UNIVERSIDAD DE LA REPÚBLICA
FACULTAD DE INGENIERÍA

CONTROL DE MANGANESO EN EL TRATAMIENTO DEL AGUA POTABLE

ANÁLISIS DE OXIDANTES QUÍMICOS Y PROPUESTA DE INTEROXIDACIÓN CON PERMANGANATO DE POTASIO

USINA LAGUNA DEL CISNE

TESIS PRESENTADA A LA FACULTAD DE INGENIERÍA DE LA UNIVERSIDAD DE LA REPÚBLICA

POR

ENRIQUE INDARTE BONIFACINO

EN CUMPLIMIENTO PARCIAL DE LOS REQUERIMIENTOS PARA LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE MAGÍSTER EN INGENIERÍA AMBIENTAL.

TUTORA DE TESIS

ELIZABETH GONZÁLEZ……..UNIVERSIDAD DE LA REPÚBLICA

Montevideo

Octubre 2026

Agradecimientos

Quiero expresar mi sincero agradecimiento a quienes, de distintas maneras, acompañaron y contribuyeron a la realización de este trabajo.

A la **Gerencia de la Región Centro de OSE**, y especialmente al **Ing. Pedro de Izaguirre**, por la confianza, el apoyo y por brindarme la oportunidad de llevar adelante este proyecto.

Al **equipo de operación de la Usina Laguna del Cisne**, por su disposición y colaboración permanente, especialmente a su encargado, **Álvaro Pérez**, por su compromiso, confianza y generosidad, por su destacada solvencia técnica y, sobre todo, por la calidez humana con la que acompañó e hizo posible este proceso.

A mis **compañeros de OSE**, a la **Gerencia de Agua Potable** y a la **Gerencia General**, por el apoyo y por hacer posible que este trabajo pudiera avanzar más allá del ámbito académico y encontrar un espacio de aplicación en la práctica.

A **Graciela Muniz**, por su valiosa colaboración en la edición y revisión del trabajo, y especialmente por su permanente disposición, apoyo y generosidad a lo largo de todo este proceso.

A mi tutora, **Elizabeth González**, por su apoyo permanente, su confianza y por acompañarme una vez más en este camino de aprendizaje. Gracias, Eli, por creer en este tesista y por lo aprendido a lo largo de los años.

Finalmente, a mi **familia**, por acompañarme a lo largo de este camino.

A **Fiorella**, por estar siempre, por su paciencia y su apoyo incondicional.

A todos, mi más profundo agradecimiento.

Resumen

El manganeso constituye un desafío para el tratamiento convencional del agua potable debido a las dificultades para promover su oxidación, precipitación y remoción dentro de los tiempos disponibles en planta. Su presencia puede favorecer la formación de depósitos en las redes de distribución y generar problemas de turbiedad, coloración y rechazo por parte de los usuarios, mientras que la evolución de las recomendaciones internacionales tiende hacia concentraciones cada vez menores en el agua tratada.

La presente investigación analiza la utilización de oxidantes químicos para el control del manganeso, profundizando en el comportamiento del dióxido de cloro (ClO_2) y el permanganato de potasio ($KMnO_4$), sus mecanismos de acción, interacciones y condiciones de aplicación. Particularmente, se estudia la viabilidad de una estrategia de interoxidación mediante $KMnO_4$ aplicada sobre el agua clarificada inmediatamente antes de la filtración, como alternativa a la intercloración convencional.

La metodología integra análisis termodinámico, cinético, experimental y operacional. Se desarrollaron diagramas de Pourbaix específicos mediante la ecuación de Nernst y se evaluó la influencia de la temperatura, concentración de manganeso y carbono inorgánico. Complementariamente, se analizaron las cinéticas de oxidación, las interacciones entre oxidantes y con carbón activado en polvo, los riesgos de sobredosificación y las condiciones de control mediante pH, potencial redox (Eh), manganeso y permanganato residual. La estrategia propuesta fue implementada y evaluada en la Usina Laguna del Cisne (Canelones, Uruguay), incorporando además un análisis estadístico de series operacionales de manganeso, turbiedad y reclamos.

Los resultados muestran que los diagramas de Pourbaix constituyen una herramienta adecuada para interpretar las transformaciones del manganeso, aunque requieren complementarse con consideraciones cinéticas para evaluar su ocurrencia dentro de los tiempos disponibles en planta. Tanto el ClO_2 como el $KMnO_4$ presentan condiciones termodinámicamente favorables para la oxidación del manganeso y pueden alcanzar cinéticas compatibles con los tiempos disponibles en planta bajo condiciones adecuadas de pH, temperatura y dosificación, aunque difieren en sus condiciones de aplicación, interacciones, productos secundarios y requerimientos operacionales. El análisis desarrollado destaca además al punto de dosificación como una variable estratégica: la aplicación de $KMnO_4$ sobre agua clarificada reduce la influencia de demandas competitivas presentes en el agua bruta y permite aprovechar la filtración como barrera inmediata para la retención del MnO_2 formado.

La evaluación operacional correspondiente a agosto de 2025–julio de 2026 mostró un cambio de comportamiento posterior a la implementación. La turbiedad media del agua elevada disminuyó de 0,301 a 0,177 NTU (−41,2 %), con diferencias estadísticamente significativas entre los períodos pre y post ($p < 0,001$) y una reducción significativa de la variabilidad. Para el manganeso, las concentraciones en agua elevada fueron menores en el período Post al restringir el análisis a rangos definidos de Mn en agua bruta (−20,7 a −24,4 %; Mann–Whitney, $p < 0,05$), aunque persistieron diferencias en la carga de entrada entre períodos, impidiendo aislar completamente el efecto de la modificación operacional. Asimismo, la asociación entre manganeso y turbiedad, ambos determinados en agua elevada, observada antes del cambio dejó de resultar significativa en el período posterior. Por otra parte, se observó una asociación temporal positiva entre la turbiedad del agua elevada y los reclamos de calidad, considerada como evidencia complementaria y no

causal. Estos resultados son consistentes con una modificación favorable del comportamiento operacional del agua elevada posterior a la implementación, aunque el carácter observacional del análisis no permite atribuir exclusivamente al cambio operacional la totalidad de las variaciones observadas.

Como resultado, se propone una estrategia integrada de interoxidación con $KMnO_4$ acompañada por un esquema de control operacional basado en el seguimiento conjunto de pH, Eh, manganeso, permanganato residual, turbiedad y cloro residual. La implementación mostró una factibilidad técnica y operacional favorable para el caso de estudio. La evaluación preliminar de trihalometanos (THM) mediante dos campañas posteriores a la implementación mostró bajos índices de THM con la nueva configuración; en agosto de 2026 se determinó directamente un índice de THM de 0,2 en el agua producida por Laguna del Cisne, luego de la cloración final y antes de su mezcla con el aporte metropolitano. En conjunto, el trabajo aporta una metodología integrada para el análisis, implementación y control de estrategias de oxidación química orientadas a mejorar la remoción de manganeso en plantas potabilizadoras convencionales.

Palabras clave: manganeso; tratamiento de agua potable; oxidación; permanganato de potasio; dióxido de cloro; interoxidación; cinética de oxidación; punto de aplicación del oxidante.

Abstract

Manganese poses a challenge to conventional drinking water treatment because of the difficulty of promoting its oxidation, precipitation, and removal within the contact times available at treatment plants. Its presence can contribute to deposit formation in distribution systems and cause turbidity, discoloration, and consumer rejection, while international recommendations are evolving toward increasingly lower concentrations in treated water.

This research examines the use of chemical oxidants for manganese control, with particular emphasis on the behavior of chlorine dioxide (ClO_2) and potassium permanganate ($KMnO_4$), including their mechanisms of action, interactions, and application conditions. In particular, the feasibility of an intermediate oxidation strategy using $KMnO_4$ applied to clarified water immediately upstream of filtration is evaluated as an alternative to conventional intermediate chlorination.

The methodology integrates thermodynamic, kinetic, experimental, and operational analyses. Specific Pourbaix diagrams were developed using the Nernst equation, and the effects of temperature, manganese concentration, and inorganic carbon were evaluated. In addition, oxidation kinetics, interactions between oxidants and with powdered activated carbon, overdosing risks, and operational control conditions based on pH, redox potential (Eh), manganese, and residual permanganate were assessed. The proposed strategy was implemented and evaluated at the Laguna del Cisne Water Treatment Plant (Canelones, Uruguay), together with a statistical analysis of operational time series for manganese, turbidity, and water-quality complaints.

The results show that Pourbaix diagrams are useful tools for interpreting manganese transformations, although they must be complemented by kinetic considerations to assess whether such transformations can occur within the contact times available at the treatment plant. Both ClO_2 and $KMnO_4$ provide thermodynamically favorable conditions for manganese oxidation and can achieve kinetics compatible with the available plant contact times under suitable pH, temperature, and dosing conditions, although they differ in application requirements, interactions, secondary products, and operational considerations. The analysis also identifies the dosing point as a strategic variable: applying $KMnO_4$ to clarified water reduces the influence of competing oxidant demands present in raw water and allows filtration to act as an immediate barrier for retaining the MnO_2 formed.

The operational evaluation covering August 2025 to July 2026 showed a change in system behavior following implementation. Mean turbidity in the pumped water decreased from 0.301 to 0.177 NTU (−41.2%), with statistically significant differences between the Pre and Post periods ($p < 0.001$) and a significant reduction in variability. For manganese, concentrations in pumped water were lower during the Post period when the analysis was restricted to defined raw-water manganese ranges (−20.7% to −24.4%; Mann–Whitney, $p < 0.05$). However, raw-water manganese concentrations also remained lower during the Post period within these subsets, preventing the independent effect of the operational modification from being fully isolated. In addition, the association between manganese and turbidity, both measured in pumped water, that was observed before the operational change was no longer statistically significant during the Post period. A positive temporal association was also observed between pumped-water turbidity and water-quality complaints; this was considered complementary rather than

causal evidence. These findings are consistent with a favorable change in the operational behavior of the pumped water following implementation, although the observational nature of the analysis does not allow all observed changes to be attributed exclusively to the operational modification.

As a result, an integrated intermediate oxidation strategy using $KMnO_4$ is proposed, together with an operational control scheme based on the combined monitoring of pH, Eh, manganese, residual permanganate, turbidity, and residual chlorine. Implementation showed favorable technical and operational feasibility for the case study. A preliminary assessment of trihalomethanes (THMs), based on two monitoring campaigns conducted after implementation, showed low THM indices under the new treatment configuration. In August 2026, a THM index of 0.2 was directly measured in water produced at the Laguna del Cisne Water Treatment Plant after final chlorination and before blending with water supplied from the metropolitan system. Overall, this study provides an integrated methodology for the analysis, implementation, and control of chemical oxidation strategies aimed at improving manganese removal in conventional drinking water treatment plants.

