

CAPÍTULO VIII - 4. REMOCIÓN DE HIERRO Y MANGANESO

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. EL HIERRO Y EL MANGANESO EN LA NATURALEZA.....	3
2.1. MINERALES QUE CONTIENEN FE Y MN.....	3
2.2. PRESENCIA DEL FE Y MN EN LAS AGUAS NATURALES	4
3. COMPORTAMIENTO HIDROGEOQUÍMICO.....	5
3.1. FORMAS DEL HIERRO Y MANGANESO EN SOLUCIÓN EN LAS AGUAS NATURALES	5
3.2. COMPLEJOS INORGÁNICOS Y ORGÁNICOS	8
4. DISTRIBUCIÓN DEL HIERRO Y MANGANESO EN LAS AGUAS SUBTERRÁNEAS ARGENTINAS.....	10
5. HISTORIA DE LA ELIMINACIÓN DEL HIERRO Y MANGANESO	12
6. MÉTODOS PARA LA REMOCIÓN DEL HIERRO Y MANGANESO	13
7. TRATAMIENTOS FÍSICO-QUÍMICOS	14
7.1. INTRODUCCIÓN.....	14
7.2. FORMACIÓN DE PRECIPITADO Y FILTRACIÓN.....	16
7.2.1. <i>Aeración</i>	16
7.2.2. <i>Oxidantes Químicos</i>	18
7.2.3. <i>Filtración Rápida en Arena</i>	20
7.3. ELIMINACIÓN DE HIERRO Y MANGANESO EN LA PROVINCIA DE SANTA FE. DESCRIPCIÓN DE DOS PLANTAS EN FUNCIONAMIENTO.....	20
7.3.1. <i>Planta de Eliminación de Hierro y Manganeso en la Ciudad de Avellaneda</i>	21
7.3.2. <i>Planta de Eliminación de Hierro y Manganeso en la Ciudad de Villa Ocampo</i>	22
8. REMOCIÓN BIOLÓGICA DE HIERRO Y MANGANESO	25

8.1. REMOCIÓN BIOLÓGICA DEL HIERRO.....	25
8.1.1. <i>Metabolismo de las Bacterias del Hierro</i>	26
8.1.2. <i>Campo de Acción de las Bacterias del Hierro</i>	27
8.2. REMOCIÓN BIOLÓGICA DEL MANGANESO.....	30
9. ENSAYOS EN LABORATORIO Y EN PLANTA PILOTO	34
9.1. IMPORTANCIA DE LOS ENSAYOS EN LABORATORIO.....	34
9.2. IMPORTANCIA DE LOS ENSAYOS EN PLANTA PILOTO	34
10. PROBLEMAS PRESENTADOS EN LA REMOCIÓN DE HIERRO Y MANGANESO	35
11. CONTROLES DEL PROCESO.....	36
12. BIBLIOGRAFÍA	37

LISTA DE ILUSTRACIONES

TABLAS

Tabla 1. Minerales de hierro y manganeso.....	3
Tabla 2. Estequiometría de las reacciones de oxidación del hierro y manganeso.....	19
Tabla 3. Tenores de O ₂ disuelto (a 15°C) necesarios en función del pH.....	28
Tabla 4. Ejemplo de determinación del tamaño óptimo de la arena para remoción biológica de hierro (Mouchet, P.-1992).....	30

FIGURAS

Figura 1. Diagrama E_H -pH para un sistema Fe(II)-Fe(III) a 25°C	5
Figura 2. Solubilidad del Hierro en aguas subterráneas en relación con pH y E_H a 25°C y 1 atm. $C_{T,S}=10^{-4}$ M; $C_{TCO_3}=10^{-3}$ M.....	7
Figura 3. Variación de la concentración de hierro y manganeso soluble por aeración en función del pH.....	18
Figura 4. Diagrama de la Planta de Eliminación de hierro y manganeso de la ciudad de Avellaneda, provincia de Santa Fe	22
Figura 5. Diagrama de la Planta de Eliminación de hierro y manganeso de la ciudad de Villa Ocampo, provincia de Santa Fe.	24
Figura 6. Límites del campo de actividad de las ferrobacterias.....	27
Figura 7. Límites inferiores de pH para los diferentes procesos biológicos de remoción de hierro, manganeso y amonio.....	32

FOTOS

Foto 1. Bacterias del hierro. <i>Gallionella</i> y <i>Leptothrix</i>	25
---	-----------

1. INTRODUCCIÓN

El Hierro (Fe) y el Manganeseo (Mn) son metales integrantes de una misma familia química, con una semejanza bien definida y cuya abundancia relativa es bastante dispar en los distintos estadios geoquímicos del planeta. Son respectivamente el cuarto y el quinto elemento más abundantes en la superficie de la tierra.

El Fe y el Mn no son elementos tóxicos para la salud del hombre, sino que por el contrario, son oligoelementos indispensables para la vida.

Los valores límites especificados en el Código Alimentario Argentino para el agua de bebida son los siguientes:

Hierro *0.3 mg / l*

Manganeseo *0.1 mg / l*

La limitación reglamentaria del valor del hierro y el manganeseo en aguas para consumo humano representa el típico caso de la “norma de confort”, donde los límites adoptados son fijados para paliar los inconvenientes organolépticos causados por su presencia. Sin embargo ambos compuestos deben eliminarse cuando sobrepasan dichos límites debido a que causan los siguientes problemas:

- El agua adquiere coloraciones que producen rechazo del consumidor al afectar la calidad estética. El hierro produce una coloración marrón rojiza y el manganeseo una coloración gris a negra. El sabor del agua es algo astringente y metálico, muy notable si el contenido de hierro es mayor de 1 mg/l. Se producen manchas en artefactos sanitarios en contacto con el agua (especialmente cuando hay pérdidas) y en la ropa lavada.
- Una de las principales desventajas de la presencia de iones ferrosos y manganosos en el agua para la bebida es que al clorar estas aguas ocurre la inmediata oxidación de dichos iones a la forma férrica y mangánica; y sólo hasta que se completa dicha reacción el cloro puede iniciar su acción bactericida. De esta forma se dejan expuestas a estas aguas a una condición no segura desde el punto de vista sanitario al consumirse químicamente el cloro en otros fines. Esto puede inducir además a que, por negligencia, se prescinda de una correcta desinfección con el fin de evitar la formación de los molestos precipitados de hierro y manganeseo.
- En el abastecimiento de agua potable, tanto en el interior de los pozos de bombeo como en la red de distribución se desarrollan las llamadas “bacterias del Fe y Mn” las cuales son consideradas importantes agentes de deterioro de la calidad del agua. Esto se debe a que precipitan grandes cantidades de hidróxido férrico y dióxido de manganeseo. La acumulación de éstos junto con material biológico puede llevar a la reducción de la capacidad de transporte de las cañerías. Además, estos materiales suelen desprenderse ante una variación de la presión dentro de las cañerías, produciendo turbiedades muy elevadas y los correspondientes reclamos de los consumidores.

- Las bacterias del Fe y Mn son reconocidas por otra parte como agentes indirectos de corrosión e incrustación (tuberculización) en tuberías y filtros de pozos de bombeo como resultado de su capacidad para crear ambientes adecuados para el desarrollo de otros microorganismos involucrados en procesos de corrosión de metales, como las bacterias reductoras de sulfatos.
- Otra consecuencia de la formación de biofilms en la red de distribución es que éstos pueden alojar microorganismos patógenos y ofrecer una barrera que los protege de los agentes desinfectantes, afectando de esta forma la calidad microbiológica del agua de consumo.
- Concentraciones elevadas de Fe y Mn alteran procesos industriales que requieren de aguas de fabricación claras e incoloras, en especial en industrias textiles, industria lechera, de bebidas, papeleras, etc.

En este Capítulo se exponen las causas por las cuales se encuentra hierro y manganeso en las aguas naturales, como así también los tratamientos aplicables para su remoción.

2. EL HIERRO Y EL MANGANESO EN LA NATURALEZA

2.1. MINERALES QUE CONTIENEN FE Y MN

El Fe se encuentra en los minerales de silicato de las rocas ígneas, y los piroxenos, anfíboles y algunas micas suelen contener a este metal. También se encuentra en la forma de diversos óxidos, tales como la magnetita, hematita y limonita. Los minerales sulfurados y carbonatados también son fuentes importantes de Fe: entre estos minerales figuran la pirita y la siderita.

El Mn se encuentra en mayores proporciones en las rocas metamórficas y sedimentarias, mientras que en las de tipo ígneo su presencia es poco importante. Los óxidos de Mn tales como la manganita, pirolusita y hausmanita se acumulan en los suelos a medida que los constituyentes más solubles se separan por lixiviación de las rocas expuestas a la intemperie. La rodocrosita es especialmente importante para el equilibrio del Mn en las aguas naturales.

El hecho de que los minerales manganíferos sean menos abundantes que los ferríferos explica, al menos en parte, el hecho de que el Fe se encuentre con mayor frecuencia que el Mn en las aguas subterráneas.

En la **Tabla 1** se muestran algunos de los minerales ferríferos y manganíferos más importantes.

Fórmula	Nombre mineralógico
$\text{Fe}_{0.95}\text{O}$	wüstita
Fe_2O_3	hematita
$2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	limonita
Fe_3O_4	magnetita
FeS	troilita
FeS_2	pirita
FeCO_3	siderita
FeSiO_4	fayalita
FeOOH	goetita
MnO	manganosita
Mn_3O_4	hausmanita
$\gamma\text{-MnOOH}$	manganita
$\beta\text{-MnO}_2$	pirolusita
MnCO_3	rodocrosita
MnS	alabandita
MnSiO_3	rodonita
Mn_2SiO_4	tefroita

Tabla 1. Minerales de hierro y manganeso

2.2. PRESENCIA DEL FE Y MN EN LAS AGUAS NATURALES

En Aguas Superficiales

En las aguas superficiales, el hierro y el manganeso se encuentran generalmente en estado oxidado y precipitado, por lo que se pueden eliminar por los tratamientos clásicos de clarificación.

El Fe y el Mn de las aguas superficiales (que deben someterse a tratamientos para su eliminación) suelen tener generalmente su origen en el hipolimnion de los lagos profundos o eutróficos en los que las condiciones reductoras se han desarrollado hasta un grado tal que los depósitos de hierro y manganeso precipitado son disueltos en el agua. Frecuentemente, éste es un problema estacional o a corto plazo. Se cita como ejemplo el caso del dique El Cadillal en la provincia de Tucumán.

En algunos casos, la descarga de los residuos industriales ácidos o los desagües de las minas pueden dar lugar a la aparición de condiciones que favorecen la presencia de Fe en solución en aguas que contienen oxígeno.

En Aguas Subterráneas

Las aguas subterráneas son, en la mayor parte de los casos, las que presentan Fe y Mn en concentraciones y estado químico tales que se hace necesario su tratamiento específico.

La forma más usual de encontrar el hierro y el manganeso en las aguas subterráneas es en forma disuelta, en su estado oxidado +2, como se indica más adelante.

En el punto siguiente se ampliará sobre las causas de la presencia del hierro y manganeso en las aguas subterráneas, y su relación con los diagramas pH vs. potencial de óxido-reducción.

3. COMPORTAMIENTO HIDROGEOQUÍMICO

3.1. FORMAS DEL HIERRO Y MANGANESO EN SOLUCIÓN EN LAS AGUAS NATURALES

La hidrogeoquímica de estos metales tiene un ciclo en general muy similar. Para el caso concreto del Fe es relativamente compleja, porque puede existir con los estados de oxidación +2 y +3, acomplejarse con ciertos componentes de la materia orgánica y aun inorgánica e incluso interactuar con microorganismos que favorecen la formación de Fe^{2+} en medio reductor o utilizan la energía de oxidación del Fe^{2+} a Fe^{3+} para sus procesos biológicos propios.

