

## **Informe de Avance #3**

### **Pruebas de tratabilidad para mejora de calidad de agua en 4 Millas**

#### **Autores:**

*Ing. Rodolfo Araya Álvarez – Investigación Aplicada*  
*Tec. Rafael Orozco Campos – Investigación Aplicada*

#### **1. Introducción**

Como se mencionó en el informe de avance titulado: “Situación de proyecto para atención paliativa en 4 Millas”, los contaminantes más significativos para el estudio, según los análisis de calidad de agua realizados por la Universidad Nacional (UNA) son los siguientes:

1. Turbiedad
2. Manganeseo
3. Coliformes fecales
4. Plaguicidas

Adicionalmente se indica en el mismo documento, que, por solicitud del Ing. Andrés Sáenz, se tratará de desarrollar una metodología de remoción de estos contaminantes que se pueda utilizar como solución en cada vivienda, es decir una solución tipo “punto de uso”. Este enfoque responde a los siguientes aspectos:

- La variedad de contaminantes presentes en el agua
- La gran cantidad existente de pozos artesanales que abastecen las viviendas
- La no existencia actual de un acueducto

Para poder evaluar alternativas de potabilización del agua en el Laboratorio de Investigación en Tecnologías para el Tratamiento del Agua (LITTA), de la Unidad de Investigación Aplicada, se procede a realizar una visita a sitio para recolectar muestras de agua y para realizar un reconocimiento de la zona. Los detalles de la visita de sitio y las primeras determinaciones de calidad de agua de algunos de los pozos evaluados se presentan en el Informe de Avance: “Visita Técnica a 4 Millas de Matina”.

Inicialmente y como se menciona en el primer informe de avance, en la primera etapa se propone investigar alternativas sencillas para la remoción de manganeso (Mn) del agua de los pozos. Las pruebas realizadas para seleccionar una alternativa de tratamiento consistieron en evaluar los siguientes procesos u operaciones:

1. Adsorción sobre carbón activado
  - a. Proceso con carbón activado en polvo (PAC, por sus siglas en inglés, “powder activated carbon”)
  - b. Proceso con carbón activado granular (GAC, por sus siglas en inglés, “granular activated carbon”)
2. Ajuste de pH y potencial redox, para precipitación y filtración
  - a. Proceso para ajuste de potencial redox mediante el uso de cloro.



**Instituto Costarricense de Acueductos y Alcantarillados  
Centro de Documentación e Información  
UEN Investigación y Desarrollo**



**AUTORIZACIÓN INSTITUCIONAL PARA PUBLICAR TESIS, ESTUDIOS,  
ARTÍCULOS Y/O INFORMES PROPIEDAD INTELECTUAL DE AyA EN  
EL REPOSITORIO DIGITAL DEL CEDI**

**Yo, Annette Henchoz Castro**

---

**N° Cédula: 1-0725-0409**

---

**Dependencia: Gerencia General**

---

Autorizo como Sub Gerente General y representante legal del Instituto Costarricense de Acueductos y Alcantarillados (AyA) cédula jurídica 4-000-042138 al Centro de Documentación e Información (CEDI) de la UEN Investigación y Desarrollo la inclusión, publicación y difusión en su Repositorio Digital, Catálogo en línea (OPAC) y la intranet institucional de la documentación incluida en la lista adjunta.

Se trata de estudios y documentos cuyos derechos intelectuales y de uso son exclusivos de nuestra institución.

**E-mail:** [centrodoc@aya.go.cr](mailto:centrodoc@aya.go.cr) **N° Teléfono:** 2242-5487

Annette  
Henchoz Castro

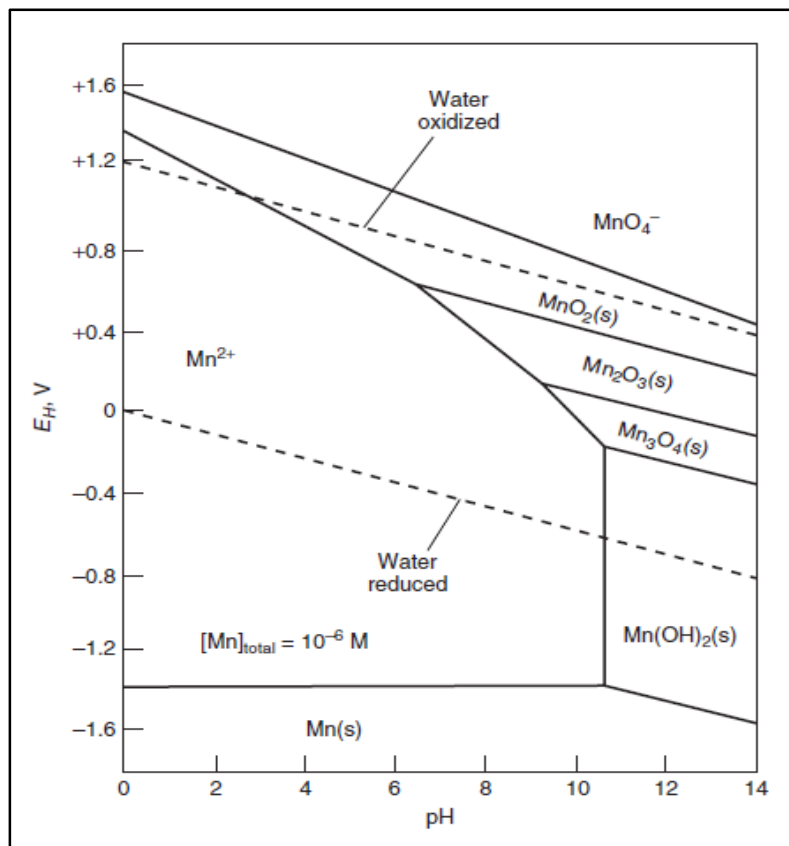
Firmado digitalmente por  
Annette Henchoz Castro  
Fecha: 2019.11.25 16:07:20  
-05107

**Firma:** \_\_\_\_\_

- b. Proceso para ajuste de pH mediante el uso de NaOH y ajuste de potencial redox mediante el uso de cloro.
- c. Proceso para ajuste de pH mediante el uso de hidróxido de calcio y ajuste de potencial redox mediante el uso de de cloro.
- d. Proceso para ajuste de pH mediante el uso de NaOH.
- e. Proceso para ajuste de pH mediante el uso de hidróxido de calcio.

## 2. Propiedades químicas del manganeso

Típicamente, el manganeso se presenta en la forma de óxidos e hidróxidos. El manganeso tiene ocho estados de oxidación (Crittenden, 2012). A valores de pH de la mayoría de las aguas naturales (6 -7),  $Mn^{2+}$  es la forma predominante del manganeso, como se puede mostrar en el diagrama de potencial redox y pH ( $E_H$ -pH) de la siguiente figura.



**Figura 1** Diagrama de  $E_H$  - pH para el manganeso (Crittenden, 2011)

Como puede observarse, la oxidación del manganeso puede producir tres distintos óxidos de manganeso, dependiendo de los valores de  $E_H$  - pH:  $MnO_2$ ,  $Mn_2O_3$  y  $Mn_3O_4$ , siendo la forma predominante el  $MnO_2$ . Por ejemplo, para un valor de pH en el rango de 6 a 8, para lograr precipitar el Mn en forma de  $MnO_{2(s)}$ , se requiere un valor de potencial redox superior a 0.8 V e inferior a 1.2 V aproximadamente; para un valor de pH de 9 y con el fin de precipitar el manganeso en forma de  $Mn_2O_{3(s)}$ , se requiere de un valor de redox de aproximadamente 0.4 V.

## 3. Estrategias de remoción de manganeso para el caso de estudio

### 3.1 Adsorción

Es una operación de transferencia de masa, en la cual, sustancias presentes en una fase líquida, son adsorbidas o acumuladas en una fase sólida y por ende removidas de la fase líquida. El proceso de adsorción, es aquel en el cual moléculas o partículas se adhieren a una superficie (Hendricks, 2011). Esta superficie puede ser parte de cualquier sólido; sin embargo, hay algunos materiales más efectivos que otros. La adsorción puede llegar a tener varios componentes: a) atracción electrostática, b) fuerzas de Van der Waals, y c) enlaces químicos.

