



## II-061- VARIABILIDAD DE LAS CONCENTRACIONES DE Fe Y Mn ATRAVÉS DEL PROCESO DE POTABILIZACIÓN Y SU RELACION CON LA CALIDAD DEL AGUA CRUDA Y LAS MODALIDADES DE OPERACION

**Marcial R. Piris da Motta**<sup>(1)</sup>

Ingeniero Químico de la Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales – Universidad Nacional de Misiones (UNaM). Posgraduado en Ingeniería Sanitaria-Instituto de Ingeniería Sanitaria-Universidad de Buenos Aires (UBA). Magister en Bioestadística-Escuela de Salud Pública-Universidad de Chile.

**Marta Smorzewski, Martha Bordenave, Eduardo Queirolo, Beatriz Meichtry**

**Dirección**<sup>(1)</sup>: Misiones 3862 - Posadas - Misiones - CP: 3300 - Argentina - Tel: (0054) 03752 - 451388 - e-mail: [marc@fceqyn.unam.edu.ar](mailto:marc@fceqyn.unam.edu.ar)

FOTOGRAFIA  
NÃO  
DISPONÍVEL

### RESUMEN

La información disponible, revela que tanto las aguas superficiales como subterráneas en la Provincia de Misiones, presentan niveles de calidad muy aceptables en todos los parámetros, con excepción del Fe, para el cual las concentraciones obtenidas superan en un porcentaje importante de las muestras el valor de 0,3 mg/l fijado por las normas para el agua de bebida.

La Administración Provincial de Obras Sanitarias (APOS) a recibido quejas que tienen relación con la aparición de color (rojizo) y sabor metálico en el agua de Consumo de la Ciudad de Posadas y problemas de bioensuciamiento en distintos puntos de la red. En todos estos casos, la utilización de métodos cualitativos, como el del “portaobjeto sumergido” y para muestras captadas en los puntos de la red donde se detectaron los problemas mencionados, reveló la presencia de **“bacterias del hierro”**.

No existen estudios específicos respecto a las concentraciones de Fe y Mn en el agua de consumo de la Ciudad de Posadas, ni de que manera estos niveles se ven afectados por la calidad del agua cruda y por las modalidades de operación del sistema de potabilización (tipo de coagulante, dosis, tiempos de permanencia, duración de la carrera de los filtros, tiempo y frecuencia de lavado, etc.).

Este trabajo tuvo como objetivos determinar las variaciones que experimentan las concentraciones de Fe y Mn a través de las distintas etapas de un sistema de tratamiento convencional (coagulación, decantación, filtración y desinfección) y evaluar la influencia de las modalidades de operación en las eficiencias obtenidas y en el cumplimiento de la Normas para Agua de Bebida, respecto a las concentraciones de estos elementos en el agua de consumo de la Ciudad de Posadas.

Las conclusiones obtenidas en este trabajo permitirán formular una serie de recomendaciones respecto de las modificaciones operativas que podrían ser introducidas con el objeto de mejorar las remociones de Fe y Mn en las distintas etapas de tratamiento del sistema de potabilización de la Ciudad de Posadas.

**PALABRAS-CLAVES:** Fe y Mn, Variabilidad Espacio-Temporal, Proceso de Potabilización, Normas de Agua de Bebida.

### INTRODUCCION

Como es sabido, la presencia de Fe y Mn en aguas superficiales y subterráneas provoca inconvenientes en los sistemas de abastecimiento, tales como la aparición de manchas en las ropas, sanitarios y utensilios domésticos, modificación de las características organolépticas del agua de bebida (olor, sabor y color), además de todos los problemas asociados de bioensuciamiento y corrosión microbiológica causado por las “bacterias del hierro” en los sistemas de captación y conducción de agua para diferentes usos.

La información disponible, revela que tanto las aguas superficiales como subterráneas en la Provincia de Misiones, presentan niveles de calidad muy aceptables en todos los parámetros, con excepción del Fe, para el cual las concentraciones obtenidas superan en un porcentaje importante de las muestras el valor de 0,3 mg/l fijado por las normas para el agua de bebida.



