

REMOCIÓN DE HIERRO Y MANGANESO EN AGUAS SUBTERRÁNEAS MEDIANTE BIOOXIDACIÓN: EXPERIENCIAS A ESCALA REAL

VIDONI R.*, PACINI V.*, INGALLINELLA A. M.*, SANGUINETTI G.*

*Centro de Ingeniería Sanitaria, Facultad de Ciencias Exactas, Ingeniería y Agrimensura (FCEIA), Universidad Nacional de Rosario (UNR) – 2000 Rosario – Argentina – rvidoni@fceia.unr.edu.ar

Resumen: Como resultado de extensos estudios en plantas piloto, se desarrolló en el Centro de Ingeniería Sanitaria (CIS) de la UNR, el sistema llamado BioCIS-UNR® para la remoción de hierro (Fe) y manganeso (Mn) mediante procesos biológicos. El mismo consiste en: aereación, prefiltración de grava de filtro ascendente y filtración rápida. En este trabajo se describen tres plantas de tratamiento a escala real, que son las primeras en su clase instaladas en Argentina basadas en dicho proceso. Los resultados obtenidos durante el período de puesta en marcha y posteriormente en régimen confirmaron lo obtenido en los ensayos en planta piloto, mostrando que es posible obtener entre un 80–90 % de eficiencia en la remoción de Fe y Mn sin la necesidad de agregar productos químicos durante el proceso. La elevada capacidad de retención de sólidos en el prefiltro hace posible la remoción simultánea de Fe y Mn por mecanismos bióticos y abióticos. Debido a las ventajas que presenta el Proceso BioCIS-UNR® (costos de instalación y operación bajos, no requiere mano de obra especializada, etc.) se considera una tecnología apropiada.

Introducción:

El Fe y el Mn se encuentran tanto en aguas superficiales como subterráneas. En éstas últimas se presentan como Fe (II) y Mn (II) por lo que se necesitan tratamientos especiales para su potabilización. Cuando el contenido de estos metales superan ciertos límites se producen problemas de aceptabilidad (manchas en la ropa y sanitarios, color, sabor y turbiedad), operativos (obstrucción de cañerías, sedimentos) y sanitarios (consumen el cloro de la desinfección, quedando el agua desprotegida frente a agentes patógenos). En Argentina la presencia de Fe y Mn en las aguas subterráneas afecta a distintas provincias: Santa Fe, Buenos Aires, Corrientes, Misiones, y Entre Ríos.

Los métodos empleados para la remoción de Fe y Mn en el agua subterránea se pueden clasificar en: físico-químicos y biológicos. En estos últimos el Fe y Mn es oxidado y precipitado con la ayuda de las llamadas “bacterias del hierro”. Estas bacterias son ambientales y están presentes en forma natural en pozos de agua, cisternas y redes de distribución en contacto con aguas que contienen Fe y Mn.

Las ventajas de los tratamientos biológicos comparados con los tratamientos físico-químicos convencionales pueden resumirse de la siguiente forma: no se utilizan productos químicos, se pueden emplear elevadas velocidades de filtración, posibilidad de usar filtración directa, bajos costos de operación y mantenimiento, minimizando además el impacto sobre el medio ambiente de la disposición de lodos (Mouchet, 1992). La remoción de Fe y Mn por procesos biológicos se basa en diferentes etapas de filtración donde los lechos se colonizan por bacterias, provenientes del agua cruda, que

son capaces de catalizar la oxidación de los iones divalentes de Fe (II), Mn (II) y precipitarlos en sus formas oxidadas de Fe (III) y Mn (IV).

Las bacterias oxidantes del Fe y las bacterias oxidantes del Mn, son reconocidas por su habilidad de depositar hidróxidos de Fe u óxidos de Mn tanto en forma intracelular como en sus estructuras fuera de la célula. Las condiciones óptimas para el crecimiento de dichas bacterias están caracterizadas por el pH y potencial de óxido reducción (Eh). Para el caso de remoción biológica de Fe el rango óptimo de pH es 6,5 – 7, y los valores de Eh requeridos serían 100 – 400 mV. Con respecto a la remoción biológica de Mn el rango óptimo de pH es 7,5 – 8,5, y el Eh debería ser mayor a 300 mV. Por otro lado, la concentración óptima de OD es pH dependiente para el Fe, y para el caso del Mn debería ser mayor a 5 mg/L (Mouchet, 1992)