A la sustancia que queda adsorbida sobre una superficie, se le hace referencia como adsorbato; y el sólido en el cual esta sustancia se adsorbe, se le llama adsorbente. Durante este proceso, especies disueltas son transportadas dentro del gránulo del adsorbente sólido poroso por difusión, para luego ser adsorbidas dentro de la extensa área superficial interna del adsorbente. Estas especies sólidas, se concentran en la superficie del sólido por reacciones químicas o por atracción física (adsorción física) (Crittenden, 2011).

Para un volumen específico de material adsorbente, bajo las recomendaciones del fabricante del mismo y para una calidad de agua dada, el medio deberá poder remover el contaminante adecuadamente, hasta agotar su capacidad. La capacidad del mismo, estará limitada por la concentración máxima admisible del contaminante en el agua tratada; es decir, el medio se agotará en este caso, cuando la concentración del contaminante en el agua tratada llegue al valor máximo establecido por el diseñador o las normas de calidad de agua.

La afinidad de un adsorbato hacia un adsorbente, se puede cuantificar a través del uso de isothermas. Estas últimas, se utilizan para describir la cantidad de adsorbato que puede ser adsorbida por un adsorbente, en equilibrio y a una temperatura constante. En muchas aplicaciones para el tratamiento del agua, la cantidad de adsorbato adsorbido, es usualmente una función de la concentración en la fase acuosa y a esta relación se le llama comúnmente como isoterma.

Entre los materiales más utilizados para procesos de adsorción se tiene: carbón activado, goetita, dióxido de titanio, etc. Estos materiales normalmente no son específicos para remover una sola sustancia, sino que pueden llegar a atraer varios componentes distintos al mismo tiempo. Por lo tanto, aunque pudieran llegar a tener una excelente eficiencia para remover un cierto contaminante, es posible que puedan tener una vida útil limitada por estas interferencias. Es decir, además del componente objetivo se removerá cualquier otra sustancia que presente afinidad al medio adsorbente y, por lo tanto, se disminuirán los “espacios disponibles” para adsorción del contaminante.

### 3.2 Oxidación y filtración

#### 3.2.1 Cinética de oxidación del manganeso

Los tres estados de oxidación del manganeso importantes en agua para consumo son:

1.  $Mn^{2+}$ : es soluble
2.  $Mn^{4+}$ : precipita como  $MnO_2$
3.  $Mn^{7+}$ : oxidante fuerte como  $MnO_4^-$

El manganeso soluble, puede removerse del agua por oxidación, pero la aireación no es un tratamiento efectivo a menos que el pH sea mayor de 9.0 (MWH, 2011). La tasa de conversión

del  $Mn^{2+}$  a  $MnO_2$  involucra un proceso autocatalítico, donde la formación de  $MnO_2$  provee para la adsorción de  $Mn^{2+}$  y acelera su conversión a  $MnO_2$ . Debido a este efecto catalítico, no todo el  $Mn^{2+}$  que se remueve del proceso se convierte a  $MnO_2$ , simplemente puede ser adsorbido en el  $MnO_2$ .

### 3.2.1.1 Oxidación con cloro

Tradicionalmente, el hierro y el manganeso se controlan utilizando solamente cloro o combinándolo con permanganato de potasio bajo condiciones alcalinas de pH, seguido de coagulación con sulfato de aluminio, sedimentación y filtración. Dosis de cloro libre del orden de 5 mg/l se han utilizado efectivamente para oxidar el hierro y manganeso. sin embargo, con las regulaciones actuales, utilizar estas dosis tan altas de cloro puede no ser deseable desde el punto de vista de potencial de formación de subproductos de desinfección. Debido a que la tasa de oxidación del hierro y el manganeso depende del pH, si solamente se utiliza cloro para su oxidación, se requiere de un pH de 8 a 8.5 para la oxidación del hierro y un tiempo de contacto de aproximadamente 15 a 30 minutos. Para la oxidación del manganeso soluble ( $Mn^{2+}$ ), bajo estas condiciones, se requiere de aproximadamente 2 a 3 horas de tiempo de contacto, por lo que no es efectivo.

En la siguiente figura se presentan las reacciones de oxidación del manganeso para distintos oxidantes.

Oxidant	Reaction
Oxygen	$2MnSO_4 + 2Ca(HCO_3)_2 + O_2 \rightarrow 2MnO_2 + 2CaSO_4 + 2H_2O + 4CO_2$
Chlorine	$Mn(HCO_3)_2 + Ca(HCO_3)_2 + Cl_2 \rightarrow MnO_2 + CaCl_2 + 2H_2O + 4CO_2$
Chlorine dioxide	$Mn(HCO_3)_2 + 2NaHCO_3 + 2ClO_2 \rightarrow MnO_2 + 2NaClO_2 + 2H_2O + 4CO_2$
Potassium permanganate	$3Mn(HCO_3)_2 + 2KMnO_4 \rightarrow 5MnO_2 + 2KHCO_3 + 2H_2O + 4CO_2$

**Figura 2** Reacciones de oxidación del manganeso con distintos oxidantes (Crittenden, 2011)

### 3.3 Acondicionamiento de pH, precipitación y filtración

En esta estrategia, se hace uso de la teoría acerca de la cinética de oxidación del manganeso y del diagrama de potencial de oxidación-reducción (redox) del agua y el pH (figura #1). El objetivo de las pruebas es determinar las condiciones de potencial redox y pH a las cuales se puede precipitar fácilmente el manganeso de las muestras de agua, para luego sedimentarlo y filtrarlo o simplemente filtrarlo.

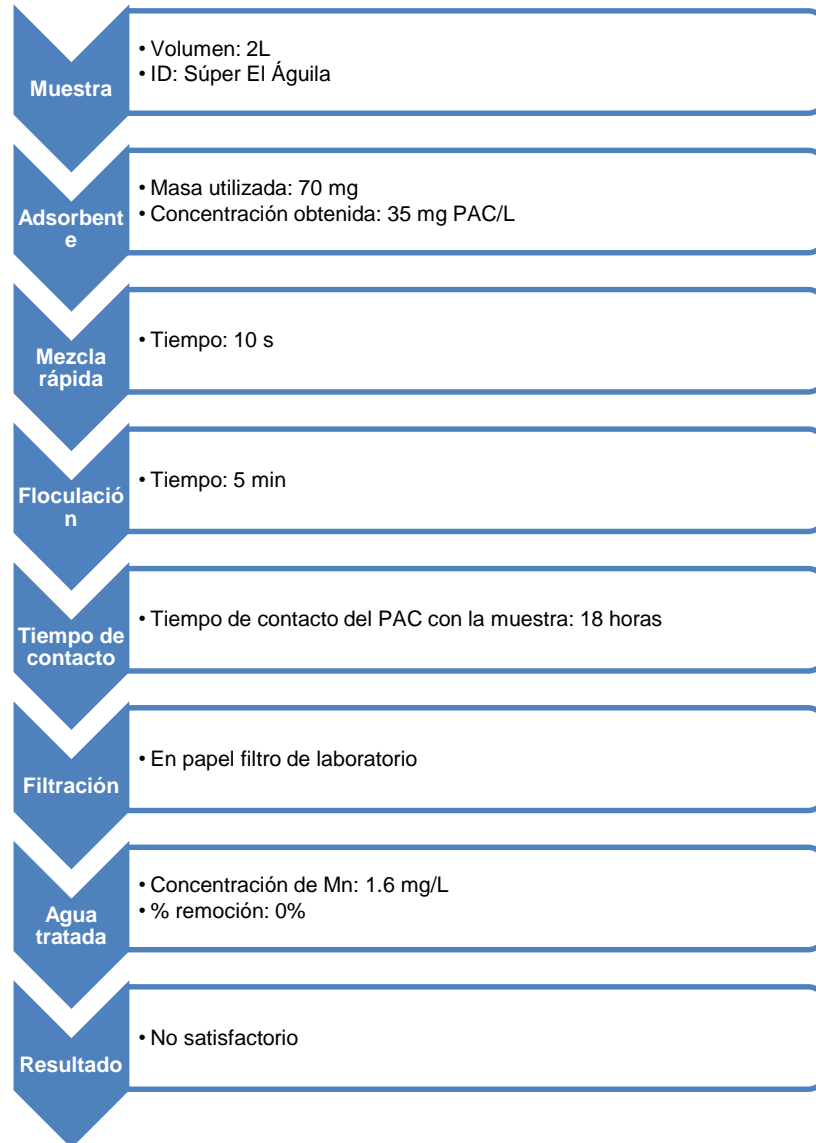
## 4. Resultados obtenidos

### 4.1 Adsorción sobre carbón activado en polvo (PAC)

Según Siabi (2003), en las pruebas detalladas en su publicación, se puede alcanzar hasta un 98% de remoción de manganeso del agua al utilizar 26.25 mg de GAC por litro de agua a tratar. Basado en este documento se desarrollan las pruebas que se detallan a continuación.

