

El Hierro y el Manganeso en el Agua

Sixto Negrón Martínez
Maestría en Ingeniería en Ingeniería Civil
Aluisio Pimenta, Ph.D.
Departamento de Ingeniería Civil y Ambiental
Universidad Politécnica de Puerto Rico

Resumen — El manganeso (Mn) y el hierro (Fe) son esenciales en la dieta, sin embargo su exceso en el agua potable representa un problema que afecta el color y olor del líquido. La acumulación de estos elementos también puede afectar las tuberías y otros dispositivos de los sistemas de tratamiento de agua potable. A pesar de su baja toxicidad, la exposición a altas concentraciones y de forma sostenida, afecta la salud. La separación de estos elementos del agua potable conlleva oxidación, seguida de filtración. La eficiencia de la oxidación, de estos elementos es afectada por el nivel de pH, temperatura y diseño del reactor. Es importante implementar una rutina de análisis químicos para determinar la concentración de estos elementos y así ajustar el tratamiento según sea necesario. Alternativamente existen otros métodos para remover Mn y Fe del agua, como el uso de matrices de intercambio iónico y de microorganismos.

Key Terms — Agua, Hierro, Manganeso, Permanganato de Sodio.

INTRODUCCIÓN

Varias circunstancias pueden contribuir a aumentar la concentración de Mn que llega a las plantas de tratamiento de agua potable. Entre las circunstancias que pueden conducir a un aumento en Mn encontramos por ejemplo, la abundancia de este elemento en ciertos tipos de roca y suelo y además la disminución en el nivel de los cuerpos de agua, el cual induce la movilización de Mn y otros componentes del sedimento acumulado en

dichos cuerpos de agua. Una situación similar ocurre con hierro, el cual afecta de forma conjunta con manganeso la calidad del agua potable. La interacción de hierro y manganeso afecta el color y olor del agua potable. En adición, la acumulación de estos elementos causa problemas en las tuberías y en otros dispositivos en las plantas de tratamiento. Si no ocurre una remoción efectiva en la planta de tratamiento, Mn termina en el agua consumida por la población.

Obtener agua potable es un trabajo arduo e importante para la comunidad. Durante la primera mitad de este año en Puerto Rico ocurrió un problema relacionado con el color y sabor del agua. Esta situación estaba relacionada con los niveles de manganeso y hierro en el agua potable. Uno de los mayores problemas en la producción de agua potable es la presencia del manganeso disuelto. El cual puede tener varios efectos adversos en la estética, sabor y en la salud humana, entre otros. Por tal razón la Agencia Federal de Protección Mientras que para Fe, la EPA recomienda 0.3mg/L. Los tratamientos para remover Mn pueden ser tediosos, costos y difíciles de manejar. Entre estos tratamientos se encuentran, la oxidación, filtración, biofiltración y otros. Este trabajo tiene como fin revisar la literatura y experiencias de campo para discutir el manejo del manganeso y hierro en el agua potable en Puerto Rico. Además se consideraran otros asuntos como los efectos en la salud humana de Mn y alternativas para reutilizar residuos del proceso de precipitación como el dióxido de manganeso.

Tabla 1
Niveles Máximos de Contaminante Secundario (SMCL)
según Establecidos por la EPA [1]

Contaminante	Nivel Máximo de Contaminante Secundario (SMCL)	Efecto Notable sobre el nivel máximo de contaminante secundario (SMCL)
Color	15 unidades de color	Color visible (para la mayoría de las personas)
Hierro (Fe ²⁺)	0.3 mg/L	Color oxidado; coloración/mancha rojiza o anaranjada; sedimento; sabor metálico.
Manganeso (Mn ²⁺)	0.05 mg/L	Color negro o marrón; coloración negra; amargo sabor metálico.

Tabla 2
Niveles Adecuados de Consumo de Manganeso

Age Group	Males	Females
Infants, 0-6 months	3 . g/day	3 . g/day
Infants, 7-12 months	0.6 mg/day	0.6 mg/day
Children, 1-3 years	1.2 mg/day	1.2 mg/day
Children, 4-8 years	1.5 mg/day	1.5 mg/day
Boys, 9-13 years	1.9 mg/day	--
Boys, 14-18 years	2.2 mg/day	--
Girls, 9-18 years	--	1.6 mg/day
Adults, ~ 19 years	2.3 mg/day	1.8 mg/day
Women, pregnant (lactating)	--	2 mg/day (2.6 mg/day)

Efectos del Manganeso y Hierro en el Agua Potable

Entre los problemas del manganeso y en hierro en el agua potable, se encuentran los efectos estéticos, efectos cosméticos y efectos técnicos [2].