La estabilidad de las especies solubles Fe^{2+} , Fe^{3+} , Fe(OH)^{2+} , Fe(OH)^+ en relación a los sólidos hidróxido férrico Fe(OH)_3 e hidróxido ferroso Fe(OH)_2 , depende del potencial de óxido-reducción (E_H), del pH y de la composición química de la solución acuosa, como por ejemplo la alcalinidad. A continuación se muestra el diagrama E_H vs. pH construido para agua pura, para un sistema Fe(II)-Fe(III) a 25°C. Ver **Figura 1**.

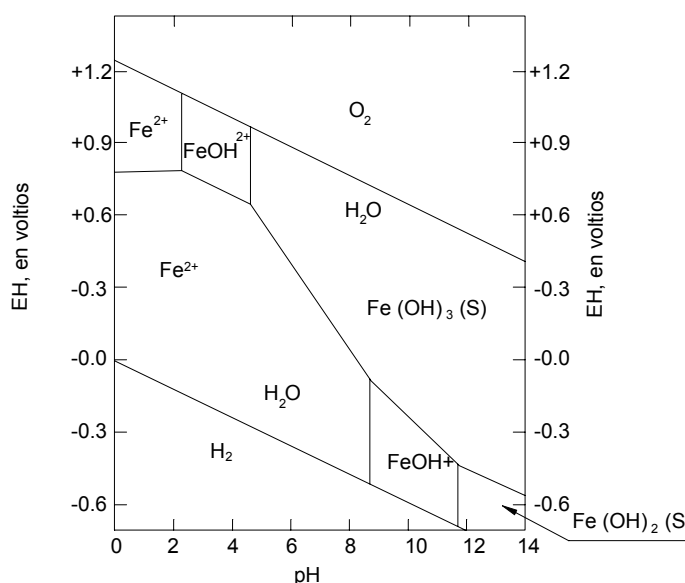


Figura 1. Diagrama E_H -pH para un sistema Fe(II)-Fe(III) a 25°C

Una de las características importantes del diagrama es el gran área que ocupa el Fe^{2+} . De esta observación se puede sospechar que, en ausencia de oxígeno hay una buena posibilidad que el hierro en la solución esté presente como ion ferroso.

A pesar de la complejidad de los equilibrios entre las especies químicas del hierro y del manganeso, cuando se analiza el comportamiento de esos compuestos en el medio hidrológico subterráneo, puede realizarse la siguiente simplificación: las formas móviles del hierro y el manganeso son las reducidas, Fe^{2+} o Mn^{2+} , o sus iones hidratados

$\text{Fe}(\text{OH})^+$ o MnOH^+ . Esta simplificación puede explicarse fácilmente si tenemos en cuenta tres aspectos:

- Las aguas subterráneas generalmente tienen un pH entre 6.5 y 8.0.
- El Fe^{3+} aparece solamente con valores de pH por debajo de 3, inhabituales en aguas naturales.
- No existe hierro disuelto con pH algo elevado, por encima de 9.

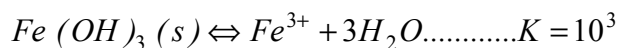
Por lo tanto, se debe advertir que toda alteración a este esquema corresponde a aguas altamente contaminadas.

El manganeso tiene, como se anticipara, un comportamiento muy similar al del hierro, presentando además el estado de oxidación +4, pero que para el caso del medio acuoso subterráneo no posee implicancias por tratarse de dióxido de manganeso insoluble (MnO_2). Por el contrario éste adquiere importancia cuando el agua entra en contacto con algún oxidante, como puede ser el oxígeno del aire, ya que es el producto de la oxidación del Mn^{2+} disuelto. Además el manganeso es susceptible, como en el caso del hierro, de acomplejarse con componentes orgánicos.

Los equilibrios del hierro en las aguas subterráneas se pueden representar con un diagrama E_H - pH que incluya las especies de hierro con sulfuro y bicarbonato. Este diagrama es muy parecido al obtenido para agua pura, pero se presentan las solubilidades de dos sólidos más: carbonato ferroso (FeCO_3 (s)) y bisulfuro ferroso (FeS_2 (s)), los cuales reducen la zona de estabilidad del hidróxido ferroso $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Otra característica de este diagrama es la presentación de varias fronteras entre las fases sólidas y en solución, cada una de las cuales presenta una concentración de hierro disponible en solución. Estos límites abarcan los valores desde 10M (570 g/l) hasta 10^{-5} M (0,57 mg/l). Ver **Figura 2**.

La perforación de un pozo en la tierra, puede hacerse corresponder a un paso vertical hacia abajo a través del diagrama E_H - pH (**Figura 2**). Se analizarán sobre el mismo tres situaciones, marcadas con 1, 2 y 3 sobre la figura. Se supondrá que el pH es constante con respecto a la profundidad.

La situación 1 sería un pozo donde la fuente de agua está en el suelo aireado no saturado. Aquí el hierro está en equilibrio con el oxígeno atmosférico y el mineral predominante que contiene el hierro es $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (s), por lo tanto el contenido de hierro en el agua está regulado por el equilibrio:



El contenido de hierro disuelto en el agua en esta región es muy bajo ya que el ion férrico Fe^{3+} controla la solubilidad del $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (s), sólo cuando el pH es inferior a 2.5. Por lo tanto a los valores de pH en que se encuentran las aguas naturales con presencia de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (s), el Fe^{3+} es un componente mínimo de las especies del hierro férrico.

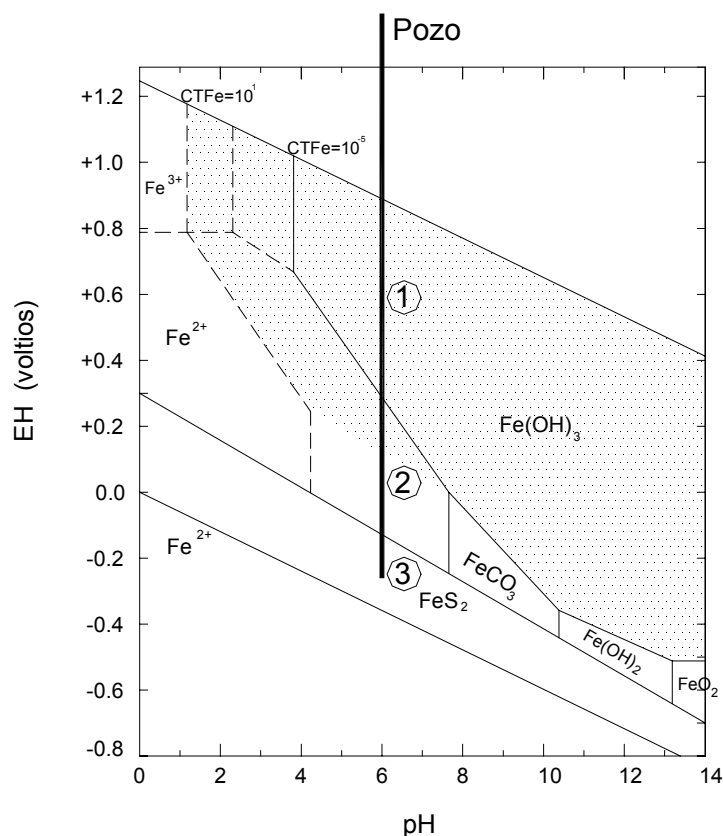
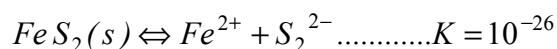


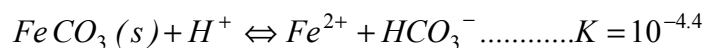
Figura 2. Solubilidad del Hierro en aguas subterráneas en relación con pH y E_H a 25°C y 1 atm. $C_{T,S}=10^{-4}$ M; $C_{TCO_3}=10^{-3}$ M

La situación que corresponde al pozo 3 será un pozo profundo que extrae el agua del suelo que está en equilibrio con la pirita, $FeS_2(s)$. En esta zona del suelo el hierro está en forma de hierro ferroso y el azufre en forma de sulfuro; se precipita bisulfuro de hierro. El contenido del agua en el pozo está controlado por la reacción:



La reacción anterior permite la disolución de menos de 1µg/l de hierro. Las aguas de este tipo tienen un bajo contenido de hierro y sulfato, y con frecuencia también contienen rastros de sulfuro de hidrógeno.

El pozo número 2 es una zona intermedia entre las regiones de $Fe(OH)_3(s)$ y $FeS_2(s)$. En esta región el mineral que controla la concentración de hierro en las soluciones es carbonato ferroso ($FeCO_3(s)$) casi siempre mineral siderita.

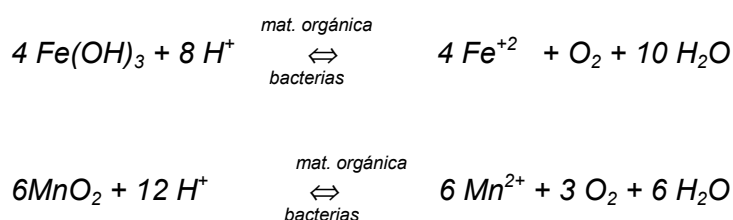


En este ejemplo, a pH 6 y $[HCO_3^-] = 10^{-3}$ M, la concentración predicha de hierro es aproximadamente 20 mg/l. Por lo tanto, en esta región el agua tiene una cantidad

bastante mayor de hierro disuelto que las aguas de las otras dos zonas en equilibrio con $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ y $\text{FeS}_2(\text{s})$ a un pH similar.

Puede suceder que si se captase el agua de una zona de fuerte actividad biológica, la concentración de hierro ferroso en una zona aireada sea elevada, por el contenido del mismo en los complejos orgánicos. Además en acuíferos freáticos, cuando prevalecen condiciones anaeróbicas y en presencia de agentes reductores tales como sustancias orgánicas o sulfuro de hidrógeno, se produce la reducción del $\text{Fe}(\text{OH})_3$ presente en el suelo al estado ferroso (Fe^{+2}), y óxidos de manganeso al estado manganeso (Mn^{+2}).

Estos procesos reductores se dan en ambientes hidrogeológicos muy particulares, en horizontes de suelo muy orgánico o con presencia de bacterias, siempre en la zona saturada, de acuerdo a las siguientes reacciones:



Todo el análisis expuesto hasta aquí sobre los distintos equilibrios se puede utilizar para aclarar varios conceptos respecto a la colocación de pozos y la calidad del agua. Los pozos en la zona de $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ tienen un alto contenido de CO_2 y un bajo pH y son potencialmente corrosivos. Para pozos perforados en la zona de $\text{FeS}_2(\text{s})$ se debe verificar que el pozo esté construido de modo tal que en esta zona no pueda ingresar agua que contenga oxígeno. Además la superficie de la tubería debe estar impermeabilizada para evitar su corrosión en la zona de $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ a través de la cual pasa. Esto evita también que el agua oxidante que proviene de la zona de $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ caiga en la tubería del pozo, entrando en la zona de $\text{FeS}_2(\text{s})$. Por último los pozos no deben localizarse en la zona en que la solubilidad del hierro está regulada por el $\text{FeCO}_3(\text{s})$, ya que producirán un agua cuyo contenido de hierro es excesivamente alto e inaceptable.

3.2. COMPLEJOS INORGÁNICOS Y ORGÁNICOS

Pueden formarse complejos del hierro inorgánicos cuando las aguas contienen cantidades sustanciales de silicatos, bicarbonatos, sulfatos, fosfatos o polifosfatos, cianuros o haluros. La formación de estos complejos tendería a aumentar la concentración del hierro y manganeso en solución.

