO: El ozono es un compuesto oxidante sumamente efectivo. Su potencial de oxidación es mayor que el del cloro, por lo que es un agente desinfectante más poderoso.

Por estas mismas razones, el ozono puede ser empleado para oxidar el hierro y el manganeso y así precipitar éstos. Además de ser mas efectivo que el cloro en la oxidación de los metales, se tiene la ventaja de que el ozono no forma trihalometanos, lo cual sí ocurre cuando el cloro se emplea con el mismo fin.

Como ya se sabe, el ozono debe generarse en el punto de consumo, ya que es sumamente inestable y corrosivo y el costo de inversión de equipos de este tipo, es sumamente alto, y ésta es la principal desventaja en el uso de este agente.

10.1.6 OXIDACIÓN CON PERMANGANATO: Si el manganeso se encuentra en un estado de oxidación Mn(VII) como es el caso del manganeso en el ión permanganato, éste tiene un alto potencial de oxidación y puede oxidar hierro y manganeso a óxidos insolubles.

Para llevar a efecto este proceso de oxidación, al agua se le agrega una dosis de permanganato de potasio  $\text{KMnO}_4$ . La efectividad del proceso se da solamente si se agregan las cantidades requeridas dentro de un

cierto rango de precisión. Si la dosis es baja no hay una oxidación completa; si la dosis es muy alta el exceso de permanganato aparece en el agua producida y le da un tinte rojo desagradable al consumidor.

Una mejor forma de mantener un control del proceso es empleando un filtro de zeolitas o silicatos de aluminio (greensand), el cual se trata previamente con una solución de permanganato de potasio.

Las zeolitas verdes ó tierras verdes ó greensand, son como ya se ha mencionado previamente, aluminosilicatos, los cuales tienen una estructura cristalina muy específica donde pueden acomodarse y ser retenidos algunos cationes. Estos aluminosilicatos existen en yacimientos minerales localizados en zonas geológicas propias, y para acondicionar su estructura y hacerla mas porosa y mas receptiva a la función de intercambio iónico, se le trata químicamente para modificar su estructura.

Para oxidar el Fe y Mn en un filtro de oxidación catalítica, como así también se le llama, se coloca en el cuerpo del filtro un cierto volumen de zeolitas verdes y se le agrega una solución de permanganato de potasio. El manganeso Mn(VII) ó  $Mn^{+7}$  se adhiere a la estructura cristalina del silicato y este oxida el  $Fe^{+2}$  y  $Mn^{+2}$  a hidróxido y óxido respectivamente, los cuales precipitan en la superficie del medio.

A medida que el flujo de agua pasa por la zeolita, ésta se satura y debe ser regenerada para abrir un nuevo ciclo de tratamiento. El proceso de regeneración implica un retrolavado que desprende el óxido depositado en la superficie del medio. Después se hace pasar una solución de permanganato de potasio en una proporción aproximada de 1.5 mg/litro de zeolita y posteriormente el filtro está acondicionado para un nuevo ciclo de tratamiento.

### **10.2 VARIACIONES DEL PROCESO:**

El objetivo final que es la remoción de la mayor cantidad de fierro y manganeso hasta lograr alcanzar valores mínimos, donde no se tengan los problemas propios de estos metales, puede lograrse con la combinación de uno o mas de los procesos descritos.

Por ejemplo, puede inyectarse aire y cloro el agua tratando de precipitar la mayor cantidad de fierro, y posteriormente pasar el agua por un filtro de oxidación catalítica para remover el manganeso remanente, que no precipita fácilmente con oxígeno y cloro como agentes oxidantes.

Un factor a considerar para elegir el tratamiento mas adecuado, es la concentración de fierro y manganeso en el agua. Si por ejemplo un agua tiene una concentración de 10 ppm de Fe y 3 ppm de Mn, sería muy conveniente precipitar el fierro antes de emplear filtros catalíticos ya que el filtro se saturaría rápidamente con el precipitado de fierro.

Si la concentración de otra muestra de agua es de  $Fe=1.1$  ppm y  $Mn=0.8$  ppm, pudiese ser conveniente dar un solo tratamiento con un filtro de oxidación.

De la única forma en que se puede evaluar el mejor tratamiento, es con un análisis del agua y pruebas de laboratorio, y si es posible, con pruebas piloto para determinar cual es el proceso o combinación de tratamientos más efectivos para la remoción de los metales.