La Administración Provincial de Obras Sanitarias (APOS) a recepcionado quejas que tienen relación con la aparición de color (rojizo) y sabor metálico en el agua de Consumo de la Ciudad de Posadas y problemas de bioensuciamiento en distintos puntos de la red. En todos estos casos, la utilización de métodos cualitativos, como el del “portaobjeto sumergido” y para muestras captadas en los puntos de la red donde se detectaron los problemas mencionados, reveló la presencia de “bacterias del hierro”.

No existen estudios específicos de las concentraciones de Fe y Mn en el agua de consumo de la Ciudad de Posadas, ni de que manera estos niveles se ven afectados por la calidad del agua cruda y por las modalidades de operación en una planta de potabilización de tipo convencional (tipo de coagulante, dosis, tiempos de permanencia, duración de la carrera de los filtros, tiempo y frecuencia de lavado, etc.).

Las conclusiones obtenidas en este trabajo permitieron formular una serie de recomendaciones respecto de las modificaciones operativas que podrían ser introducidas con el objeto de mejorar las remociones de Fe y Mn en las distintas etapas de tratamiento del sistema de potabilización de la Ciudad de Posadas.

## OBJETIVOS

Este proyecto tiene como objetivos evaluar las variaciones que experimentan las concentraciones de Fe y Mn a través del proceso de potabilización, la influencia de las modalidades de operación en las eficiencias obtenidas y en el cumplimiento a la Normas para Agua de Bebida, respecto a las concentraciones de estos elementos en el agua de consumo de la Ciudad de Posadas.

## MATERIALES Y MÉTODOS

Para el logro de estos objetivos mencionados anteriormente, se diseñó y operó un programa de monitoreo de las concentraciones de Fe y Mn, tanto en el agua cruda, como en el agua de consumo y en los efluentes de las distintas etapas de tratamiento.

Paralelamente se llevó un registro pormenorizado de las condiciones de operación del sistema de tratamiento. Toda la información generada ha sido analizada mediante la aplicación de distintas técnicas estadísticas, utilizando procedimientos del paquete Statistics Data Analysis (STATA).

Dicho análisis incluye el cálculo de estadígrafos, intervalos de confianza, correlación entre variables, análisis de regresión, estudio de la variabilidad espacio-temporal de las concentraciones de Fe y/o Mn mediante la aplicación del Análisis de Varianza (ANOVA) en aquellos casos en que se cumplan los supuestos de normalidad y homocedasticidad y en los restantes a través de la aplicación del test no-paramétricos de Kruskal Wallis.

Los métodos empleados en las determinaciones analíticas de los parámetros de calidad de aguas son los que se describen en el “Standard Methods of Water and Wastewater”, 17ma Ed.

Las determinaciones de los parámetros de interés se realizaron con los objetivos de exactitud y las técnicas que se indican en el Cuadro 1.

**Cuadro 1. Determinaciones de Fe y Mn Total. Técnicas y Objetivos de Exactitud.**

Determinación	Objetivo de Exactitud (mg/l)	Método
Fe total	0.01	Fenantrolina
Mn Total	0.01	Persulfato
Oxígeno Consumido	0.1	Digestión con Permanganato de Potasio
Sílice	0.1	Molibdosilicato
Color	5 UC	Cloroplatinato



## PRESENTACIÓN Y ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

Con la finalidad de conocer las variaciones que sufren las concentraciones de Fe y Mn a través de proceso de potabilización y las eficiencias de las distintas unidades con relación a estos parámetros se tomaron muestras de agua cruda (AC), agua decantada (AD) y agua filtrada (AF).

A continuación se presenta un análisis de los resultados obtenidos.

### Fe y Mn en el Agua Cruda

Las primeras muestras obtenidas indicaron la existencia de variaciones en las concentraciones de Fe total y soluble y Mn total de un día a otro, y durante el día.

Con el propósito de conocer y evaluar estas variaciones, se introdujeron modificaciones en el programa original de monitoreo, efectuándose en una primera etapa muestreos de agua cruda los lunes y viernes en horarios variables y los días miércoles a las 8 y 24 horas.

En cada una de estas muestras se determinaban Fe y Mn Total y cada cierto tiempo las concentraciones de Fe soluble.

La concentración media de Fe total obtenida para el agua cruda de 1.147 mg/l, supera en casi cuatro veces el valor de 0.3 mg/l fijado por las Normas para el agua de bebida, mientras que el valor promedio de Mn total (Mntoc corregido por turbiedad) de 0.0224 mg/l resulta inferior al valor límite de 0.05 mg/l.