Luego de extensos estudios en plantas piloto, financiados por la Secretaría de Ciencia y Tecnología de la Nación, se desarrolló en el CIS un proceso de remoción biológica de Fe y Mn, denominado **BioCIS-UNR[®]** (Ingallinella, 2001, 2002; Pacini et al., 2003, 2005, Pacini, 2006). Este sistema se basa en la tecnología de la biooxidación y comprende una etapa de aeración seguida de una doble filtración biológica. Es un proceso totalmente natural ya que no requiere el agregado de productos químicos. Se requiere de un período de puesta en régimen en el cual las bacterias colonizan completamente los mantos filtrantes y alcanzan la eficiencia máxima de remoción. Según experiencias de distintos autores (Mouchet, 1992) como propias (Pacini, 2006) se observó que para el Fe el período puede durar 1-7 días y 4-8 semanas para el Mn.

En función de los excelentes resultados a escala piloto, se diseñaron tres plantas a escala real basadas en el Proceso **BioCIS-UNR[®]**, las cuales son las primeras de su clase en Argentina. Resultó de interés continuar estudiando este proceso a escala real para determinar eficiencias de remoción tanto del Fe como del Mn, períodos de puesta en marcha, realizar ajustes en los parámetros operativos adoptados en función de las distintas calidades de agua a tratar (como la longitud de carreras de filtración), estudiar la microbiología involucrada, etc.

Objetivos:

- 1) Validar a escala real los resultados obtenidos en los estudios en plantas piloto.
- 2) Ajustar parámetros operativos del proceso para distintas calidades de agua cruda.

Método:

Descripción de las plantas

- *Oro Verde – Universidad Nacional de Entre Ríos:* inaugurada en febrero de 2004, diseñada para tratar un caudal de 2 m³/h y abastecer una población de 1000 personas, perteneciente al Campus de dicha Universidad (ver **Figura 1**, a). Las concentraciones en el agua cruda de Fe total son en promedio 0,80 mg/L y de Mn total 0,61 mg/L.
- *Florencia - Provincia de Santa Fe:* inaugurada en septiembre de 2005, diseñada para tratar un caudal de 42 m³/h y abastecer una población de 5000 habitantes (ver **Figura 1**, b). Las concentraciones en el agua cruda de Fe total son en promedio 0,65 mg/L y de

Mn total 0,40 mg/L.

- *Libertador - Provincia de Corrientes*: inaugurada en marzo de 2008, diseñada para tratar un flujo de 4 m³/h y abastecer una población de 1000 habitantes (ver **Figura 1**, c). Las concentraciones en el agua cruda de Fe total son en promedio 3,00 mg/L y de Mn total 1,07 mg/L.

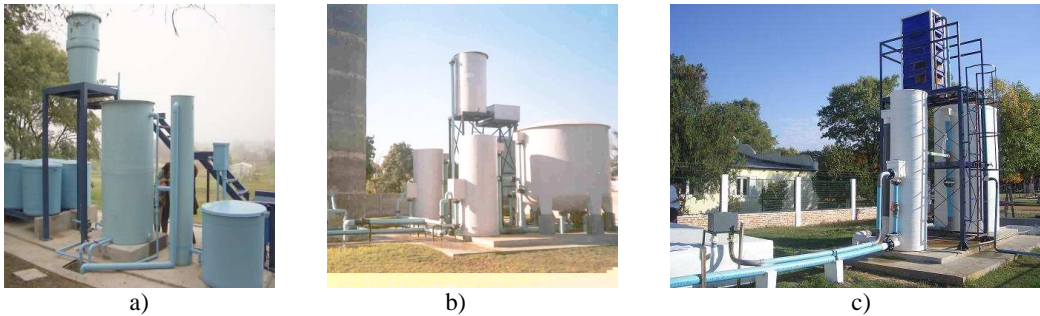


Figura 1 –Plantas de Tratamiento: a) Oro Verde, b) Florencia y c) Libertador.

Las tres plantas instaladas constan de las siguientes etapas: un bombeo desde pozo a un aerador de bandejas perforadas con material plástico de contacto, un prefiltro de grava ascendente y un filtro rápido de arena.