- Los efectos estéticos están vinculados con la alteración del sabor, color, olor y formación de espuma. El contaminante inorgánico óxido de manganeso (MnO_2) provoca un color generalmente marrón. Mientras que el hierro provoca un sabor metálico, una coloración

rojiza o anaranjada y dependiendo de la concentración, pudiera sedimentar en el agua. Estos efectos son objetados por la comunidad.

- Los efectos cosméticos de estos elementos están relacionados a la coloración de la piel y la ropa que se lava con agua conteniendo altos niveles de manganeso.
- Efectos técnicos están relacionados a la corrosión y pintura y equipos de distribución de agua residenciales e industriales.
- En condiciones de altas concentraciones de manganeso y hierro en agua potable, se pueden notar efectos a la salud humana. Tal como se discutirá más adelante.

Por tal razón la EPA tiene el reglamento nacional de agua potable, el cual recomienda parámetros para la distribución de agua potable. En la siguiente tabla se muestran las regulaciones principales para el agua potable para los parámetros secundarios, incluyendo el manganeso.

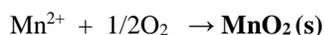
Toxicidad de Manganeso

El manganeso es un elemento esencial en la dieta, sin embargo, puede ser tóxico a altas concentraciones, afectando el sistema nervioso central, sistema respiratorio, sistema reproductor, corazón y otros. Tal como lo demuestran los siguientes trabajos de investigación, los daños más prominentes del manganeso provienen de su neurotoxicidad. Se ha encontrado un vínculo entre la exposición a manganeso en mineros y soldados que utilizan este elemento para fortalecer el acero. Esta exposición ocupacional genera síntomas muy similares al mal de Parkinson [3], [4]. En estudios con ratas de laboratorio se ha demostrado la relación entre altos niveles de manganeso y autismo [5]. Exposición crónica a niveles de manganeso por encima de 1mg/L han sido asociadas a serias alteraciones en el desarrollo de destrezas de pensamiento, que impiden la visión y la memoria [6]. En los casos anteriores, los niveles de exposición de manganeso son bastante altos al compararlos con las concentraciones promedio de este elemento en el agua potable en Puerto Rico.

Sin embargo, en los casos reseñados por la prensa en Puerto Rico durante 2014, donde la comunidad se quejó del sabor y color del agua, las concentraciones de manganeso debieron haber superado 0.05mg/L., razón por la cual pudo representar un riesgo a la salud humana. La EPA sugiere un nivel de manganeso en el agua potable por debajo de 0.05mg/L y menciona que altos niveles de este elemento pudieran ser dañinos a la salud. Esto implica que todavía se requieren estudios más detallados en cuanto a la exposición a manganeso en el agua potable, lo que en un futuro pudiera llevar a la EPA a modificar el reglamento vigente.

Descripción de los Métodos Convencionales para Remover Manganeso y Hierro

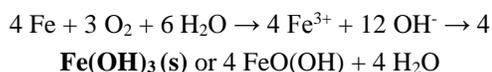
Manganeso es un elemento de transición escaso en la corteza terrestre, que pertenece al grupo VIIB y la familia 4 de la tabla periódica. Su configuración electrónica es $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$, por lo que puede exhibir generalmente los siguientes estados de oxidación: Mn^{2+} , Mn^{3+} , Mn^{4+} , Mn^{6+} y Mn^{7+} . Mn^{2+} es el estado de oxidación más estable y genera un color rosado pálido. La formación de Mn^{2+} resulta de la remoción de dos electrones del orbital 4s, configuración responsable por el color rosado pálido. Cuando Mn^{2+} es expuesto a oxígeno en medio acuoso, sufre una oxidación y su estado cambia generalmente a Mn^{4+} . Un producto de esta reacción es MnO_2 , el cual tiende a precipitar [7]. Esta reacción ocurre más frecuentemente frente a pH por encima de 9.



En la reacción anterior y desde el punto de vista cinético, ocurre un evento auto-catalítico, en donde el mismo MnO_2 en forma sólida, provee una superficie para adsorber al Mn^{2+} , lo que aumenta la velocidad de la reacción.

El hierro es también un elemento de transición adyacente al Mn, por lo cual pertenece a la familia 4 y al el grupo VIIIB en la tabla periódica y tiene la siguiente configuración electrónica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$. Es un elemento muy

abundante en la corteza terrestre. Exhibe varios estados de oxidación, donde Fe^{+2} y Fe^{+3} son los más comunes. En medio acuoso y en presencia de oxígeno, Fe^{+2} se oxida a Fe^{+3} , lo que conlleva un cambio de color plateado a rojo oscuro. Esta oxidación, además reduce la solubilidad del hierro en el agua; ocasionando a menudo la formación de partículas coloidales. Como ejemplo es el caso de la formación de hidróxido de hierro ($Fe(OH)_3$).