Keywords: manganese; drinking water treatment; oxidation; potassium permanganate; chlorine dioxide; intermediate oxidation; oxidation kinetics; oxidant application point.

Índice

CAPÍTULO 1 17

1.1 Usina potabilizadora Laguna del Cisne, Salinas, Canelones: caso de estudio y origen de la investigación 18

1.2 Diagrama conceptual de la investigación 28

1.3 Alcance y objetivos 29

1.3.1 Alcance 29

1.3.2 Objetivos 30

CAPÍTULO 2 32

MANGANESO EN EL AGUA POTABLE 32

2.1 Descripción de la problemática y reseña histórica, evolución normativa 32

2.1.1 Reseña histórica 32

2.1.2 Evolución normativa 34

2.2 Presencia de manganeso y sus transformaciones 37

2.3 Transformaciones destacadas del manganeso asociadas al agua potable 43

2.3.1 Principales transformaciones del manganeso en la fuente. 44

2.3.2 Principales transformaciones del manganeso durante el tratamiento del agua 49

2.3.3 Principales transformaciones del manganeso en redes de distribución. 51

2.4 Resumen del capítulo 53

CAPÍTULO 3 56

TRATAMIENTO DEL MANGANESO POR OXIDACIÓN QUÍMICA - TECNOLOGÍAS PROPUESTAS 56

3.1 Conceptos preliminares 56

3.2 Dióxido de cloro 59

3.3 Permanganato de potasio 66

3.4 Resumen y comparación de las tecnologías ClO_2/$KMnO_4$ 69

CAPÍTULO 4 74

DESARROLLO METODOLÓGICO Y RESULTADOS ESPECÍFICOS 74

4.1 Estrategia metodológica general de la investigación 74

4.2 Desarrollo metodológico 77

4.3 Diagramas de Pourbaix para las transformaciones de interés del manganeso en el agua 78

4.3.1 Ecuaciones fundamentales e hipótesis de trabajo 78

4.3.2 Análisis de sensibilidad frente a cambios de temperatura 81

4.3.3 Análisis de sensibilidad frente a cambios en la concentración de manganeso 82

4.3.4 Análisis de sensibilidad frente a cambios en la concentración del carbono inorgánico 84

4.3.5 Análisis de sensibilidad frente a cambios en los niveles de manganeso y carbono inorgánico 85

4.3.6 Resultados del análisis de sensibilidad de variables 87

4.3.7 Determinación teórica de zonas de estabilidad del MnO_2 y análisis de sensibilidad respecto a temperatura y niveles de manganeso. 88

4.4 Interacciones esperadas entre ClO_2 y $KMnO_4$ 92

4.5 Análisis de interacción del ClO_2/$KMnO_4$ con el carbón activado. 99

4.5.1 Carbón activado – ClO_2 101

4.5.2 Carbón activado – $KMnO_4$ 102

4.6 Cinéticas de reacción del ClO_2/$KMnO_4$ 104

4.7 Análisis termodinámico y potenciales de reacción del sistema Mn - ClO_2 118

4.8 Análisis termodinámico y potenciales de reacción del sistema Mn – $KMnO_4$ 122

4.9 Integración de los potenciales de los pares oxidantes con el diagrama Eh–pH y análisis de la fuerza impulsora de reacción 125

4.10 Determinación teórica de las condiciones de teñido del permanganato mediante Eh y MnO_4^- libre. 129

4.11 Control operacional del proceso de dosificación de permanganato de potasio 132

4.11.1 Niveles de control del proceso propuestos 133

4.11.2 Resumen y comparación de niveles de control 138

4.12 Herramientas experimentales y metodología de ajuste operacional para el control de la sobredosificación con $KMnO_4$ 140

4.12.1 Ensayos de detección semicuantitativa de permanganato residual mediante DPD 140

4.12.2 Metodología propuesta para el ajuste del límite operacional de Eh durante la interoxidación con $KMnO_4$ 145

4.13 Propuesta de interoxidación con permanganato de potasio y evaluación del caso de estudio, Usina Laguna del Cisne 153

4.13.1 Interoxidación con $KMnO_4$ 153

4.13.2 Implementación en la Usina Laguna del Cisne 156

4.13.3 Análisis estadístico exploratorio del desempeño con los cambios implementados, manganeso, turbiedad, reclamos. 162

4.13.4 Evaluación preliminar de la formación de trihalometanos, febrero–agosto de 2026 177

4.14 Resumen del capítulo 182

CAPÍTULO 5 185

RESULTADOS Y DISCUSIÓN 185

5.1 Interpretación de las transformaciones del manganeso 186

5.2 Evaluación integrada de oxidantes 189

5.3 Interacciones entre productos y etapas del tratamiento 192

5.4 Fundamento de la interoxidación 194

5.5 Riesgos y propuesta de control operacional 196

5.6 Implementación de la estrategia propuesta en la Laguna del Cisne 198

5.7 Resumen del capítulo 203

CAPÍTULO 6 205

CONCLUSIONES, LIMITACIONES Y PERSPECTIVAS FUTURAS 205

6.1 Conclusiones 205

6.2 Limitaciones 209

6.3 Perspectivas futuras 213

REFERENCIAS 216

ANEXO I – POURBAIX, NERNST, POTENCIAL REDOX 225

I. HISTORIA Y EL PLANTEO DE POURBAIX 225

II. RELACIÓN EH Y ORP 229

ANEXO II – LA ECUACIÓN DE NERNST Y LOS DIAGRAMAS DE POURBAIX. APLICACIÓN AL ESTUDIO DEL AMBIENTE. 236

I. PRESENTACIÓN TEÓRICA 236

II. APLICACIÓN GENERAL AL ESTUDIO DEL AMBIENTE 238

ANEXO III – RESOLUCIÓN DE LA ECUACIÓN DE NERNST Y DIAGRAMAS DE POURBAIX, PARA TRANSFORMACIONES DE INTERÉS DEL MANGANESO EN EL AGUA POTABLE 243

ANEXO IV – RESULTADOS DE ANÁLISIS DE COMPUESTOS ORGÁNICOS PURGABLES: THM Y OTROS COMPUESTOS ORGÁNICOS 253

Índice de ilustraciones

Ilustración 1 Esquema de distribución sistema Atlántida. Fuente: imagen generada con ChatGPT a partir de OSE, MN_PSA_V03, 2024. 19

Ilustración 2 Contexto operacional Usina Laguna del Cisne, manganeso, turbiedad y reclamos (octubre/2024–julio/2026). Fuente: elaboración propia a partir de registros operacionales y de atención comercial (OSE). 21

Ilustración 3 Evolución de barreras para manganeso en la Usina Laguna del Cisne. Imagen generada con ChatGPTa partir de OSE, MN_PSA_V03, 2024. 24

Ilustración 4 Esquema de funcionamiento de la Usina Laguna del Cisne, previo a febrero 2026. Imagen generada con ChatGPT a partir de OSE, MN_PSA_V03, 2024. 25

Ilustración 5 Controles operacionales de dosificación de oxidantes, Eh-pH-T. Preoxidación (arriba), antes y luego de filtros (abajo) 27

Ilustración 6 Diagrama conceptual. Integración del análisis termodinámico, cinético y operacional para optimizar la remoción de manganeso en agua potable. Imagen generada con ChatGPT. 28

Ilustración 7 Diagrama de Pourbaix. Zona extendida: especies de Manganeso a 25 °C, Mn=1 mg/L; $CaCO_3$=100 mg/L. Elaboración propia a partir de HSC Chemistry™ Software (s. f.). Recuadro negro: zona de interés. 40

Ilustración 8 Diagrama de Pourbaix. Zona acotada para especies de Manganeso a 25 °C, Mn=1 mg/L; $CaCO_3$=100 mg/L. Fuente: elaboración propia a partir de HSC Chemistry™ Software (s. f.). 42

Ilustración 9 Secuencias de procesos redox y comportamiento del manganeso en ambientes naturales. Imagen generada con ChatGPT con base en Schüring y otros (1999); KUMARASAMY y otros (2021); Mehner y otros (2022). 46

Ilustración 10 Cambios en el aceptor de electrones con la profundidad. Izquierda: Mehner y otros (2022). Derecha: Kumarasamy y otros (2021). 47

Ilustración 11 Esquema de Pourbaix para aguas en ambientes naturales. Imagen generada con ChatGPTcon base en Poinssot y otros (2012). 48

Ilustración 12 Mecanismo de secuestro de manganeso soluble mediante precipitados de MnO_2. Fuente: imagen generada con ChatGPT. 51

Ilustración 13 Transformaciones del manganeso en redes de distribución. Fuente: imagen creada con ChatGPTcon base en Rygel (2006). 52

Ilustración 14 Evolución del pensamiento para el control del manganeso en agua potable. Fuente: imagen creada con ChatGPT. 54

Ilustración 15 Secuencia metodológica seguida para evaluar una estrategia de interoxidación con $KMnO_4$ para la remoción de manganeso. Imagen generada por ChatGPT. 76

Ilustración 16 Diagrama de Pourbaix construido para Mn=1 mg/L, $CaCO_3$=100 mg/L, T=25 °C. 81

Ilustración 17 Diagrama de Pourbaix construido para Mn=1 mg/L, CaCO3=100 mg/L, T=0 °C. 82

Ilustración 18 Diagrama de Pourbaix construido para Mn=1 mg/L, $CaCO_3$=100 mg/L, T=25 °C. 83