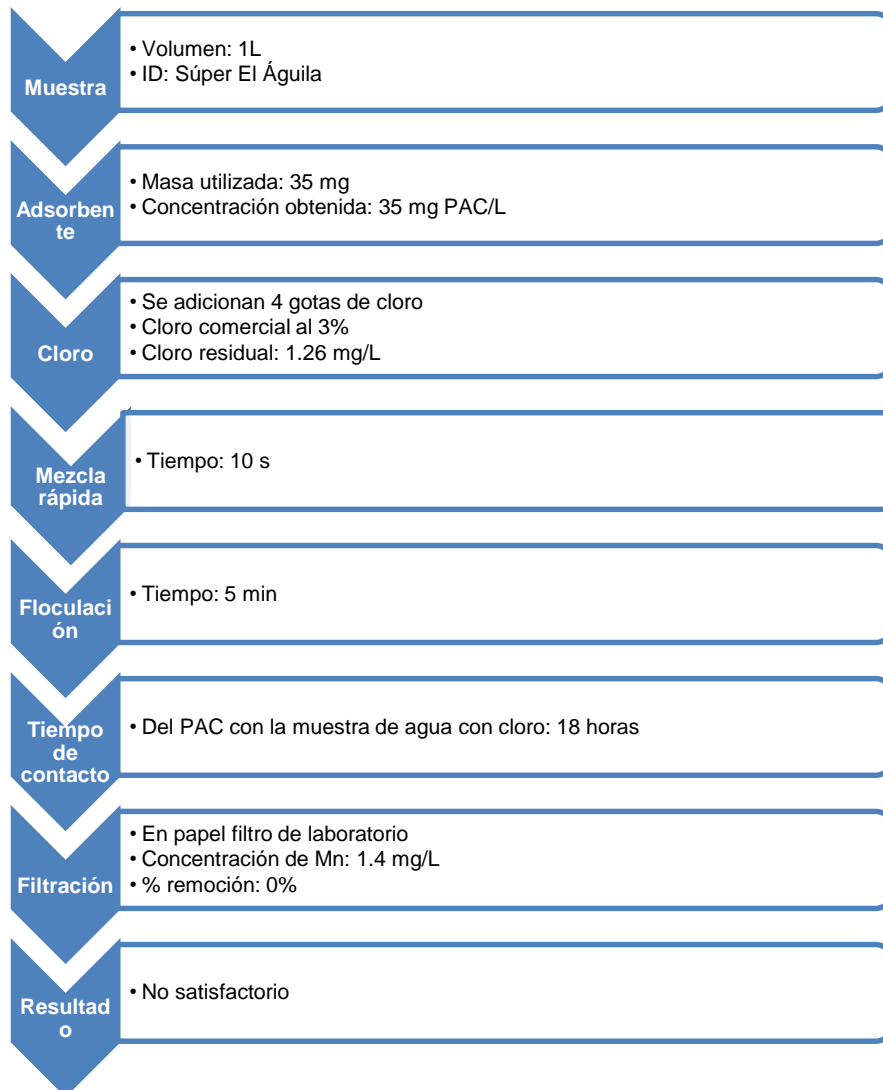
De la muestra recolectada en el Súper El Águila (ver informe de avance: “Visita Técnica a 4 Millas de Matina”), se mide la concentración de Mn en el agua cruda varias veces durante el desarrollo de las pruebas. El valor de concentración de Mn obtenido es de aproximadamente 1.3 mg/l a 1.6 mg/l. Es importante mencionar que este valor es un aproximado pues al encontrarse fuera del rango de medición del equipo y los reactivos, se procede a realizar diluciones para su determinación, por lo que el valor obtenido posee mayor incertidumbre.

**Prueba #1.** Muestra de Agua de Súper el Águila. En la siguiente figura se muestra el proceso seguido.



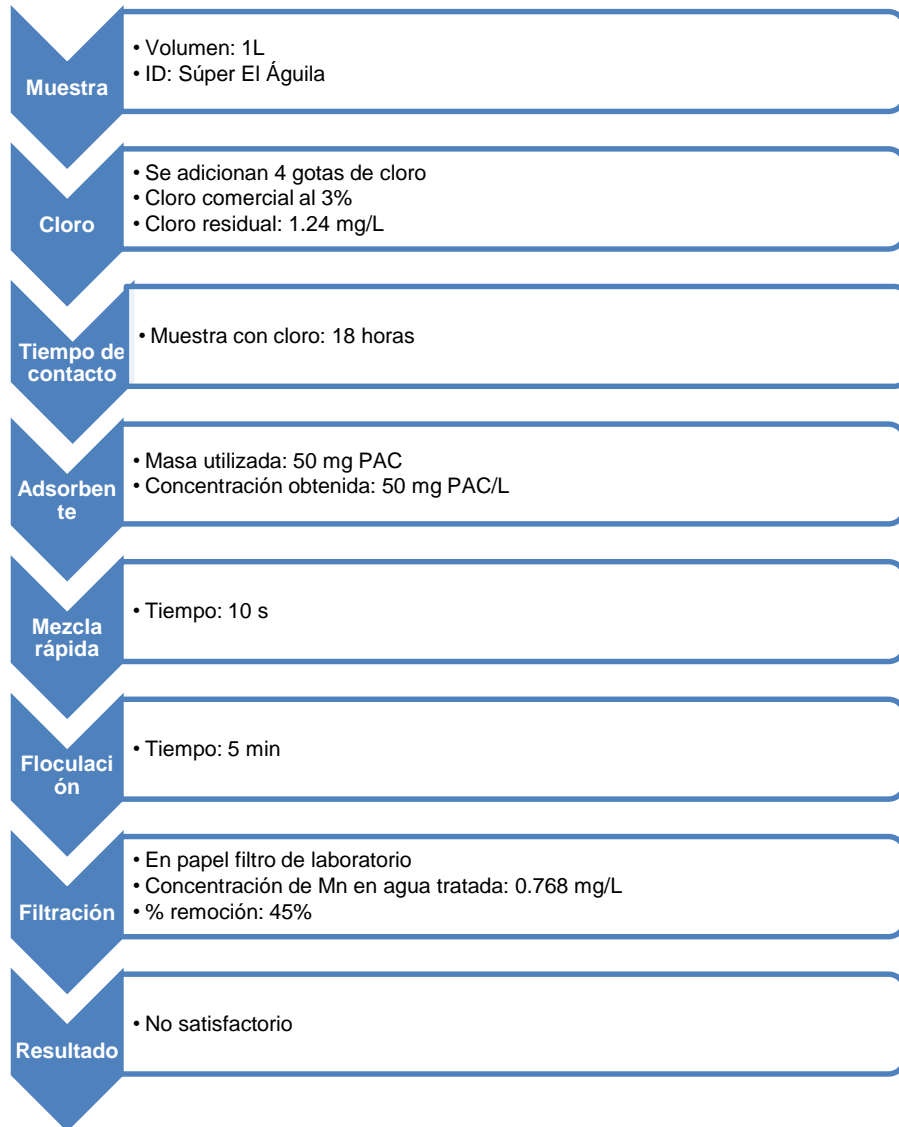
**Figura 3** Prueba #1 con carbón activado en polvo (PAC).

**Prueba #2.** Muestra de Súper El Águila. En esta prueba, se agrega cloro al agua para ver si mejora la remoción del contaminante, el proceso ensayado se presenta en la siguiente figura.