La oxidación de Fe^{+2} a Fe^{+3} es dependiente del pH, donde valores de pH por encima de 5.5 provocan un aumento significativo en la reacción.

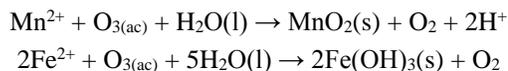
Como hemos visto en las dos reacciones anteriores, existe la posibilidad de remover Fe^{+2} y Mn^{2+} del agua, mediante oxidación, lo que provoca una precipitación y brinda una oportunidad subsiguiente para remover estas especies mediante filtración.

En Puerto Rico y en muchos países se prefieren utilizar las siguientes sustancias para remover Fe^{+2} y Mn^{2+} a través de oxidación: 1) tratamiento con cloro, 2) tratamiento con ozono y 3) tratamiento con permanganato.

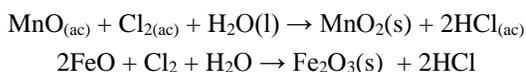
Cada tratamiento tiene sus ventajas y desventajas según las condiciones y calidad del agua a tratar.

Los tratamientos convencionales para remover hierro y manganeso del agua incluyen el uso de estrategias de oxidación seguidas de filtración, para remover estos elementos en forma insoluble. La disponibilidad de oxígeno en el aire se le saca provecho en la aireación, ya que el oxígeno se combina con manganeso formando dióxido de manganeso, el cual es un compuesto insoluble que puede ser removido mediante sedimentación. La aireación se recomienda para agua con concentraciones de manganeso entre 5-10mg/L, no obstante su uso está limitado, debido al tiempo que tarda en remover el manganeso. El ozono (O_3), el cual es una forma más reactiva que el oxígeno (O_2) es más eficiente en la formación de

Fe(OH)₃ y MnO₂, no obstante es mucho más costoso y peligroso para manejar.



El cloro, otra sustancia con gran potencial oxidante se utiliza para remover hierro y manganeso.

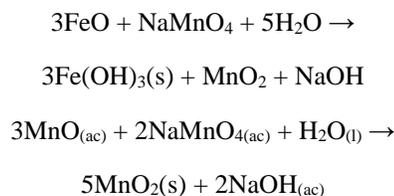


Tanto el ozono como el cloro son más efectivos entre valores de pH entre 6.5 y 7.5, sin embargo sus limitaciones incluyen la formación de residuos peligrosos como los trihalometanos, en el caso de cloro y radicales libres en el caso de ozono.

Un agente oxidante ampliamente utilizado es permanganato de sodio (NaMnO₄), el cual presenta una mayor efectividad cuando se encuentra en pH alcalino. El permanganato oxida hierro y manganeso adecuadamente y tiene la ventaja de no contribuir a la formación de subproductos de desinfección, aun cuando es aplicado a aguas crudas que contienen materia orgánica disuelta (por ejemplo aguas de lagos). La dosificación de permanganato debe ser controlada de forma precisa, pues una dosificación insuficiente causa excedencias en la concentración de manganeso final. Mientras que una dosificación en exceso puede causar color por la presencia del permanganato, o por su reducción a óxido de manganeso.

Entre las opciones de permanganato que se pueden utilizar, la ventaja del permanganato de sodio es que su solubilidad en agua es alta (900 g/L a 20°C), mientras que la solubilidad del permanganato de potasio es más limitada (63.8 g/L a 20°C). Esto permite que el permanganato de sodio pueda ser suplido como una solución concentrada, evitando la manipulación en la planta de un sólido peligroso (permanganato de potasio es muy reactivo con el agua).

Las reacciones químicas para oxidación de hierro y manganeso por el permanganato de sodio son [7]:



Otra consideración importante es el consumo y costo de cada producto. El consumo estequiométrico NaMnO₄ puede ser calculado utilizando las reacciones presentadas anteriormente para hierro y manganeso.

El consumo de permanganato de sodio es casi tres veces superior al consumo de cloro por éste ser un compuesto más pesado. Además, el permanganato de sodio es alrededor de tres veces más caro, como producto puro, lo que resulta en un costo total nueve veces más alto comparado con el cloro. En adición, tiene la desventaja de requerir facilidades adicionales en la mayoría de los casos para su aplicación. Sin embargo, el permanganato de sodio puede ser suplido en concentraciones que varían entre 20 y 40 % en peso, lo que simplifica su manejo, y requiere menos equipos para el control de su aplicación y consumo, así como para la prevención de escapes al ambiente. Es importante mencionar que el NaMnO₄ es un potente agente antioxidante, por lo que reacciona con otras sustancias en el agua. Por ejemplo, material orgánico puede ser oxidado, por lo que dicho material orgánico consume NaMnO₄ y compite con Fe y Mn. Esto implica que en presencia de material orgánico, la cantidad requerida de NaMnO₄ pudiera ser mayor.