La formación de complejos orgánicos también puede aumentar la solubilidad del hierro y manganeso. Lo dicho anteriormente incluye la formación de complejos con ácidos húmicos, fúlvicos, tánicos, etc. En las aguas naturales las sustancias orgánicas presentes son extractos de la vegetación en estado de putrefacción que frecuentemente se conocen como 'ácidos fúlvicos' y 'húmicos' (ver Capítulo VIII Tratamientos Especiales – Numeral 2 Remoción de Color, de las presentes Fundamentaciones).

Es muy frecuente que cuando se presentan dificultades en la oxidación se citen al hierro y manganeso orgánicos. De todas maneras no se dispone de técnicas analíticas que

permitan determinar el hierro y el manganeso orgánicos. Sin embargo, no cabe duda, que mediante la adición de ácidos orgánicos pueden prepararse soluciones estables o dispersiones coloidales de hierro y manganeso. El hierro férrico forma complejos orgánicos más estables que el ferroso, el cual a su vez, forma otros complejos orgánicos más estables que el Mn(II).

4. DISTRIBUCIÓN DEL HIERRO Y MANGANESO EN LAS AGUAS SUBTERRÁNEAS ARGENTINAS

El hierro y el manganeso están ampliamente distribuidos en numerosas zonas de nuestro país, pero no se tiene un registro centralizado de todas las localidades y las concentraciones típicas en la que aparecen dichos metales. De la recopilación bibliográfica disponible se exponen a continuación las zonas donde se conoce la existencia de contenidos de hierro y manganeso en las aguas naturales:

En la provincia de Buenos Aires: Se observa la presencia de altos contenidos de Fe en el acuífero freático y en un acuífero semilibre subyacente en la faja medanosa que a partir del extremo Norte del Cabo San Antonio se desarrolla a lo largo del litoral de la Bahía de San Borombóm y Océano Atlántico hasta Monte Hermoso. El origen del Fe estaría en la existencia de clastos ferruginosos en las arenas de las dunas litorales asociados a ambientes reductores con altos niveles orgánicos. Como ejemplo podemos citar localidades como San Clemente, Las Toninas, Mar del Tuyú, Santa Teresita, entre otras, con tenores de hierro entre 1 y 6 mg/l, y manganeso entre 0.1 a 1 mg./l.

En la zona del Delta del Río Paraná: hay presencia en el acuífero freático, también asociado a un ambiente reductor generado a partir de sucesivos aportes orgánicos. La ciudad de San Nicolás, presenta altos contenidos de manganeso en el agua para consumo, con variaciones de la concentración de este metal de 0.25 a 1 mg./l.

En la provincia de Santa Fe: existen aproximadamente 25 localidades cuya fuente de provisión de agua potable es el agua subterránea con contenidos de hierro entre 1 y 3 mg/l y 0,5 a 1 mg/l de manganeso. Un primer grupo se localiza en el departamento Gral. Obligado, al norte de la provincia. Se trata de localidades cercanas al Río Paraná, entre las que podemos citar ciudades como Avellaneda, Villa Ocampo y Las Toscas. Cabe destacar que las tres ciudades nombradas son las únicas que poseen plantas para la eliminación de hierro y manganeso. Un segundo grupo se localiza en una franja pegada al Río Paraná desde la ciudad de Santo Tomé hacia el Sur. Podemos citar ciudades como San Lorenzo y Santo Tomé, entre otras.

En la provincia de Misiones: se cuenta solo con datos de relevamientos realizados por la COMIP (Comisión Mixta Argentino Paraguaya del Río Paraná) en relación con los emprendimientos hidroeléctricos de Yacyretá y Corpus. Estos datos corresponden a un relevamiento de calidad de aguas de pozos domiciliarios (del acuífero freático) que abarcó ocho localidades del centro y sur de la provincia. Además de no cumplir con la calidad microbiológica, dichos estudios mostraron que los niveles de hierro superaban ampliamente las normas, arrojando concentraciones en un rango de 0.7 a 3,5 mg./l. Los suelos misioneros tienen su origen en la meteorización de rocas basálticas muy ricas en hierro bajo la acción de los cambios de temperatura. Con respecto al contenido de hierro y manganeso del agua del Río Paraná se cuentan con mediciones realizadas también por la COMIP en distintas estaciones de monitoreo. Para la estación ubicada sobre el Paraná aguas arriba de la confluencia con el Río Iguazú los valores de hierro se encuentran en un rango entre 1.45 a 0.90 mg/l de hierro total. Para la estación sobre el Paraná en el km. 1824 Pto. Mado, los valores están entre 3.50 y 0.70 mg/l de hierro total.

En la provincia de Corrientes: una génesis semejante a la del delta del Río Paraná podría asignarse a los contenidos de hierro en aguas también freáticas en la región periférica al

Estero del Iberá, aunque en este caso con un comportamiento al parecer errático, producto quizás de la falta de un conocimiento detallado. La fuente en este caso ,estaría dada por la presencia de materiales que son el producto de la descomposición y degradación de basaltos.

En la provincia de Tucumán: la cuenca de aporte del lago de embalse del dique El Cadillal presenta zonas de origen terciario con gran cantidad de manganeso en su estructura geológica. Esto hace que los sedimentos del lago presenten altas concentraciones de Mn. En enero de 1996 en la planta potabilizadora que abastece a la ciudad de San Miguel de Tucumán y otros pueblos vecinos, cuya toma se encuentra en el fondo del lago, se produjo la aparición súbita de Mn disuelto en concentraciones de hasta 0.6 mg/l. Esto no sólo trajo problemas inmediatos de calidad de agua para consumo, debido a que la planta no estaba diseñada para eliminar manganeso, sino que la acumulación de los depósitos de dióxido de Mn y los crecimientos de bacterias en la red de distribución obligaron a emplear métodos de limpieza y purga de la misma para poder retomar el servicio. Para explicar el episodio se postuló la hipótesis siguiente: se detectaron condiciones anaeróbicas en el hipolimnium del lago las que habían provocado la disolución de los óxidos de manganeso depositados en los sedimentos. Aunque no se disponían de registros anteriores del contenido de oxígeno disuelto, se supuso que la situación se había agravado en relación con años anteriores, por la ocurrencia de temperaturas excepcionalmente elevadas y por una prolongada sequía que disminuyó los aportes de agua al lago.

5. HISTORIA DE LA ELIMINACIÓN DEL HIERRO Y MANGANESO

En 1874 se construyó en Charlottenburg, Alemania, la primera planta de eliminación de hierro, y en 1893 se puso en marcha en Atlantic Highlands, New Jersey, la primera planta norteamericana de este tipo. Las plantas más antiguas recurrían a la aeración y filtración, operaciones a veces suplementadas por la adición de cal, para tratar aguas subterráneas.

La construcción de la primera planta de eliminación de manganeso junto con hierro se terminó en 1899 en Zutphen (Holanda), aunque lo cierto es que se prestó muy poca atención a la eliminación del primero de estos metales, hasta que, en 1914, se registró la catástrofe de Breslau, cuando el contenido de manganeso del agua de los pozos de esa ciudad alemana aumentó repentinamente hasta 220 mg/l; al mismo tiempo la concentración de hierro subió hasta 440 mg/l.

En 1941 ya existían en Estados Unidos 598 plantas de eliminación de hierro y manganeso, la mayoría de las cuales prestaban servicio a pequeñas comunidades con una capacidad media por planta de 1400 m³/d. En 1958 unas 1340 plantas (14% del total de plantas de Estados Unidos) aplicaban procesos para la eliminación de hierro y manganeso.

6. MÉTODOS PARA LA REMOCIÓN DEL HIERRO Y MANGANESO

Como se vio anteriormente, en las aguas de superficie el hierro y el manganeso se encuentran generalmente en sus estados oxidado y precipitado, los cuales se eliminan mediante tratamientos convencionales de clarificación. Por el contrario, las aguas subterráneas con contenidos de hierro y manganeso disueltos y desprovistas de oxígeno, son las que necesitan de tratamientos especiales para su potabilización.

Los métodos empleados para la remoción del hierro y manganeso en el agua de abastecimiento subterránea se pueden encuadrar en dos grandes grupos: métodos físico-químicos y métodos biológicos.

A continuación se realiza una breve reseña de cada uno de los métodos físico-químicos y posteriormente se describen los más usados, indicando los que actualmente se emplean en nuestro país. Además se realizan comentarios sobre el tratamiento de remoción por vía biológica, remarcando las ventajas que este presenta frente a los tratamientos convencionales.

7. TRATAMIENTOS FÍSICO-QUÍMICOS

7.1. INTRODUCCIÓN

A continuación se exponen los principales métodos de remoción de hierro y manganeso convencionales basados en procesos físico-químicos:

- **Formación de precipitado y filtración**

Básicamente el método consiste en la transformación, mediante oxidación, de la forma soluble de ambos metales en la forma insoluble:

- el ion ferroso Fe^{2+} , se oxida y precipita como hidróxido férrico $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (↓)
- el ion manganesoso Mn^{2+} , se oxida y precipita como dióxido de manganeso MnO_2 (↓)

Posteriormente se realiza una filtración rápida en arena, y eventualmente una sedimentación previa.

La oxidación del hierro y el manganeso se puede conseguir con el agregado al agua de oxígeno, mediante aeración, o con la adición de cualquier otro oxidante fuerte como puede ser cloro, dióxido de cloro, permanganato de potasio u ozono.

En muchos casos, se debe alcalinizar para aumentar la velocidad de oxidación del hierro y manganeso; y se añade cloro a continuación de la aeración para favorecer la oxidación.

Este método será descrito en detalle en más adelante, debido a que es el más utilizado en nuestro país.

- **Remoción sub-superficial por infiltración**

Es un proceso de remoción in situ que consiste en inyectar agua en el suelo a través de un pozo. El agua a inyectar debe estar libre de hierro y saturada con oxígeno. Después de la inyección puede extraerse un volumen mucho mayor al inyectado de agua libre de hierro del mismo pozo. El orden de recuperación puede ser de hasta 10/1 (10 m³ por cada 1 m³ inyectado).

La remoción se produce porque el oxígeno contenido en el agua de inyección oxida al Fe^{2+} presente en el agua subterránea a Fe^{3+} , formando una capa de hidróxido férrico $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (↓) precipitado en la superficie del material que conforma el suelo del acuífero. Durante la extracción, el agua del acuífero, sin oxígeno disuelto y conteniendo hierro, pasa a través de la zona activada con hidróxido férrico en la cual el Fe^{2+} es adsorbido.

Cuando el hidróxido férrico precipitado se ha saturado con Fe^{2+} , no hay remoción adicional, por lo tanto se suspende la extracción de agua y se realiza una nueva inyección de agua libre de hierro y saturada con oxígeno, para poder iniciar otra vez

el proceso. A veces se utiliza un sistema de dos pozos, el agua extraída en uno de ellos es aerada y parte de ella se inyecta en el otro pozo.

Este método de tratamiento ha sido aplicado con gran éxito en países como Holanda, Alemania, Suecia y otros países europeos.

- **Estabilización con polifosfatos**

Otra alternativa que se brinda para la eliminación de hierro y manganeso es la estabilización o dispersión con polifosfatos. Los polifosfatos forman complejos con el hierro y el manganeso y los mantienen en solución de modo que su presencia no es advertida por los consumidores.

