

Estudio piloto para remoción de fierro y manganeso en las fuentes de abastecimiento de México

Verguinia Petkova Simeonova
Mintcho Iliev Mintchev
María Lourdes Rivera

Instituto Mexicano de Tecnología del Agua

El presente estudio comprueba la eficiencia de la técnica propuesta para la remoción de manganeso por adsorción-oxidación sobre zeolita a través de estudios piloto realizados en varias fuentes subterráneas de México. Los resultados demuestran que la concentración de fierro y manganeso en el agua producida cumple con la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1 para el consumo humano en todos los casos estudiados. Fueron analizadas la influencia de la tasa de operación y la granulometría del material filtrante sobre el grado de remoción de fierro y manganeso, así como el efecto de las sales de calcio y magnesio que originan la dureza del agua. Durante la experimentación se comprobó que la zeolita recubierta con los precipitados de manganeso es altamente selectiva respecto al fierro y manganeso, lo que permite tratar el agua de las fuentes subterráneas con elevada concentración de Fe y Mn en presencia de alta dureza y alcalinidad. En el artículo se describen los procedimientos para la preparación del material filtrante y la regeneración de su capacidad sin interrumpir el proceso de filtración.

Palabras clave: Remoción de fierro, remoción de manganeso, zeolita, tratamiento de agua, regeneración de filtros.

Introducción

El fierro y el manganeso, al igual que otros metales, pueden encontrarse en los ambientes naturales, disueltos o asociados a partículas en suspensión; la mayor proporción de estos elementos aparece como sales de fierro y manganeso que son más comunes, y están frecuentemente presentes en el agua de las fuentes de abastecimiento de México. La Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1, limita la concentración de fierro hasta 0.3 mg/l y de manganeso hasta 0.15 mg/l en el agua para consumo humano. Las normas de Estados Unidos, USEPA y Canadá restringen la concentración máxima permisible de manganeso a 0.05 miligramos por litro.

Los precipitados de fierro y manganeso depositados en el interior de las tuberías reducen su capacidad, ocasionando grandes pérdidas de carga en la red de conducción; se han observado casos de reducción del diámetro de las tuberías de hasta 70% (ilustración 1). Estas incrustaciones propician el desarrollo de varios microorganismos (Myers, 1961 y Armstrong y Zhou, 1988) causando la recontaminación del agua y, por lo

tanto, el aumento de la cantidad de cloro y/o otros oxidantes utilizados en la desinfección.

Los efectos del fierro y el manganeso inciden no solamente en la operación y el mantenimiento de los sistemas de abastecimiento, sino también en el aspecto

1. Depósitos en la tubería (Petkova y Flores, 1993)



del agua; los óxidos de hierro y manganeso, arrastrados y agitados por el flujo en las tuberías, originan un color carmelita oscuro o negro y también imparten un sabor metálico al agua, provocando así su rechazo por parte del consumidor.

Una situación especial se presenta en los pozos donde las incrustaciones—producto de la precipitación de los hidróxidos y/o los óxidos metálicos de hierro y el manganeso y los depósitos— producto del metabolismo bacteriano obstruyen la permeabilidad de los substratos alrededor del pozo: el flujo del agua hacia el mismo disminuye y la capacidad del pozo se ve reducida (Arceneaux, 1974).

La presencia de hierro y manganeso en el agua afecta más notoriamente y en mayor grado los productos de varias industrias como tenerías, papeleras, plásticos, etc. En todos los casos, la calidad del agua suministrada al consumidor municipal o industrial tiene que cumplir con la normatividad establecida para evitar diferentes problemas de carácter técnico y social.

Técnicas aplicadas en la remoción de hierro y manganeso

A continuación se describen las técnicas aplicadas actualmente en la remoción del hierro y el manganeso (AWWA, 1990; ASCE, 1990; Benfield *et al.*, 1982; O'Connor, 1971; Dreguement, 1991; Montgomery, 1985) y sus deficiencias.

Oxidación química o aireación seguida de filtración por arena o arena-antracita

Generalmente, la remoción de hierro y manganeso se logra por oxidación de las formas solubles, Fe(II) y Mn(II), a formas insolubles {Fe(III), Mn(III,IV)}, y separación de los precipitados por sedimentación y/o filtración. Los oxidantes precipitan el hierro y el manganeso en formas insolubles como el hidróxido férrico, Fe(OH)₃, y el óxido de manganeso, MnO₂, que son retenidos en los filtros. La oxidación y la formación de los precipitados procede en un tanque donde el agua permanece en contacto con el oxidante adicionado durante 20 a 30 minutos. Para acelerar el proceso de oxidación en algunas ocasiones se requiere aumentar el pH del agua a un valor de 8.0 a 8.5 con hidróxido de calcio, Ca(OH)₂, o con hidróxido de sodio, NaOH.

Cuando la concentración de hierro y manganeso en el agua cruda es mayor de 10 mg/l, la filtración es precedida por sedimentación donde se separan gran parte de los óxidos/hidróxidos formados en el tanque de

2. Aspecto del agua tratada



contacto. De esta manera se evita el “taconamiento” de los filtros por el exceso de precipitados lográndose largas carreras de filtración (Ghosth *et al.*; McCauley, 1966).

Varios estudios (Petkova y Flores, 1993; Hubbell, 1966; Bell, 1965) muestran la ineficiencia de los filtros convencionales de arena en la remoción de estos contaminantes. La ilustración 2 muestra el aspecto del agua después de aplicar el tratamiento descrito anteriormente; el color del agua producida es originado por los hidróxidos de hierro que permanecen en forma coloidal causando un color de 30 a 50 UPt-Co, asociado con el hierro y el manganeso (Petkova y Flores, 1993).

Remoción del hierro y el manganeso en el tratamiento convencional de ablandamiento

Esta técnica es factible de aplicación sólo para agua con alta dureza, donde la remoción de Fe y Mn es un efecto secundario. El proceso de ablandamiento del agua requiere elevar el pH del agua, lo que acelera la oxidación de Fe(II) y el Mn(II) y su remoción por co-precipitación.

Los métodos de oxidación y remoción antes citados, no siempre resultan eficientes en la remoción del hierro y el manganeso, cuyos óxidos/hidróxidos atraviesan el filtro y rápidamente llegan a su propio “punto de quiebre” en el efluente. Por lo general, la remoción del manganeso es mucho más complicada que la del hierro, incluso cuando se garantiza su oxidación completa (Morgan y Stumm, 1965; Posett *et al.*, 1968). Los óxidos (MnO_{x(s)}) correspondientes a los diversos estados de oxidación del Mn son difíciles de capturar en el filtro sin agregar coagulantes y/o floculantes en el agua a tratar.