Una parte importante del tratamiento de agua, es el espacio donde ocurren los procesos físico-químicos asociados a la purificación del agua. Estos espacios o recipientes se conocen como reactores. En general, estos reactores tienen una entrada para el agua no tratada y una salida de agua tratada a través del reactor. Entre los principios que describen el funcionamiento de estos sistemas, se encuentra el principio de conservación de la materia o balance de masas, donde la cantidad de masa que entra al reactor debe ser equivalente a la que sale. El balance de masas es uno de los criterios

importantes a tomar en cuenta en el diseño y análisis de los procesos en el reactor. Este principio se puede aplicar para situaciones donde la concentración de una sustancia química cambia debido a la descomposición o formación de dicha sustancia durante el tratamiento dentro del reactor. Tomando en cuenta el balance de masa y aplicándolo al tratamiento de agua se obtiene la siguiente ecuación [8]:

$$\text{Materia acumulada} = \text{Materia entrante} - \text{Materia saliente} \pm \text{Materia reaccionante} \quad (1)$$

Los reactores más comunes que se utilizan para el tratamiento de agua son el reactor de mezcla completa, el reactor tubular y los reactores que usan *Green sand*. El reactor de mezcla completa de flujo continuo, consiste de un tanque que tiene un agitador para asegurar la uniformidad de la mezcla. El flujo es continuo, ya que las magnitudes del flujo de entrada y salida son permanentes. Los diferentes componentes que entran al tanque son mezclados uniformemente, se asume que la mezcla que se encuentra dentro del tanque es igual a la salida. En otras palabras, debido al mecanismo de mezcla, este reactor debe producir una concentración de sustancias en su interior, igual a la concentración de salida. Esto conlleva a asumir que el flujo es estable, por lo que el término *Materia acumulada* de la ecuación 1 es cero. Aplicando la ecuación 1 y definiendo los términos:

$$0 = \text{Material entrante} - \text{Material saliente} \pm \text{Material reaccionante} \quad (2)$$

$$0 = QC_0 - QC - r_c V \quad (3)$$

Siendo:

Q = flujo en m^3s^{-1}

C_0 = Concentración de material (en nuestro caso metal Mn, Fe) en la entrada en mgL^{-1}

C = Concentración de material (en nuestro caso metal Mn, Fe) en la salida en mgL^{-1}

r_c = Velocidad de la reacción en s

V = Volumen del reactor en m^3

Expandiendo la definición de r_c , tenemos $r_c = r \pm kC^n$. Aquí k es la constante asociada a la

remoción de materia y C es la concentración elevada al orden de la reacción, n, de acuerdo a su cinética. La definición del sistema depende entonces del orden de la reacción:

Si el orden de la reacción es cero ($n = 0$), entonces $r_c = -k$ y sustituyendo en la ecuación 3, obtenemos:

$$0 = QC_0 - QC - kV \quad (4)$$

$$kV = Q(C_0 - C) \quad (5)$$

$$k \frac{V}{Q} = C_0 - C \quad (6)$$

$$kt = C_0 - C \quad (7)$$

Similarmente, si la reacción es de primer orden ($n = 1$), entonces $r_c = -kC$ y sustituyendo en la ecuación 4, obtenemos:

$$kCV = Q(C_0 - C) \quad (8)$$

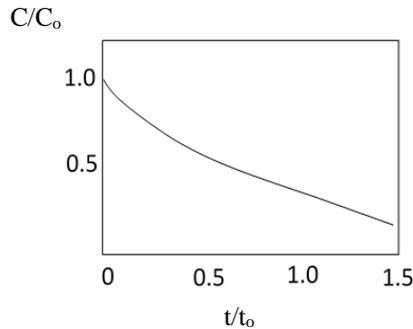
$$kC \frac{V}{Q} = C_0 - C \quad (9)$$

$$kCt = C_0 - C \quad (10)$$

Finalmente el tiempo de retención, t, se define como:

$$t = \frac{C_0 - C}{kC} \quad (11)$$

En la ecuación 7, 10 y 11 t se refiere al tiempo de retención o tiempo de residencia. El tiempo de retención es un parámetro importante a considerar cuando se evalúa la eficiencia de una planta de tratamiento de agua, ya que establece el periodo o tiempo de la reacción o contacto entre los reactivos para lograr el tratamiento deseado en el agua. En el caso de la remoción de Mn y Fe, es necesario proveer un tiempo de retención suficiente para que ocurra la oxidación y la eventual precipitación. En un reactor tipo mezcla completa de flujo continuo existe una relación entre la concentración (C) en el reactor en un tiempo t y la concentración aplicada (C_0), cuando $t = 0$. Colocando el cociente C/C_0 en el eje de Y y t/t_0 en el eje de X, se obtiene una curva decreciente, como se ilustra a continuación