Para esto se emplean los hexametáfosfatos de sodio con dosificaciones de 5 mg por mg de Fe más Mn. Aunque este tratamiento estabilizará al hierro y manganeso en suspensión, parece no ser adecuado cuando las concentraciones son superiores a 1mg/l

Por otro lado cuando el agua se calienta, el polifosfato revierte a ortofosfato, perdiendo sus propiedades dispersantes. La aplicación de polifosfato debe efectuarse con anterioridad a la aeración o cloración, debido a que los polifosfatos no son capaces de estabilizar satisfactoriamente el hidróxido férrico precipitado.

Las dosificaciones de polifosfatos se limitan a un máximo de 10 mg/l, ya que la disponibilidad de fósforo puede estimular el desarrollo de bacterias en los sistemas de distribución. Cuando se emplean los polifosfatos para mantener las dispersiones coloidales del hierro y manganeso, los residuales de cloro deben ser suficientes para controlar el desarrollo de limos bacterianos.

- **Intercambio iónico**

Pueden utilizarse resinas de intercambio iónico para la remoción de hierro y manganeso, ya que debido a la naturaleza bivalente de ambos elementos, son rápidamente removidos. La desventajas del método es que si hay presencia de oxígeno en el agua, se pueden formar precipitados que colmatan las resinas en poco tiempo. Se pueden remover los precipitados mediante el lavado con ácido, pero esto disminuye la vida útil de la resina.

- **Remoción por ablandamiento**

Al efectuar un tratamiento de ablandamiento por precipitación (proceso cal-soda) de un agua dura se puede remover tanto hierro como manganeso si se alcanzan los debidos niveles de pH. La precipitación de bicarbonato ferroso es prácticamente total a pH de 8.2, y como hidróxido ferroso es cercana a la totalidad a niveles de pH cercanos a 10.5. Para el caso del manganeso la precipitación es casi total a pH cercanos a 9.2 para el carbonato y 11.5 para el hidróxido. Para ampliar sobre los Procesos de Ablandamiento se recomienda consultar el capítulo correspondiente.

7.2. FORMACIÓN DE PRECIPITADO Y FILTRACIÓN

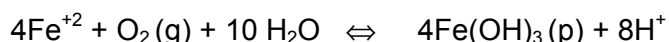
Como se vio anteriormente, la formación del precipitado de ambos metales se puede lograr por aeración o por aeración y adición de un oxidante químico.

7.2.1. Aeración

Siempre es beneficioso airear un agua de origen profundo, desprovista de oxígeno, aun cuando se utilice igualmente oxidantes químicos. La aeración se emplea en los procesos de remoción de hierro y manganeso para alcanzar varios objetivos:

- Introducir oxígeno en la solución permite oxidar a los metales, bajando las dosis de oxidantes químicos, si se usaran éstos posteriormente.
- Reducir el contenido de dióxido de carbono en la mayor parte de las aguas subterráneas aumentando por tanto el pH.
- La aeración promueve la remoción de distintas sustancias como ácido sulfhídrico (SH_2), sustancias volátiles y otras causantes de gusto y olor.
- Cuando las aguas presentan altos contenidos de amonio (NH_4^+), se incrementa el consumo de oxígeno por los procesos de nitrificación del amonio.
- La fase de aeración puede emplearse también para facilitar el contacto entre el agua y los precipitados oxidados adheridos a una superficie de contacto, tal como ocurre en los aeradores de contacto.

La ecuación que rige la oxidación del hierro con oxígeno molecular es la siguiente:



La cinética de la oxidación del hierro por oxígeno molecular se puede expresar:

$$-\frac{d[\text{Fe}^{2+}]}{dt} = k [\text{Fe}^{2+}] \cdot p_{\text{O}_2} \cdot [\text{OH}^-]^2$$

donde:

$k = 8,0 \pm 2,5 \cdot 10^{13} \text{ l}^2/\text{min} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^2$ para una temperatura de 20°C

p_{O_2} = presión parcial de oxígeno (atm)

$[\text{OH}^-]$ = concentración molar de hidróxido (mol/l)

$[\text{Fe}^{2+}]$ = concentración molar de hierro soluble (mol/l)

Esto último revela algo muy importante a tener en cuenta cuando se adopta un tratamiento físico-químico: la velocidad de oxidación del hierro soluble con el uso de oxígeno molecular aumenta con el aumento de pH, manteniéndose constante otros factores. Para aguas de consumo humano se puede considerar que la velocidad de reacción es muy alta para un valor de pH próximo a 7,5 y lenta para un pH en torno a 6.

La presencia de materia orgánica disminuye la tasa de oxidación debido, probablemente, a la formación de varios complejos de hierro soluble.

Las ecuaciones que rigen el fenómeno de oxidación del manganeso con oxígeno molecular es la siguiente:



La cinética de la oxidación del manganeso por oxígeno molecular se puede expresar:

$$-\frac{d[Mn^{2+}]}{dt} = k_0[Mn^{2+}] + k'' p_{O_2} \cdot [OH^-]^2 [MnO_2]$$

donde:

k_0 y k'' = constantes que dependen de la temperatura

p_{O_2} = presión parcial de oxígeno (atm)

$[OH^-]$ = concentración molar de hidróxido (mol/l)

$[Mn^{2+}]$ = concentración molar de manganeso soluble (mol/l)

$[MnO_2]$ = concentración molar de dióxido de Mn(mol/l)

A partir de esta ecuación se puede ver que la velocidad de oxidación del Mn^{2+} es de primer orden con respecto al oxígeno y al Mn^{2+} y de segundo orden con respecto a OH^- . En la práctica se observa que la velocidad de oxidación del Mn^{2+} con oxígeno molecular es muy lenta a valores de pH inferiores a 9.

Por otra parte se observa que dicha velocidad también depende de la concentración de MnO_2 , lo cual se traduce en el efecto beneficioso de catálisis producida por depósitos de dióxido de manganeso.

En la **Figura 3** se presenta la influencia del pH en la velocidad de conversión del hierro y el manganeso soluble en sus precipitados, mediante aeración.

Se obtienen resultados satisfactorios para valores de pH próximos a 7 en el caso de hierro, si bien para el manganeso el pH tiene que ser mayor o igual a 9, por lo tanto, a menudo la aplicación de un alcalinizante es esencial. El pH se puede aumentar eliminando el dióxido de carbono por aeración y añadiendo cal o hidróxido de sodio.

Los aeradores que se emplean corrientemente para la eliminación del hierro y manganeso son los aeradores de contacto: bandejas de coque, piedra caliza, roca o tablitas de madera. Otros tipos de aeradores tales como de cascada, bocas aspersoras y agitadores mecánicos pueden ser también utilizados para promover la oxidación de hierro. (Ver Capítulo VIII – Tratamientos Especiales, Numeral 10 Aeración y Desorción de las presentes Fundamentaciones).

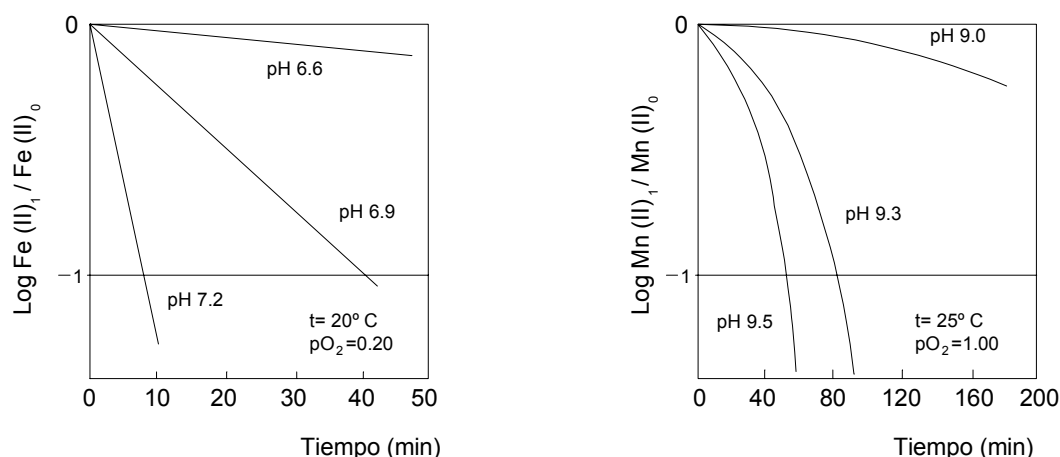
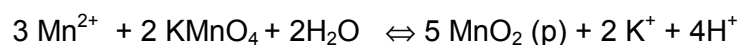
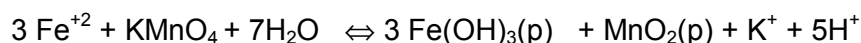
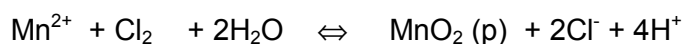


Figura 3. Variación de la concentración de hierro y manganeso soluble por aeración en función del pH

7.2.2. Oxidantes Químicos

Es importante reiterar que aún cuando se utilice un oxidante químico, siempre es conveniente aerar un agua de origen profundo, desprovista de oxígeno, según se desarrolló en el punto anterior.

Cuando son utilizados oxidantes, como el cloro y el permanganato de potasio, ocurren las siguientes reacciones:



Los oxidantes fuertes, tales como el cloro, dióxido de cloro y permanganato de potasio, se emplean principalmente con aquellas aguas que contienen manganeso.

Se ha comprobado que la cloración al punto de ruptura conduce a una precipitación muy lenta del dióxido de manganeso hidratado, la cual se acelera si el pH es superior a 8.

El permanganato de potasio oxida al ion manganeso con extremada rapidez (en un plazo no superior a 5 min.) a través de un rango muy amplio de pH. La dosificación de permanganato de potasio que se necesita disminuye al aumentar el pH, seguramente debido al aumento de la adsorción del Mn (II) por el MnO₂ a un pH más elevado.

El cloro puede aplicarse antes del permanganato de potasio para oxidar algunos agentes presentes, como por ejemplo el ion ferroso. De lo contrario, estos compuestos, susceptibles de reducirse, reaccionarían para consumir el oxidante más costoso, es decir el permanganato de potasio.

En la **Tabla 2** son presentados datos relativos a la estequiometría de las reacciones de oxidación del hierro y manganeso.

Tipo de reacción	Relación estequiométrica (mg/l de Fe o Mn removido por cada 1 mg/l de oxidante)	
	Hierro	Manganeso
Oxidación de Hierro II o Manganeso II con <u>Oxígeno</u> - oxígeno requerido (O_2) - iones de H producidos (H^+) - alcalinidad consumida ($CaCO_3$)	0,14 0,04 1,8	0,29 0,04 1,8
Oxidación de Hierro II o Manganeso II con <u>Cloro</u> - cloro requerido (Cl_2) - iones de H producidos (H^+) - alcalinidad consumida ($CaCO_3$)	0,64 0,05 2,7	1,29 0,07 3,64

Tabla 2. Estequiometría de las reacciones de oxidación del hierro y manganeso

La oxidación por medio de oxidantes fuertes presenta una serie de inconvenientes que desalientan su uso, entre ellos podemos citar:

- La aplicación de productos químicos aumenta los costos del tratamiento.
- Hay mayor complejidad de operación y mantenimiento.
- El exceso de permanganato de potasio produce coloración violeta en el agua.
- Una precloración puede producir la formación de productos indeseables en el agua, como trihalomentanos.

Luego de la oxidación del hierro se recomienda prever un tiempo de detención debido a que la precipitación y aglomeración del hierro y manganeso no son instantáneas. Aún cuando se emplean oxidantes tan fuertes como el cloro y el permanganato de potasio, después de la aeración hay que permitir que transcurra el tiempo necesario tanto para la oxidación como para que el hierro y el manganeso oxidados se aglomeren hasta alcanzar un tamaño filtrable.