Estabilización por secuestro con hexametáfosfato o silicato de sodio

Estos compuestos estabilizan los coloides de Fe y Mn (Dart y Foley, 1970; Robinson *et al.*, 1990 y 1992) (método conocido como "secuestro"), evitando así la coloración del agua y la precipitación de los coloides en la red de distribución. En realidad, esta técnica no remueve el Fe y el Mn, por lo que se recomienda limitar su uso a pequeños sistemas y concentraciones menores de 0.5 miligramos por litro.

Intercambio iónico

Este proceso, por lo general se aplica en la remoción de la dureza, utilizando resinas sintéticas de zeolitas operando a ciclo de sodio, Na⁺. La resina intercambia sus iones de Na⁺ por los iones de Ca²⁺, Co²⁺, Cu²⁺, Mg²⁺, Fe²⁺ y Mn²⁺ presentes en el agua; como resultado de este proceso se aumenta la concentración de sodio en el agua producida. Otra desventaja de la técnica está relacionada con la formación de precipitados cálcicos en presencia de oxígeno. Estos precipitados bloquean los sitios de intercambio iónico, causando la saturación de la resina; el efecto es aún más pronunciado cuando el agua a tratar contiene bacterias.

La remoción de fierro y manganeso por el intercambio iónico, en la práctica ha sido limitada por la selectividad de la zeolita al Ca²⁺ y otros iones de mayor valencia presentes comúnmente en el agua natural de las fuentes, y con los que el fierro y el manganeso tienen que competir desfavorablemente.

Filtración por greensand

El material activo en el *greensand* es la glauconita, un mineral que contiene fierro y exhibe propiedades de intercambio iónico. La glauconita frecuentemente se encuentra mezclada con otros elementos y su color es verde, de donde proviene su nombre *greensand*. Este mineral tiene capacidad de intercambiar electrones y oxidar el Fe(II) y el Mn(II) hasta sus formas insolubles. La remoción de fierro y manganeso se efectúa en el proceso de filtración del agua por el lecho de glauconita. La técnica es aplicable para concentraciones menores 5 mg/l y un pH del agua mayor de 6.8.

La regeneración del medio requiere el uso de permanganato de potasio, KMnO₄, un oxidante caro que necesita el control sofisticado en la dosificación; una sobredosis de permanganato de potasio tiene efectos tóxicos; además imparte un color rosado al agua. Cabe destacar que para realizar la regeneración es necesario interrumpir el proceso de filtración. Esta técnica

no ha sido aplicada ampliamente en la práctica por el costo elevado del reactivo y las dificultades relacionadas con su manejo y operación.

Control de fierro y manganeso in situ

La técnica, conocida como *Vyredox* fomenta el desarrollo de bacterias específicas en el acuífero alrededor de la fuente, que precipitan el Fe(II) y el Mn(II) por combinación simultánea de procesos físicos, químicos y biológicos (Halberg y Martinelli, 1976; Seyfried y Olthoss, 1985; Rott, 1985). De este modo se previene la migración de los contaminantes hacia el pozo. Por su complejidad y costo, este método no se ha aplicado en la práctica.

Las técnicas descritas anteriormente no siempre aseguran el cumplimiento de la NOM-127-SSA1 (DOM, 1996) respecto a la concentración de fierro y manganeso; algunas de estas son de alto costo o requieren personal altamente calificado para su manejo.

Fundamentos básicos de la remoción de manganeso por adsorción-oxidación. Materiales y procedimientos

El tipo del medio de contacto y sus propiedades juegan un papel de importancia primordial en la remoción de los contaminantes. Los óxidos/hidróxidos metálicos son conocidos como sorbentes dominantes de los cationes presentes en el agua natural (Benjamin *et al.*, 1981; Morel, 1983). La técnica para remoción de manganeso descrita (Petkova, 1997) propone el uso de la zeolita natural como material filtrante en las plantas potabilizadoras. En la superficie de la zeolita se puede

3. Yacimientos de zeolita en México



formar rápidamente una insoluble película de óxidos de manganeso, $MnO_{x(s)}$, que remueve eficientemente el hierro y el manganeso presentes en el agua.

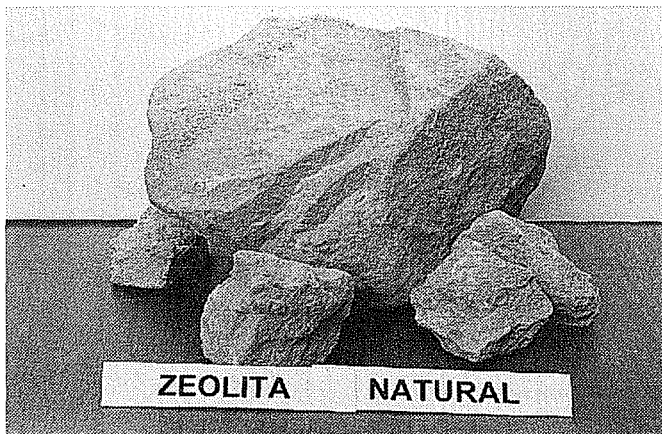
La zeolita es un mineral secundario (aluminio-silicato) relacionado con las rocas ígneas básicas como el basalto y la diabasa. Actualmente se conocen más de cuarenta especies de zeolitas (Hanson, 1995) de diferente estructura cristalina donde la proporción de los elementos compuestos (Si, Al, Ca, Na, Ka) varía en amplio rango. En México existen considerables depósitos de zeolita entre los cuales las más comunes son: *Clinoptilolita*, *Mordenita*, *Chabazita*, *Phillisita*, *Heulandita* y *Erionita*. Los yacimientos, evaluados a 15×10^6 toneladas, están ubicados en Etlá, Oaxaca; Ixtlán de los Hervores, Michoacán; Rayón y Agua Prieta, Sonora; Taxco, Guerrero y el estado de Morelos (ilustración 3).

Las zeolitas se utilizan en la industria para remover metales pesados por intercambio iónico, para adsorción de gases y deshidratación por cribado (tamizado) molecular inherente. En el mundo se ha recurrido a zeolitas sintéticas para resolver problemas de alto contenido de metales pesados u otros contaminantes presentes en el agua residual de la industria. En México, la zeolita ha sido aplicada sólo en algunos casos para la remoción del cianuro en la industria del curtido de la piel. Las zeolitas naturales en México tienen gran perspectiva de aplicación en la potabilización y en el tratamiento del agua residual proveniente de la industria.

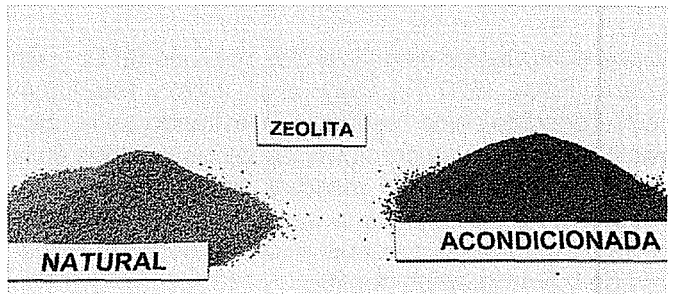
La zeolita utilizada en la técnica descrita es del tipo *Clinoptilolita* (ilustración 4); el material se tritura (ilustración 5 izquierda), a fracciones de 0.86 a 2.0 mm, mallas No. 20 y No. 10, respectivamente.