En el Cuadro 1 se brinda un resumen de los porcentajes de muestras que en el agua cruda, agua decantada y aguas filtradas superan los valores límites de 0.3 y 0.05 mg/l establecidos para el Fe y el Mn en el agua de bebida.

**Cuadro 1.**

Punto de Muestreo (PM)	N° de muestras que superan los límites		% Respecto del Total	
	Fe Total	Mn Total	Fe Total	Mn Total
Agua Cruda	64 (65)	4 (59)	98.5	6.7
Agua Decantada	42 (45)	0 (35)	93.3	0
Agua Filtrada (Filtro N°10)	17 (28)	1 (22)	60.7	4.5
Agua Filtrada (Filtro N°12)	17 (29)	1 (23)	58.6	4.3
Agua Filtrada (Filtro N°13)	19 (27)	0 (22)	70.4	0
Agua Filtrada (Filtro N°9)	16 (36)	1 (32)	44.4	3.1

( ) N° total de muestras

Como puede apreciarse, para el caso del Fe total, y aún para el agua filtrada, un alto porcentaje de las muestras (> al 44%) superan el valor límite establecido, mientras que para el Mn Total, dicho porcentaje es siempre inferior al 7%.

### Fe Complejo

Los tratamientos físico-químicos para la eliminación de hierro y manganeso están basados en la oxidación y/o neutralización de esos metales bajo formas insolubles modificando el potencial de oxidación y el pH del agua.

Las formas oxidadas se precipitan para ser retenidas, tanto en la decantación o en la filtración.

En las aguas naturales, cuyo pH es siempre superior a 4, el hierro disuelto no puede existir excepto, bajo forma divalente ( $\text{Fe}^{+2}$  o hierro ferroso). En principio, basta oxidar a hierro trivalente ( $\text{Fe}^{+3}$  o hierro férrico) en las condiciones de pH del medio, para obtener su precipitación y poder separarlo.

A pesar de todo el problema no es tan simple y la eliminación del hierro es, en verdad un tratamiento delicado que merece mucha atención.



A  $\text{pH} > 4$  el Fe férrico se puede encontrar en forma coloidal. También puede formar complejos estables con materiales orgánicos, la sílice o los fosfatos. En todos estos casos habrá que adoptar disposiciones particulares para desestabilizar los coloides y/o destruir los complejos.

En función de lo anterior, desde el punto de vista de las disposiciones particulares de tratamientos es conveniente diferenciar los siguientes casos:

- La eliminación del Fe será entonces simple, si hierro no es complejo (oxidación al aire para transformar el Fe divalente en trivalente). Eventualmente, en caso de presencia simultánea de Fe y Mn, habrá que apelar a otro oxidante que no sea la simple aireación, como el permanganato, el cloro, el dióxido de cloro o el ozono para eliminar el Mn.
- La eliminación de Fe y Mn será mas elaborada en el caso en que estos se encuentren formando complejos estables con la materia orgánica. Será necesario tener recursos en la etapas de coagulación-floculación, para eliminar al mismo tiempo el hierro, el manganeso y las materias orgánicas.
- Se puede en principio, sospechar de una posible formación de complejos del Fe cuando el tenor de materia orgánica (oxidabilidad al permanganato) se sitúa arriba de 5 mg/l, o el color verdadero del agua supera los 15 mg/l Pt-Co. Igualmente, cuando la sílice pasa los 15 mg/l y los fosfatos 2 mg/l.

Con el propósito de evaluar la posibilidad que el Fe y Mn se encuentren formando complejos, se determinaron las concentraciones de materia orgánica (como Oxígeno Consumido), de sílice y color en el agua cruda que ingresa a la planta.

Un resumen de estos resultados se brinda en el cuadro siguiente

**Cuadro 2.**

Parámetro	n	Valor medio	Valor Máx.	Valor Mínimo	IC del 95% para el valor medio	Desvio Estandard	C.V. (%)
Oxígeno Consumido(mg/l)	37	1.747	2.7	0.8	1.61-1.88	0.4	22.9
Color Unid. Pt-Co	37	59.9	125	10	51.6-68	24.76	41.3
Sílice (mg/l)	18	31.67	56.34	28.65	30.67-32.66	1.99	6.3

N= N° de Observaciones IC= intervalo de confianza

Como puede observarse a partir de estos resultados, a excepción de la materia orgánica, tanto la sílice como el color, superan los límites mencionados, por lo que sería de esperar que una alta proporción del Fe y Mn se encuentren en forma de complejos, razón por la cual se debería pensar en completar los tratamientos de aireación y filtración, con un reactor químico, y la acción de un oxidante fuerte (ozono/permanganato/bióxido de cloro) y/o de una microfloculación (Sulfato de aluminio o cloruro férrico).