Gráfica 1
Relación entre la Concentración (C) en el Reactor en un
Tiempo t

Este comportamiento puede demostrarse en un reactor tipo mezcla completa de flujo continuo, mediante la inyección de una sonda o trazador, cuya concentración pueda medirse fácilmente a través del proceso. La curva decreciente indica la dilución del trazador.

Los reactores tubulares son básicamente un tubo, el cual lleva el agua de un punto a otro y mezcla para que reaccione la dosis inyectada. Tienen como ventajas facilidad de control y puede operar a diferentes capacidades. Normalmente este reactor opera en estado estable y homogéneo. Esto significa que a lo largo del reactor se establece un flujo continuo, en donde cada porción de corriente de entrada que ingresa no se mezcla con la porción que le sigue. En este sistema la concentración cambia de acuerdo a la longitud del reactor. Debido a la estabilidad del flujo, las distintas porciones de dicho flujo, reflejarán un mismo tiempo de retención. La ecuación 11 se modifica para los reactores tubulares, de forma similar a los reactores de mezcla y asumiendo una cinética de primer orden, se obtiene la siguiente ecuación:

$$\ln \frac{C}{C_0} = -kt \quad (12)$$

Sabiendo que $t = \frac{V}{Q}$ y sustituyendo en la ecuación $\ln \frac{C}{C_0} = -kt$

$$\text{Obtenemos que } \ln \frac{C}{C_0} = -k \frac{V}{Q} \quad (13)$$

Donde Q y V son respectivamente el flujo y el volumen del reactor. Las variables C_0 y C se

refieren en un reactor tubular a la calidad del agua de entrada y salida.

Esta teoría presentada anteriormente nos permite establecer modelos para el funcionamiento de reactores en una planta de tratamiento de agua. En la práctica el comportamiento de un reactor exhibe ciertas desviaciones con respecto a lo anticipado por el modelo. Por ejemplo, muchas plantas de tratamiento de agua no tienen la eficiencia esperada debido a deficiencias hidráulicas que afectan el flujo en la unidad. Esto puede traer como consecuencia un efecto en los periodos de retención del agua en los reactores. Las razones para que esto ocurra pueden ser diversas, por ejemplo, pudieran ser deficiencias de diseño o prácticas inadecuadas en la operación de la planta. La determinación del tiempo de retención en un reactor bajo distintas condiciones es útil para darle seguimiento y hacer ajustes en la optimización o mejoramiento del proceso de tratamiento de agua.

El reactor llamado *Green sand* o arena verde, se refiere a un tanque que utiliza un filtro del mineral glauconita. Este reactor remueve hierro y manganeso y sulfuro de hidrogeno. El componente activo del *Green sand* es el mineral glauconita del grupo de los silicatos. El cual se utiliza desde el 1950 en la remoción de hierro y manganeso, los cuales son primero precipitados por oxidación. La glauconita posee una porosidad promedio de 0.3–0.35mm y dentro del reactor *Green sand* permite retener hierro y manganeso oxidados. Se añade una cubierta de óxido de manganeso que incrementa su capacidad para remover estos elementos a través de oxidación-reducción.

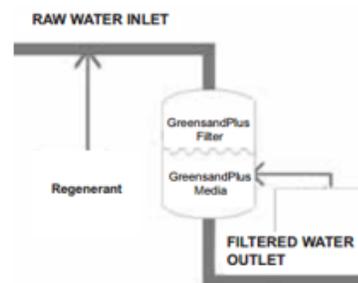


Figura 1
Reactor Green sand [9]

Para la remoción de hierro y manganeso utiliza uno de los dos o ambos procesos: regeneración continua (CR) o regeneración intermitente (IR). El método CR es la oxidación producida por la adición continua de KMnO_4 . Se añade KMnO_4 continuamente en el agua cruda, previo a pasarla por el filtro *Green sand*. El IR conlleva la adición intermitente de KMnO_4 . En IR la oxidación del Mn conlleva la acumulación del óxido sobre el *Green sand*, por lo que en IR se reconstituye dicha matriz mediante un lavado con una solución diluida de KMnO_4 . Generalmente el método CR se utiliza para remover hierro y el IR para remover manganeso. El método IR tiene la desventaja que tarda un poco más que el CR, ya que como mencionamos antes, es necesario reconstituir el *Green sand*.