Muestreo y métodos analíticos

Se tomaron muestras microbiológicas en el agua cruda mediante la técnica de Celda de Flujo (Gariboglio y Smith, 1993) y posteriormente del barro de lavado, para determinar la presencia/ausencia de ferrobacterias mediante observaciones microscópicas (microscopio trinocular Olympus BX40; microscopio electrónico de Barrido Leitz). Se emplearon las técnicas para la identificación de las ferrobacterias dadas en: ASTM Standard Test Method for Iron Bacteria (ASTM, 1997), Standard Methods (APHA, 1995), Methods for the Examination of Water and Associated Materials (Environmental Agency, 1998) y trabajos de distintos autores (Van Veen, 1978; Czekalla et al., 1985). Durante el período de puesta en marcha se tomó semanalmente muestras de agua cruda y del efluente de cada etapa. En laboratorio se analizó Fe total (phenanthroline method with the addition of sodium metabisulfite), Mn total (PAN HACH Method). In situ se analizó pH, potencial redox (Eh), oxígeno disuelto (OD).

Resultados y discusión:

Resultados Planta Oro Verde: Desde el inicio de la operación se obtuvieron concentraciones menores de 0,05 mg/L de Fe total en el agua tratada (ver **Figura 2**). Luego de 35 días de operación, las concentraciones de Mn fueron en promedio 0,03 mg/L, indicando que se requiere un período de 8 semanas para lograr la máxima eficiencia en la remoción, coincidiendo con lo encontrado en los ensayos en planta piloto. Las concentraciones en el agua de salida fueron mucho menores que las concentraciones máximas permitidas por la presente legislación en la provincia de Entre Ríos (0,30 mg/L de Fe total y 0,10 mg/L de Mn total).

Durante el período de puesta en marcha (día 45 a 60) se observa una disminución en la eficiencia de remoción de Fe en el prefiltro coincidente con el incremento en la eficiencia de remoción del Mn (Figura 3). Comportamientos similares se encontraron en las experiencias de las plantas piloto (Pacini, 2003). Los valores de pH en agua cruda y tratada fueron de 7,4 y 8,1, los de Eh fueron de 180 y 320 mV, y los de OD fueron de 3,9 y 8,2 mg/L, respectivamente.