### Fe y Mn Agregado con el Coagulante

Resulta de interés, además de conocer la cantidad de Fe y Mn que ingresa al sistema a través del agua cruda, las cantidades que son agregadas con el coagulante y como afecta esto las eficiencias de las etapas de decantación y filtración.

Con la finalidad de dar respuesta a estos interrogantes se llevó a cabo un programa especial de monitoreo que incluyó muestras de agua cruda, agua que ingresa a los decantadores (posterior al agregado de coagulante), a la salida de los mismos y de agua filtrada.

El monitoreo que se extendió del 14 de Octubre al 16 de Diciembre, tuvo una frecuencia semanal, tomándose las muestras cada 4 horas a partir de las 8 (AM) a las 24 (PM).

El mismo incluyó para los horarios extremos, muestras de agua cruda(AC), agua que ingresa a los decantadores (AED), a la salida de los mismos (AD) y de los filtros (AF), y en los horarios intermedio (12, 16 y 20 horas), muestras a la entrada y salida de los decantadores.



El análisis de los resultados obtenidos, indica que el agregado del coagulante provoca un incremento promedio de Fe total en el agua cruda del 20.8%, con valores máximos y mínimos de 32.1 y 12.3% respectivamente.

En cuanto al Mn, el incremento promedio de su concentración en el agua cruda debido a la adición del coagulante es de 15.7%, con valores máximos y mínimos de 45.5 y 2.6% respectivamente.

La información obtenida, permitió además conocer las eficiencias de remoción de Fe y Mn que tienen lugar en los decantadores, a partir de las concentraciones de entrada y salida de estas unidades.

Para el caso del Fe, las eficiencias de remoción son del 39.9 y 40.3%, para las unidades del módulo superior e inferior respectivamente, mientras que para el Mn son del 46.1 y 47.3%.

### Fe y Mn en el Agua Decantada y Eficiencias de la Etapa de Coagulación-Floculación-Decantación

Con la finalidad de conocer las concentraciones de Fe y Mn en el agua decantada y las eficiencias de remoción de la etapa de Coagulación-Floculación-Decantación se tomaron muestras de agua a la salida de los decantadores, estimándose las eficiencias en función de los valores en el agua cruda (AC) y en el agua decantada (AD).

Las concentraciones medias y las eficiencias promedios de remoción de Fe total y soluble y Mn total calculadas de en función de las concentraciones en el agua cruda y en el agua decantada se muestran en el Cuadro 3.

**Cuadro 3.**

Parámetros	Valores Promedios (mg/l)		Eficiencias (%)
	Agua Cruda	Agua Decantada	
Fe Total	1.1472	0.7327	36.1
Fe Soluble	0.4218	0.2460	41.7
Mn Total	0.0224	0.0136	39.3

### Fe y Mn en el Agua Filtrada

Con el propósito de conocer las concentraciones promedio de Fe y Mn en el agua filtrada y las eficiencias de las unidades de filtración, se llevó a cabo un programa especial de muestreos. El mismo incluía la toma de muestras de agua a la salida los filtros 9, 10, 12 y 13, en correspondencia con los muestreos de agua cruda y agua decantada, y muestreos intensivos de agua filtrada, cada 4 horas a partir de las 8.00 y hasta las 24 horas una vez por semana.

Un resumen de los resultados obtenidos junto a las eficiencias promedios de remoción se indican en el Cuadro 4, identificándose las muestras obtenidas a la salida de los filtros 9, 10, 12 y 13 con la notación AF9, AF10, AF12 y AF13 respectivamente.