Operación, Monitoreo y Control de Sistemas

En Puerto Rico la remoción de hierro y manganeso es a través de oxidación, utilizando como agente oxidante el permanganato de sodio o de potasio. Luego que se oxidan los elementos se precipitan en el tanque de sedimentación o son filtrados. Normalmente se utiliza una solución líquida del oxidante. El punto de inyección del permanganato más eficiente es en la toma de agua cruda, esto es, en la entrada del tanque de mezclado rápido o en la salida de los sedimentadores. En el caso de que la planta no tenga pre-tratamiento, se inyecta previo a los filtros.

Cuando el pH mayor de 7 se observa un tiempo de oxidación entre 5 a 10 minutos [7]. La reacción de oxidación consume alcalinidad lo cual provoca que el pH disminuya. El permanganato tiene poco impacto en los procesos subsiguientes de tratamiento en la planta. La dosis a utilizar es muy importante que se determine adecuadamente, ya que una sobre dosificación puede provocar daños al medio filtrante, luego pasar a través del sistema con un color rosado indeseado en el agua. Aunque en la práctica se recomienda dejar un residual de permanganato para comprobar que se oxidó todo el hierro y manganeso, para que complete la oxidación en el transcurso de la planta. Un sistema de dosificación adecuado debe formar MnO_2 para

poder precipitarlo o ser filtrado y ser removido del agua.

Por tal razón se debe medir a cada hora el exceso del permanganato en la salida de los sedimentadores. En el caso del hierro y manganeso se debe medir en la toma de la planta, si la planta tiene aireador, se mide antes y después del aireador. Se deben medir estos elementos también en la salida del sedimentador y en la salida de los filtros. Esta última medición es especialmente importante, si en la salida de los sedimentadores se observan valor mayor a 0.3mg/L de hierro y 0.05mg/L de manganeso.

Para calcular y realizar la prueba de jarra (2L), la cual definirá la dosis ideal de permanganato que se debe utilizar en una planta de tratamiento de agua potable. Dicho cálculo se realiza utilizando las concentraciones de Mn y Fe en el agua cruda y los coeficientes estequiométricos de las ecuaciones de la oxidación de estos elementos.

Esta prueba ayuda para ajustar varias dosis de permanganato cuando las condiciones de agua cruda cambian considerablemente (por ejemplo pH, turbidez o concentraciones de hierro y manganeso), para determinar la demanda real (o máxima) de permanganato. Una buena dosificación también depende de la experiencia y decisiones del operador según las condiciones y equipo de la planta.

Descripción de Alternativas Sustentables para la Remoción del Agua Potable

Existen tecnologías más eficientes para el tratamiento de agua y menos perjudiciales para el medio ambiente. Estas tecnologías incluyen las resinas con capacidad para hacer intercambio iónico, los biofiltros y utilización de métodos biológicos como las bacterias que utilizan manganeso soluble (Mn^{2+}).

La biofiltración es consiste en la acción mecánica de filtración a través de un soporte sólido y poroso que retiene las partículas a eliminar. El biofiltro es un sistema que imita a los humedales (pantanos) naturales, donde las aguas residuales se depuran por procesos naturales [10]. Las técnicas que envuelven el uso de biofiltros, conllevan una

filtración directa, lo que reduce el uso de adición de sustancias químicas. El proceso depende del uso de filtros naturales, los cuales a menudo se utilizan en conjunto con bacterias con capacidad para oxidar Mn y Fe. Los biofiltros utilizan una matriz natural como polisacáridos complejos o rocosos, en donde pudieran estar adheridas bacterias u otro organismo que remueve Mn y Fe [11].

Existen resinas de intercambio iónico que se han utilizado en el proceso de purificación de agua. El intercambio iónico es una operación de separación basada en la transferencia de materia fluido-sólido. Implica la transferencia de uno o más iones de la fase fluida al sólido por intercambio o desplazamiento de iones de la misma carga, que se encuentran unidos por fuerzas electrostáticas a grupos funcionales superficiales [12]. Resinas sintéticas de intercambio catiónico, capaces de intercambiar manganeso en el agua por sodio han sido utilizadas como método principal o complementario a otras tecnologías. Una vez estas resinas se saturan de manganeso, se requiere su limpieza o sustitución, lo que pudiera representar una limitación. Contrario a otros métodos que utilizan agentes oxidantes, las resinas no generan productos peligrosos para el ambiente.