La película sorbente, $MnO_{x(s)}$, que cubre el grano de la zeolita (ilustración 5, derecha), se obtiene a partir de sulfato de manganeso ($MnSO_4$) e hipoclorito de sodio ($NaOCl$), de acuerdo con el siguiente procedimiento:

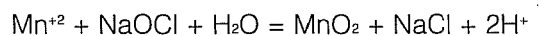
4. Zeolita natural



5. Preparación de la zeolita

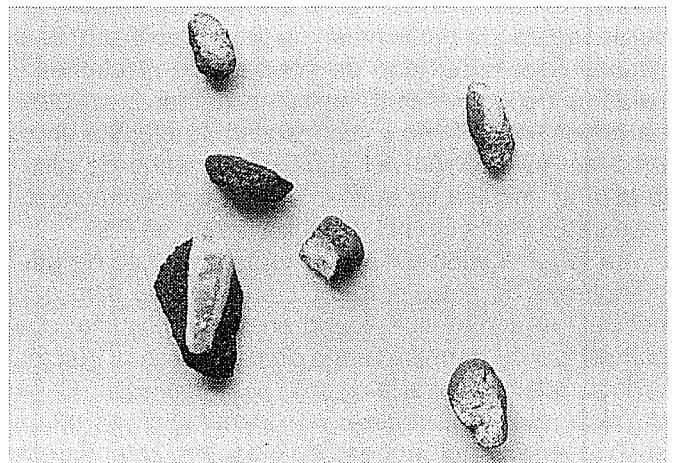


- El primer paso en la formación de la película se efectúa filtrando una solución de $MnSO_4$ por zeolita triturada. El $MnSO_4$ proporciona el manganeso en forma disuelta, $Mn(II)$, que es retenido sobre el grano de la zeolita por intercambio iónico.
- El segundo paso consiste en oxidar el $Mn(II)$ retenido en la superficie de la zeolita, aplicando una solución de hipoclorito de sodio ($NaOCl$). La oxidación procede según la reacción química:



Como resultado de la reacción anterior se obtiene la película-sorbente de óxido de manganeso, MnO_2 , que cubre el grano de la zeolita (ilustración 6). Realmente, el óxido de manganeso formado por ésta o similares reacciones de oxidación en el agua es un hidro-producto con estructura estequiométrica no definida. La variación del grado de oxidación se representa con la fórmula: $MnO_{x(s)}$, donde x varía de 1.1 a 1.95 en función de las condiciones de su formación.

6. Película adsorbente de óxidos de manganeso



Repitiendo consecutivamente los dos pasos anteriores, se obtiene un recubrimiento que remueve eficientemente el hierro y el manganeso disueltos en el agua subterránea; la zeolita, en este caso, es una matriz de soporte y estabilización de la película.

Estos óxidos, que cubren el grano de la zeolita, exhiben gran capacidad de adsorción y selectividad respecto a los iones de Mn(II) y Fe(II). De esta manera se elimina la competencia de los demás iones como Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , etc., por los sitios activos de adsorción y se evitan las desventajas de la técnica de intercambio iónico.

El medio preparado de este modo se utiliza para empacar los filtros de las plantas.

Nota: El recubrimiento de la zeolita natural con $\text{MnO}_{x(s)}$ se puede efectuar en el campo *in situ*, filtrando el agua cruda del pozo con mayor concentración de manganeso por el lecho de zeolita, aprovechando así el Mn(II) presente en el agua cruda. Durante el periodo de acondicionamiento se recomienda operar los filtros a una tasa menor de $10 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$, alimentando simultáneamente el oxidante en línea durante la filtración. Para acelerar el proceso de formación de la película se tiene que aplicar una sobredosis de Cl_2 en el influente del filtro. Alternativamente como oxidantes, sólo en esta etapa, se pueden utilizar ácido clorhídrico (HCl), permanganato de potasio (KMnO_4) o gas cloro (Cl_2).

Otra alternativa para formar la película de los óxidos *in situ* es colocar en el filtro una capa superficial de 10 a 15 cm de medio previamente acondicionado, lo cual va a adsorber el Mn(II) mientras en la profundidad se forma la película de $\text{MnO}_{x(s)}$.

En el caso de que el agua cruda contenga gran cantidad de Ca^{2+} u otros iones de mayor valencia, se debe acudir a la formación de la película-sorbente $\text{MnO}_{x(s)}$ por vía artificial, utilizando MnSO_4 .

La regeneración de la capacidad del medio (Petkova, 1997) involucra el hipoclorito de sodio, NaOCl. El uso de hipoclorito de sodio es más conveniente que el de permanganato de potasio, técnica de filtración por *greensand*, por ser un oxidante más barato y fácil de manejar. Además, el hipoclorito de sodio es ampliamente empleado en las potabilizadoras para desinfectar el agua.

El proceso de regeneración se efectúa aplicando el hipoclorito de sodio, NaOCl, en línea justamente antes del filtro, para que la oxidación del Mn(II) tenga lugar directamente en la superficie del medio.

El NaOCl oxida el hierro y el manganeso retenidos en el lecho, quedando un residual de cloro libre en el efluente. Esta concentración está en función del consumo de cloro en el medio de contacto (Petkova, 1997), donde la cantidad y el estado de oxidación de los complejos de hierro y manganeso acumulados

7. Estudios piloto para remoción de manganeso



cambian con el tiempo. Los dos contaminantes son removidos en el lecho del filtro donde proceden simultáneamente los procesos de adsorción-oxidación y donde existe una "auto-regulación" entre estos dos procesos.

Esta oxidación regenera continuamente los sitios de adsorción de $\text{MnO}_{x(s)}$ en la película superficial del medio, asegurando alta eficiencia y remoción continua de Mn(II).

La dosis del oxidante para una regeneración eficiente del medio tiene que garantizar un residual de 0.5 a 1.0 mg/l (como cloro libre, Cl_2) en el efluente del filtro.

Cabe destacar que el uso de oxidantes fuertes como KMnO_4 , Cl_2 y O_3 en la regeneración continua no es oportuno, puesto que la oxidación de Fe(II) y Mn(II) procede antes de que los mismos hayan sido adsorbidos por el material de contacto; en este caso, los óxidos y los precipitados se forman en el agua como resultado de la rápida oxidación, y en poco tiempo se observa la "fuga" de los mismos en el efluente de la planta.

La regeneración de la capacidad del medio se realiza en línea, sin interrumpir el proceso de filtración, garantizando largos ciclos de funcionamiento y un efluente libre de Fe y Mn. Los estudios efectuados demuestran que el control de la remoción de los contaminantes se puede manejar operativamente a través de la dosis del oxidante aplicado.