Ilustración 19 Diagrama de Pourbaix construido para Mn=10 mg/L, $CaCO_3$=100 mg/L, T=25 °C. 83
Ilustración 20 Diagrama de Pourbaix construido para Mn=1 mg/L, $CaCO_3$=100 mg/L, T=25 °C. 84
Ilustración 21 Diagrama de Pourbaix construido para Mn=1 mg/L, $CaCO_3$=1000 mg/L, T=25 °C. 85
Ilustración 22 Diagrama de Pourbaix construido para Mn=1 mg/L, CaCO3=100 mg/L, T=25 °C. 86
Ilustración 23 Diagrama de Pourbaix construido para Mn=10 mg/L, CaCO3=1000 mg/L, T=25 °C. 86
Ilustración 24 Potenciales extremos de estabilidad del MnO_2. pH = 5, 1 mg/L Mn. 90
Ilustración 25 Potenciales extremos de estabilidad del MnO_2. pH = 7, 1 mg/L Mn. 90
Ilustración 26 Potenciales extremos de estabilidad del MnO_2. pH = 9, 1 mg/L Mn. 90
Ilustración 27 Potenciales extremos de estabilidad del MnO_2; 25 °C; 1 mg/L Mn. 91
Ilustración 28 Potenciales extremos de estabilidad del MnO_2; 5 °C; 0,1 mg/L Mn. 92
Ilustración 29 Tiempos aparentes integrados t_{90},aq para la oxidación de Mn(II) mediante ClO_2 y $KMnO_4$ en función del pH, temperatura y concentración inicial de Mn. Se considera únicamente el término de oxidación en fase acuosa, una dosis inicial igual a 2× la demanda estequiométrica, k_1(T) corregida por Arrhenius y [OH^-] calculada con Kw(T). El consumo del oxidante se integra estequiométricamente. Las líneas horizontales indican 30 y 60 s. Los valores son referencias comparativas del mecanismo homogéneo y no tiempos integrales de remoción. 113
Ilustración 30 Representación conceptual de la demanda competitiva y de las diferentes escalas de reactividad de especies reducidas frente al permanganato en matrices acuosas. Arriba: Reactividad relativa. Fuente: imagen generada con ChatGPT con base en Knocke y otros (1991), USEPA, (1999), Urynowicz y otros (2008), Song y otros (2021), Liping y otros (2024). Abajo: Decaimiento relativo de concentraciones. Fuente: imagen generada por ChatGPTcon base en Knocke y otros (1991), USEPA, (1999), Liping y otros (2024), Cha y otros (2012), Mumford y otros (2005). 117
Ilustración 31 Integración de los potenciales de los pares oxidantes ClO_2/ClO_2^- y MnO_4^-/MnO_2 con las regiones de estabilidad termodinámica del sistema Mn–H_2O. T = 15 °C; Mn = 0,5 mg/L; MnO_4^- en relación estequiométrica inicial. 126
Ilustración 32 Potencial de celda teórico para la oxidación de Mn(II) mediante ClO_2 y $KMnO_4$ en función del pH; T = 15 °C y Mn = 0,5 mg/L, MnO_4^- en relación estequiométrica inicial. 128
Ilustración 33 Niveles de control de dosificación de KMnO4. Imagen generada con ChatGPT. 139
Ilustración 34 Fundamento espectrofotométrico de la determinación de permanganato mediante DPD. Fuente: reproducido de Liu y otros (2018). 141
Ilustración 35 Preparación de soluciones de permanganato y diluciones. 142
Ilustración 36 Curva de calibración preliminar de $KMnO_4$ residual mediante DPD. Fuente: elaboración propia. 143
Ilustración 37 Relación entre concentraciones de $KMnO_4$ y lectura en fotómetro mediante reacción con DPD. Izquierda 510 nm y 551 nm (Liu, y otros, 2018); derecha 528 nm elaboración propia experimental. 144
Ilustración 38 Sobredosificación con $KMnO_4$, esquema operacional y de acciones. Imagen generada con ChatGPT. 152

Ilustración 39 Ensayos de jarras realizados para ajustes de dosis en la Usina Laguna del Cisne. 158
Ilustración 40 Esquema de tratamiento Usina Laguna del Cisne: 1/2023-1/2026 (arriba), 2/2026-actualidad (abajo). Fuente: imagen generada con ChatGPT. 159
Ilustración 41 Esquema integrado de remoción de manganeso en la Usina Laguna del Cisne. Fuente: imagen generada con ChatGPT. 160
Ilustración 42 Niveles de control del proceso de interoxidación con $KMnO_4$. 161
Ilustración 43 Contexto operacional de la Usina Laguna del Cisne: manganeso, turbiedad y reclamos (octubre/2024 – julio/2026). Fuente: elaboración propia a partir de registros operacionales y de atención comercial (OSE). 163
Ilustración 44 Contexto operacional de la Usina Laguna del Cisne manganeso, turbiedad y reclamos (agosto/2025 – julio/2026). Fuente: elaboración propia a partir de registros operacionales e información comercial (OSE). 164
Ilustración 45 Niveles de turbiedad y manganeso para el período agosto/2025 – julio/2026. 165
Ilustración 46 Coeficientes de Spearman manganeso y turbiedad en agua elevada, ventana agosto/2025 – julio/2026. 166
Ilustración 47 Niveles de turbiedad y reclamos para el período agosto/2025–julio/2026. 167
Ilustración 48 Niveles de manganeso para el período agosto/2025–julio/2026. 168
Ilustración 49 Comparación pre/post del manganeso en agua elevada para registros restringidos según la concentración de manganeso en agua bruta. 170
Ilustración 50 Evolución de la turbiedad del agua elevada para el período agosto/2025–julio/2026. 172
Ilustración 51 Comparación estadística de la turbiedad en agua elevada entre los períodos pre, transición y post. 174
Ilustración 52 Síntesis de los principales resultados del análisis estadístico para la ventana agosto de 2025–julio de 2026. Fuente: imagen generada con ChatGPT. 177
Ilustración 53 Evaluación preliminar del Índice de trihalometanos luego de la implementación de la interoxidación con $KMnO_4$. Fuente: imagen generada con ChatGPT. 181
Ilustración 54 Síntesis de resultados obtenidos. Fuente: imagen generada con ChatGPT. 204
Ilustración 55 Extremos naturales de respiración aeróbica y anaerobiosis para diferentes presiones parciales de O_2 y H_2 (EVANGELOU, 1998). 240
Ilustración 56 Diagrama Pourbaix para los límites ambientales típicos 2D y 3D (Pesterfield, y otros, 2012). 241
Ilustración 57 Fracciones de C inorgánico a partir del pH, sistema carbonatos acuoso Fuente: Manahan (2000). 245

Índice de tablas

Tabla 1 Comparación de ClO_2 y $KMnO_4$ 72
Tabla 2 Valores de potencial calculados (mV) para diferentes niveles de ClO_2^-. 97
Tabla 3 Parámetros cinéticos del mecanismo de oxidación en fase acuosa de Mn(II) mediante ClO_2 y $KMnO_4$ (Van Benschoten, y otros, 1992). 109
Tabla 4 Constantes de velocidad corregidas por temperatura (ClO_2 / $KMnO_4$). 110
Tabla 5 Tiempos aparentes integrados $t_{90,aq}$ (s) para la oxidación de Mn(II) mediante ClO_2 considerando exclusivamente el término de fase acuosa. 112
Tabla 6 Tiempos aparentes integrados $t_{90,aq}$ (s) para la oxidación de Mn(II) mediante $KMnO_4$ considerando exclusivamente el término de fase acuosa. 112
Tabla 7 Potenciales de celda para el ClO_2, 1 mg/L Mn. 121
Tabla 8 Potenciales de celda para el ClO_2, 0,5 mg/L Mn. 122
Tabla 9 Potenciales de celda para el ClO_2, 0,1 mg/L Mn. 122
Tabla 10 Potenciales de celda para el $KMnO_4$, 1 mg/L Mn. 124
Tabla 11 Potenciales de celda para el $KMnO_4$, 0,5 mg/L Mn. 124
Tabla 12 Potenciales de celda para el $KMnO_4$, 0,1 mg/L Mn. 125
Tabla 13 Valores de potencial calculados (mV) para exceso de MnO_4^-. T=5 °C. 131
Tabla 14 Valores de potencial calculados (mV) para exceso de MnO_4^-. T=15 °C. 131
Tabla 15 Valores de potencial calculados (mV) para exceso de MnO_4^-. T=25 °C. 132
Tabla 16 Ensayos experimentales de permanganato residual mediante reacción con DPD. 143
Tabla 17 Resumen de ajuste de curvas para $KMnO_4$ (mg/L/µM) – Fotometría DPD (ppm). 144
Tabla 18 Ensayo de laboratorio de sobredosificación con $KMnO_4$. 148
Tabla 19 Seguimiento en planta de sobredosificación con $KMnO_4$. 150
Tabla 20 Coeficientes de correlación de Spearman para la relación turbiedad–manganeso, agosto/2025–julio/2026. 165
Tabla 21 Estadísticos descriptivos de niveles de manganeso en agua bruta, elevada y filtrada, antes y luego de implementar los cambios en la Usina Laguna del Cisne. 169
Tabla 22 Comparación estadística pre/post de manganeso en agua elevada para registros restringidos según la concentración de manganeso en agua bruta. 171
Tabla 23 Estadísticos descriptivos de turbiedad en el agua elevada, antes y luego de implementar los cambios en la Usina Laguna del Cisne. 173
Tabla 24 Estadísticos descriptivos de turbiedad según régimen operacional. 175

Capítulo 1

Introducción

La presencia de manganeso en las fuentes destinadas a la producción de agua potable constituye un desafío operacional para numerosas plantas potabilizadoras, especialmente cuando las concentraciones existentes superan la capacidad de remoción de las barreras convencionales del tratamiento. El manganeso presenta características termodinámicas y cinéticas que pueden dificultar su oxidación, precipitación y separación dentro de los tiempos disponibles en planta. Dependiendo de la concentración y de la forma química en que se encuentre, puede ser necesario incorporar tecnologías específicas, entre ellas la dosificación de oxidantes químicos. Su utilización adecuada requiere comprender las transformaciones involucradas, las velocidades de reacción y las interacciones con las demás etapas del tratamiento.

La presente investigación surge a partir de una problemática operacional concreta observada en la Usina Laguna del Cisne, perteneciente a OSE, donde la presencia recurrente de manganeso en la fuente de abastecimiento motivó la búsqueda de alternativas que permitieran optimizar su remoción y mejorar el desempeño del proceso de potabilización. La experiencia acumulada durante varios años de operación, monitoreo y ajuste de las condiciones de tratamiento constituyó el punto de partida para formular las hipótesis desarrolladas en este trabajo y orientar el análisis de las distintas tecnologías de oxidación química.

Aunque existen diversos oxidantes capaces de promover la oxidación del manganeso, aún persisten interrogantes respecto a la influencia que ejerce el punto de dosificación dentro del tren de tratamiento sobre la eficiencia global de remoción, las interacciones entre reactivos y el desempeño operacional de la planta. Esta investigación se desarrolla a partir de esa pregunta.

En este contexto, la introducción comienza presentando la Usina Laguna del Cisne como caso de estudio y fuente de inspiración de la investigación, describiendo las características del sistema, la problemática observada y la evolución de las estrategias implementadas para el control del manganeso. Posteriormente, se definen el alcance y los objetivos del trabajo, que orientan el desarrollo de los capítulos siguientes y el análisis de las propuestas planteadas.

1.1 Usina potabilizadora Laguna del Cisne, Salinas, Canelones: caso de estudio y origen de la investigación

La usina potabilizadora de Laguna del Cisne se encuentra ubicada en la localidad de Salinas, departamento de Canelones, Uruguay. Dicha usina corresponde al caso de estudio de esta investigación debido a la presencia recurrente de manganeso en la fuente y a sus efectos sobre el tratamiento y la distribución. La misma constituye uno de los principales sistemas de abastecimiento de agua potable de la zona de la Costa de Oro, ya que suministra agua desde la zona comprendida entre la calle Solís del balneario Salinas, hasta el arroyo Solís Chico. Asimismo, el sistema brinda respaldo operacional al sistema Floresta-Costa Azul, que se abastece de la Usina Costa Azul y toma agua desde el arroyo Sarandí, mediante exportación de agua desde Parque del Plata hacia La Floresta, Estación La Floresta y Costa Azul.