**Figura 4** Prueba #2 con carbón activado en polvo (PAC) y cloro.

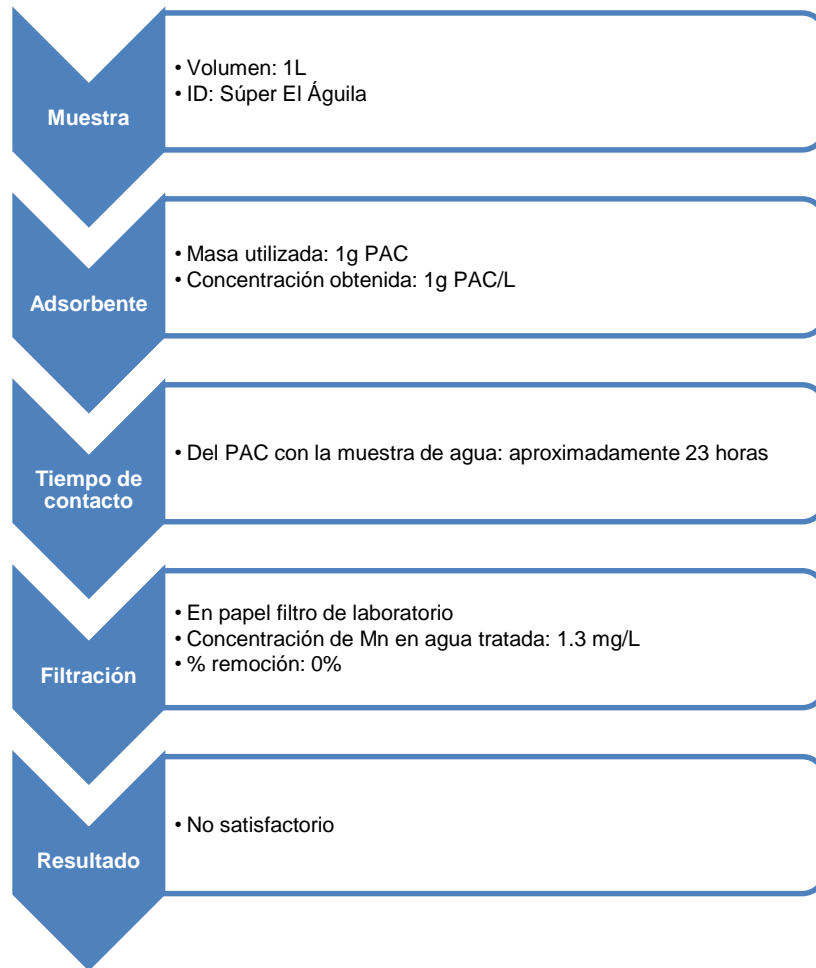
**Prueba #3.** Muestra Súper El Águila. En esta prueba, se agrega cloro a la muestra de agua, se deja reposar y después de 18 horas se agrega el PAC, se agita y se filtra la muestra. En la figura #3, se presenta un detalle de lo ensayo.



**Figura 5** Prueba #3 con carbón activado en polvo (PAC) y cloro.



**Prueba #4.** Muestra Súper El Águila. En esta prueba, se agrega una masa muy importante del PAC al agua, se agita y se deja en suspensión durante 23 horas. En la siguiente figura se presenta un detalle del proceso seguido.



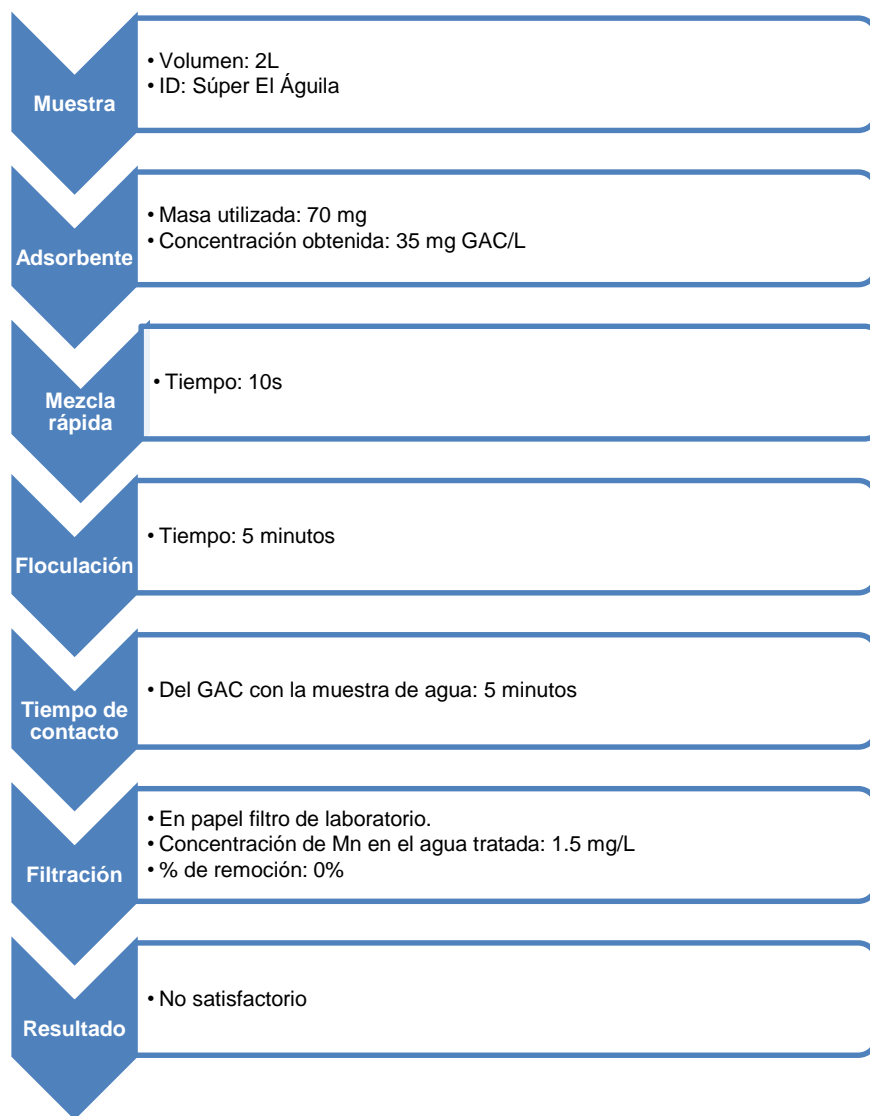
**Figura 6** Prueba #4 con carbón activado en polvo (PAC).

**Resultados obtenidos con PAC:** De los resultados obtenidos, se puede concluir que, para el agua de muestra utilizada, el uso de carbón activado en polvo (PAC) para remover manganeso no es efectivo, los porcentajes de remoción de Mn fueron menores a 45% y produjeron agua tratada con valores superiores a 0.77 mg/l de Mn.

## 4.2 Adsorción sobre carbón activado granular (GAC)

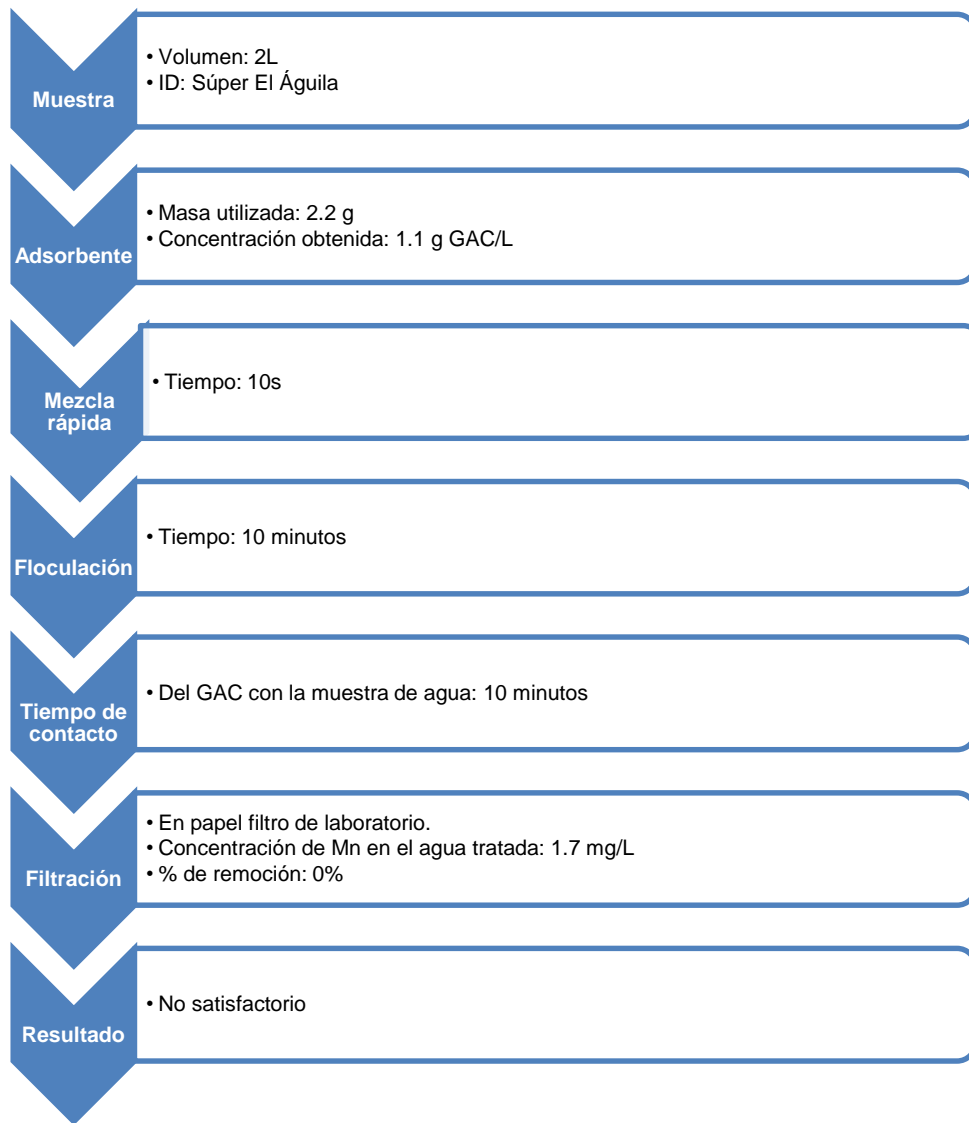
### Prueba #1.