A continuación del proceso de oxidación el agua puede pasar directamente a una etapa de filtración en aguas subterráneas con contenidos máximos de hierro de 5mg/l. Se trata entonces de procesos de filtración directa, la cual puede ser ascendente o descendente. (Ver Capítulo VII Numeral 12 – Filtración Directa Descendente y Numeral 13 Filtración Directa Ascendente de las presentes Fundamentaciones).

Es preciso intercalar una etapa de sedimentación entre la aeración y la filtración, en los siguientes casos:

- Contenido elevado de hierro en el agua cruda (5 a 10 mg/l), que da lugar a un volumen excesivo de precipitado. Puede considerarse el tiempo de residencia hidráulica en este tanque igual al tiempo de reacción.
- Presencia de color, turbiedad, ácidos húmicos, agentes que dan lugar a complejos, etc., para los cuales se requiere el agregado de coagulantes (sales de hierro o aluminio) en dosis superiores de 10mg/l.

7.2.3. Filtración Rápida en Arena

En la etapa de filtración podrá usarse cualquiera de los sistemas descritos en el capítulo sobre Filtración de las presentes Fundamentaciones.

Si se utiliza arena como medio filtrante el diámetro efectivo se recomienda que esté entre 0,5 y 1,0 mm y las velocidades de filtración entre 5 y 15 m/h.

Podrán utilizarse filtros duales de arena y antracita con una velocidad de filtración de alrededor de 7 m/h con las siguientes características:

- Arena, diámetro efectivo 0,5 mm, altura del manto 0,40 m
- Antracita, diámetro efectivo 0,85mm, altura del manto 0,50m

El tratamiento por oxidación y filtración es muy efectivo debido a que el $\text{Fe}(\text{OH})_3$ adsorbido por la arena sirve de catalizador para la oxidación del Fe^{+2} , ya que incrementa la velocidad de oxidación.

También en la remoción de manganeso, existen efectos beneficiosos de adsorción y catálisis en el proceso de filtración rápida: el Mn^{2+} es oxidado a Mn_3O_4 ; éste a su vez actúa como catalizador, adsorbiendo simultáneamente más Mn^{2+} disuelto. El Mn^{2+} adsorbido es oxidado a Mn_3O_4 mientras el producto “más viejo” es oxidado a MnO_2 .

La velocidad de lavado de los filtros debe ajustarse en la práctica de manera que no se remueva el catalizador Mn_3O_4 .

7.3. ELIMINACIÓN DE HIERRO Y MANGANESO EN LA PROVINCIA DE SANTA FE. DESCRIPCIÓN DE DOS PLANTAS EN FUNCIONAMIENTO

En la Provincia de Santa Fe cuenta con tres plantas para eliminación de hierro y manganeso. Estás están ubicadas en las ciudades de Las Toscas, Avellaneda y Villa Ocampo. A continuación se describen las ubicadas en las últimas dos ciudades.

7.3.1. Planta de Eliminación de Hierro y Manganeseo en la Ciudad de Avellaneda

La planta abastece actualmente a aproximadamente 18000 habitantes. Posee una capacidad de 300 m³/h de agua potabilizada, operando en dos líneas de 150 m³/h. Cuenta con dos cisternas de 500 m³, una para agua cruda y otra para agua tratada.

La fuente de agua subterránea proviene de 15 pozos, cuyo funcionamiento está diagramado en una secuencia de horas de bombeo de manera de no sobreexplotar el acuífero. El agua bombeada llega a la cisterna de agua cruda (ver **Figura 4**), en la cual se produce la compensación de los contenidos de hierro y manganeseo. De esta forma se logra mantener una misma calidad de agua de entrada. De allí, se impulsa el agua a la torre de oxidación (aerador con bandejas perforadas), en la cual el agua cae en forma de lluvia, produciéndose la oxigenación por las secciones laterales. Durante la impulsión del agua al aerador se le incorpora soda cáustica para ajuste de pH (aumento hasta 8 o 9). En este punto se dosifica además hipoclorito de sodio como oxidante fuerte del Fe y Mn disuelto.

El agua se conduce a sedimentadores de placas, en los cuales quedan depositados los precipitados formados en el paso anterior. Posteriormente, en la etapa de filtración, constituida por filtros duales de arena y antracita, es atrapado el material que no logró ser retenido en los sedimentadores, completándose el proceso de clarificación.

Luego, el agua llega a la cisterna de agua tratada. Por medio de electrobombas sumergibles se bombea aproximadamente la mitad directamente al tanque elevado, y la otra mitad es impulsada hacia los ablandadores conformados por Columnas de intercambio iónico, debido a que el agua posee elevada dureza.

A continuación se muestran valores típicos de concentraciones de hierro y manganeseo en la entrada y salida de la planta:

Sitio de extracción	[Fe] mg/l	[Mn] mg/l
Entrada a la planta	de 0.2 a 1.2	0.1 a 0.7
Salida de la planta	0.05	0.02

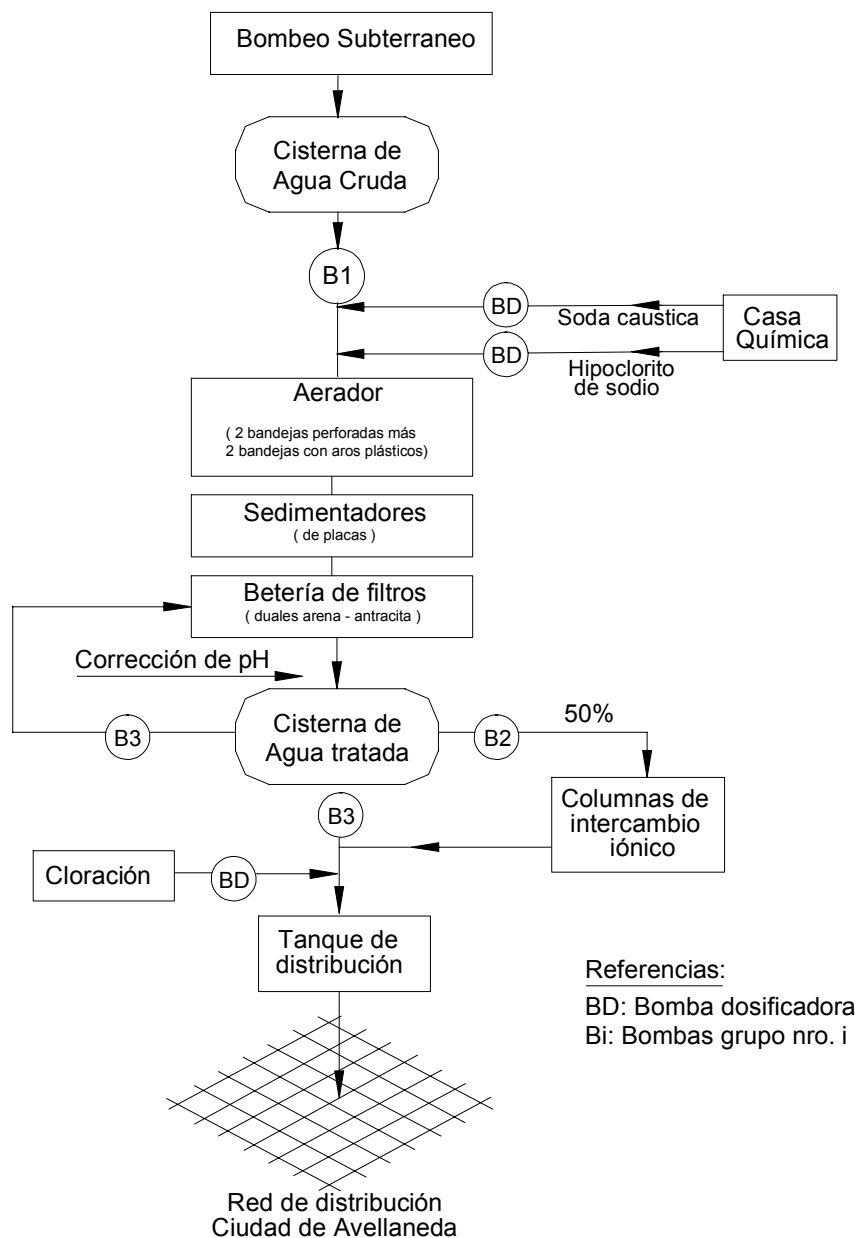


Figura 4. Diagrama de la Planta de Eliminación de hierro y manganeso de la ciudad de Avellaneda, provincia de Santa Fe

7.3.2. Planta de Eliminación de Hierro y Manganeso en la Ciudad de Villa Ocampo

El servicio de agua potable de la ciudad de Villa Ocampo cuenta a la fecha con 2850 conexiones, cubriendo de esta forma los requerimientos de la totalidad del área urbana de la ciudad. La planta de eliminación de hierro y manganeso fue inaugurada en 1984.

El agua subterránea es extraída por medio de 8 perforaciones. Los caudales de agua potable producidos son de 70 a 100m³/h en invierno, los cuales se duplican en el verano.

No se cuenta con un tanque o cisterna de compensación del agua cruda, de modo que el agua se bombea directamente de los pozos a la planta. Al llegar a ésta, el agua ingresa a un aerador, constituido por un tanque cilíndrico de 3.5 m de altura y 1.2 m de diámetro, con un lecho de anillos de PVC, en el que se inyecta aire en contracorriente. A la salida del aerador, se agrega hipoclorito de sodio.

A continuación, el agua pasa a los sedimentadores, luego a filtros rápidos convencionales, finalmente el agua filtrada llega a la cisterna de agua tratada. Dicha cisterna tiene una capacidad de 500 m³.

Por medio de electrobombas, el agua llega al tanque elevado para su distribución. La arena de los filtros es reemplazada cada año y medio. Los filtros se lavan tres veces por semana a contracorriente con agua proveniente del tanque elevado; en cada lavado se consumen de 150 a 200 m³ de agua tratada. El proceso antes descrito no resulta efectivo para la remoción de Mn porque no se ajusta el pH a los valores óptimos para la remoción de este compuesto.