Actualmente, el sistema Atlántida, comprendido entre el arroyo Pando y el arroyo Solís Chico, abastece aproximadamente a cuarenta mil conexiones de agua potable, y presenta una marcada variabilidad estacional en la demanda, particularmente durante el período estival, debido al incremento de población asociado al turismo.

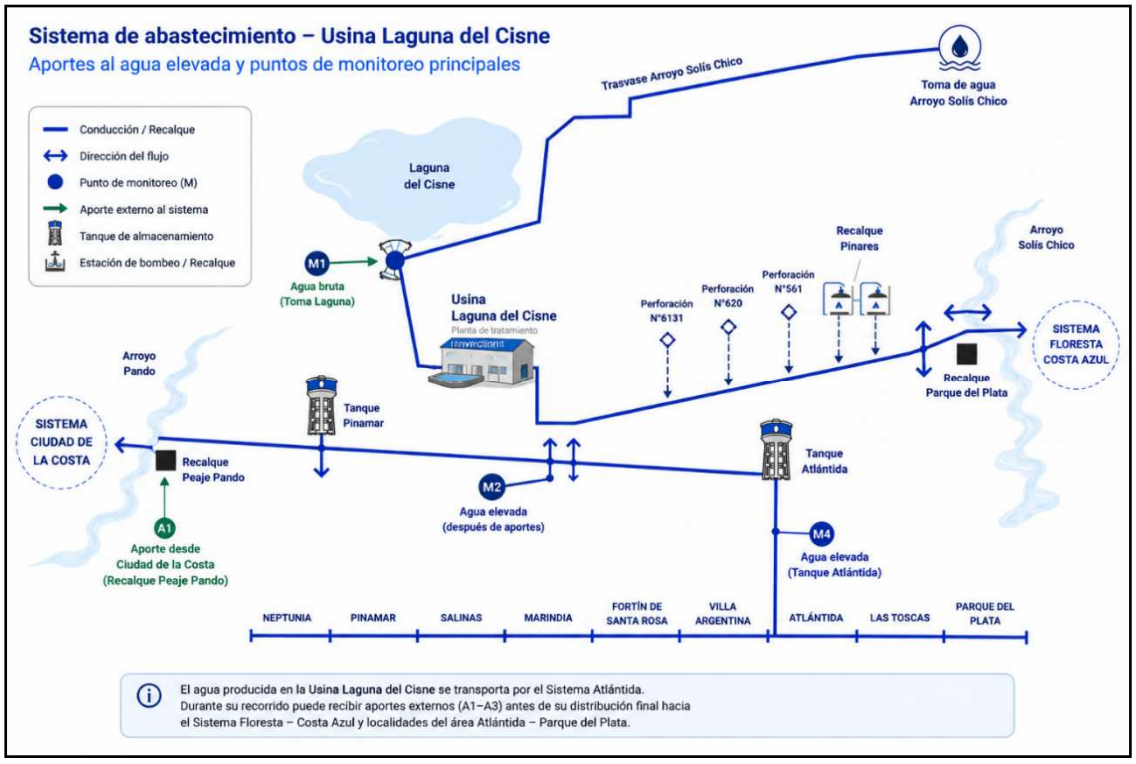


Ilustración 1 Esquema de distribución sistema Atlántida. Fuente: imagen generada con ChatGPT a partir de OSE, MN_PSA_V03, 2024.

La zona comprendida entre la calle Solís de Salinas y el arroyo Solís Chico presenta abastecimiento exclusivo de agua producida en la Usina de Laguna del Cisne.

Hasta febrero de 2026, la planta potabilizadora de Laguna del Cisne operó mediante dos líneas paralelas de tratamiento convencional que incluían preoxidación química con dióxido de cloro y permanganato de potasio, dosificación eventual de carbón activado en polvo, coagulación, floculación, clarificación mediante decantación de alta tasa, intercloración, filtración y desinfección final. Desde febrero de 2026, la dosificación

de permanganato fue trasladada hacia el agua clarificada, antes de la filtración, y la intercloración fue eliminada, manteniéndose la desinfección final mediante cloro gaseoso.

La capacidad teórica máxima de tratamiento de la planta es de aproximadamente 1200 m^3/h, aunque los caudales máximos sostenidos en operación se sitúan habitualmente en torno a 750 m^3/h.

La cuenca asociada a la Laguna del Cisne posee una superficie aproximada de 5100 ha y tiene como principales tributarios a la Cañada del Cisne y al arroyo Piedra del Toro. Las características naturales de esta cuenca, sumadas a la variabilidad hidrológica y ambiental, han condicionado históricamente la calidad del agua bruta destinada a la potabilización.

Entre las problemáticas de calidad más relevantes se destaca la presencia recurrente de manganeso en la fuente de abastecimiento. Este elemento representa un desafío significativo para el tratamiento del agua potable debido a la dificultad de generar las condiciones termodinámicas y cinéticas necesarias para promover su oxidación y precipitación completa dentro de los tiempos de residencia disponibles en planta. Como consecuencia, la remoción mediante las barreras convencionales de clarificación y filtración puede resultar insuficiente durante determinados eventos.

La Laguna del Cisne constituye una de las principales fuentes de abastecimiento de agua potable de la Región Centro de OSE. Las características de esta fuente superficial determinan una marcada variabilidad temporal en la concentración de manganeso presente en el agua bruta, lo que representa un desafío relevante para la operación de la planta potabilizadora. Paralelamente, la evolución de los reclamos asociados a la calidad del agua constituye un indicador complementario del desempeño del sistema desde la perspectiva de los usuarios.

Con el propósito de contextualizar el problema que motivó este trabajo, la **Ilustración 2** presenta la evolución de las concentraciones de manganeso en el agua elevada, turbiedad y reclamos registrados durante el período analizado, octubre/2024 – julio/2026.

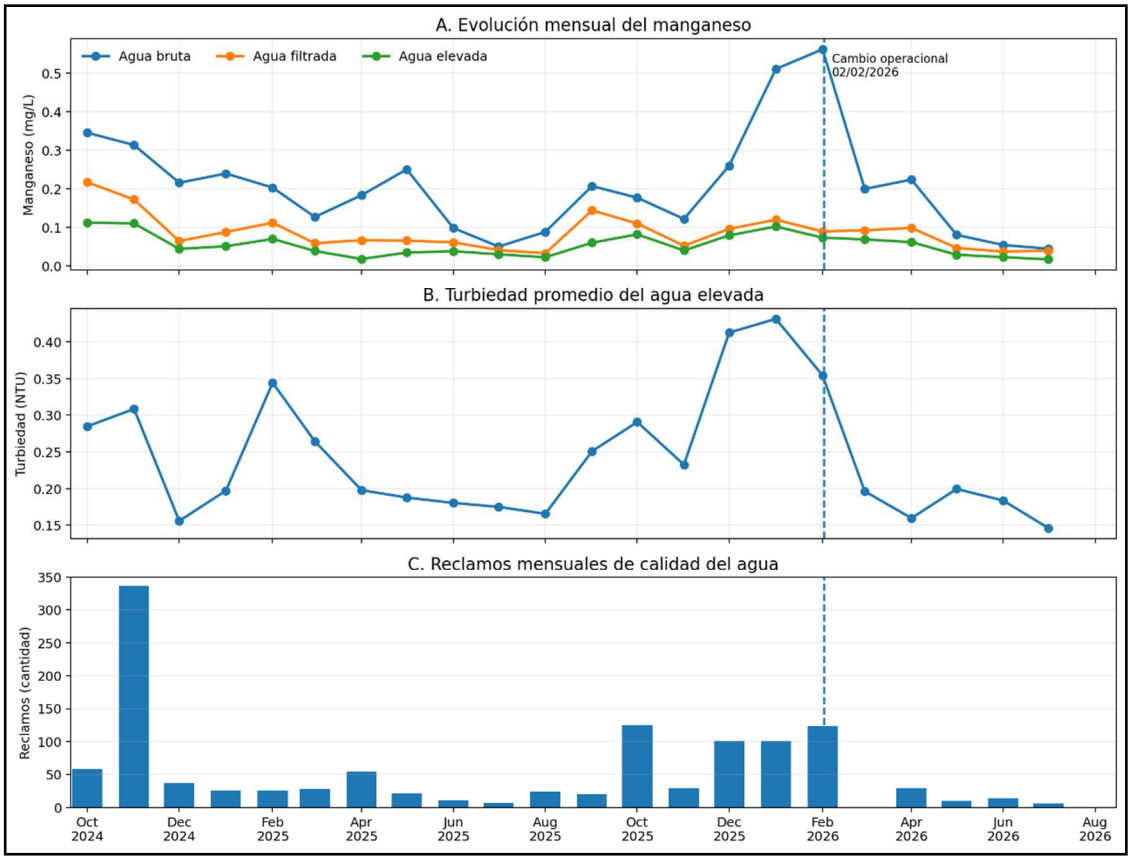


Ilustración 2 Contexto operacional Usina Laguna del Cisne, manganeso, turbiedad y reclamos (octubre/2024–julio/2026). Fuente: elaboración propia a partir de registros operacionales y de atención comercial (OSE).

Las series analizadas evidencian una elevada variabilidad temporal. Algunos incrementos de reclamos se encuentran asociados a actividades programadas de limpieza de tuberías troncales previas a las temporadas estivales de 2024 y 2025, por lo que no pueden vincularse directamente al comportamiento del manganeso o de la turbiedad del agua elevada. Por otra parte, durante la temporada 2025–2026 se observa un período de incremento de manganeso, turbiedad y reclamos que coincide temporalmente con el

evento operacional que motivó el presente trabajo y la posterior implementación de la estrategia propuesta. En conjunto, estos antecedentes fundamentan la necesidad de estudiar con mayor profundidad los mecanismos de oxidación y remoción del manganeso y de evaluar estrategias operativas que permitan mejorar la estabilidad del agua tratada.

Los antecedentes operacionales del sistema muestran episodios recurrentes de manganeso en la fuente y variaciones en la calidad del agua tratada, particularmente en los niveles de manganeso y turbiedad del agua elevada. Complementariamente, los reclamos de calidad registrados por los usuarios aportan un indicador de las alteraciones percibidas durante la distribución. Estas variables se incorporan posteriormente mediante un análisis estadístico exploratorio orientado a caracterizar su comportamiento y evaluar los cambios observados luego de la modificación operacional implementada en febrero de 2026.

Los episodios de elevadas concentraciones de manganeso suelen presentar un comportamiento estacional, con mayor frecuencia e intensidad durante los períodos cálidos. Asimismo, la fuente presenta variaciones diarias significativas asociadas a los niveles de oxígeno disuelto en la laguna y, particularmente, en la zona de captación. En este contexto, las condiciones de calma y baja acción del viento favorecen la estratificación de la columna de agua y el agotamiento del oxígeno en el sedimento, promoviendo la liberación de manganeso hacia la masa de agua captada.