Objetivos del estudio

Los objetivos del presente estudio son: a) comprobar la eficiencia de la técnica propuesta (Petkova, 1997) para la remoción de manganeso; b) comparar las con-

1. Características del agua de los pozos y tasa de operación aplicada en el estudio

Lugar de estudio	Manganeso (mg/l)	Fierro (mg/l)	SDT (g/l)	Dureza (mg/l)	Alcalinidad (mg/l)	pH	Tasa de Operación (m³/m²h)
Guaymas, Pozo 1	1.3-1.45	< 0.1	0.45	293	198	6.9-7.5	14-16
Guaymas, Punto de unión de los pozos	0.44-0.56	< 0.05	0.38	271	209	6.7-7.8	10-15
Navojoa, Pozo 14	1.2-1.37	< 0.06	0.33	274	263	7-7.4	12-27
Veracruz, Pozo Vergel	0.39-0.54	0.33	N.D.	N.D.	N.D.	7.3	20.2
México, Pozo 21, Peñón Texcoco	1.85-2.02	< 0.3	1.88	N.D.	544	6.97-7	22
México, Pozo Cerro de la Estrella	2.67-2.81	0.412	N.D.	N.D.	N.D.	7.44	18.3

Nota: N.D. No determinado

centraciones obtenidas de fierro y manganeso en el agua producida con los límites establecidos en la Norma para consumo humano NOM-127-SSA1; c) evaluar la concentración remanente del cloro libre en el agua, y d) analizar el efecto de las tasas de operación y la granulometría del material filtrante sobre el grado de remoción de fierro y manganeso.

La eficiencia en la remoción de fierro y manganeso por adsorción-oxidación sobre zeolita fue comprobada en condiciones reales, a través de estudios piloto realizados en varias fuentes subterráneas de Guaymas y Navojoa, Son.; Veracruz, Ver., y el Distrito Federal, (ilustración 7).

El cuadro 1 muestra las características del agua y la tasa de operación en cada lugar de estudio.

Modelos físicos para experimentar la técnica

A continuación se describen los requisitos respecto al espesor del lecho y el diámetro de un filtro experimental, a modo de que permitan obtener resultados confiables.

Los mecanismos de transporte y la fijación en el proceso de filtración no se alteran en la profundidad del lecho. En una tasa de operación constante, estos mecanismos dependen solamente de las características físico-químicas del agua a tratar y del material de contacto. Sin embargo, el espesor mínimo del lecho que permite despejar el avance del "frente de trabajo" a través de la cama del medio es de 15 a 20 centímetros.

Para poder minimizar el "efecto de la pared", la literatura recomienda utilizar en las pruebas filtros cuyo diámetro sea de treinta a cincuenta veces mayor que el diámetro del grano del medio filtrante empleado.

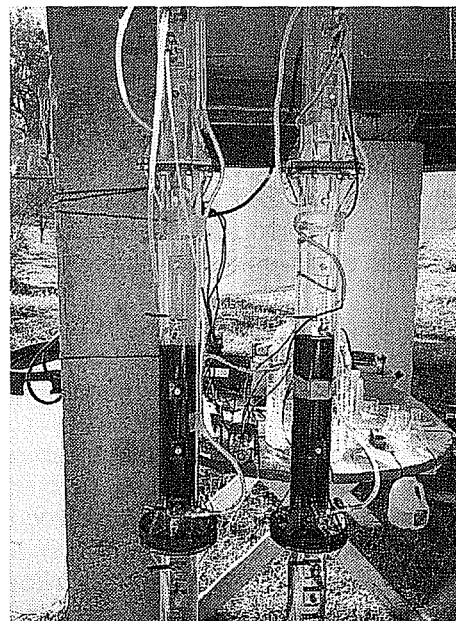
Las columnas con las que se realizaron las pruebas son de acrílico de 9 cm de diámetro, lo que permite experimentar con material granular de hasta 1.8 milímetros.

Algunas pruebas se realizaron con las dos columnas de filtración (ilustración 8) para poder experimentar varias opciones en el estudio, utilizar diferente material de contacto en cada columna, o el mismo material, variando el rango de su granulometría. Las columnas se empacaron con la zeolita acondicionada (ilustración 8) a un espesor de 0.4 metros.

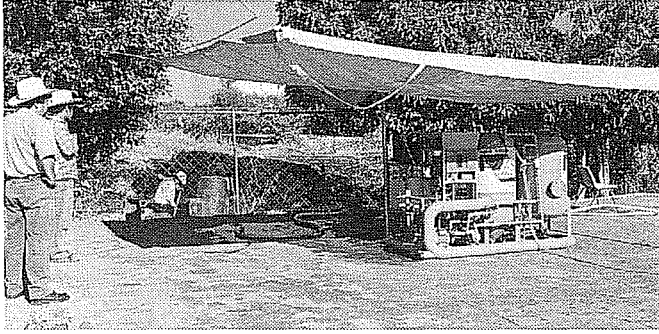
El oxidante, NaOCl fue aplicado en el influente de las columnas mediante una bomba peristáltica de dos cabezales, uno para cada una de las columnas, con el fin de variar la dosis aplicada a cada columna.

En Guaymas, Son., las pruebas se realizaron con las columnas de filtración (ilustración 8) mientras que en los demás lugares se llevaron a cabo con la planta piloto-móvil (ilustración 9).

8. Columnas de filtración



9. Planta piloto móvil

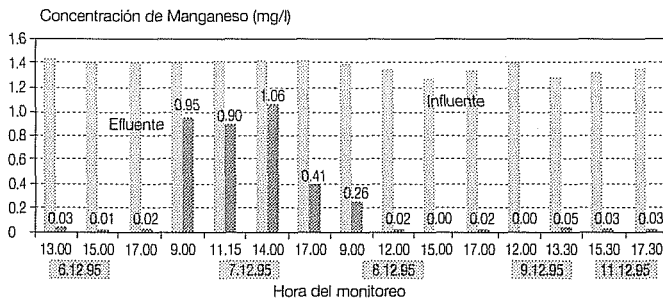


La planta piloto esta compuesta por tres tanques metálicos que operan a presión: un sedimentador y dos filtros conectados en serie. La planta cuenta con una celda electrolítica que produce gases oxidantes a partir de cloruro de sodio, NaCl. Además, la planta está acoplada con válvulas para el ajuste del flujo y varios accesorios que permiten agregar el oxidante a la entrada de los filtros.