El uso de organismos vivos para remediar agua contaminada mediante la remoción de sustancias tóxicas, es una tecnología que ha sido utilizada en el pasado. Tal es el caso de plantas y bacterias capaces de remover o transformar materiales tóxicos como metales pesados y compuestos orgánicos. Esta tecnología depende en gran medida de la capacidad de acumulación que posean estos organismos para tolerar altos niveles del contaminante. En el caso de Mn se han identificado bacterias como *Leptothrix discophora*, que oxida Mn en medios acuosos, lo que facilita la remoción del metal a través de filtración [14]. Plantas como *Eichhornia crassipes*, *Pistia stratiotes* y *Alternanthera philoxeroides* han demostrado capacidad para remover Mn del agua en concentraciones entre 200-400mg/L [15]. De las plantas mencionadas anteriormente, el jacinto de agua o *Eichhornia crassipes*, también ha

demostrado capacidad para remover Fe de agua a través de la oxidación y la acumulación del metal en sus tejidos [16].

Otro punto en la operación de remoción de manganeso que ha demostrado grandes posibilidades de ahorro y eficiencia, es la reutilización de algunos de los subproductos del proceso. En particular se han implantado estrategias para reutilizar el MnO_2 , en lugar descartarlo a la corriente de los cuerpos de agua. Al descartar este subproducto en los cuerpos de agua, aumentamos la concentración de manganeso en dicho cuerpo de agua. Este MnO_2 es eventualmente convertido en manganeso soluble por diversos microorganismos, causando el mismo problema en tratamos de resolver, ya que es muy probable que dicha agua termine en otra planta de tratamiento de agua. El MnO_2 removido puede ser reutilizado en la manufactura de distintos artefactos como es el caso de las baterías. Para las plantas de tratamiento de agua potable que tienen sistemas para remover el manganeso como dióxido de manganeso en los lodos, existen diferentes formas de reciclar el dióxido de manganeso. De esta forma contribuiríamos a disminuir las descargas o los lodos contaminantes [13].

Estos sistemas descritos en esta sección son mucho más compatibles con el ambiente que los medios para remover Mn y Fe del agua. Los materiales utilizados para la remoción de estos metales causan menos daños a la flora y fauna. Por ejemplo, la utilización de sustancias oxidantes como permanganato de sodio, cloro y ozono, conllevan el uso en exceso de estos reactivos para lograr una oxidación efectiva de Mn y Fe. Este exceso de agente antioxidante puede terminar contaminando cuerpos de agua y afectando la vida natural [17]. El uso de estos sistemas, sin embargo requieren un manejo más especializado y un cambio de actitud hacia la innovación y sostenibilidad.

CONCLUSIONES

El hierro y el manganeso son contaminantes que se encuentran en los cuerpos de agua de Puerto Rico, los cuales afectan negativamente la calidad del agua potable. Las regulaciones actuales recomiendan concentraciones menores en el agua de 0.3mg/L y 0.05mg/L para Mn y Fe respectivamente. Las tecnologías y estrategias para remover estos contaminantes están disponibles. Las más comunes involucran el uso de agentes oxidantes que promueven la formación de precipitados, lo que facilita su remoción mediante filtración en procesos subsiguientes en la planta de tratamiento. Entre los agentes oxidantes más comunes encontramos el cloro, ozono y permanganato de sodio. El cloro tiene como desventaja principal la generación de subproductos cancerígenos, mientras que el ozono no es costo efectivo y su manejo expone al personal a riesgos ocupacionales. El permanganato de sodio, usado comúnmente en forma de una solución acuosa, presenta una buena alternativa.

Es importante mencionar que éxito en la remoción de estos elementos también depende del uso adecuado del agente oxidante y la continua evaluación de los niveles de estos elementos. Existen otras estrategias sustentables para manejar estos elementos en el agua. Muchas de estas alternativas son de origen biológico y mucho menor potencial para causar daños a la salud humana y los ecosistemas. Finalmente, a pesar de que el manganeso se considera no peligroso para la salud humana, es importante añadir que a altas concentraciones y por periodos sostenidos de tiempo es peligroso, especialmente para el sistema nervioso central.

RECOMENDACIONES

- El suministro de agua potable segura para la ciudadanía, depende en gran medida que se implemente sistemáticamente los reglamentos ya establecidos por agencias como la EPA y el Departamento de Salud.