A continuación se muestran los valores típicos de rendimiento suministrados por los responsables de la planta:

Sitio de extracción	[Fe] mg/l	[Mn] mg/l
Entrada a la planta	de 0.16 a 1.48	0.04 a 0.54
Salida de la planta	0.14	0.13

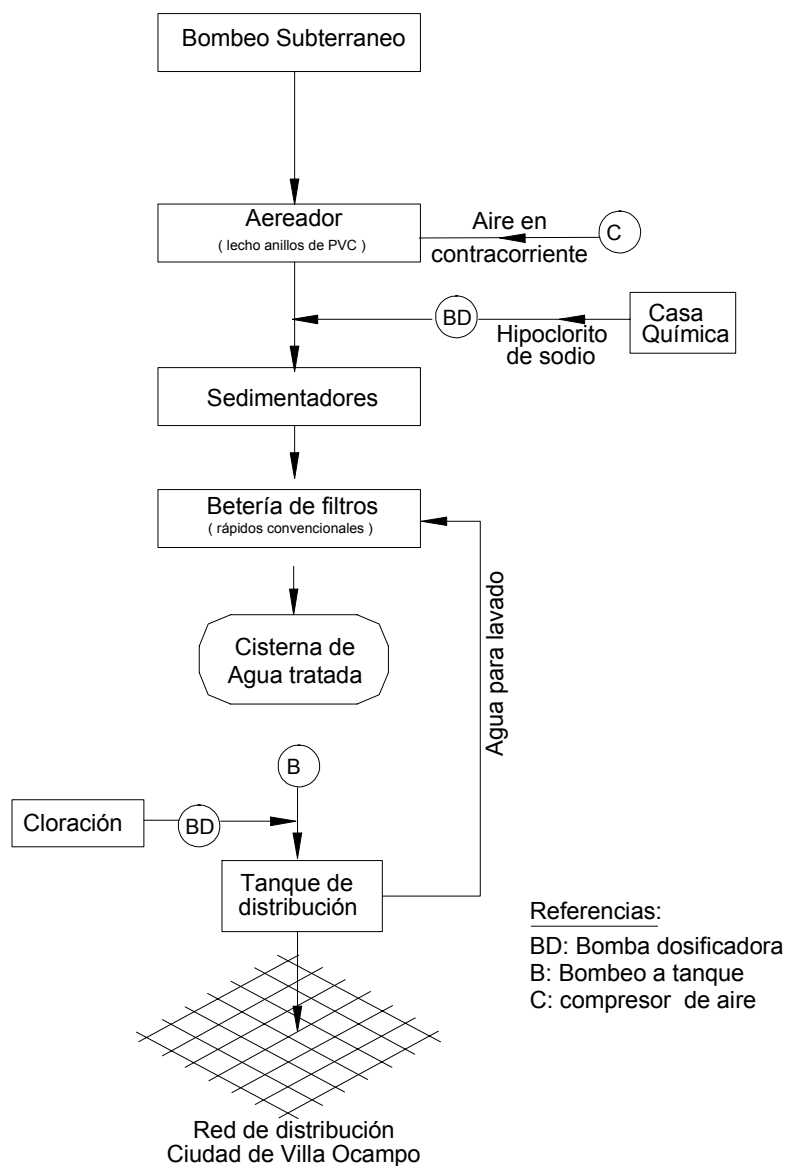


Figura 5. Diagrama de la Planta de Eliminación de hierro y manganeso de la ciudad de Villa Ocampo, provincia de Santa Fe.

8. REMOCIÓN BIOLÓGICA DE HIERRO Y MANGANESO

8.1. REMOCIÓN BIOLÓGICA DEL HIERRO

A través de varios años, investigadores europeos notaron que muchas plantas de remoción de hierro convencionales, que utilizaban métodos fisicoquímicos, operaban en forma muy satisfactoria, con altas eficiencias en remoción de hierro.

Examinando bajo microscopio muestras de barro del agua de lavado de filtros se reveló la existencia en todas ellas de crecimientos masivos de ferrobacterias, como las especies pedunculadas *Gallionella ferruginea* u otras filamentosas como la *Leptothrix ochracea* (**Foto 1**). Esto evidenció que en todos esos casos el principal mecanismo de remoción del hierro era por vía biológica.

Se encontró que dichos microorganismos, a través de una acción catalítica, aceleran la oxidación del hierro ferroso por el oxígeno del aire y la acumulación de los productos de esta oxidación producen una baja obturación de los filtros.

La instalación de este fenómeno ocurre espontáneamente en los filtros. Se realizaron, en distintos lugares del mundo, una muy importante cantidad de ensayos en plantas pilotos como paso previo al diseño de plantas a escala real.

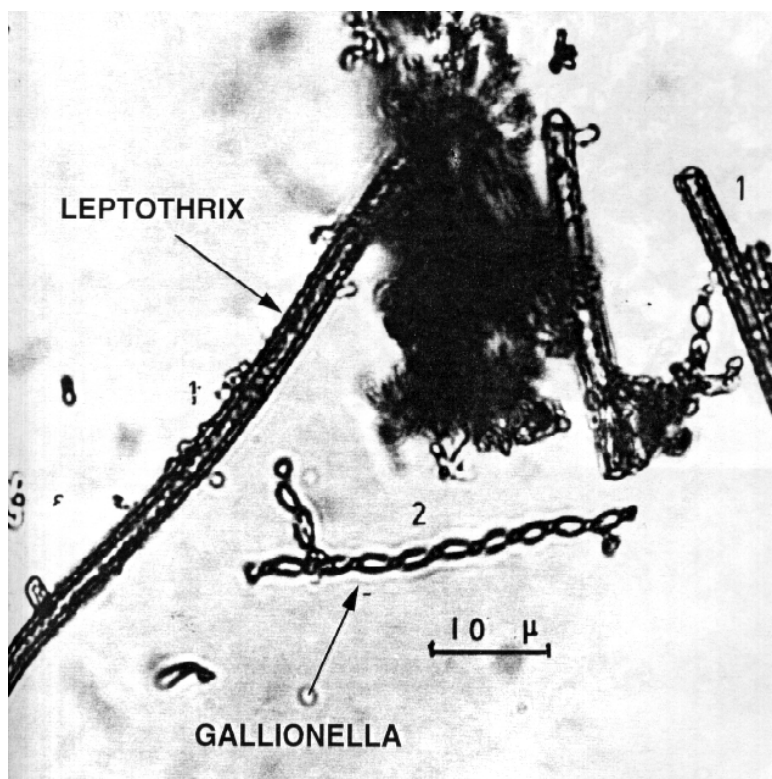


Foto 1. Bacterias del hierro. *Gallionella* y *Leptothrix*

8.1.1. Metabolismo de las Bacterias del Hierro

Las ferrobacterias se encuentran muy frecuentemente en la naturaleza: en las aguas de los pozos, en las tuberías de aguas crudas con contenidos de hierro, o en las redes de distribución de agua con contenidos de hierro, en las aguas de manantial, en el hipolimnion de los lagos, los sedimentos y los suelos. Por estas razones se produce la colonización natural de las unidades de tratamiento sin problemas si el medio les resulta favorable.

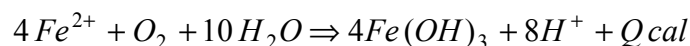
Los tres grupos principales de bacterias del hierro son:

- Las bacterias pedunculadas, como las especies *Gallionella* sp. y *Thiobacillus ferro-oxidans* las cuales son autótrofos obligados. En la reacción de oxidación del hierro, que es exotérmica, se libera la energía necesaria para reducir y asimilar el CO_2 y fabricar su propio material celular. Los estudios han indicado que dicha oxidación del hierro no libera mucha energía, y que cerca de 600 moles de hierro ferroso son necesarios para asimilar 1 mol de carbono. Esto último explica porque las plantas que usan este sistema de desferrización biológica funcionan bien a altas velocidades y que además los cultivos en laboratorios son muy dificultosos ya que se necesita la regeneración constante de hierro ferroso cerca de las bacterias.
- Las bacterias filamentosas, las que pueden ser autótrofas facultativas, como las *Leptothrix ochracea*, *Leptothrix discophora* y *Crenotrix polyspora*, muy habituales en los ambientes mencionados. No obstante no se debe excluir la posibilidad que estas bacterias pueden actuar como heterótrofas.
- Las bacterias en forma de conchas, palitos, vibriones, más difíciles de reconocer son el tercer grupo de bacterias del hierro. Estas especies son heterótrofas obligadas, y entre ellas se encuentran *Siderocapsaceae* y *Sphaerotilus natans*.

Exceptuando el tercer grupo, todas estas bacterias son fáciles de reconocer en una observación microscópica.

La principal característica de este fenómeno es su naturaleza catalítica, en virtud de la cual se puede lograr una oxidación rápida del hierro y su precipitación. Como resultado de esto la oxidación y la filtración pueden ser combinadas en un único reactor.

La reacción global de oxidación y precipitación del hierro por vía biológica es la siguiente:



Basadas en observaciones realizadas en varias plantas de remoción biológica de hierro, los mecanismos bacterianos para la oxidación del hierro disuelto son principalmente dos:

- una oxidación primaria intracelular, mediante una acción enzimática. Esta se da principalmente en las bacterias autótrofas como la *Gallionella* sp. y en menor medida en las especies *Leptothrix ochracea* y *Crenotrix polyspora*.
- una oxidación secundaria extracelular, causada por la acción catalítica de los polímeros excretados, por ejemplo los filamentos producidos por la *Gallionella* sp., los estuches o fundas de las especies *Leptothrix ochracea*, y *Crenotrix polyspora*, *Clonothrix* sp. y *Sphaerotilus* sp. y los polímeros extracelulares excretados por varias *Siderocapsaceae*.

8.1.2. Campo de Acción de las Bacterias del Hierro

Las bacterias involucradas en la remoción biológica tienen la propiedad de causar la oxidación del hierro disuelto bajo determinadas condiciones de potencial redox (E_H) y pH.

Otro parámetro de interés es el rH o poder óxido-reductor, el cual relaciona el pH y el potencial de óxido reducción, según la siguiente fórmula:

$$rH = (E_H / 0,099T) + 2 \text{ pH}$$

Donde: E_H = potencial de óxido reducción en mV

T = temperatura absoluta en °K ($t^\circ\text{C} + 273$) en el sistema que está siendo medido

El valor de rH debe ser superior o igual a 14. El límite superior no tiene un valor fijo, pero si es mayor a 20 las condiciones son más favorables para los procesos físico-químicos.

En la **Figura 6** se presenta en un diagrama E_H - pH el campo de acción de estas bacterias en el cual se da la remoción biológica del Fe. La recta de $rH = 14$ se representó para 20°C .

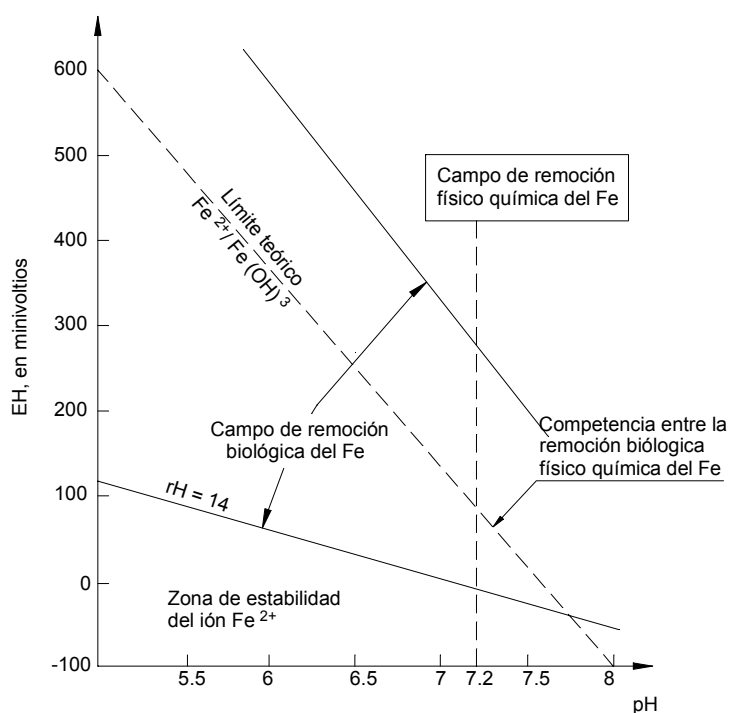


Figura 6. Límites del campo de actividad de las ferrobacterias

Como se observa en el gráfico la recta para $rH = 14$ fija el límite inferior del campo de estabilidad de las ferrobacterias. El límite superior para E_H y rH es menos preciso, no obstante se hacen críticas las condiciones para las bacterias cuando el pH excede de 7,2 y el rH supera el valor de 20, como se dijo anteriormente. En dicha zona la oxidación y precipitación físicoquímica compite con el proceso biológico. El límite inferior óptimo de

pH se puede fijar en 6,5 y se puede decir que el E_H debe estar comprendido entre 100 y 400 mV.