Las dificultades para el control del manganeso durante el tratamiento adquieren especial relevancia debido a sus efectos posteriores en la red de distribución. La presencia de manganeso remanente favorece su acumulación junto con el hierro y otros compuestos, generando la deposición de precipitados susceptibles de desprenderse ante cambios hidráulicos, incrementos de demanda, roturas o maniobras en la red de distribución. Estos

eventos suelen manifestarse mediante episodios de turbiedad y color en el agua distribuida, provocando un fuerte rechazo por parte de la población abastecida.

Con el objetivo de incrementar las barreras de control para hierro y manganeso, en junio de 2014 la planta incorporó una etapa de preoxidación mediante dióxido de cloro. Posteriormente, en diciembre de 2022, se implementó, adicionalmente, la dosificación de permanganato de potasio sobre la línea de agua bruta, inmediatamente después de la aplicación de dióxido de cloro. Ambas tecnologías se utilizan al inicio del tratamiento y tienen como objetivo generar precipitados de manganeso principalmente, capaces de ser removidos en las etapas de clarificación y filtración. La Usina Laguna del Cisne además presenta la posibilidad de dosificación de carbón activado en polvo al inicio del tratamiento, para el control de compuestos causantes de olor y sabor.

De esta manera, desde 2023 la planta opera con ambas barreras de oxidación química, además de una etapa de intercloración mediante cloro gaseoso. Sin embargo, durante episodios de elevadas concentraciones de manganeso en la fuente, se observó que la configuración existente no siempre permitió garantizar el control sostenido del problema. Asimismo, surgieron interrogantes respecto al uso simultáneo de ambos oxidantes, sus posibles interacciones y su relación con la aplicación de carbón activado en polvo.

Por este motivo, se planteó e implementó la interoxidación con permanganato de potasio en febrero de 2026 en sustitución de la intercloración, como una alternativa destinada a mejorar el control del manganeso.

En la **Ilustración 3** se muestra un esquema de la evolución histórica de los cambios operacionales hasta la incorporación de una etapa de interoxidación con $KMnO_4$ como alternativa a la intercloración llevada a cabo hasta el momento.

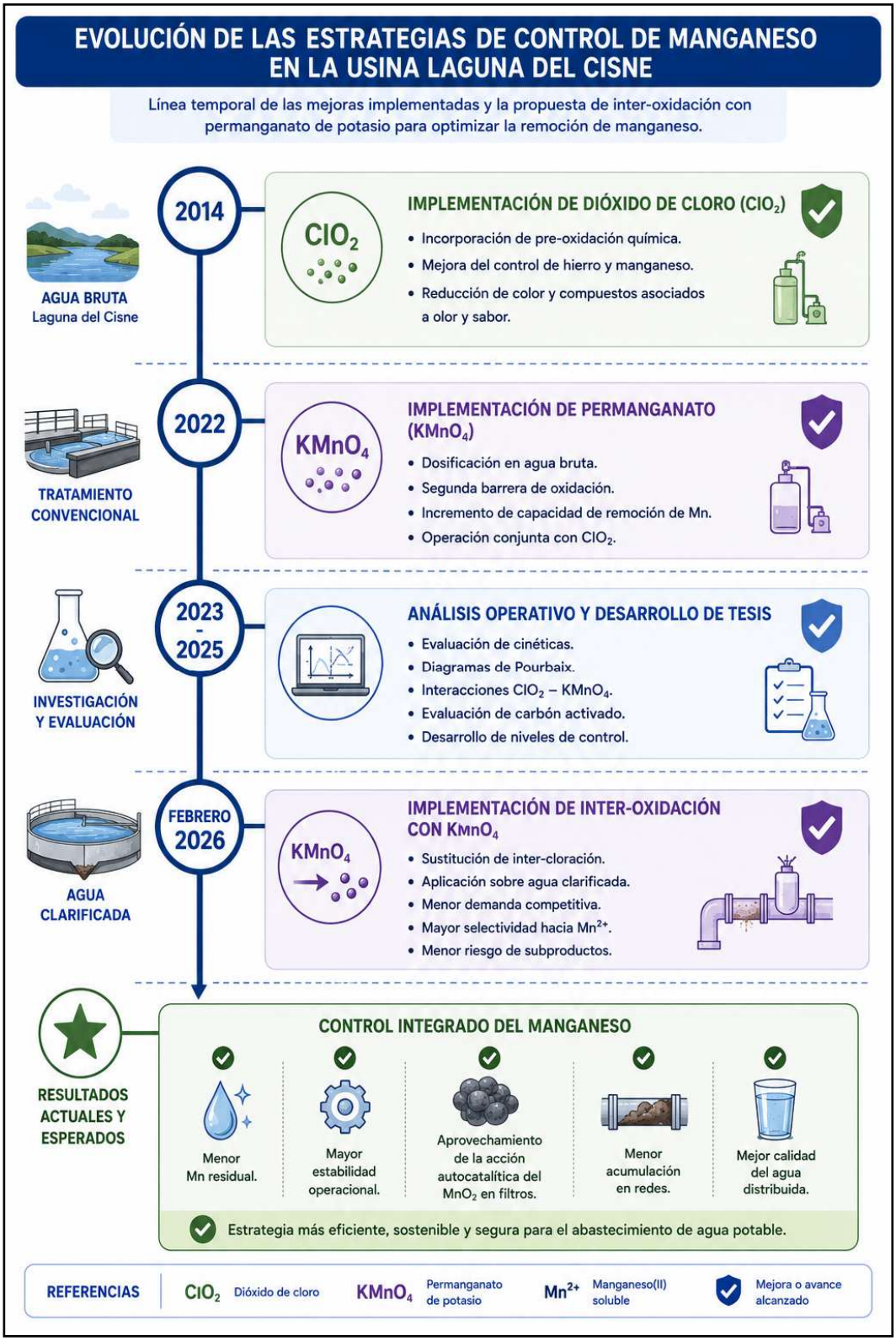


Ilustración 3 Evolución de barreras para manganeso en la Usina Laguna del Cisne. Imagen generada con ChatGPTa partir de OSE, MN_PSA_V03, 2024.

Estas observaciones permitieron delimitar los principales aspectos a estudiar: las transformaciones del manganeso durante el tratamiento, las interacciones entre oxidantes y la influencia del punto de aplicación sobre la eficiencia de remoción.

En la **Ilustración 4** se muestra un esquema de la operación previo a las modificaciones realizadas en febrero de 2026.

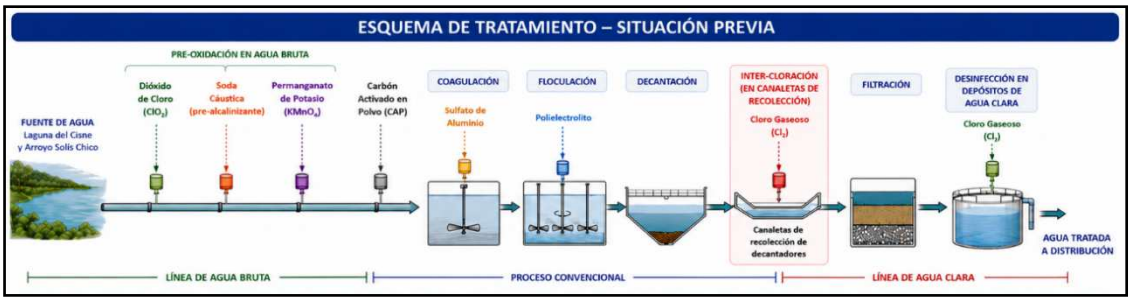


Ilustración 4 Esquema de funcionamiento de la Usina Laguna del Cisne, previo a febrero 2026. Imagen generada con ChatGPT a partir de OSE, MN_PSA_V03, 2024.

En la situación previa a febrero de 2026, se mantuvieron niveles de control operacionales para el uso de oxidantes químicos, así como el monitoreo de los niveles de manganeso. En particular, el monitoreo del manganeso se realiza de forma rutinaria dentro de los controles operacionales, en agua bruta, decantada, filtrada y elevada (depósitos de agua clara).

Las concentraciones de manganeso medidas en agua elevada pueden encontrarse influenciadas por la incorporación variable de agua proveniente de otros sistemas. No obstante, para la evaluación estadística desarrollada en este trabajo, se seleccionó el manganeso en agua elevada debido a la mayor consistencia y continuidad de los registros disponibles y, especialmente, porque corresponde al mismo punto del sistema en el que se determina la turbiedad utilizada en el análisis. Esto permite evaluar ambas variables sobre una base operacional común. En consecuencia, los resultados se interpretan como indicadores del comportamiento del agua elevada y no como una medida aislada de la

eficiencia específica del tratamiento de Laguna del Cisne. El manganeso en agua filtrada se mantiene como una variable relevante para el control operacional del proceso.

Los controles de manganeso responden a la variabilidad de sus niveles en la fuente y cambios observados en el tratamiento, alcanzando frecuencias de hasta dos horas durante eventos puntuales. Estos controles se realizan en el agua bruta, decantada, filtrada y elevada.

El monitoreo de los niveles de manganeso se realiza mediante equipo fotométrico HACH DR/890 y DR/900, adecuados para este tipo de determinaciones a nivel de laboratorio en planta.

Respecto a los controles operacionales del uso de oxidantes, estos incluyen el monitoreo del agua bruta mediante una sonda multiparamétrica instalada en la laguna sobre la toma de agua, casetas para el monitoreo continuo de temperatura, pH, Eh y conductividad, ubicadas luego de la aplicación de dióxido de cloro, después de aplicar permanganato de potasio (actualmente previo al ingreso a filtros) y una última en la salida del agua filtrada.

En la **Ilustración 5** se muestran las casetas de monitoreo operacional continuo para el uso de oxidantes químicos.



Ilustración 5 Controles operacionales de dosificación de oxidantes, Eh-pH-T. Preoxidación (arriba), antes y luego de filtros (abajo).

La experiencia operacional acumulada en Laguna del Cisne permitió identificar múltiples aspectos asociados al comportamiento del manganeso durante el tratamiento, así como las ventajas, limitaciones e interacciones entre los distintos oxidantes químicos utilizados. Particularmente, se observaron fenómenos asociados a las demandas

competitivas de oxidante en agua bruta, interferencias entre oxidantes, interacción con carbón activado en polvo y limitaciones operacionales vinculadas a tiempos de reacción y formación de subproductos.

En este contexto, la experiencia operacional de la Usina Laguna del Cisne constituyó el caso de estudio a partir del cual se desarrolló la propuesta de interoxidación con permanganato de potasio analizada en esta investigación.

1.2 Diagrama conceptual de la investigación

En la **Ilustración 6** se muestra un esquema conceptual de la investigación, siguiendo una propuesta metodológica para su desarrollo.