- Es importante el seguimiento estricto de los procedimientos establecidos en las plantas de tratamiento para el manejo de hierro y manganeso en el agua potable. Se requiere entre otras, ajustes en los protocolos en donde se realicen más frecuentemente mediciones adecuadas de los parámetros asociados al proceso de oxidación y eventual remoción de estos elementos. La toma de decisiones en torno a cantidad de reactivo y frecuencia de uso depende de la información obtenida de las mediciones. Otro factor favorable es el mantenimiento preventivo riguroso de los procesos asociados al tratamiento de agua potable.
- Se recomienda además, considerar tecnologías más eficientes y amigables con el ambiente, como lo son la bioremediación usando organismos vivos como plantas y bacterias. Se deben impulsar proyectos pilotos para calibrar y evaluar la eficiencia de estas tecnologías y su eventual implementación en Puerto Rico.
- Orientación a la población en torno al tratamiento del agua, sus efectos y signos para detectar las anomalías. Se debe también auspiciar la observación y comunicación con las comunidades a servir.

REFERENCIAS

- [1] EPA, *Drinking Water Health Advisory for Manganese*, Environmental Protection Agency, Enero, 2004. Recuperado de: http://www.epa.gov/ogwdw/ccl/pdfs/reg_determine1/support_cc1_magnese_dwreport.pdf.
- [2] Dvorak, B. I., "Drinking Water: Iron and Manganese", *NebGuide*, University of Nebraska, Febrero, 2014. Recuperado de: <http://www.ianrpubs.unl.edu/live/g1714/build/g1714.pdf>.
- [3] Olanow, C., "Manganese-induced Parkinsonism and Parkinson's Disease", *Ann N Y Acad Sci.*, Vol. 1012, 2006, pp. 209-223.
- [4] Iqbal, M., Monaghan, T. & Redmond, J., "Manganese Toxicity with Ephedrone Abuse Manifesting as Parkinsonism: A Case Report", *Journal of Medical Case Reports*, Vol. 6, 2012, pp.52-59.

- [5] Windham, G. C., et al. "Autism Spectrum Disorders in Relation to Distribution of Hazardous Air Pollutants in the San Francisco Bay Area", *Environ.Health Perspect*, Vol. 114, 2006, pp. 1438-1444.
- [6] Woolf, A., et al., "A Child with Chronic Manganese Exposure from Drinking Water", *Environmental Health Perspectives*, Vol. 110, No. 6, Junio, 2012. Recuperado de: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC1240879/pdf/ehp0110-000613.pdf>.
- [7] Crittenden, J. C., et al., "Water Treatment: Principles and Design", 2nd Edition, John Wiley & Sons, Inc., 2010.
- [8] Universidad Tecnológica Santa Catarina, *Fundamentos de Diseño de Reactores*, 2004. Recuperado de: http://catarina.udlap.mx/u_dl_a/tales/documentos/lic/munoz_c_r/capitulo3.pdf.
- [9] *Inversand Company*, "Performance Media for Water Filtration", 2009. Recuperado de: <http://www.nwwatertreatment.com/docs/greensand-filtration-remove-iron-manganese-tech-info-inversand.pdf>.
- [10] Banco Mundial, "Biofiltro: Una opción sostenible para el tratamiento de aguas residuales en pequeñas localidades", 2006. Recuperado de: http://www-wds.worldbank.org/external/default/WDSContentServer/WDS/IB/2006/05/05/000012009_20060505140210/Rendere d/PDF/360810WSP0rev0biofiltro01PUBLIC1.pdf.
- [11] Granger, H. C., et al., "Direct Biofiltration for Manganese Removal from Surface Water", *American Society of Civil Engineers*, 2014. DOI: 10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0000819.
- [12] Dardel, F., "Basic Ion Exchange Processes in Water Treatment", 2014. Recuperado de: <http://dardel.info/IX/processes/processes.html>.
- [13] Junmin, N., Dongmei, H., Ming, C., Minjie, Y. & Linmao, P., "Recycling Spent Zinc Manganese Dioxide Batteries Through Synthesizing Zn-Mn Ferrite Magnetic Materials". *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 133, 2006, pp. 257-261.
- [14] Sasaki, K., et al. "Removal of Manganese (II) Ions from Water by *Leptothrix Discophora* with Carbon Fiber", *Materials Transactions*, Vol. 43, 2002, pp. 2773-2777.
- [15] Hua, J. et al., "Phytoremediation Potential of Three Aquatic Macrophytes in Manganese Contaminated Water", *Water and Environmental Journal*, Vol. 26, 2012, pp. 335-342.
- [16] Jayaweera, M. W., et al., "Contribution of Water Hyacinth (*Eichhornia Crassipes* (Mart.) Solms) Grown under Different Nutrient Conditions to Fe-Removal Mechanisms in Constructed Wetlands", *Journal of Environmental Management*, Vol. 87, 2011, pp. 450-460.
- [17] Hobbs, M. S., Comparative Acute Toxicity of Potassium Permanganate to Nontarget Aquatic Organisms, *Environmental Toxicological Chemistry*, Vol. 25, pp. 3046-3052.