Otro parámetro ambiental que interviene es la temperatura. El rango de temperatura óptima para la *Gallionella ferruginea* se encuentra entre 10°C y 15°C, y entre 20°C a 25 °C para el grupo de la *Sphaerotilus-Leptothrix*. Por lo tanto la temperatura no es un factor determinante para los rangos en el que se encuentran las aguas subterráneas.

En cuanto al oxígeno disuelto, las especies nombradas pueden ser completamente aerobias o microaerófilas. Los organismos microaerófilos son aquellos que requieren una pequeña cantidad de oxígeno pero son inhibidos por cantidades mayores. En este caso, dicho comportamiento depende del pH del medio. Según estudios realizados en planta piloto el valor del oxígeno disuelto necesario va disminuyendo con el aumento del pH.

Para los pH cercanos a 7 la cantidad máxima de oxígeno admisible es bastante inferior a 0,1 mg/l, por lo tanto esta debe ser estrictamente controlada con el fin de desfavorecer la oxidación química del hierro. En la **Tabla 3** se muestran resultados de investigaciones a escala piloto que muestran los tenores de O_2 (a 15°C) necesarios en función del pH para lograr la desferrización biológica.

O_2 (mg/l)	pH
4-10	6.5
4-10	6.8
3-10	6.9
1-7	7.0
0.5-5	7.1
0.2-2	7.2
0.05-0.5	7.3
0.02-0.3	7.4
0.01-0.1	7.5/7.6

Tabla 3. Tenores de O_2 disuelto (a 15°C) necesarios en función del pH

El contenido de materia orgánica es otro criterio de selección natural de las especies. Por ejemplo la *Gallionella* s.p. o la *Leptothrix ochracea* requiere menos materia orgánica en relación con las especies *Sphaerotilus* o ciertas *Siderocapsaceae*.

Por otra parte los contenidos salinos también influyen sobre las especies a desarrollarse. Se han observado bacterias del hierro en aguas con diferentes tenores de salinidad, inclusive en aguas muy saladas.

Se debe entonces tratar de alcanzar la relación óptima para los valores de E_H y pH. En aguas demasiado ácidas ($pH < 6$) con baja alcalinidad, aún una aeración intensiva no es suficiente para alcanzar el valor de E_H requerido. En aguas demasiado alcalinas ($pH > 7.5$) competirá el fenómeno físico-químico frente al biológico. En estos casos se deberá prever un ajuste de pH, especialmente para aguas con $pH < 6$.

Existen inhibidores de la actividad de las ferrobacterias; ellos son H_2S y el zinc. Para el primero las concentraciones máximas admisibles son de 0.01 mg/l. La desferrización biológica no se podría implementar para valores de $Zn \geq 0.1$ mg/l.

Por todo lo expuesto es prudente un estudio preliminar en planta piloto antes de la instalación de una planta a escala real, para encontrar los valores óptimos de operación que condicionan el diseño.

Reactivos Químicos

No se necesita el agregado de ningún reactivo químico, los que de hecho son tóxicos para la población bacteriana. Sólo, en algunos casos, puede ser necesario un ajuste de pH. Tampoco se necesita el agregado de coagulantes ni floculantes.

En esencia, este método sólo necesita una desinfección final del agua antes de ser distribuida.

Precipitados Formados Durante el Tratamiento Biológico

En todos los casos, los precipitados formados durante el tratamiento biológico son óxidos de hierro levemente hidratados, principalmente lepidocrocita (γ -FeOOH) y algunas goethitas (α -FeOOH). Estas formas cristalinas son mucho más compactas que los precipitados amorfos formados durante los procesos físico-químicos, como por ejemplo el hidróxido férrico ($\text{Fe}(\text{OH})_3$).

Esto explica porqué los precipitados acumulados en las células, las vainas, las fundas y los filamentos poliméricos forman un barro denso, el cual obstruye mucho menos los filtros siendo muy fáciles de espesar y deshidratar.

Filtración

Teniendo en cuenta la alta velocidad de oxidación y la densidad del barro resultante, la velocidad de filtración admisible es bastante alta, y puede estar entre 10 a 70 m/h, dependiendo de la concentración de hierro en el agua cruda.

Debido a que las características de la precipitación biológica del hierro difiere de la físico-química, la etapa de filtración también presenta diferencias.

En la **Tabla 4** se muestran resultados de un ensayo en planta piloto, de un agua cruda conteniendo 0.7-1 mg/l de Fe y un pH de 6.8. Dichos valores confirman la alta velocidad admisible de filtración e indican además que el tamaño óptimo de la arena se encuentra alrededor de 2 mm.

Debido a las características de los precipitados, la alta velocidad de filtración y el incremento del tamaño efectivo de la arena, la capacidad de retención entre dos lavados sucesivos también puede ser bastante alta. Distintas experiencias demuestran que la capacidad de retención es de aproximadamente cinco veces mayor que la arrojada con el método convencional, resultando en un ahorro en el lavado de los filtros.

Velocidad de filtración m/h	Capacidad de retención de Fe (g Fe/m ²)			
	d.e.=1.18 mm	d.e.=1.42 mm	d.e. = 2.05 mm.	d.e. =3.25 mm.
15	880	1050	1220	980
20	1020	1180	1330	1100
30	1250	1280	1475	1420
40	1950	2250	2450	2300
60	2400	2520	2720	2650

d.e.: diámetro efectivo

Tabla 4. Ejemplo de determinación del tamaño óptimo de la arena para remoción biológica de hierro (Mouchet, P.-1992)

Como en todo proceso biológico se necesita prever un tiempo para el desarrollo de las colonias bacterianas. Para la desferrización biológica los tiempos oscilan entre 1 a 5 días.

Estos tiempos pueden ser reducidos si se inocula con el lodo del lavado de los filtros de una instalación de este tipo. La operación discontinua y los paros prolongados no afectan el proceso.

Tampoco es afectado por las variaciones en el contenido de hierro del agua cruda.

Necesidad de una Etapa de Sedimentación

Como se indicó anteriormente en los tratamientos físico-químicos de remoción de hierro es necesaria la colocación de una etapa de sedimentación cuando los contenidos de hierro en el agua cruda son superiores a 5-10 mg/l. El tratamiento de remoción biológica permite prescindir de una etapa de sedimentación hasta valores de 25 a 30 mg/l.

Por lo tanto en la totalidad de los casos (con valores típicos en nuestro país < 10 mg/l de Fe) la remoción biológica admite una filtración directa.

Disminución de Costos

Como resultado de la eliminación del uso de reactivos químicos así como también de la etapa de sedimentación, y debido a las altas velocidades de filtración admisibles, la remoción biológica del hierro se caracteriza por diseños muy compactos. Teniendo en cuenta esto, los costos de instalación son de un 20 a 40% menores que para los tratamientos físico-químicos y los costos de explotación se reducen también de un 50% a un 80%.

8.2. REMOCIÓN BIOLÓGICA DEL MANGANESO

La investigación sobre los procesos biológicos para la remoción del manganeso se desarrolló simultáneamente a la correspondiente para la remoción biológica del hierro, pero ha progresado en forma más lenta, debido a que la presencia de este metal es menos frecuente que la del hierro y los procesos desarrollados son algo más complejos.

Las Bacterias del Manganese

Los crecimientos de bacterias en algunas aguas que contienen sólo manganese permitieron la identificación de bacterias específicas. Con excepción de las bacterias pedunculadas, del género *Gallionella*, las cuales oxidan solo hierro, esta población incluye a la mayoría de las bacterias del hierro.

Algunas especies del género *Leptotrix*, *Crenothrix*, *Hyphomicrobium*, *Siderocapsa*, *Siderocystis* y *Metallogenium*, pueden oxidar hierro y manganese indistintamente, bajo condiciones ambientales diferentes. Otras especies como *Pseudomonas manganoxidans*, oxidan sólo manganese.

Para algunas de esas bacterias el manganese es oxidado indirectamente debido a un aumento del pH resultado del crecimiento celular. El microclima resultante de características alcalinas, hace que aumente la velocidad de oxidación química del manganese.

No obstante, en la mayoría de los casos, ocurre un proceso catalítico, como en el caso de las bacterias del hierro, a través de diferentes mecanismos, como los que se describen a continuación:

- Mediante una oxidación primaria intracelular, promovida por una acción enzimática.
- Mediante la adsorción del manganese disuelto en la superficie de la membrana celular (ayudado por la diferencia de cargas entre el Mn^{2+} y las cargas negativas de los polímeros extracelulares).
- Mediante la simple catálisis en la vecindad de la célula, bajo la influencia de polímeros excretados por la misma célula.

En todos los casos el manganese oxidado es depositado como MnO_2 , en forma de un precipitado de color negro, cubriendo las células libres o como pústulas en los filamentos de dichas células.

Como en el caso de la remoción del hierro, el MnO_2 precipitado en un tratamiento biológico presenta una mejor estructura que los precipitados producidos en un proceso físico-químico convencional, debido a que interviene la matriz extracelular de los polímeros bacterianos.

Campo de Acción

Para oxidar el manganese, estas bacterias, requieren distintas condiciones que las presentadas para la oxidación del hierro. En particular requieren un ambiente completamente aerobio. Necesitan un contenido de oxígeno disuelto $>5\text{mg/l}$; un E_H cercano en el rango 300-700 mV, dependiendo del pH; un valor de rH >25 y un pH entre 7.5 a 9 (ver **Figura 7**).

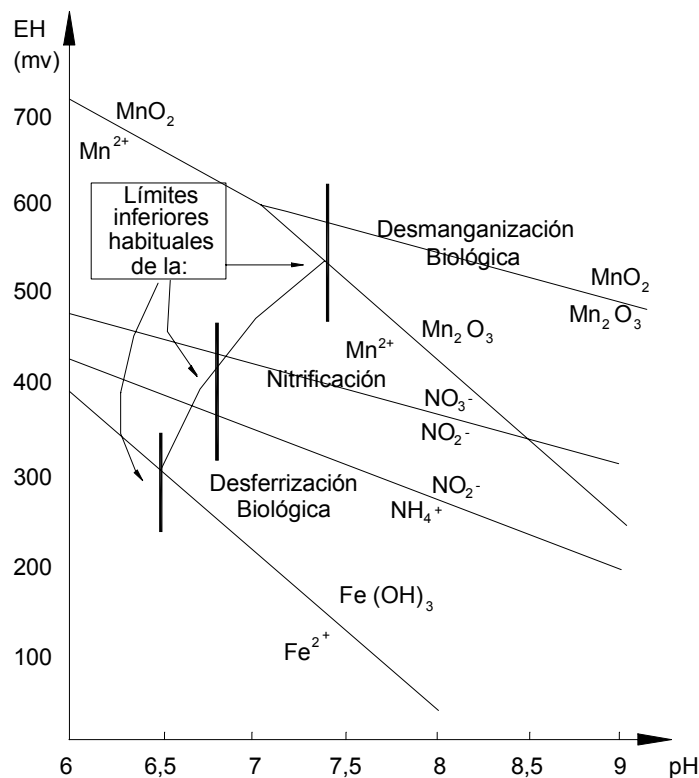


Figura 7. Límites inferiores de pH para los diferentes procesos biológicos de remoción de hierro, manganeso y amonio

La primera observación que se desprende de esos valores, es que el campo de posibilidades para la eliminación de manganeso es más limitado si se toman en consideración los valores en que se encuentran las aguas naturales. Se debe señalar entonces que una desmanganización biológica no se puede implementar sin ensayos previos en planta piloto que permitan ajustar las condiciones óptimas del proceso para cada agua en particular.

Tratamiento para Agua Cruda Conteniendo Solamente Manganeso

Como para el caso de la remoción biológica de hierro, para el manganeso el proceso de remoción puede consistir en aeración y filtración. En contraste a las condiciones requeridas para el hierro, en este caso se necesita una intensiva aeración del agua cruda.