Se realizan pruebas con GAC para evaluar la posibilidad de remover manganeso de la muestra recolectada en el Súper el Águila (ver informe de avance: Visita Técnica a 4 Millas de Matina).



**Figura 7** Prueba #1 con Carbón Activado Granular (GAC)

**Prueba #2.** Súper El Águila. Se agrega a la muestra de agua una cantidad considerable de GAC para evaluar la efectividad del mismo para remover manganeso.



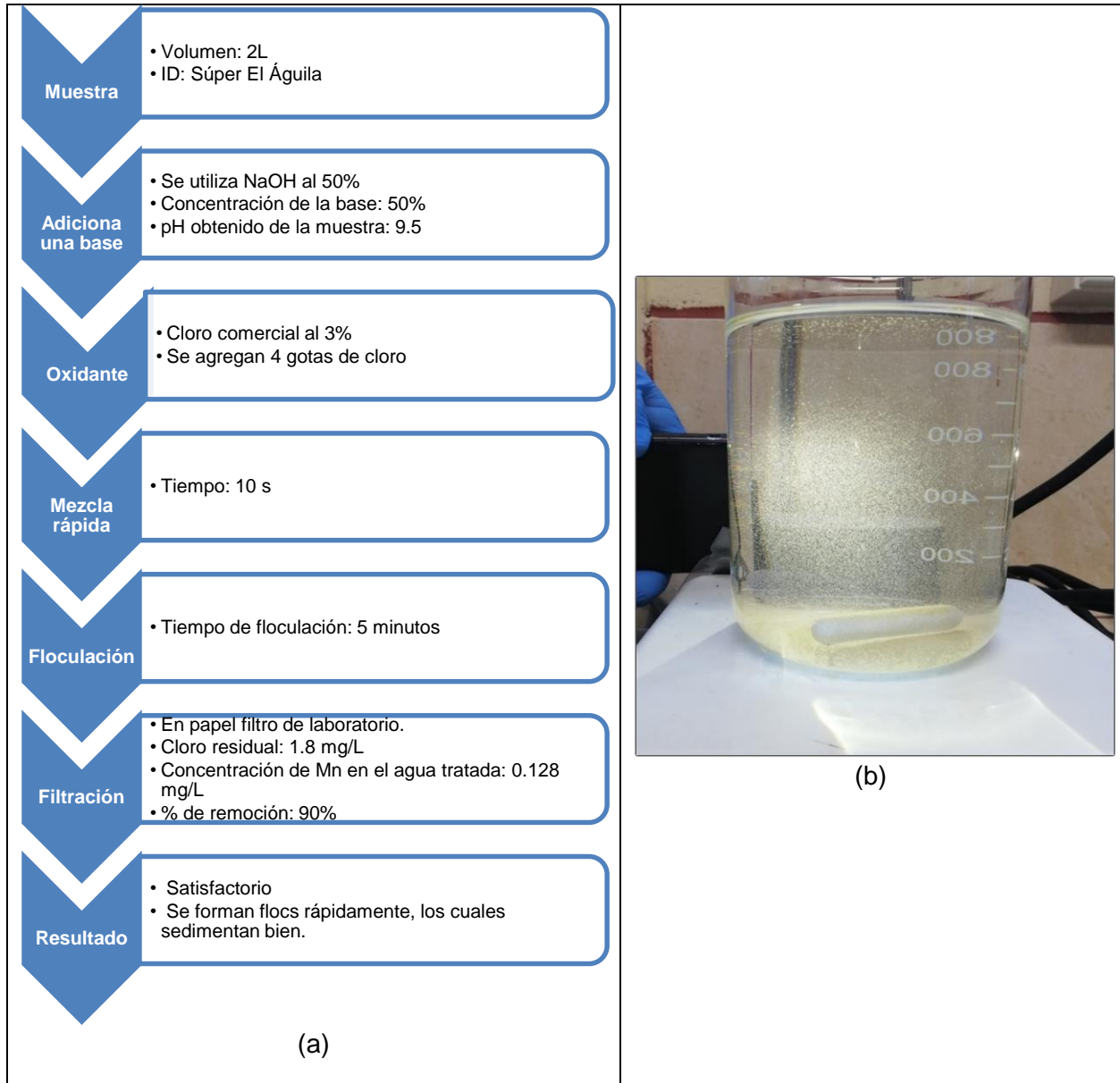
**Figura 8** Prueba #2 con Carbón Activado Granular (GAC)

**Resultados obtenidos con GAC:** Como puede desprenderse de los resultados obtenidos, para la muestra de agua evaluar, el uso de GAC para remover manganeso no es efectivo, pues se obtuvieron valores de remoción de 0% y concentraciones de manganeso en el agua tratada de 1.5 mg/l y 1.7 mg/l.

### 4.3 Acondicionamiento de pH, oxidación y filtración

#### Prueba #1. Súper El Águila. Acondicionador de pH: NaOH 50%

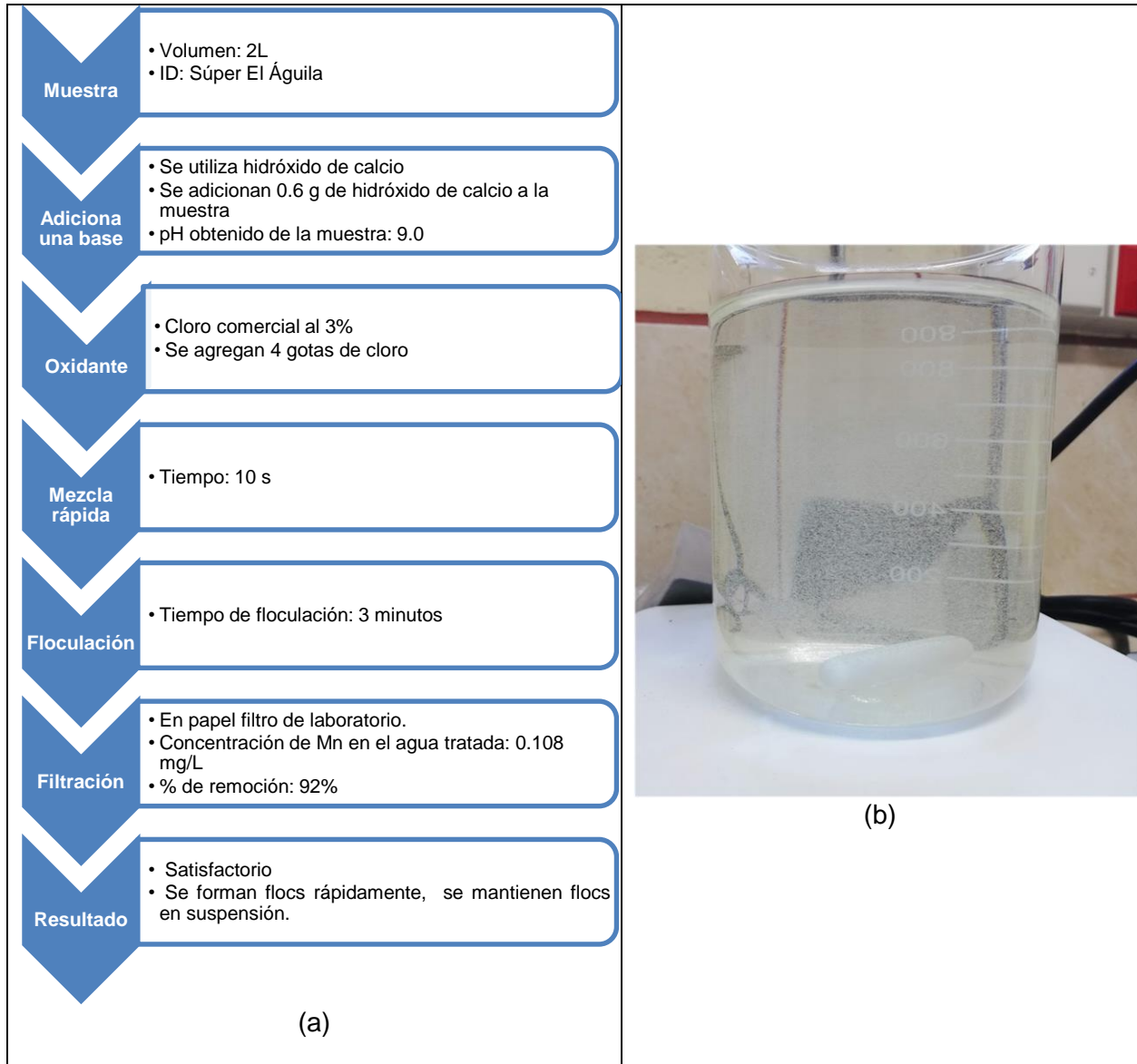
Basados en el diagrama de la figura #1, se eleva el pH de la muestra, se agrega cloro como oxidante para aumentar el Redox, se flocula y se filtra la muestra.