**Cuadro 4.**

Parámetros	Valores Promedios (mg/l)					Eficiencias (%)			
	Agua Decantada	Agua Filtrada				AF9	AF10	AF12	AF13
		AF9	AF10	AF12	AF13				
Fe Total	0.73	0.39	0.58	0.39	0.53	46.7	21.0	46.8	34.1
Fe Soluble	0.25	0.17	0.13	0.13	0.13	29.0	48.3	45.5	47.2
Mn Total	0.0136	0.012	0.014	0.020	0.010	8.1	(*)	(*)	22.1

(\*) Rendimiento Negativo. No hay remoción sino aporte.

Una comparación rápida de los resultados obtenidos, parece indicar que las unidades de filtración no presentan las mismas eficiencias en cuanto a las remociones de Fe y Mn.



Este hecho puede ser corroborado, mediante la comparación de los valores medios de las concentraciones de Fe y Mn en el agua filtrada correspondiente a las distintas unidades de filtración.

Es importante aclarar, que para estas comparaciones no se consideraron las observaciones en las que se verifican aportes (eficiencias negativas) ya sea de Fe o Mn en las unidades de filtración.

Los resultados obtenidos indican, que si bien no hay evidencias para aceptar la hipótesis de igualdad de las concentraciones de Fe total a la salida de los filtros (p-value= 0.0242), la comparación de los valores medios de las eficiencias de remoción de Fe total revela que, no hay diferencias significativas entre las eficiencias de las distintas unidades (p-value=0.8817).

Para el caso del Mn, no hay diferencias significativas tanto entre los valores medios de las concentraciones (p-value=0,5341), como de las eficiencias (p-value=0.655).

Otro aspecto que surge del análisis de la información obtenida se refiere a que en determinadas circunstancias, los filtros en lugar de contribuir a la remoción, aportan Fe o Mn, aumentando la concentración en el agua filtrada y disminuyendo la eficiencia de sistemas.

Este aporte, se verifica para el caso del Fe casi invariablemente al principio de la carrera de filtración o al final de mismo, pudiendo explicarse en el primer caso en función de un deficiente lavado del filtro y en el segundo en una lógica colmatación del mismo producto de una carrera de filtración excesivamente larga.

En el caso del Mn, los aportes tienen lugar al principio de la carrera de filtración, y pueden ser explicado atendiendo al hecho que los depósitos de  $MnO_2$  que son retenidos en las unidades de filtración a lo largo de la carrera de filtración actúan favoreciendo la remoción de este elemento.

En otro trabajo se analiza la variación que experimentan las concentraciones de Fe en función de la carrera de filtración y se entrega una ecuación de regresión lineal múltiple que permite predecir las concentraciones en el agua filtrada, a partir de los valores en el agua cruda, el número de unidad y la duración de la carrera de filtración.

## EFICIENCIAS DEL SISTEMA DE TRATAMIENTO

Las eficiencias promedios del sistema de tratamiento pueden ser calculadas en función de las concentraciones Fe total y soluble y Mn total en el agua cruda y en el agua filtrada.

Los valores calculados para las concentraciones promedios a la salida de los filtros 9, 10, 12 y 13 se presentan en el Cuadro 5.

**Cuadro 5.**

Parámetros	Valores Promedios (mg/l)								
	Agua Cruda	Agua Filtrada				Eficiencias (%)			
		AF9	AF10	AF12	AF13	AF9	AF10	AF12	AF13
Fe Total	1.15	0.39	0.58	0.39	0.53	66.0	49.5	65.9	54.0
Fe Soluble	0.42	0.17	0.13	0.13	0.13	58.6	69.9	68.2	69.2
Mn Total	0.022	0.012	0.014	0.020	0.010	44.2	36.6	8.5	52.7

Como puede observarse a partir de los resultados, las eficiencias de remoción de Fe total del sistema son mayores que las obtenidas para el Mn, lo cual resulta muy satisfactorio en virtud que, es para este elemento que se superan en el agua filtrada el valor guía de 0.3 mg/l fijado para el agua de bebida.

El otro aspecto importante que surge del análisis de la información obtenida y que concuerda con los resultados de otros investigadores es que la etapa de filtración es la determinante de la eficiencia del sistema. Pues, mientras en la etapa de Coagulación-Floculación-Decantación se remueve entre un 30 y 40%, en la de filtración las eficiencias son del orden del 50% para el Fe y salvo excepciones, por encima del 30% para el manganeso.