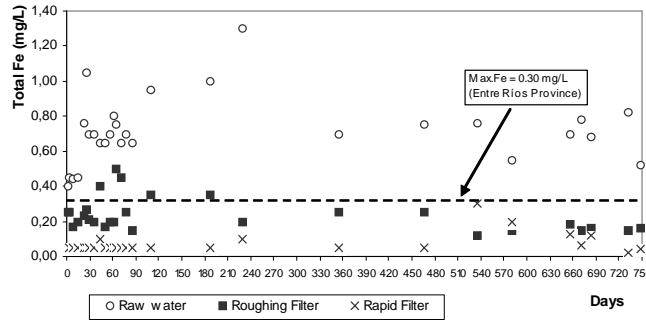


Figura 2– Concentraciones de Fe total a la salida de cada etapa

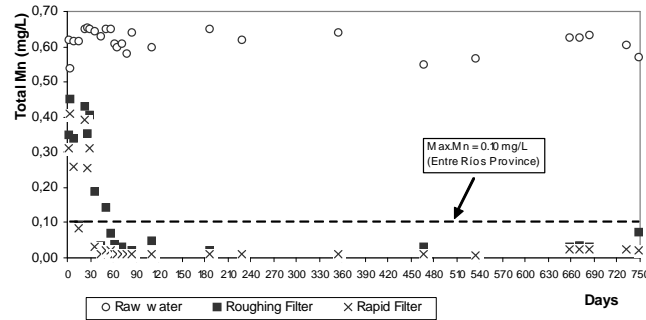


Figura 3– Concentraciones de Mn total a la salida de cada etapa

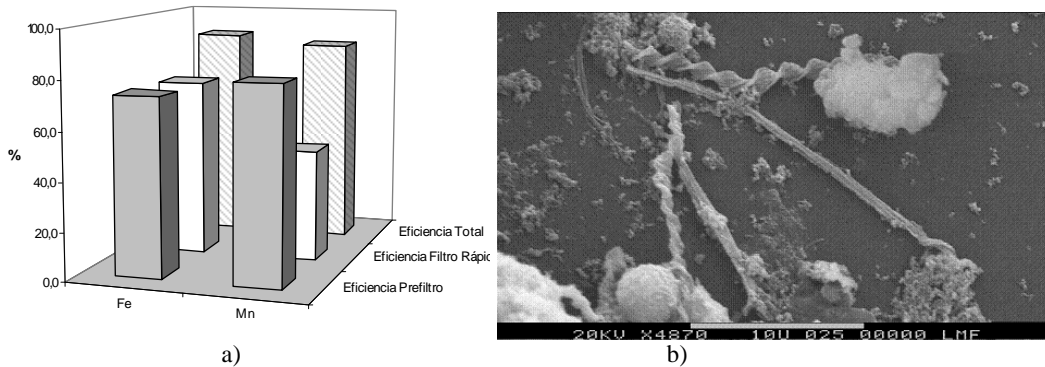


Figura 4 a) Eficiencias remoción de Fe y Mn b) Microfotografía de Bacterias del Fe Planta Oro Verde.

Como puede verse en la Figura 4 a) las eficiencias obtenidas a la salida de la planta fueron elevadas, en promedio 98% para el Mn y 94% para el Fe. Las carreras de filtración (período entre dos lavados) se fijaron en 7 a 15 días. En la Figura 4 b) se observan las bacterias del hierro presentes en el sistema. El agua cruda se detectó mayor concentración de bacterias filamentosas con respecto a la escasa concentración de *Gallionella*, sin embargo en el agua de lavado se observó mayor cantidad de éstas.

Resultados Planta Florencia: en la **Figura 5** pueden observarse las concentraciones de Fe total del agua tratada se ubicaron por debajo del máximo permitido por la legislación vigente en la provincia de Santa Fe (0,20 mg/L). Para el Mn, si bien el período de puesta en marcha fue más extenso, se lograron concentraciones en el agua tratada menores a las permitidas por la legislación vigente (0,10 mg/L, ver **Figura 6**). Los valores de pH en agua cruda y tratada fueron de 6,6 y 7,0, los de Eh fueron de 155 y 340 mV y los de OD fueron de 2,5 y 7,2 mg/L, respectivamente.

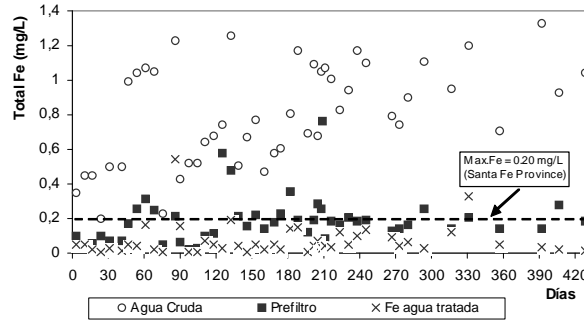


Figura 5 – Concentraciones de Fe total a la salida de cada etapa

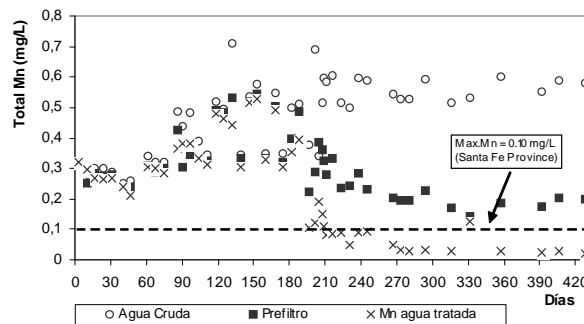


Figura 6 – Concentraciones de Mn total a la salida de cada etapa

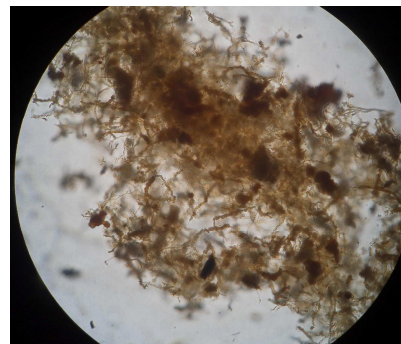
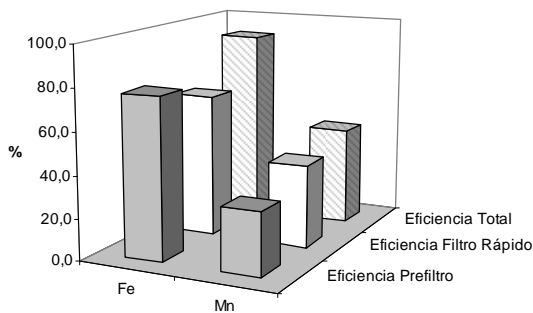


Figura 7 – a) Eficiencias remoción de Fe y Mn b) Microfotografía (400x) de Bacterias del Fe en barro de lavado Planta Florencia.