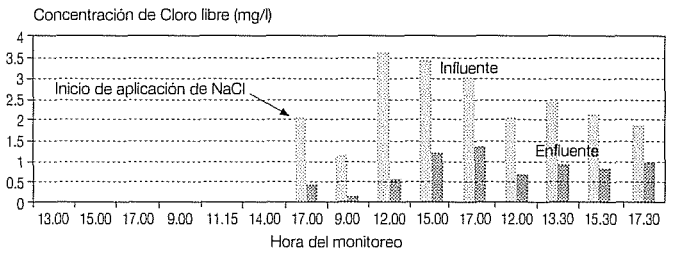
Durante las pruebas la planta se alimentó directamente del pozo, operando sólo con uno de los filtros, empacado con 0.50 m de zeolita acondicionada. La regeneración del medio filtrante fue efectuado con la mezcla de gases oxidantes generados por la celda electrolítica, o agregando solución de NaOCl en "línea", a través de una bomba dosificadora, a la entrada del filtro.

En el estudio fueron monitoreados continuamente el manganeso y el hierro total, el cloro residual libre, el pH, la conductividad eléctrica y los sólidos disueltos totales (SDT), utilizando los métodos analíticos estándar. Fueron evaluadas la influencia de la tasa de operación y la granulometría del medio de contacto sobre el grado de remoción de hierro y manganeso; también se analizó el efecto de las sales de calcio y magnesio que originan la dureza del agua y contribuyen a la alcalinidad.

10. Concentración de manganeso, Pozo 1, Guaymas, Sonora



11. Dosis de hipoclorito de sodio, expresado como cloro libre, Pozo 1, Guaymas, Sonora



Resultados obtenidos en el estudio

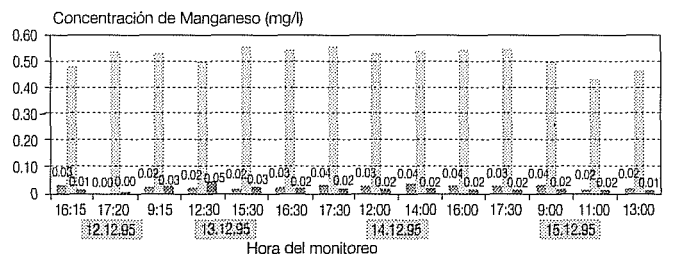
Resultados obtenidos en Guaymas, Sonora

El estudio de remoción de manganeso de las fuentes de Guaymas, Son., fue realizado en el campo Yaquis, donde están situados los diez pozos que abastecen la ciudad. Las pruebas se efectuaron en el pozo 1 y en el punto donde se reúne el agua de los diez pozos. Estimando el gasto y el contenido de manganeso que varía de 1.3 a 1.4 mg/l, se considera que el pozo 1 es el que mayor cantidad de este contaminante introduce en el agua suministrada a la población.

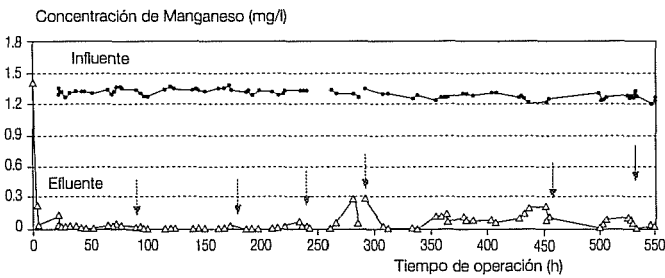
Durante esta prueba hecha durante 77 horas consecutivas, la columna fue retrolavada sólo una vez; el lavado fue hecho con agua del pozo el día 7 a las 14:15 h. Prácticamente, la primera carrera de filtración duró 25 horas, mientras que en la segunda la columna operó 52 horas consecutivas.

La ilustración 10 muestra la concentración de manganeso en el influente y el efluente de la columna, empacada con zeolita granular de tamaño efectivo del grano de 0.96 mm. La concentración de manganeso en el agua extraída del pozo 1 (ilustración 10, tres primeras barras) se mantiene estable en el rango de 1.3 a 1.45

12. Concentración de manganeso, punto de unión de los pozos, Guaymas, Sonora



13. Concentración de manganeso, Pozo 14, Navojoa, Sonora



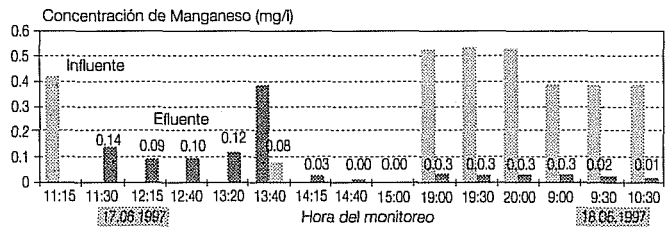
mg/l durante todo el tiempo de la prueba. Los rótulos colocados arriba de las barras de la derecha indican la concentración remanente del manganeso, monitoreada en el efluente de la columna.

En la ilustración 11, las barras de la izquierda muestran la dosis de NaOCl aplicada al influente de la columna, expresada como cloro libre, y las de la derecha el cloro remanente en el efluente de la misma.

Comparando las ilustraciones 10 y 11, se puede apreciar el efecto de la dosis de oxidante sobre la concentración remanente del manganeso en el efluente de la columna. La concentración de manganeso en la salida de la columna aumenta hasta alcanzar un valor de 1.06 mg/l, monitoreado al día 7 a las 14:00 h. Después de empezar la alimentación de la columna con hipoclorito de sodio (ilustración 11), el manganeso se reduce mucho en el efluente de la columna y al aumentar la dosis de NaOCl a 3.6 mg/l (el día 8 a las 12:00 h.), la concentración de manganeso queda menor de 0.05 mg/l hasta el final de la prueba. El NaOCl oxida el manganeso retenido sobre la película de $MnO_{x(s)}$, regenerando así su capacidad de adsorción y asegura la remoción continua del propio manganeso. Este análisis muestra la importancia de la regeneración del medio filtrante, en este caso efectuada en línea sin interrumpir el ciclo de filtración.

La ilustración 11 nos permite cuantificar la concentración de cloro libre que queda después de oxidar el man-

15. Concentración de manganeso, Pozo Vergel, Veracruz



ganeso adsorbido por el medio filtrante. Una buena remoción de manganeso se logra cuando la concentración residual de cloro es del orden de 0.5 a 1.0 mg/l. Obteniendo esta concentración en el efluente, también se cumple con la indicada en la NOM-127-SSA1, que requiere de 0.5 a 1.5 mg/l de cloro libre para asegurar la calidad bacteriológica del agua para consumo humano.

La otra prueba se realizó en el punto de unión de los pozos donde se tiene una mezcla característica para el agua de los diez pozos de abastecimiento de Guaymas. En esta prueba operaron en paralelo las dos columnas empacadas con zeolita acondicionada de tamaño efectivo de 0.96 mm y 2.4 mm, respectivamente. Durante la prueba, el NaOCl fue suministrado en línea al influente de las dos columnas.