## CONCLUSIONES

- La concentración media de Fe total obtenida para el agua cruda de 1.147 mg/l, supera en casi cuatro veces el valor de 0.3 mg/l fijado por las Normas para el agua de bebida, mientras que el valor promedio de Mn total (Mntoc corregido por turbiedad) de 0.0224 mg/l resulta inferior al valor límite de 0.05 mg/l.
- La eliminación del Fe en esta planta no será tan sencillo ya que con excepción de la materia orgánica, tanto la sílice como el color, superan los límites para los cuales sería de esperar que una alta proporción del Fe y Mn se encuentren en forma de complejos, razón por la cual se debería pensar en completar los tratamientos usuales de aireación y filtración, con un reactor químico, y la acción de un oxidante fuerte (ozono/permanganato/bióxido de cloro) y/o de una microfloculación (Sulfato de aluminio o cloruro férrico).
- El agregado del coagulante provoca un incremento promedio de Fe total en el agua cruda del 20.8%, con valores máximos y mínimos de 32.1 y 12.3% respectivamente.

En cuanto al Mn, el incremento promedio de su concentración en el agua cruda debido a la adición del coagulante es de 15.7%, con valores máximos y mínimos de 45.5 y 2.6% respectivamente.

- Las eficiencias de remoción de Fe en los decantadores fueron del 39.9 y 40.3%, para las unidades del módulo superior e inferior respectivamente, mientras que para el Mn estuvieron en el orden del 46.1 y 47.3%.
- En cuanto a la etapa de filtración, los resultados obtenidos indican, que si bien no hay evidencias para aceptar la hipótesis de igualdad de las concentraciones de Fe total a la salida de los filtros (p-value=0.0242), la comparación de los valores medios de las eficiencias de remoción de Fe total revela que, no hay diferencias significativas entre las eficiencias de las distintas unidades (p-value=0.8817).

Para el caso del Mn, no hay diferencias significativas tanto entre los valores medios de las concentraciones (p-value=0,5341), como de las eficiencias (p-value=0.655).

Otro aspecto que surge del análisis de la información obtenida se refiere a que en determinadas circunstancias, los filtros en lugar de contribuir a la remoción, aportan Fe o Mn, aumentando la concentración en el agua filtrada y disminuyendo la eficiencia de sistemas.

Este aporte, se verifica para el caso del Fe casi invariablemente al principio de la carrera de filtración o al final de mismo, pudiendo explicarse en el primer caso en función de un deficiente lavado del filtro y en el segundo en una lógica colmatación del mismo producto de una carrera de filtración excesivamente larga.

En el caso del Mn, los aportes tienen lugar al principio de la carrera de filtración, y pueden ser explicado atendiendo al hecho que los depósitos de  $MnO_2$  que son retenidos en las unidades de filtración a lo largo de la carrera de filtración actúan favoreciendo la remoción de este elemento.

- Las eficiencias de remoción de Fe total del sistema son mayores que las obtenidas para el Mn, lo cual resulta muy satisfactorio en virtud que, es para este elemento que se superan en el agua filtrada el valor guía de 0.3 mg/l fijado para el agua de bebida .  
El otro aspecto importante que surge del análisis de la información obtenida y que concuerda con los resultados de otros investigadores es que la etapa de filtración es la determinante de la eficiencia del sistema. Pues, mientras en la etapa de Coagulación-Floculación-Decantación se remueve entre un 30 y 40%, en la de filtración las eficiencias son del orden del 50% para el Fe y salvo excepciones, por encima del 30% para el manganeso.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. "Corrosión e Incrustación Microbiológica en Sistemas de Captación y Conducción de Agua". Aspectos Teóricos y Aplicados. Colección Hidrología Subterránea- Serie Investigaciones Aplicadas. CFI.
2. TEXEIRA CARVALHO, C -"Presença de ferrobacterias em Pocos Subterrâneos No estado de Minas Gerais- Brasil"..- XXIV Congresso Interamericano de Engenharia Sanitaria y Ambiental. México.
3. BRESAOLA, J.R, Do Amaral S.C, "Remocao de Ferro y Manganeso pelo Tartamento das Aguas de Abastecimento com Permanganato de Potasio". -UNICAMP/ Campinas-SP-Brasil.
4. "Hierro y Manganeso". Publicación Taller Internacional sobre Fe y Mn. Buenos Aires- Noviembre de 1997.