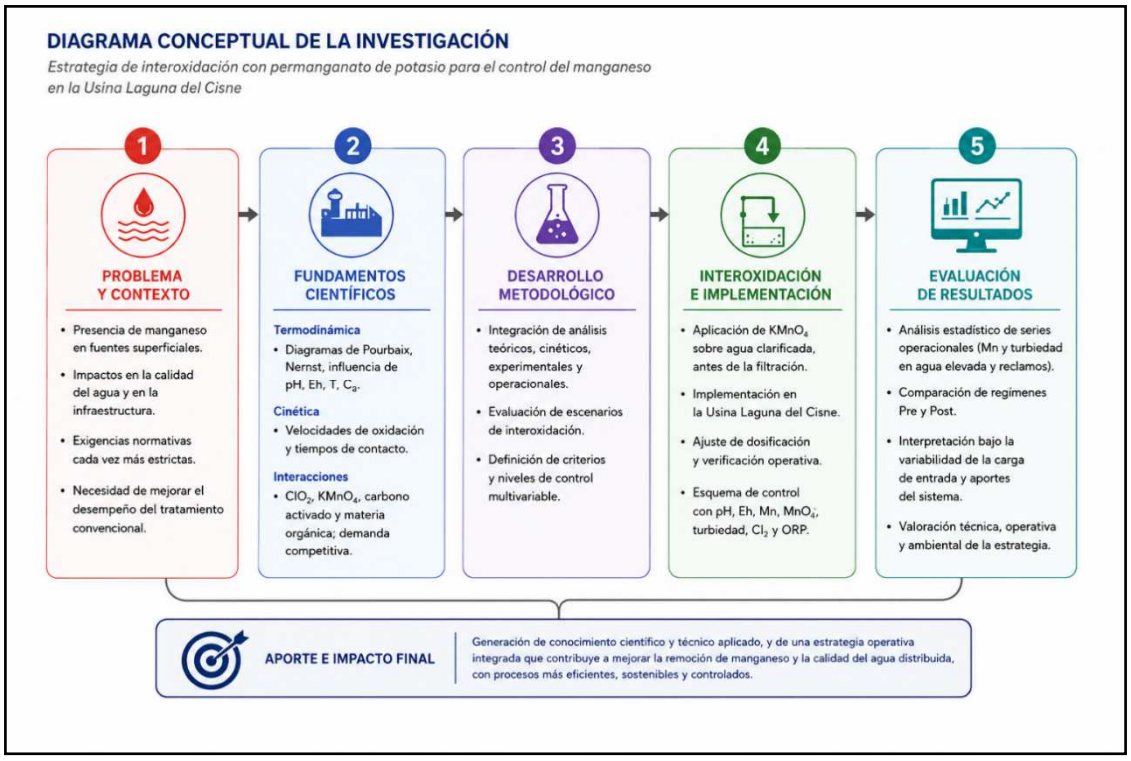


Ilustración 6 Diagrama conceptual. Integración del análisis termodinámico, cinético y operacional para optimizar la remoción de manganeso en agua potable. Imagen generada con ChatGPT.

1.3 Alcance y objetivos

1.3.1 Alcance

El presente trabajo aborda la problemática asociada a la remoción de manganeso durante el tratamiento del agua potable, considerando particularmente el uso de oxidantes químicos como herramienta para promover su transformación desde formas solubles hacia precipitados removibles mediante tratamiento convencional.

Inicialmente, se desarrolla una descripción de la problemática asociada a la presencia de manganeso en fuentes de abastecimiento de agua potable, sus efectos sobre la calidad del agua y las dificultades asociadas a su control. Posteriormente, se profundiza en las tecnologías de oxidación química mediante dióxido de cloro (ClO_2) y permanganato de potasio ($KMnO_4$), analizando sus mecanismos de acción, condiciones favorables de utilización y comportamiento durante las etapas de tratamiento convencional.

El trabajo desarrolla y analiza las transformaciones del manganeso durante los procesos de oxidación química, considerando aspectos termodinámicos, cinéticos y operacionales relevantes para plantas potabilizadoras convencionales. Particularmente, se estudian el dióxido de cloro y el permanganato de potasio, sus mecanismos de acción, sus posibles interacciones mutuas y con el carbón activado en polvo, y las implicancias derivadas de su ubicación dentro del tren de tratamiento. Se profundiza especialmente en la utilización del permanganato durante una etapa de interoxidación previa a la filtración.

La investigación toma como principal caso de estudio a la Usina Laguna del Cisne, ubicada en la Costa de Oro, departamento de Canelones, Uruguay. Esta planta potabilizadora utiliza dióxido de cloro y permanganato de potasio como tecnologías de oxidación química y dispone, además, de dosificación eventual de carbón activado en

polvo. Dicha planta contaba hasta febrero de 2026 con una etapa de intercloración, constituyendo un caso de interés para el análisis de viabilidad de las propuestas desarrolladas.

Se plantea una hipótesis sobre las mejoras en la remoción del manganeso al aplicar permanganato de potasio sobre agua clarificada (interoxidación). Durante el desarrollo se evalúa su implementación en la Usina Laguna del Cisne, en sustitución de la intercloración y manteniendo la desinfección final con cloro, considerando su viabilidad técnica, sus potenciales ventajas y los riesgos operacionales asociados.

¿Puede optimizarse la remoción de manganeso durante el tratamiento convencional del agua potable mediante una estrategia de interoxidación con permanganato de potasio aplicada sobre agua clarificada, sustentada en un análisis integrado termodinámico, cinético y operacional?

1.3.2 Objetivos

1.3.2.1 OBJETIVO GENERAL

Aportar al conocimiento de la utilización de oxidantes químicos para el control del manganeso durante el tratamiento convencional del agua potable, con énfasis en el comportamiento del dióxido de cloro y el permanganato de potasio.

1.3.2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Analizar las transformaciones del manganeso bajo diferentes condiciones de pH, potencial redox y temperatura, utilizando herramientas de análisis termodinámico y cinético.

2. Evaluar la conveniencia de utilizar dióxido de cloro y permanganato de potasio para el control del manganeso durante el tratamiento del agua potable.

3. Evaluar posibles interacciones entre dióxido de cloro, permanganato de potasio y carbón activado en polvo.

4. Analizar los riesgos operacionales asociados a la utilización de oxidantes químicos, particularmente respecto a la formación de subproductos y sobredosificación.

5. Evaluar la viabilidad técnica de utilizar permanganato de potasio durante una etapa de interoxidación previa a la filtración convencional.

Los capítulos siguientes desarrollan progresivamente los fundamentos científicos, el desarrollo metodológico, los resultados obtenidos y la discusión integrada que sustentan la propuesta tecnológica presentada.

Capítulo 2

Manganeso en el agua potable

Para comprender el fundamento de la estrategia propuesta, resulta necesario analizar primero la problemática del manganeso asociada al agua potable y sus hitos históricos, la evolución normativa, así como su comportamiento en medio acuoso, la evolución del conocimiento sobre su control y los mecanismos que determinan su permanencia en forma soluble o precipitada.

2.1 Descripción de la problemática y reseña histórica, evolución normativa

2.1.1 Reseña histórica

La problemática asociada al manganeso en el agua potable ha sido reconocida desde finales del siglo XIX, principalmente debido a la aparición de depósitos oscuros, turbiedad y alteraciones estéticas observadas en sistemas de abastecimiento. A diferencia de otros parámetros de calidad, el manganeso presenta la particularidad de poder encontrarse en concentraciones relativamente elevadas sin generar señales visuales cuando permanece en forma soluble. Sin embargo, al oxidarse y precipitar, incluso a concentraciones muy bajas, puede producir coloración, turbiedad y acumulación de depósitos en tuberías e instalaciones.

Los primeros reportes documentados se vinculan principalmente a sistemas abastecidos por aguas subterráneas, donde la presencia de manganeso disuelto y hierro generaba problemas operacionales recurrentes. Diversas observaciones realizadas en

Europa, entre finales del siglo XIX y comienzos del siglo XX, describieron la formación de incrustaciones negras en tuberías y depósitos, e identificaron progresivamente al manganeso como una problemática específica del abastecimiento de agua potable (Zapffe, 1933).

Un acontecimiento particularmente relevante ocurrió en Breslau, Alemania, en 1906, donde un episodio severo de agua turbia asociado al manganeso impulsó el desarrollo de investigaciones específicas sobre su remoción. A partir de este período, surgieron dos enfoques principales para explicar y comprender las transformaciones del manganeso en el agua: uno basado en procesos biológicos, asociado a la actividad de microorganismos oxidantes del manganeso, y otro fundamentado en procesos químicos de oxidación y precipitación (Zapffe, 1933).

Si bien, durante la evolución del pensamiento respecto a la remoción del manganeso en el agua, la temática del hierro estaba presente, a comienzos del siglo XX existía consenso acerca de la mayor dificultad que presentaba el manganeso para su remoción respecto al hierro, aun cuando aquel se encontraba normalmente en niveles menores. Esta diferencia fue atribuida a su mayor estabilidad en forma soluble y a la dificultad para promover su oxidación y precipitación dentro de las condiciones de tratamiento (Zapffe, 1933). Estas características continúan siendo uno de los principales desafíos para su control durante el tratamiento del agua potable.

El enfoque bioquímico recibió inicialmente una atención predominante; posteriormente se desarrollaron estrategias combinadas con la oxidación química.

Durante las primeras décadas del siglo XX se propusieron distintas estrategias de remoción, incluyendo el uso de permanganato de potasio, cloro y procesos biológicos de filtración. Asimismo, comenzó a reconocerse la influencia del pH sobre la formación de

precipitados, y se identificó que las condiciones más alcalinas favorecen la remoción del manganeso. Muchos de estos conceptos continúan siendo la base de las tecnologías modernas utilizadas para su control (Zapffe, 1933).

Actualmente, existen coincidencias respecto a la eficacia de las tecnologías basadas en oxidación química, particularmente mediante dióxido de cloro, permanganato de potasio y ozono, para promover la transformación del manganeso soluble hacia formas particuladas susceptibles de ser removidas mediante clarificación y filtración (OMS, 2021).

2.1.2 Evolución normativa

La evolución normativa asociada al manganeso refleja el cambio progresivo en la comprensión de esta problemática. Inicialmente, los límites establecidos estuvieron motivados principalmente por consideraciones estéticas relacionadas con la aparición de color, turbiedad y depósitos en los sistemas de distribución. Posteriormente, el desarrollo de estudios toxicológicos y epidemiológicos incorporó criterios sanitarios para la protección de la salud humana.

Los primeros estándares internacionales de referencia publicados por la Organización Mundial de la Salud (OMS) en 1958 establecieron un límite máximo de 0,5 mg/L, reconociendo simultáneamente que concentraciones superiores a 0,1 mg/L podrían generar rechazo por parte de los consumidores debido a alteraciones organolépticas (OMS, 1958). Este valor de 0,1 mg/L continúa siendo, en la actualidad, una referencia ampliamente utilizada para garantizar una adecuada calidad estética del agua potable.