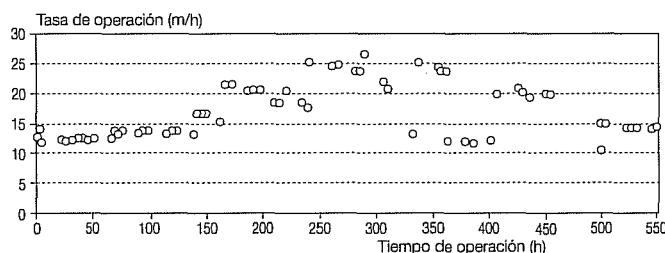
La dosis del oxidante aplicado (de 1.2 a 2.2 mg/l) fue determinada con base a la demanda de cloro al "punto de quiebre" más 0.5-1.5 mg/l como cloro residual libre, Cl_2 . La concentración remanente de cloro libre en el efluente de las columnas, monitoreado durante la prueba, fue en el rango de 0.58 a 1.83 microgramos por litro.

La ilustración 12 muestra la concentración de manganeso en el influente (las barras de enmedio) y la obtenida en los efluentes de las dos columnas. Las barras de la derecha y los valores indicados respectivamente se refieren a la columna empacada con zeolita de 0.96 mm, mientras las de la izquierda muestran la concentración de manganeso obtenida en el efluente de la columna con material de 2.4 milímetros.

La remoción de manganeso en esta prueba fue del orden del 95 al 100%, proporcionando agua con una concentración menor de 0.04 mg/l, no obstante la granulometría del material utilizado.

El medio filtrante de mayor tamaño efectivo ocasiona menores pérdidas hidráulicas durante la operación y las carreras de filtración más largas, sin afectar la calidad del agua producida. Durante esta prueba los dos filtros operaron un total de 52 horas consecutivas sin necesidad de ser retrolavados.

14. Tasa de operación de la planta piloto, Pozo 14, Navojoa, Sonora



Resultados obtenidos en el pozo 14, Navojoa, Sonora

El sistema de abastecimiento de la ciudad de Navojoa, Sonora, cuenta con 15 pozos ubicados dentro del área urbana y abastece un total de 175,000 habitantes, suministrando 767 l/s. El agua de seis de los pozos sobrepasa la norma respecto al contenido de manganeso; además, dos de los pozos del sistema presentan concentraciones de hierro de 0.31 a 0.51 mg/l, que es tán ligeramente por arriba de la NOM-127-SSA1.

En varias reparaciones efectuadas en la red de distribución se han observado los precipitados del manganeso, acumulados en el interior de las tuberías. La capacidad de los pozos también se ve afectada. Según los datos recabados del personal de operación del sistema de abastecimiento, OOMAPAS, la capacidad de los pozos 2 y 3 se ha reducido de 140 a 96 l/s y de 160 a 25 L/s, respectivamente, debido al "taponamiento" de los ademes de los pozos y la obstrucción de la permeabilidad del acuífero.

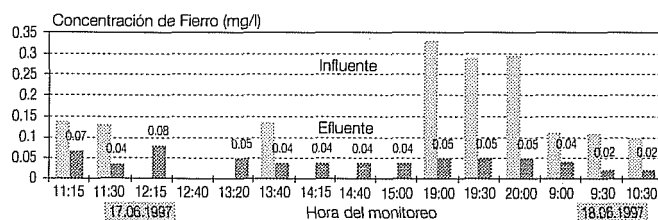
El estudio en Navojoa, Son., se llevó a cabo durante un mes. Las pruebas se efectuaron en el pozo 14, que es el mayor contribuidor del manganeso en el agua suministrada. La prueba fue realizada con la planta piloto (ilustración 9), operando durante un total de 550 horas consecutivas.

Durante las primeras setenta horas de operación, para la regeneración del medio filtrante fue utilizada la mezcla de gases oxidantes producidos por la celda electrolítica de la planta; por dificultades relacionadas con la dosificación, la operación continuó con el hipoclorito de sodio, NaOCl, aplicado en línea a la entrada del filtro.

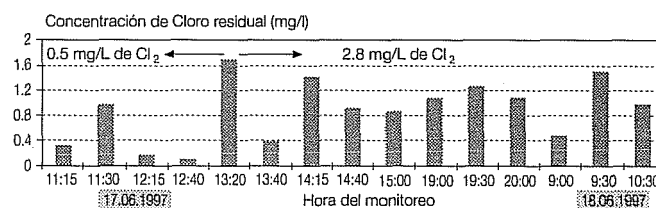
La concentración de manganeso en el agua del pozo 14 y la obtenida en el efluente de la planta durante la prueba se muestran en la ilustración 13. Las flechas en la misma indican el retrolavado del filtro. La tasa de operación de la planta durante la prueba se muestra en la ilustración 14.

Comparando las ilustraciones 13 y 14 se puede evaluar la influencia de la tasa de operación en la concentración de manganeso obtenida en el efluente de la planta.

16. Concentración de hierro, Pozo Vergel, Veracruz



17. Concentración de cloro libre en efluentes de la planta piloto, Pozo Vergel, Veracruz



Durante las primeras 140 horas la planta fue operada a una tasa menor de 15 m/h, proporcionando agua que satisfizo los requisitos de la norma.

En el periodo de las 140 a las 250 h, la tasa fue elevada hasta 20 m/h, aumentando también la dosis de oxidante adicionando de 3 a 5 mg/l (expresado como cloro libre), con el fin de mantener la concentración de manganeso remanente en el límite establecido en la normatividad. La concentración de cloro libre en el efluente monitoreada en este periodo fue de 2 hasta 3 mg/l, que excede lo indicado en la norma.

En el periodo de 250 a 310 horas de operación se operó a tasas mayores de 20 m/h, aplicando dosis más reducidas de cloro para no alterar su concentración en el efluente, y obtener un residual de hasta 1.5 mg/l. Estos cambios afectaron la eficiencia de remoción de manganeso, aumentando su concentración en el efluente hasta 0.29 miligramos por litro.

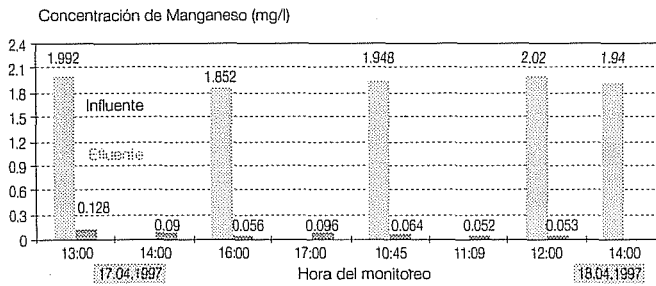
Posteriormente, en el lapso de 310 a 410 horas, la tasa fue reducida a 12 m/h, proporcionando un efluente con 0.12 mg/l de manganeso y un cloro libre menor de 1.5 mg/l, que satisface los requisitos de la norma respecto a los dos parámetros.

En el siguiente periodo (de las 410 a las 460 horas) la planta fue operada otra vez a una tasa de 20 m/h, aplicando el NaOCl a una dosis de 2.5 a 3 mg/l, expresado como cloro residual libre. La concentración de cloro residual monitoreada fue menor de 1.5 mg/l, pero la del manganeso marcó un aumento a 0.22 mg/l, excediendo la normatividad.