**Figura 9** (a) Prueba #1, ajuste de pH con NaOH 50%; (b) Precipitado formado al ajustar el pH de la muestra y agregar cloro.

## Prueba #2. Súper El Águila. Acondicionador del agua: hidróxido de calcio

Se desea evaluar con esta prueba, el uso de otro acondicionador del pH que no sea NaOH.



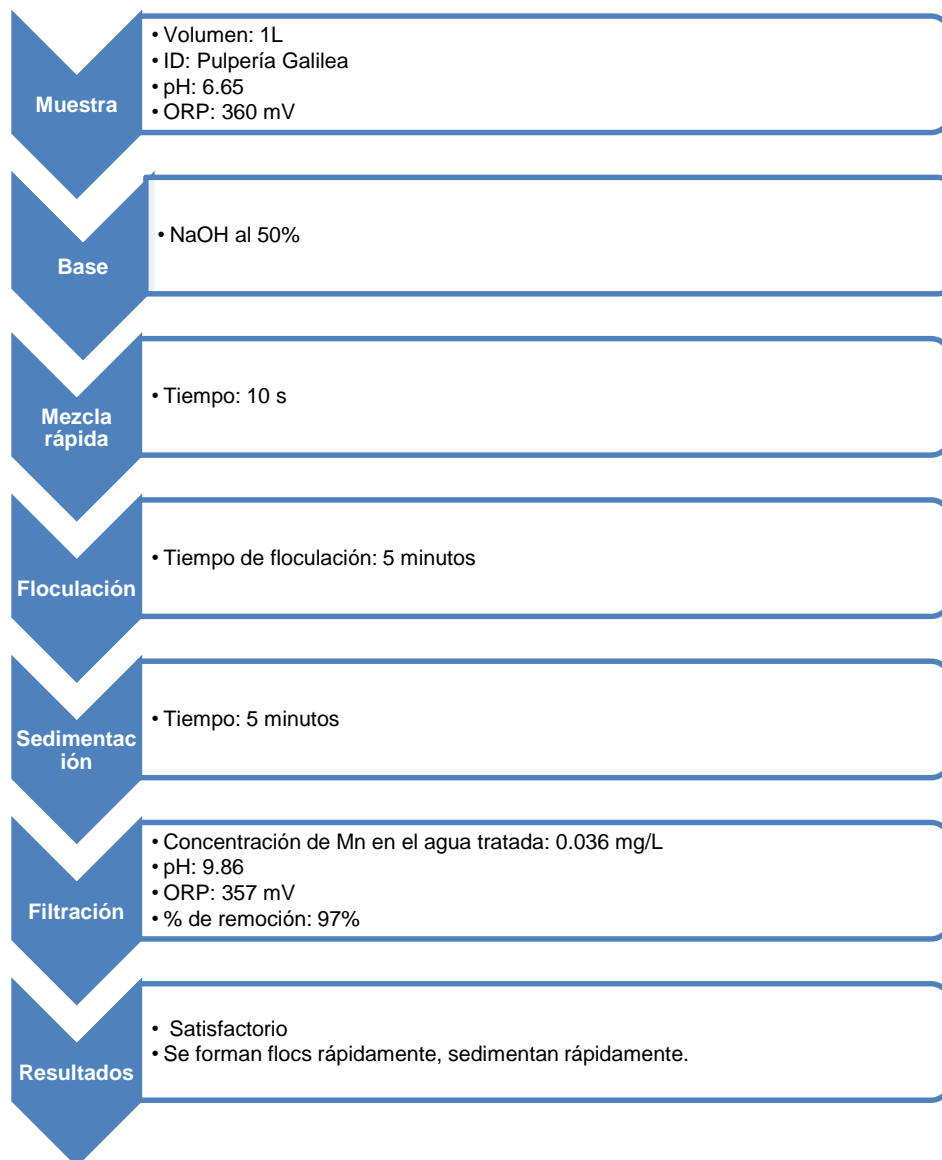
**Figura 10** (a) Ajuste de pH con hidróxido de calcio.; (b) Suspensión que se forma al adicionar hidróxido de calcio a la muestra de agua

**Resultados obtenidos:** Se puede concluir que el acondicionar el agua, ajustando el pH a valores cercanos a 9 y adicionando cloro, es una manera efectiva para remover Mn. En la siguiente figura se presenta la suspensión que se forma al adicionar hidróxido de calcio a la muestra de agua.

## Pruebas con muestra de agua de Pulpería Galilea

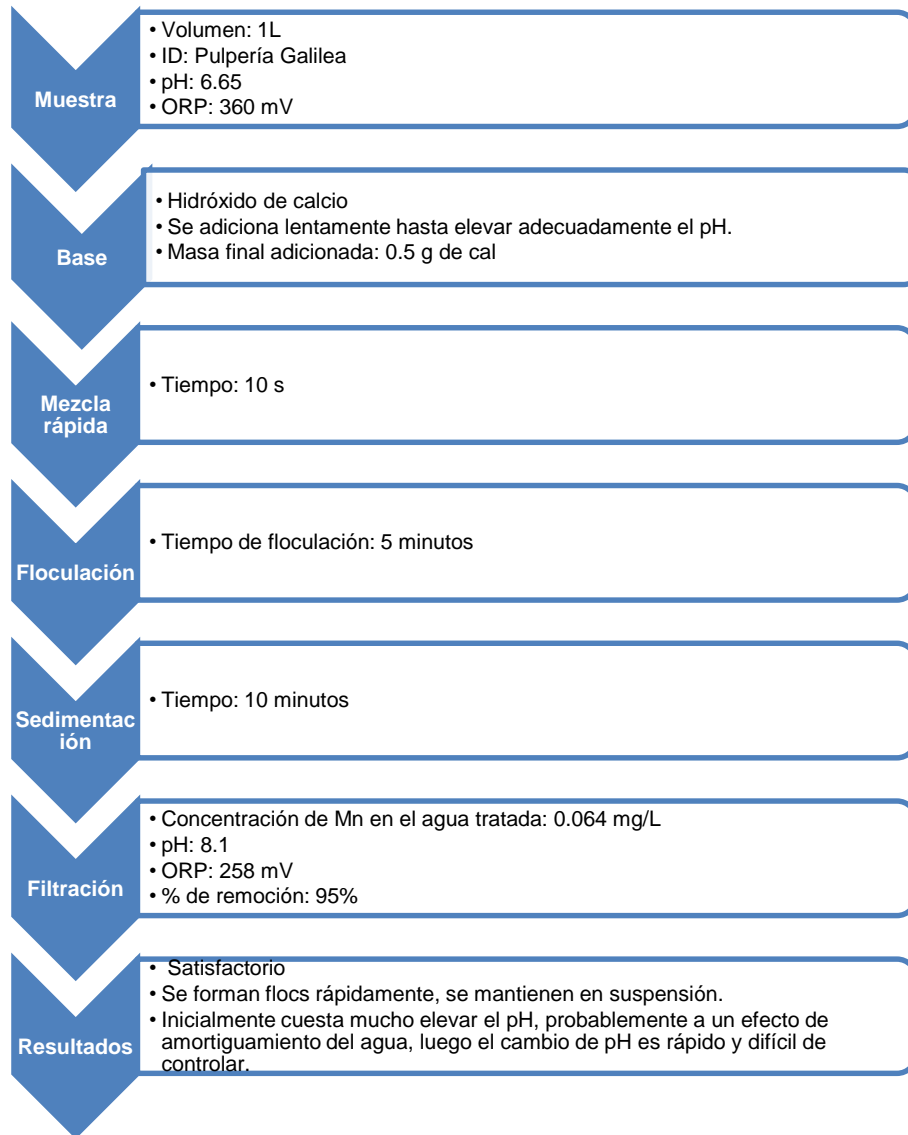
De los resultados obtenidos de las pruebas detalladas anteriormente, se procede a afinar la metodología de trabajo para la propuesta de ajustar el pH y se evalúa con una muestra de agua de otro punto de muestreo. La muestra de agua se tomó en La Pulpería Galilea y se determinó que la concentración de Mn en el agua es de aproximadamente 1.3 mg/l.