Comparativamente en Oro Verde donde el período de puesta en marcha fue de 8 semanas y se detectó abundante cantidad de bacterias filamentosas en el agua cruda (responsables de la oxidación de Mn), en Florencia el género predominante en el mismo punto fue *Gallionella* (bacteria que oxida exclusivamente Fe). Según Seppänen (1988), la baja concentración de bacterias filamentosas puede influenciar la maduración del

biofilm, y por lo tanto el tiempo en el cual se llega a lograr la máxima eficiencia de remoción. Debido a esto, dicho autor asegura que el período de puesta en marcha puede extenderse hasta 6 meses, lo que coincide con lo observado en estas experiencias. En la **Figura 7** se observa un floc en una muestra de barro de lavado donde se visualiza una muy abundante cantidad de Gallionella y precipitados de Fe.

Resultados Planta Libertador: Las concentraciones en el agua de salida son mucho menores a las máximos permitidos en la provincia de Corrientes (0,30 mg/L de Fe total y 0,10 mg/L de Mn total) (ver **Figura 8** y **Figura 9**). Como puede observarse en la **Figura 10 a**) las eficiencias obtenidas a la salida de la planta fueron, en promedio 93% para el Mn y 94% para el Fe.

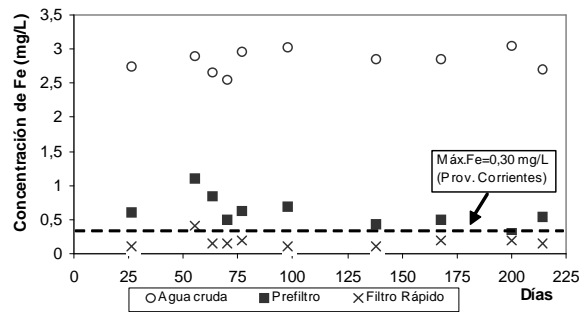


Figura 8 – Concentraciones de Fe total a la salida de cada etapa

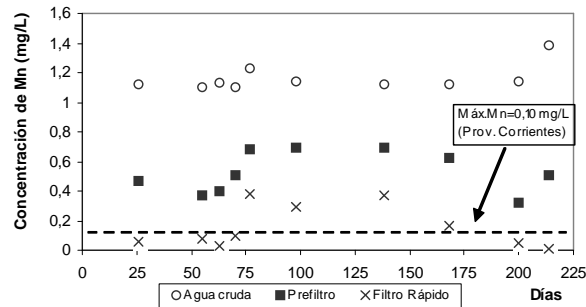


Figura 9 – Concentraciones de Mn total a la salida de cada etapa

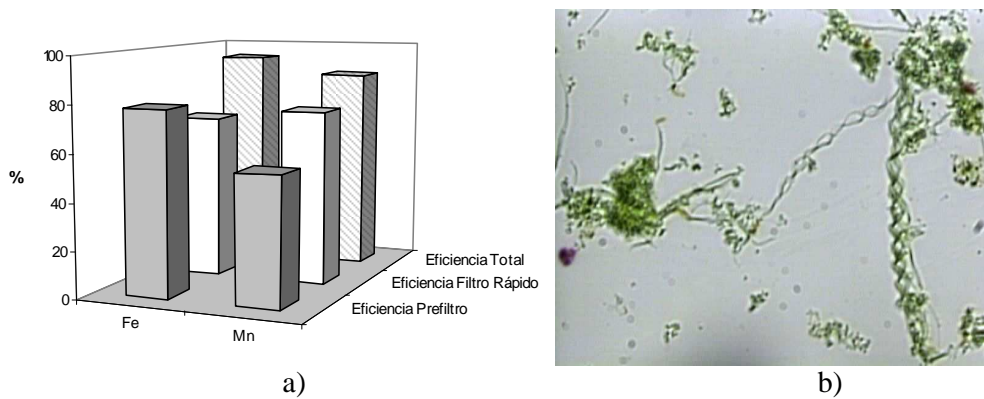


Figura 10 – Eficiencias remoción de Fe y Mn, b) Microfotografía (1000x) de bacterias del Fe en barro de lavado Planta Florencia.