Por último, de las 460 a las 550 horas la tasa fue establecida a 15 m/h; el cloro alimentado fue ajustado de modo que se obtuviese un residual de 0.5 a 1.5 mg/l en el efluente. Durante todo este periodo, hasta el final de la prueba, el agua producida cumple con la NOM respecto a ambos parámetros.

En resumen, se concluye que operando a tasas de hasta 15 m/h se puede mantener la calidad de agua producida dentro de los límites de la norma, siempre y cuando se asegure un residual libre de cloro mayor de 0.5 mg/l. Las tasas mayores de 20 m/h empeoran la eficiencia de remoción del manganeso, resultando en concentraciones mayores de 0.15 mg/l en el efluente.

18. Concentración de manganeso, Pozo 21, Peñón Texcoco, México, D.F.



La operación a tasas mayores de 20 m/h requiere dosis de cloro del orden de los 3 a los 5 mg/l, alterando la concentración de cloro libre en la salida de la planta, lo que da un olor desagradable al agua producida. Un modo alternativo para operar a altas tasas y mantener el cloro libre residual libre de hasta 1.5 mg/l en el efluente, es aumentar el pH del agua cruda a 8-8.5, aplicando $\text{Ca}(\text{OH})_2$ o NaOH .

Resultados obtenidos en pozo Vergel, Veracruz

La prueba en Veracruz se hizo con la planta piloto en el Pozo Vergel, donde la concentración de manganeso en el agua cruda varía de 0.39 a 0.54 mg/l. La concentración de hierro en determinadas horas del día excede levemente la indicada en la norma.

Las ilustraciones 15 y 16 muestran los resultados obtenidos del monitoreo en Pozo Vergel, las cantidades de arriba de las barras marcan la concentración del contaminante monitoreado en el efluente de la planta. En las figuras se nota la variación del hierro y el manganeso en el agua cruda, presentando las mayores concentraciones sólo en las horas de la tarde. Este comportamiento no es muy común para el agua subterránea, por lo que los análisis de las muestras se realizaron por duplicado, utilizando dos diferentes equipos de Hach-2000.

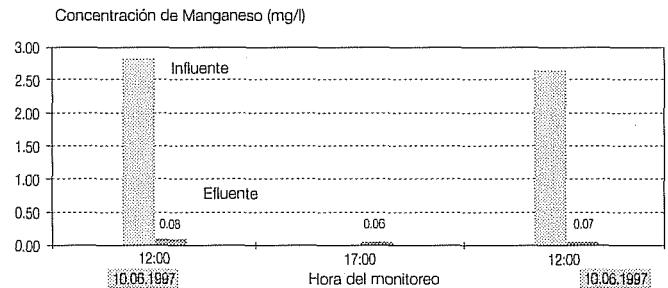
Como se puede observar, la remoción de los dos contaminantes no fue afectada notablemente por esta variación. Se obtuvo un porcentaje de hasta el 94% en la remoción de hierro y de hasta el 100% para el manganeso. La concentración de ambos elementos remanentes en el agua cumple la normatividad para el consumo humano.

La ilustración 17 muestra el cloro residual en el efluente de la planta. La solución de hipoclorito de sodio fue aplicada justamente antes del filtro a una dosis constante de 0.5 mg/l (hasta las 13:20 h) y aumentada a 2.8 mg/l hasta el final de la prueba. El efecto sobre el grado de remoción es igual que en los casos anteriormente descritos; comparando las tres figuras se aprecia que es más significativo para el manganeso.

En la ilustración 17 se anota la variación de cloro libre en el efluente de la planta, a pesar de que la dosis en el influente se mantuvo fija. El NaOCl oxida el hierro y el manganeso retenidos en el lecho, quedando un residual de 0.11 a 1.7 mg/l en el efluente. Esta concentración está función del consumo de cloro en el medio de contacto, donde los dos contaminantes son removidos por adsorción-oxidación.

La concentración de cloro residual libre en el efluente del filtro satisface la norma para consumo humano, así se omite la necesidad de desinfección adicional del agua entregada al consumidor.

19. Concentración de manganeso, Pozo Cerro de la Estrella, México, D.F.



2. Concentraciones remanentes obtenidos en las pruebas y eficiencia de remoción

Lugar de estudio	Concentración (mg/L)		Remoción (%)	
	Manganeseo	Fierro	Manganeseo	Fierro
Guaymas, pozo 1	<0.05	N.D.	96-100	N.D.
Guaymas, punto de unión de los pozos	0-0.024	N.D.	95-100	N.D.
Navojoa, pozo 14	0-0.12	N.D.	90-100	N.D.
Veracruz, pozo Vergel	0-0.14	0.02-0.08	80-100	75-94
México, pozo 21, Peñón, Texcoco	0.05-0.12	N.D.	98-100	N.D.
México, pozo Cerro de la Estrella	0.06-0.08	0.092	97-100	78

Nota: N.D. No determinado

*Resultados obtenidos en el pozo 21,
Peñón Texcoco, México*

La ilustración 18 muestra la concentración de manganeso en la prueba efectuada en el pozo 21 del ramal Peñón Texcoco, Méx. La capacidad del medio fue regenerada continuamente utilizando como solución de NaOCl, que proporcionó un residual libre de cloro de 0.5 a 1.5 mg/l en el efluente.

De la ilustración se puede apreciar que la concentración de manganeso es menor que la establecida en la norma, lográndose más de 98% en la remoción de manganeso.

Un filtrado libre de manganeso se obtiene cuando el cloro residual libre se mantiene por arriba de 0.5 mg/l en el efluente del filtro.

*Resultados obtenidos en el pozo Cerro de la Estrella,
DGCOH, D. F., México*

La ilustración 19 muestra la concentración de manganeso en el agua cruda y la obtenida en la salida de la planta piloto durante la prueba.

En este caso, la concentración de manganeso en el agua producida también se reduce a valores que están muy por debajo de los indicados por la norma para el consumo humano, a pesar de la elevada (mayor de 2.5 mg/l) concentración de Mn(II) en el agua del pozo.

En el cuadro 2 se presenta un resumen de las concentraciones y la eficiencia de remoción del fierro y el manganeso obtenidas en todos los lugares de estudio.

Conclusiones

Los resultados obtenidos en el estudio comprueban la eficiencia de la técnica aplicada en la remoción del fierro y el manganeso. La concentración de ambos contaminantes en el agua producida cumple con la NOM 127-SSA1 para el consumo humano en todos los casos estudiados.

La dosis del oxidante para una regeneración eficiente del medio tiene que garantizar un residual de 0.5 a 1.0 mg/l (como cloro libre, Cl₂) en el efluente del filtro. Cumpliendo con este requisito, no se necesita desinfección adicional, puesto que también se cumple con la NOM -127 - SSA1 respecto al Cl₂ residual libre y se asegura la calidad bacteriológica del agua.