**Prueba #1.** Pulpería Galilea. Se evalúa utilizar NaOH sin adicionar cloro para remover efectivamente el manganeso. En la siguiente figura se presenta el esquema o proceso utilizado para remover el manganeso.



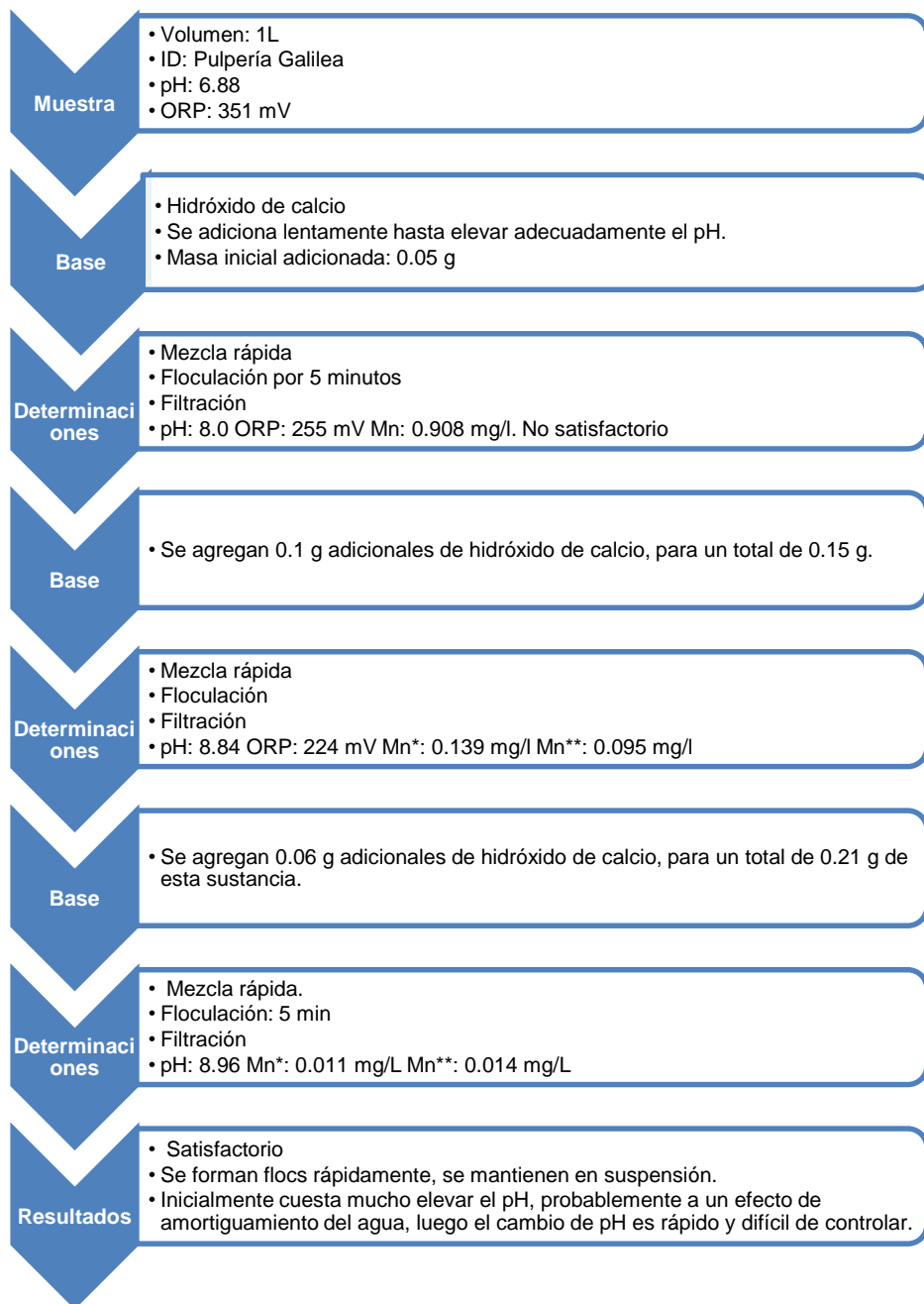
**Figura 11** Acondicionamiento de agua con NaOH, muestra de Pulpería Galilea

**Prueba #2.** Pulpería Galilea. Se prueba elevar el pH con hidróxido de calcio. Se fue adicionando esta sustancia poco a poco hasta alcanzar un pH mayor a 8. La siguiente figura muestra un resumen del proceso utilizado y los datos obtenidos.



**Figura 12** Acondicionamiento de agua con cal, muestra de Pulpería Galilea

**Prueba #3. Pulpería Galilea.** Se procede a repetir la prueba para validar los datos y para determinar la cantidad de hidróxido de calcio mínima para elevar el pH a valores donde el manganeso se remueva efectivamente. La siguiente figura muestra un resumen del proceso utilizado y los datos obtenidos.



\*Determinaciones con equipo colorimétrico DR900, marca HACH.

\*\*Determinaciones con equipo espectrofotómetro DR3900, marca HACH.

**Figura 13** Acondicionamiento de agua con cal, muestra de Pulpería Galilea



#### Prueba #4. Pulpería Galilea. Prueba a escala.

De los resultados obtenidos en las pruebas anteriores, se procede al montaje de una prueba a escala mayor, que permita evaluar el proceso simulando su aplicación en “punto de uso”. Para ello, se procede a identificar y determinar los procesos, insumos y cantidades de materiales requeridos para su ejecución. A continuación, se detallan lo indicado.

**Proceso:** se identifica que el proceso óptimo para la remoción de manganeso es el de acondicionar el pH a un valor cercano a 9, realizar una mezcla rápida, flocular por 5 minutos, dejar sedimentar por 5 minutos para finalmente filtrar el sobrenadante de la muestra de agua a tratar.

**Meta:** De las pruebas realizadas, se puede concluir que el pH que debe buscarse para una adecuada precipitación del manganeso es cercano a 9.

#### Materiales:

1. Ajuste de pH: debido a la facilidad de conseguir hidróxido de calcio y por lo peligroso de hacer uso de NaOH, se recomienda acondicionar el pH con el primero. El hidróxido de calcio utilizado es un sólido blanco con las siguientes características.