Con el avance del conocimiento sobre los efectos del manganeso en la salud humana, particularmente respecto a posibles impactos neurológicos asociados a

exposiciones prolongadas, los criterios sanitarios fueron revisados. En 2006 la OMS actualizó su valor guía sanitario a 0,4 mg/L, y mantuvo dicho criterio en sus publicaciones posteriores (OMS, 2006; OMS, 2021). Entre los efectos reportados sobre la salud en humanos se destacan, a corto plazo, debilidad muscular, trastornos neurológicos, letargo, vómitos, dolor abdominal, entre otros; mientras que a largo plazo se destaca el efecto neurológico a partir de la neurotoxicidad del manganeso ante exposición crónica (OMS, 2021).

La actualización de las guías de la OMS (2026), establece para el manganeso total un valor guía sanitario provisional de 0,08 mg/L, orientado a la protección frente a efectos neurológicos, particularmente en lactantes alimentados con fórmula. Paralelamente, la OMS identifica un umbral de aceptabilidad de 0,02 mg/L para manganeso insoluble, asociado a la aparición de coloración, manchas y acumulación de depósitos en los sistemas de distribución. En consecuencia, los criterios sanitario y estético-operacional resultan diferenciados, siendo este último más restrictivo.

Por otra parte, diversos organismos nacionales actualmente mantienen otros criterios normativos. Canadá estableció un valor máximo de 0,12 mg/L, considerando la protección de lactantes como población particularmente sensible (Government of Canada, 2019), mientras que la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA) propone un valor de referencia de 0,3 mg/L como límite sanitario (USEPA, 2003).

La discusión normativa ha tomado como premisa el enfoque asociado a la preservación de los sistemas de distribución. Diversos estudios han demostrado que concentraciones considerablemente inferiores a los límites sanitarios pueden favorecer la acumulación progresiva de manganeso en tuberías, incrementando el riesgo de desprendimientos, episodios de turbiedad y pérdida de calidad del agua distribuida.

Diversas guías y estudios (OMS, 2021; Australian Government, 2017; OMS, 2026; Government of Canada, 2019) señalan que concentraciones de 20 µg/L pueden asociarse con coloración, manchas y acumulación de depósitos en los sistemas de distribución.

Por otra parte, existen objetivos de calidad más restrictivos que no corresponden a valores máximos permitidos, donde se destaca un valor de 10 µg/L en las reglamentaciones de Australia y Japón (Australian Government, 2017; Hiroshi Wakayama, 2003).

En Uruguay, en particular, rige la norma UNIT 833:2008, la cual establece un valor máximo permitido de 0,1 mg/L (100 µg/L), el cual mantiene vigencia actualmente. A la fecha existen diversas normativas referidas a valores máximos permitidos que establecen 50 µg/L, como es el caso de la Unión Europea desde 2020 (UE Council, 2020), el cual ya ha sido planteado por USEPA (2003) y adoptado actualmente por varios estados de EE. UU, en particular por California (California Water Boards, s.f.), así como por Japón (Hiroshi Wakayama, 2003).

En conjunto, la evolución normativa evidencia una tendencia internacional hacia criterios progresivamente más restrictivos, impulsados no solamente por consideraciones sanitarias, sino también por la necesidad de preservar la calidad estética del agua y minimizar la acumulación de depósitos en los sistemas de distribución. Esta tendencia refuerza la importancia de desarrollar e implementar tecnologías capaces de alcanzar niveles de manganeso significativamente inferiores a los límites normativos tradicionales, particularmente en sistemas abastecidos por fuentes superficiales con elevada variabilidad de calidad.

Uruguay mantiene actualmente un valor máximo de 0,10 mg/L para manganeso en agua potable, coincidente con el criterio histórico de aceptabilidad utilizado como referencia. La actualización reciente de la OMS (2026) introduce criterios más exigentes: un valor guía sanitario provisional de 0,08 mg/L y un umbral de aceptabilidad de 0,02 mg/L. Una eventual revisión de la normativa nacional deberá definir de qué manera estos nuevos valores se incorporan como límites normativos u objetivos operacionales.

Este escenario incrementa la necesidad de comprender en profundidad las transformaciones del manganeso y de desarrollar estrategias operacionales capaces de alcanzar niveles cada vez más exigentes.

2.2 Presencia de manganeso y sus transformaciones

El manganeso es uno de los elementos más abundantes de la corteza terrestre y forma parte de numerosos minerales, frecuentemente asociado con el hierro, aunque no ocurre en su forma elemental (OMS, 2021). Los estados de oxidación más relevantes desde el punto de vista ambiental y biológico son Mn(II), Mn(III), Mn(IV) y Mn(VII). Los estados Mn(II) y Mn(IV) son los más frecuentes en el agua, en forma soluble y precipitada, respectivamente (OMS, 2021).

Durante la reseña histórica y evolución normativa, surge que la problemática estética asociada al manganeso se manifiesta principalmente cuando este precipita, dado que las formas particuladas pueden generar coloración y turbiedad. La ocurrencia de precipitados en redes de distribución e instalaciones internas constituye un aspecto crítico de esta problemática. Si bien no es abordado en este trabajo, se destacan los fenómenos de deposición de precipitados y desprendimientos, sus transformaciones a partir de cambios en los niveles redox, así como el rol de la actividad biológica, principalmente a través del biofilm de tuberías (Rygel, 2006). En ausencia de oxígeno o niveles redox

bajos, el manganeso se mantiene soluble bajo la forma Mn(II), donde pueden encontrarse niveles elevados sin formar precipitados y, por tanto, sin ser percibido visualmente. Según la OMS, para el manganeso disuelto el umbral del sabor para el 50 % de la población se alcanza a valores de 75,4 mg/L (OMS, 2021), no siendo detectado de forma visual cuando se encuentra en forma disuelta con un umbral de 506 mg/L (OMS, 2026). En cambio, para detectar visualmente el Mn(IV) de forma particulada, se tienen valores muy bajos de 5-50 µg/L según la OMS (2021); 20 µg/L según la OMS (2026).

La concentración de manganeso en aguas subterráneas y superficiales se ve influenciada por el entorno químico local (contenido de carbono orgánico, capacidad de intercambio catiónico, pH, Eh y contenido de minerales y partículas). Estos factores determinan la especiación del manganeso y, a su vez, su solubilidad. A pH alcalino (>8-9) y en condiciones oxidantes al utilizar oxidantes químicos, el Mn(II) se convierte principalmente en Mn(IV) formando precipitados (OMS, 2021). Estos cambios y la velocidad con que ocurren dependen de diversas variables, así como del oxidante utilizado.

Una herramienta relevante para el estudio de especies predominantes y transformaciones del manganeso en medio acuoso son los diagramas de Pourbaix. Estos diagramas delimitan regiones de predominio termodinámico de las especies consideradas en función del pH y Eh. Para su construcción, se deben establecer condiciones termodinámicas y concentraciones de partida, así como seleccionar convenientemente los compuestos esperables. Bajo determinadas condiciones iniciales e hipótesis de trabajo, es posible inferir las transformaciones esperables al modificar el pH o Eh.

Para la construcción de diagramas de Pourbaix es necesario definir las especies a analizar, de acuerdo con el fenómeno que se pretende describir. Para este abordaje, se

eligen las especies del manganeso de interés, donde se pretende comprender las condiciones de precipitación/solubilización del manganeso en medio acuoso a partir de las variables pH y Eh. En el ANEXO III se presenta un análisis teórico de esta herramienta y se analiza la conveniencia del uso de los diagramas de Pourbaix. Durante este análisis, se aborda una visión general de la herramienta y su vínculo con las determinaciones del pH y Eh, en particular, para las transformaciones esperadas del manganeso en el agua.

Para analizar la distribución de especies del manganeso en medio acuoso, se consideran las siguientes formulaciones:

- $Mn^{2+}_{(ac)}$
- $MnCO_{3(s)}$
- $MnO_{2(s)}$
- $MnO_4^-{}_{(ac)}$
- $MnOOH_{(s)}$
- $Mn(OH)_{2(s)}$
- $Mn_{(s)}$

Un diagrama genérico para los compuestos mencionados se muestra en la **Ilustración 7**.

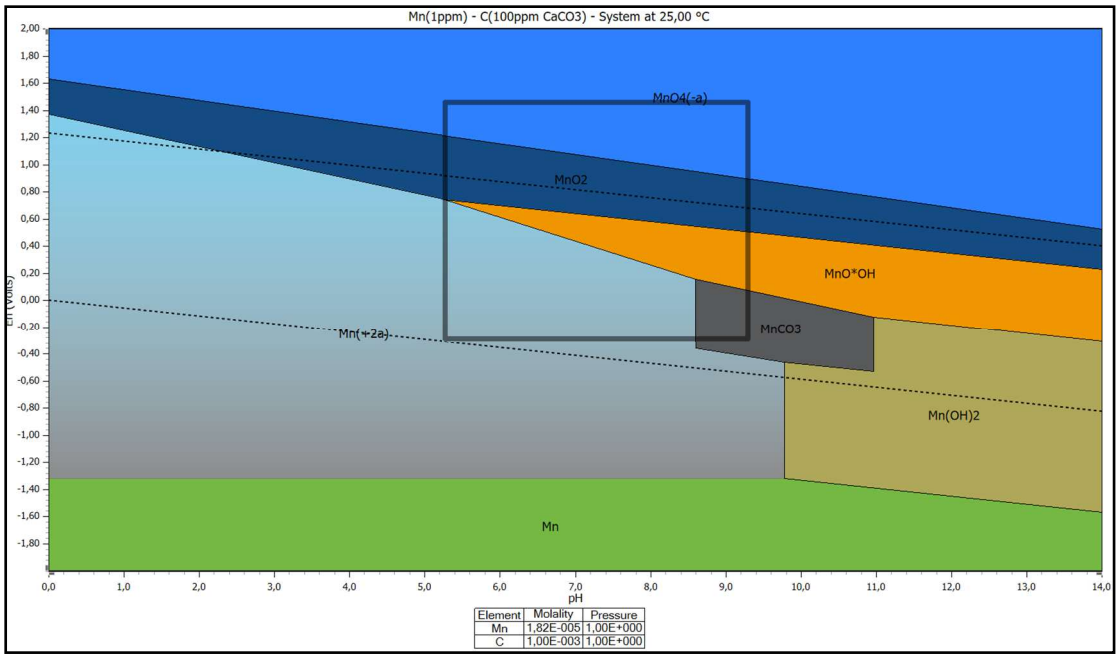


Ilustración 7 Diagrama de Pourbaix. Zona extendida: especies de Manganeso a 25 °C, Mn=1 mg/L; $CaCO_3$=100 mg/L. Elaboración propia a partir de HSC Chemistry™ Software (s. f.). Recuadro negro: zona de interés.