La regeneración de la capacidad del medio se realiza en línea, sin interrumpir el proceso de filtración, garantizándose largos ciclos de funcionamiento y un efluente libre de Fe y Mn. Los estudios demuestran que el control de la remoción de los contaminantes se puede manejar operativamente a través de la dosis del oxidante aplicado.

La tecnología propuesta es factible de aplicación práctica, puesto que utiliza medios naturales disponibles en el país. Demuestra una alta eficiencia en la remoción de ambos contaminantes, siendo más significativa para el manganeso.

Esta tecnología se puede aplicar como tecnología primaria de remoción de Mn(II) con mayores concentraciones, puesto que el medio de contacto está destinado a la remoción selectiva de los iones de Mn; la competencia de los iones Ca²⁺, y Mg²⁺ comúnmente presentes en el agua de las fuentes está eliminada. Estas propiedades permiten eliminar el fierro y el manganeso disueltos en el agua de las fuentes subterráneas que simultáneamente presentan alta dureza y alcalinidad. Para este fin se propone el siguiente esquema tecnológico:

Filtro(s) empacado(s) con zeolita natural de tamaño de grano de 0.8 a 2 mm, diseñados para una tasa de operación de hasta 15 m³/m²h.

Sedimentador para el agua del retrolavado, donde se separan los precipitados de manganeso arrastrados durante el retrolavado del filtro. Los lodos generados en el sedimentador se tienen que deshidratar antes de su disposición final.

Recibido: 07/05/96
Aprobado: 19/08/98

Referencias

- American Society of Civil Engineers y American Water Works Association. 1990. *Water treatment plant design*. Second Edition. New York: McGraw-Hill.
- American Water Works Association. 1990. *Water quality and treatment*. New York: McGraw-Hill. 850 pp.
- Arceneaux, W. 1974. *Operation and maintenance of wells. Plant operations*. USA: AWWA.
- Armstrong R. D. y S. Zhou. 1988. *Corrosion inhibition of iron by silicate related materials*. *J. Corrosion Science and Technology* 28(12):1178.
- Bell, G. R. 1965. *Removal of manganese by controlled precipitation and filtration*. *JAWWA* 57(5):655-662.
- Benefield, L. D., J. F. Judkins y B. L. Weand. 1982. *Process chemistry for water and wastewater treatment*. New Jersey: Prentice-Hall.
- Benjamin M. M. y J. O. Leckie. 1981. *J. Colloid and Interphase Science* 79(1):209-221.
- Dart, F.J. y Foley. 1970. *Preventing iron deposition with sodium silicate*. *JAWWA* 62(10):663.
- Degremont, Société Générale. 1991. *Removal of iron and manganese*. En: *Water Treatment Handbook*. France: La-voisier Publ. Inc.

- Diario Oficial de México, 18 de enero de 1996, Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994. Agua para uso y consumo humano.
- Ghosh, M.M., J. T. O'Connor y R.S. Engelbert. 1967. *Removal of iron from ground water by filtration*. JAWWA 59(7):878.
- Hallberg R.O. y R. Martinell. 1976. *Vyredox-in situ purification of groundwater*. Ground Water 14:88
- Hanson, A. 1995. *Natural zeolites*. *Industrial minerals* (December) p. 40-53.
- Hubbell, J. W. 1966. *Iron removal facilities: Marshall, Michigan*. JAWWA 58(5):591-592.
- McCauley, R. F. 1966. *Aeration and filtration*. JAWWA 58(5):593-594.
- Montgomery, J. M. 1985. *Water treatment principles and design*. New York: J. Wiley, Inc.
- Morel, F.M.M. 1983. Chapter 8. *Surface chemistry of oxides, hydroxides and oxide minerales*. En: *Principles of aquatic chemistry*. New York: Wiley-Interscience.
- Morgan, J.J. y W. Stumm. 1965. *Analytical chemistry of aqueous manganese*. JAWWA 57(1):107-119.
- Myers, H. C. 1961. *Manganese deposits in western reservoirs and distribution systems*. JAWWA 53(5):579-588.
- O'Connor, J.J. 1971. *Iron and manganese. Water quality and treatment*. New York: McGraw-Hill Book Co.
- Petkova, V. y L. Flores. 1993. *Remoción de Fe y Mn de las fuentes de abastecimiento en el estado de Tabasco. Informe final, UI-9318*. México: Instituto Mexicano de Tecnología del Agua.
- Petkova, V. 1997. *Uso de zeolitas naturales en la remoción de manganeso*. *Ingeniería Hidráulica en México*, 12(3): 41-49.
- Posselt, H. S., A. H. Reidies y W. J. Weber, Jr. 1968. *Coagulation of colloidal hydrous manganese dioxide*. JAWWA 60(1):48-68.
- Robinson, B., G. Reed, D. Christodos, B. Frazier y V. Chidambariah. 1990. *Sequestering methods of iron and manganese treatment*. Denver: AWWA-Research Foundation. 296 pp.
- Robinson, B., G. D. Reed y B. Frazier. 1992. *Iron and manganese sequestration facilities using sodium silicate*. Denver: AWWA-Research and Technology.
- Rott, U. 1985. *Chemical and biological aspects of the removal of iron and manganese underground*. *Water Supply* 3(1):143.
- Seyfried, C.F. y R. Olthoff 1985. *Underground removal of iron and manganese*. *Water Supply* 3(1):117.

Abstract

Petkova V; M. I. Iliev & M. L. Rivera. "Pilot study of iron and manganese removal from mexican drinking water supply sources". *Hydraulic Engineering in Mexico (in Spanish)*. Vol. XIV. Num 2, pages 27-38. May-August, 1999.

This study demonstrates the efficiency of a technique for manganese removal through adsorption-oxidation on zeolite. Several Mexican groundwater sources were selected for pilot installations. The results show that the final iron and manganese concentrations are within the limits set in the Official Mexican Standard, NOM-127-SSA1, referring to drinking water. An analysis was made of the effect of the operating rate and the granule size of the filtering material on iron and manganese removal and of calcium and magnesium salts associated with hardness. Zeolite covered with manganese precipitates was highly selective for iron and manganese; this made the treatment of groundwater with high iron and manganese concentrations possible, even in the presence of hardness and alkalinity. A description is given of the procedures to prepare the material and regenerate its filtration capacity without interrupting the filtration process.

Key words: Iron removal, manganese removal, zeolite, water treatment, filter regeneration.

Dirección institucional de autores:

Verguinia Petkova Simeonova, Mintcho Iliev Mintchev y María Lourdes Rivera

Instituto Mexicano de Tecnología del Agua
Paseo Cuauhnáhuac Núm. 8532, Col. Progreso, Jiutepec, Mor.
C.P. 62550
Teléfono: (73) 19 40 45 ext. 433
Email: vpetkova@chac.imta