La eficiencia de remoción de Mn en el período de puesta en marcha fue muy fluctuante debido probablemente a calidad microbiológica del agua cruda (abundante concentración de *Gallionella* y muy escasa presencia de bacterias filamentosas - **Figura 10 b**), excesiva concentración de Fe en el agua cruda, baja frecuencia de lavado (7 días).

El orden de ocurrencia de las reacciones redox involucradas dependen de los valores de pH y Eh, y es: primero se oxida el Fe(II), luego el amoníaco y por último el Mn(II) (Katsoyiannis, et al. 2008). Las altas concentraciones de precipitados de Fe(III) formados en el prefiltro (eficiencia 84%), ya que ocupan buena parte de la superficie del manto filtrante, dejando pocos sitios disponibles para la instalación y aclimatación de bacterias oxidantes de Mn, afectando su remoción. Estas observaciones concuerdan con los estudios previos en planta piloto en presencia de altas concentraciones de Fe (Pacini, 2006). Para mejorar la remoción de ambos metales y evitar acumulación excesiva de precipitados se redujo la carrera de filtración (lavados cada 2 días) a diferencia de Florencia y Oro Verde donde las mismas se fijaron en 7 días. Con esto se aumentó la eficiencia de remoción de Mn con concentraciones de salida de 0,05 mg/L.

Conclusiones

Los resultados obtenidos en las plantas a escala real estudias corroboran las ventajas ofrecidas por la combinación de la prefiltración ascendente y la filtración rápida en la remoción de Fe y Mn por procesos biológicos, debido a: que es un proceso altamente eficiente (eficiencias de remoción de Fe y Mn entre el 85% y 95%) con bajos costos de instalación y operación, las carreras de filtración son largas, la operación de lavado es sencilla y se puede realizar con agua cruda. La remoción de los metales se logra en forma simultáneas a los pH y Eh naturales sin el agregado de productos químicos, sin utilizar dispositivos especiales para controlar el OD, por lo que no se requiere personal entrenado para su operación.

Bibliografía:

- APHA, AWWA, WEF (1995) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 19th Edition, USA.
- Czekalla et al., 1985
- Gariboglio, M. A. y Smith, S. A. (1993) Corrosión e incrustación microbiológica en sistemas de captación de agua, aspectos teóricos y aplicados.- CFI, Serie Investigaciones Aplicadas, Colección Hidrología Subterránea, Buenos Aires.
- Ingallinella, A.M.; Sanguinetti, G.; Pacini, V., (2001) Remoción de hierro y manganeso en aguas subterráneas mediante biooxidación, WEFTEC Latin America 2001 (Water Environmental Federation, USA) Noviembre, San Juan, Puerto Rico.
- Ingallinella, A.M.; Sanguinetti, G., Pacini, V. (2002), Remoción biológica de hierro y manganeso, una tecnología apropiada, Revista AIDIS Nro.64, septiembre-octubre.
- Katsoyiannis, I., Zikoudi, A. and Hug, S. (2008) Arsenic removal from groundwater containing iron, ammonium, manganese and phosphate: A case study from a treatment unit in northern Greece. Desalination 224, 330-339.
- Mouchet, P. 1992 From conventional to biological removal of Fe and Mn in France. J. AWWA 84(4), 158-166.
- Pacini, V., Ingallinella, A.M., Sanguinetti, G. (2003) Nuevos Avances en la Remoción Biológica de Fe y Mn. Revista Ingeniería Sanitaria y Ambiental, Asociación Interamericana de Ingeniería Sanitaria- Argentina. N° 74, 46-54.
- Pacini, V., Ingallinella, A.M., Sanguinetti, G. (2005) Removal of iron and manganese using biological roughing filtration technology. Wat. Res. 39(18), 4463-4475.
- Pacini, V. (2006) Prefiltración en mantos de grava ascendente aplicados a la remoción biológica de hierro y manganeso en aguas para consumo humano. Tesis Doctoral. Universidad Nacional de Córdoba.
- Seppänen, H. 1988 Biological treatment of ground water in basins with floating filters: the role of microorganisms in floating filters. Water Sci. Technol. 20(3), 185-187.
- Van Veen, W.L., Mulder, E. G. and Deinema, M. (1978) The Sphaerotilus-Leptothrix Group of Bacteria, Microbiological Reviews, V42, N°2, 329-356.