La aeración puede ser realizada en línea bajo presión o por gravedad usando cascadas altas (altura entre 1.5 m a 2m), o mediante aeración por aspersion.

Los rangos típicos de velocidades de filtración se encuentran entre 10 y 40 m/h, usando arenas de tamaño efectivo de 0.95 a 1.35 mm.

El tiempo necesario para el desarrollo de las colonias bacterianas es de 2 semanas a 2 meses, siendo más prolongado que en el caso del hierro.

En resumen, la remoción biológica del manganeso ofrece las mismas ventajas que la remoción biológica del hierro, cuando se lo compara con los procesos físico-químicos convencionales.

Tratamiento Para Agua Cruda Conteniendo Ambos Metales

Debido a las diferencias entre las condiciones óptimas de remoción entre el hierro y el manganeso, es necesario usualmente disponer de dos pasos de filtración. Este tratamiento incluiría una aeración inicial, una filtración inicial (para la remoción biológica del hierro) y una aeración secundaria con o sin el ajuste de pH, usando por ejemplo hidróxido de calcio o de sodio. Luego de esto una filtración secundaria para la remoción biológica de manganeso. Finalmente se debería contar con una desinfección.

9. ENSAYOS EN LABORATORIO Y EN PLANTA PILOTO

9.1. IMPORTANCIA DE LOS ENSAYOS EN LABORATORIO

Para abordar la eliminación de hierro y manganeso, ya sea por vía físico-química o biológica, es necesario determinar “in situ” la mayor parte de las características del agua, asegurándose de lograr la representatividad de los resultados.

El hecho de que deba ser “in situ” se debe a que este tipo de agua va transformando constantemente su contenido de hierro y manganeso disuelto, desde el momento de su extracción (cuando toma contacto con la atmósfera) hasta el momento de la ejecución de los ensayos. Una muestra, por ejemplo, pasa de ser completamente transparente al momento de la extracción, a tomar coloración hasta tornarse rojiza al cabo de unas horas.

No obstante, será necesario realizar ensayos de laboratorio, con alguno de los siguientes objetivos:

- Determinar la efectividad de la aeración natural en la remoción de hierro y manganeso.
- Determinar la necesidad de agregar oxidantes químicos y en tal caso, cuál es el más conveniente.
- Una vez elegido el oxidante, determinar dosis óptimas y pH óptimos.

9.2. IMPORTANCIA DE LOS ENSAYOS EN PLANTA PILOTO

Luego de la etapa de ensayos de laboratorio podrá ser necesario la construcción y operación de una planta piloto para completar el diseño de cualquier planta potabilizadora por muchas razones. En esta planta se podrá verificar las sustancias propuestas para reducir el contenido de hierro hasta valores que no excedan las normas vigentes, así como también las dosis recomendadas, en el caso que se adopte un proceso físico-químico.

Además permitirá ratificar la eficiencia de los métodos de remoción biológica, para tratar este tipo de aguas, y de alguna forma, corroborar el éxito de las experiencias realizadas en otros países.

En la planta piloto se podrá determinar en forma casi exacta distintos parámetros de proyecto, como por ejemplo la velocidad de filtración más adecuada, la carrera de filtración, el número de descargas de fondo (en el caso de la filtración directa ascendente), entre otros. Conociendo, de esta forma, el comportamiento global del sistema, se podrá optimizar el anteproyecto propuesto.

En definitiva, la pequeña inversión que ocasiona la construcción y operación de la planta piloto, tendrá muchos beneficios ya que se podrá optimizar el sistema propuesto, lo que se traduce en una solución más económica del problema.

10. PROBLEMAS PRESENTADOS EN LA REMOCIÓN DE HIERRO Y MANGANESO

La bibliografía señala que innumerables instalaciones de eliminación de hierro presentan fallas, traduciéndose éstas en una remoción insuficiente y a veces nula del hierro.

Estas disfunciones son sin duda la contrapartida de la aparente simplicidad de los procesos de remoción. Estos no pueden ser aplicados, en efecto, sino después de un estudio profundo de las aguas a tratar y luego de la realización de ensayos como se comentó en el punto anterior, permitiendo adaptar los procesos básicos a las características específicas del agua cruda.

Las principales causas de fracaso son las siguientes:

- Complejación del hierro (por la sílice o las sustancias orgánicas disueltas).
- pH muy bajo.
- Orden de introducción de los reactivos.
- Mala retención del hidróxido férrico sobre los filtros de arena porque la arena puesta en el lugar es muy gruesa o el precipitado flocula mal.
- Dimensionamiento incorrecto (tiempo de detención para la oxidación muy corto, mala eficiencia de la aeración, velocidad de filtración muy elevada).

La complejación del hierro constituye la causa principal de los fracasos encontrados en la eliminación del hierro por vía físico- química. El agente formador de complejos puede ser la sílice o los ácidos húmicos.

Por todo lo dicho anteriormente, los problemas del tratamiento pueden aparecer aún con aguas presentando débiles tenores de hierro. Por esta razón, el establecimiento de un proyecto debe tener en cuenta un examen atento de los parámetros que a primera vista no tienen ninguna relación con el objetivo deseado. Estos parámetros (la lista no es exhaustiva) son:

- Sílice
- Absorción UV
- COT (carbono orgánico total)
- Color verdadero
- Fosfatos, entre otros.

11. CONTROLES DEL PROCESO

Según el tratamiento seleccionado y la calidad del agua cruda, se requerirá el control de los siguientes parámetros:

- Fe y Mn total en el agua cruda,
- pH del agua cruda (para cuantificar el ajuste de pH)
- pH luego de la aeración (para cuantificar el agregado de oxidantes)
- Fe y Mn total en el agua tratada
- Turbiedad agua tratada
- pH agua tratada
- Conductividad (si existe un proceso de ablandamiento)
- Dureza

El control de alguno de los parámetros indicados como el pH y la turbiedad puede hacerse en forma automática. La mayor o menor automatización de la planta deberá decidirse en función del tamaño de la planta, la capacitación del personal que tendrá a su cargo la operación, la posibilidad de contar con servicios técnicos especializados para el control y reparación de los equipos, etc.

12. BIBLIOGRAFÍA

- Borch Nielsen, Peter.- Biological Iron And Manganese Removal.- World Water and Environmental Engineering, Vol 19, Issue 2, February 1996.
- Brock, Thomas D.- Biología de los Microorganismos.- Ediciones Omega.-1973.
- Carlson, Kenneth H., Knocke W., Gertig K.- Optimizing Treatment Though Fe and Mn Fractionation.- Journal AWWA- April- 1997.
- Catalán Lafuente, J. – Química Del Agua.- Librería Editorial Bellisco.- Madrid, 1981.
- Degremont.- Manual Técnico del Agua -. Edición 1996.
- Faberes, Denis Compañía de Aguas del Aconquija S.A.- Episodio De Turbiedad Por Manganese En La Ciudad De San Miguel De Tucumán.- Taller Internacional Sobre Hierro y Manganese. (AIDIS) Buenos Aires, Argentina, Noviembre 1997.
- Gariboglio, Miguel, Smith, Stuart A.- Corrosión E Incrustación Microbiológica En Sistemas de Captación de Agua, Aspectos Teóricos Y Aplicados.- CFI, Serie Investigaciones Aplicadas, Colección Hidrología Subterránea, Buenos Aires, 1993.
- Gislette,Philipp (CIRSEE, Lyonnaise des Eaux), Pierre Mouchet (Société DEGREMONT) Eliminación del Hierro, del Manganese y del Amoníaco en las Aguas Potables, Los Tratamientos Biológicos.- Taller Internacional sobre Hierro y Manganese. (AIDIS) Buenos Aires, Argentina, noviembre 1997.
- Hedbreg, Wahlberg .- Upgrading of Waterworks With a New Biooxidation Process For Removal of Manganese and Iron.- Upgrading of Water and Waste Systems, Kalmar, Suecia, may 1997.
- Hernández (Universidad Nacional de la Plata). Hierro y Manganese en el Recurso Hídrico Subterráneo.- Taller Internacional sobre Hierro y Manganese. (AIDIS) Buenos Aires, Argentina, Noviembre 1997.
- Ingallinella, Ana María, Mattiuzzi, María Isabel, Pacini, Virginia Alejandra.- Remoción de Hierro y Manganese, Ciudad de Las Toscas, Pcia. Santa Fe.- Centro de Ingeniería Sanitaria. Universidad Nacional de Rosario.- 1996.
- Ingallinella, Ana María, Stecca, Luis - Clarificación En Mantos de Grava.-XXIII Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental, La Habana, Cuba, 1992.
- Ingallinella, Ana María, Stecca, Luis, Wegelin Martin.- Up-Flow Roughing Filtration, Rehabilitation of The Potabilization Plant In Tarata, Bolivia. Upgrading of Water and Waste Systems, Kalmar, Suecia, mayo de 1997.
- Ingallinella, Ana María; Sanguinetti, Graciela; Pacini, Virginia Alejandra (Centro de Ingeniería Sanitaria, Universidad Nacional de Rosario.- Experiencias de Eliminación de Hierro y Manganese Desarrolladas en la Provincia de Santa Fe.- Taller Internacional sobre Hierro y Manganese. (AIDIS) Buenos Aires, Argentina, noviembre 1997.

- Michalakos, D., Martínez Nieva J. - Removal of Iron From Potable Water Using a Trinckling Filter.- Department of Chemical Engineering. University of Patras. Greece. Water Research- no.5- 1997.
- Mouche, Pierre.- From Conventional To Biological Removal of Iron And Manganese In France.-, Journal AWWA, April 1992.
- Mouchet, Pierre.- Biological Filtration For Iron and Manganese Removal: Some Case Studies.- Water Quality - Technology Conference, New Orleans, nov.1995.
- O'Connor, John T.- Hierro Y Manganese.- Control de Calidad y Tratamiento del Agua. Manual de Abastecimientos Públicos de Aguas. Amerian Water Works Association, Instituto de Estudios de Administración Local, Madrid 1975.
- Organización Mundial de la Salud.- Guidelines for Drinking Water Quality.- 1995.
- Piris da Motta, M. Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales, Universidad Nacionnal de Misiones.- Hierro y Manganese en Aguas Superficiales y Subterráneas de Misiones.- Taller Internacional Sobre Hierro y Manganese. (AIDIS) Buenos Aires, Argentina, Noviembre 1997.
- Snoeyink – Jenkins.- Química del Agua. Limusa-Noriega Editores. 1996.
- Trauman, Elias, (Degremont Argentina) Tecnología de La Filtración Biológica.- Taller Internacional sobre Hierro y Manganese. (AIDIS) Buenos Aires, Argentina, noviembre 1997.
- Tremblay, C., Nicel, J.(McGill University, Montreal, Canadá), Beaubien, A., Charles, P.(Cirsee, Lyonnaise des Eaux).- Control Of Biological Iron Removal From Drinking Water Using Oxidacion-Reduction Potential.- Wat. Sci. Tech. IAWQ, Vol.38, Nro.6, 1998.
- Tuela, L. Carlson, Tuovinen, Olli H. - Biochemical Transformations of Fe and Mn In Oxic Groundwater And Well Water Environments.- J. Environ. 1997.
- Vilge, Astride.- Mechanism of Interaction Between Nom And Al y Fe.- AWWA 1997 Annual Conference and Exposition.
- Vuorinen, L., Carlson, L., Tuovinen, Olli H. - Ground Water Biogeochemistry of Iron and Manganese in Relation To Well Water Quality.- International Symposium on Biofouled Aquifers: Prevention and Restoration, nov. 1986.