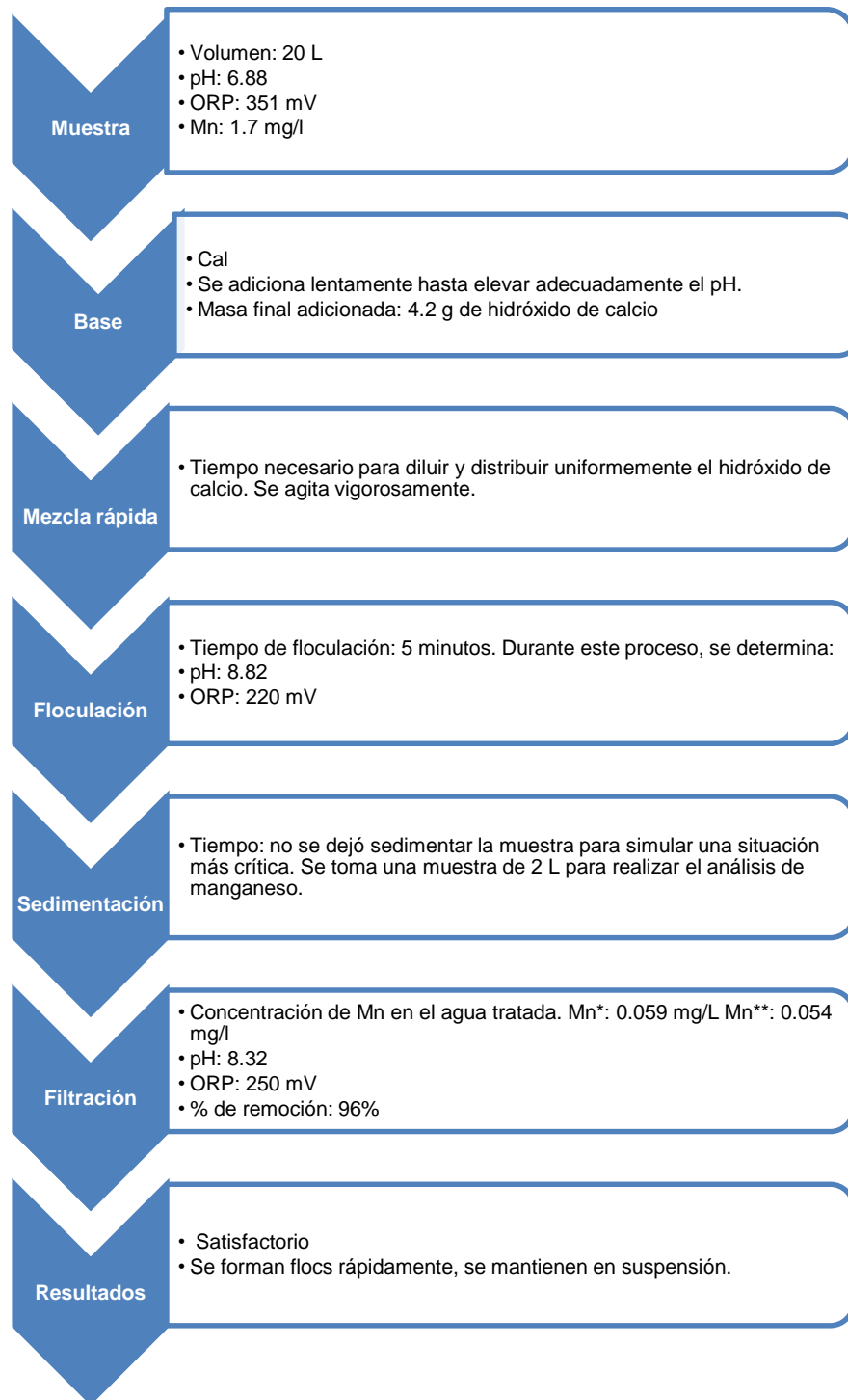
**Cuadro 1** Propiedades físicas del hidróxido de calcio utilizado.

Propiedades físicas	Valor
Hidróxido de Calcio ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) % m/m	90.0 (mín)
Óxido de Calcio ( $\text{CaO}$ ) % m/m	68.0 (mín)
Carbonato de Calcio ( $\text{CaCO}_3$ ) % m/m	9.0 (Máx. calculado)
Óxido de Silicio ( $\text{SiO}_2$ ) % m/m	0.3 (Máx.)
Óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) % m/m	0.20 (Máx.)
Óxido de Hierro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) % m/m	0.10 (Máx.)
Humedad % m/m	0.05 (Máx.)
Fineza malla #30 ( $600 \mu\text{m}$ , 99.5 min)	99.8
Valor de pH	12.50 (1 gr./100 ml de agua destilada)

Fuente: Ficha técnica, hidróxido de calcio. Sur Química ®

2. Masa de acondicionador de pH: De los resultados obtenidos de las pruebas anteriores, se puede concluir que se deben utilizar 0.21 g de hidróxido de calcio por cada litro de agua a tratar.
3. Volumen a tratar: se determina que un volumen útil a tratar sería de 10 L a 20 L de agua. Por lo anterior, se decide utilizar una cubeta con una capacidad de aproximadamente 50 L y tratar 20 L de muestra.

La siguiente figura muestra un resumen del proceso utilizado y los datos obtenidos.



\*Determinaciones con equipo colorimétrico DR900, marca HACH.

\*\*Determinaciones con equipo espectrofotómetro DR3900, marca HACH.

**Figura 14** Prueba a escala. Acondicionamiento de agua con cal, muestra de Pulpería Galilea.

En las siguientes figuras se presentan detalles de la prueba a escala realizada.



**Figura 15** Envase con la muestra de agua de 20 L



**Figura 16** Masa de hidróxido de calcio utilizada



**Figura 17** Determinaciones de Mn en agua tratada con equipo DR900



**Figura 18** Determinaciones de Mn en agua tratada con equipo DR3900

Adicionalmente, se realiza con muestras a escala de laboratorio y utilizando la cantidad de hidróxido de calcio por litro de agua de la prueba anterior, ensayos similares con las aguas obtenidas de los dos puntos de muestreo adicionales mencionados en el informe de avance: "Visita Técnica a 4 Millas de Matina". Los resultados obtenidos fueron satisfactorios. Finalmente, se realizan determinaciones presuntivas de sílice en el agua, los valores obtenidos en las muestras analizadas se encuentran entre 30 a 35 mg/L como  $\text{SiO}_2$ . Luego de varios días de estar las muestras en el laboratorio, se empieza a notar o empiezan a aparecer, sólidos en suspensión y sedimentados en las mismas; estos sólidos son de color café oscuro o negros.

## 5. Conclusiones

1. Para la calidad de agua analizada y el tipo de prueba realizada, el uso de PAC o GAC no genera resultados significativos en cuanto a remoción de manganeso.
2. A valores de pH de aguas naturales, el manganeso es un metal soluble en agua y difícilmente precipitable.
3. Utilizar el cloro como oxidante para aumentar el valor Redox y tratar de precipitar el manganeso a valores de pH cercanos a 7 no es un proceso rápido ni viable.
4. Aumentar el pH a valores cercanos de 9 es un método eficaz para precipitar el manganeso del agua empleada en los experimentos.
5. Tanto la soda cáustica (NaOH) como la cal, son productos químicos eficaces para aumentar el pH del agua y precipitar el manganeso, bajo las condiciones experimentales utilizadas.
6. El uso de hidróxido de calcio es más seguro que el uso de NaOH.
7. Para la calidad de agua utilizada y las condiciones de las pruebas realizadas, se puede partir de un valor de 0.21 gramos de hidróxido de calcio por cada litro de agua a tratar, para llevar el agua cruda a un pH cercano a 9.

8. Los productos químicos que se le agreguen al agua se deben estudiar, con el fin de que no afecten negativamente la calidad del agua o agreguen contaminantes a la misma.

## **6. Recomendaciones**

El área funcional investigación aplicada, procederá a implementar las siguientes recomendaciones:

1. Continuar con las pruebas para evaluar remover manganeso del agua, utilizando un acondicionador del agua que permita aumentar el pH a valores cercanos a 9.
2. Complementar las pruebas realizadas con pruebas para remoción de plaguicidas, estas pruebas deben ser realizadas con el apoyo del LNA.
3. Evaluar el uso de PAC o GAC para la remoción de plaguicidas o contaminantes orgánicos.
4. Evaluar utilizar cloro como desinfectante para el agua tratada, luego de remover el manganeso y cualquier otro contaminante de las aguas, como los plaguicidas.
5. Identificar y evaluar el uso de algún material filtrante como telas o similar para remover los sólidos suspendidos existentes y generados en el proceso del tratamiento del agua.
6. Evaluar el proceso de acondicionamiento del pH, floculación, sedimentación y filtración para la remoción de hierro y manganeso del agua, en otros acueductos donde se presenten estos contaminantes.
7. Evaluar el uso de ácido cítrico o alguna otra sustancia para disminuir el pH del agua tratada.
8. Evaluar la calidad del agua tratada mediante análisis completos en el LNA, con el fin de determinar que los productos químicos utilizados, no agreguen contaminantes al agua.