Para el desarrollo del presente trabajo, se indicó un recuadro considerado de interés en el diagrama de Pourbaix (**Ilustración 7**), donde tienen lugar las principales transformaciones en: ambientes naturales; durante el tratamiento del agua; en redes de distribución.

En primera instancia, se establecen las reacciones químicas que determinan la interacción entre los compuestos elegidos, ecuaciones adaptadas de Rygel (2006), resueltas mediante HSC Chemistry™ Software (s. f.) para el abordaje de este estudio, donde ahora ya no se toma en cuenta al $Mn(OH)_2$ como relevante ni al manganeso elemental.

(Ec.1) $Mn^{2+} + CO_{2(ac)} + H_2O \Leftrightarrow MnCO_3 + 2H^+ \qquad \Delta G° = 42\ KJ$

(Ec.2) $MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \Leftrightarrow Mn^{2+} + 2H_2O \qquad \Delta G° = -237\ KJ \qquad E° = 1{,}23\ V$

(Ec.3) $MnO_2 + H^+ + e^- \Leftrightarrow MnOOH \qquad \Delta G° = -102\ KJ \qquad E° = 1{,}06\ V$

(Ec.4) $MnOOH + 3H^+ + e^- \Leftrightarrow Mn^{2+} + 2H_2O \qquad G° = -135\ KJ \qquad E° = 1{,}40\ V$

(Ec.5) $MnOOH + CO_3^{2-} + 3H^+ + e^- \Leftrightarrow MnCO_3 + 2H_2O$
$\Delta G° = -189\ KJ \qquad E° = 1{,}96\ V$

(Ec.6) $MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \Leftrightarrow MnO_2 + 2H_2O \qquad \Delta G° = -499\ KJ \qquad E° = 1{,}73\ V$

En la **Ilustración 8** se muestra el diagrama resultante del sistema planteado. Se destaca que, para la construcción de un diagrama específico bajo las hipótesis planteadas, se requiere definir: un valor de temperatura, así como concentraciones de manganeso y carbono inorgánico. En aguas naturales no altamente contaminadas, la alcalinidad constituye habitualmente un buen indicador del carbono inorgánico disuelto, debido al predominio de las especies del sistema carbonato, particularmente bicarbonato y carbonato (Weiner, 2008). Sin embargo, ambos parámetros no son equivalentes y su relación depende del pH y de la contribución de otras especies a la alcalinidad. Para representar de forma simplificada la influencia del sistema carbonato, se adopta una concentración equivalente de carbono inorgánico expresada como $CaCO_3$. Esta representación constituye una hipótesis de modelación y no implica una equivalencia directa entre alcalinidad total y carbono inorgánico disuelto.

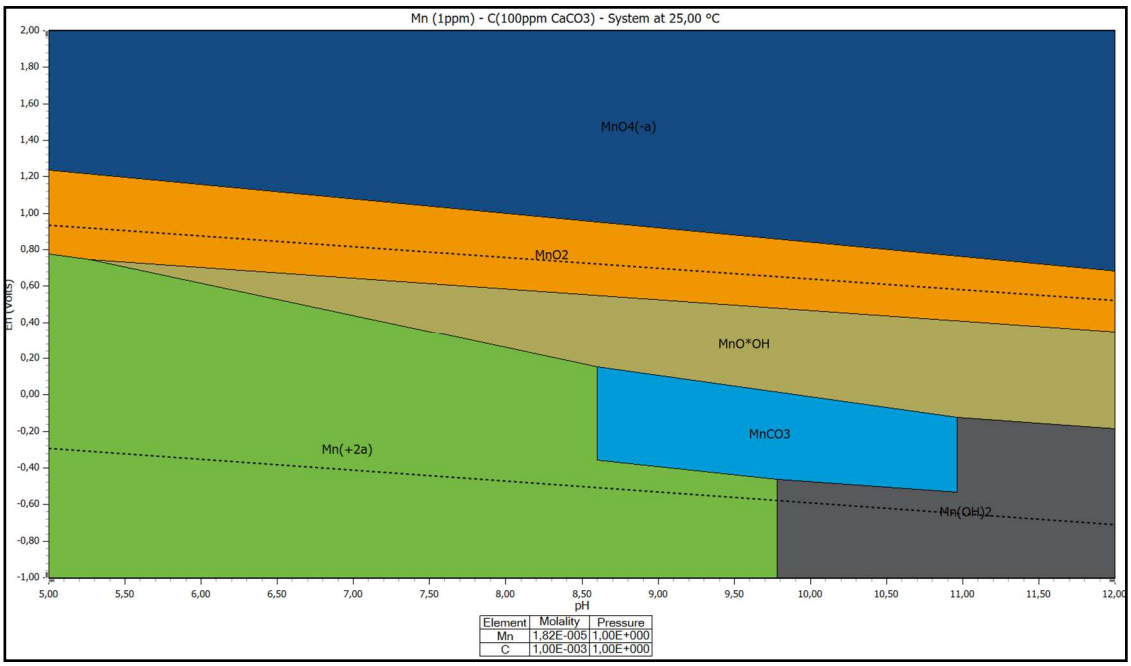


Ilustración 8 Diagrama de Pourbaix. Zona acotada para especies de Manganeso a 25 °C, Mn=1 mg/L; $CaCO_3$=100 mg/L. Fuente: elaboración propia a partir de HSC Chemistry™ Software (s. f.).

A partir del análisis del diagrama planteado, se identifican algunos comportamientos generales del manganeso en medio acuoso sometido a cambios de pH y Eh, a saber:

- Dependiendo de la condición inicial de pH/Eh, el manganeso soluble puede ser precipitado por elevación del pH, mediante elevación del Eh o una combinación de ambos, donde los compuestos esperables son: $MnCO_3$, MnOOH o bien MnO_2.
- El incremento excesivo del Eh puede generar la solubilización de precipitados, con formación del ion permanganato MnO_4^- a partir del MnO_2.
- La precipitación mediante $MnCO_3$ requiere una fuerte elevación del pH para ser efectiva como tratamiento para eliminación de manganeso, por lo

cual, para el tratamiento mediante oxidantes químicos los precipitados principales esperados serán el MnOOH y MnO_2.

A continuación, se mencionan otros aspectos relevantes para la interpretación del diagrama de Pourbaix.

- Las ecuaciones que solamente intercambian protones (y no electrones), generan rectas verticales siendo indiferentes a los cambios de Eh, como es el caso de la transformación Mn^{2+} – $MnCO_3$.
- Las ecuaciones que solamente intercambian electrones (y no protones), generan rectas horizontales que son indiferentes a los cambios de pH, como es el caso de la transformación Mn^{2+} – $Mn_{(s)}$, transformación no relevante para el presente trabajo.
- Las ecuaciones que intercambian tanto electrones como protones dan lugar a rectas oblicuas, las cuales determinan que las transformaciones dependen tanto del pH como del Eh, como ocurre, por ejemplo, en las transformaciones Mn^{2+} - MnOOH; MnOOH - MnO_2 y MnO_2 – MnO_4^-.

En el ANEXO III se aborda la resolución de la ecuación de Nernst para escenarios específicos, lo cual servirá de herramienta para la construcción de los diagramas de Pourbaix de interés en la metodología de este trabajo.

2.3 Transformaciones destacadas del manganeso asociadas al agua potable

Dentro de la metodología referida a planes de seguridad del agua propuesta por la OMS (WHO, 2026), se plantea el análisis de riesgos a partir de tres niveles: fuente de agua, tratamiento y distribución. A continuación, se presenta una descripción de las principales transformaciones esperables del manganeso en fuentes de agua dulce superficial; en

tratamientos que involucren el uso de oxidantes químicos; y, por último, durante su conducción en redes de distribución de agua potable.

2.3.1 Principales transformaciones del manganeso en la fuente.

En ambientes naturales, además de las transformaciones que presenta el manganeso a través de la actividad biológica, los cambios esperables en los diagramas de Pourbaix están asociados a rangos de variación típicos de pH, así como cambios del Eh. Estos cambios están determinados por el límite de oxidación del oxígeno como aceptor de electrones (actividad que puede ocurrir principalmente a nivel superficial y en la columna de agua) y por el límite inferior dado por el hidrógeno como dador de electrones, situación de anaerobiosis asociada principalmente al sedimento. La determinación de estos límites es desarrollada en el ANEXO III, donde se puede identificar una zona de interés donde ocurren las principales transformaciones del manganeso en aguas continentales.

El rango del potencial redox en aguas naturales está limitado, en el rango negativo por la reducción de H_2O a $H_2(g)$, mientras que, en el rango positivo, por la oxidación de H_2O a $O_2(g)$, variando a un pH de entre 7 y 8 entre -400 mV y +800 mV (Schüring, y otros, 1999).

Los diagramas de Pourbaix asumen que los equilibrios químicos son alcanzados. Esto resulta un inconveniente para su aplicación en ambientes naturales, al existir transformaciones de origen biológico que por lo general resultan más lentas y los equilibrios pueden no ser alcanzados. Por otra parte, el oxígeno resulta ser el oxidante más fuerte en ambientes naturales, presentando una acción bastante más lenta, respecto a

los procesos químicos involucrados a partir del uso de las tecnologías propuestas en el presente trabajo.

A pesar de los matices o limitaciones de los diagramas de Pourbaix en ambientes naturales, estos resultan ampliamente difundidos (Schüring, y otros, 1999). La herramienta muestra tendencias, así como transformaciones esperables frente a ciertos niveles de pH y Eh. Para un abordaje más profundo, esta herramienta debería complementarse con consideraciones cinéticas de los procesos identificados.

Las transformaciones esperables en ambientes acuáticos continentales se pueden resumir en los siguientes procesos: la respiración aeróbica mientras exista oxígeno disuelto disponible; reducción de nitratos al agotarse el oxígeno; la reducción de manganeso y del hierro; la reducción de sulfatos; por último, hacia niveles redox más bajos, la fermentación y actividad metanogénica (KUMARASAMY, y otros, 2021; Mehner, y otros, 2022).

Las reacciones redox más importantes en aguas naturales son la oxidación de materia orgánica y las correspondientes reacciones de reducción: oxígeno hacia agua, nitrato a nitrógeno N_2, Mn(III/IV) a Mn(II), Fe(III) a Fe(II), sulfato a sulfuro y CO_2 a metano. La secuencia redox se observa en sistemas naturales, donde idealmente estos diversos oxidantes se consumen de acuerdo con estas relaciones termodinámicas. Por lo tanto, la medición del potencial redox en sistemas naturales se esperaría que correspondiera al rango de potencial de la reacción redox predominante (Schüring, y otros, 1999).

En la **Ilustración 9** se muestra la secuencia de los procesos redox, con sus rangos de potencial aproximados en ambientes acuosos naturales, en particular para las transformaciones del manganeso.



Ilustración 9 Secuencias de procesos redox y comportamiento del manganeso en ambientes naturales. Imagen generada con ChatGPT con base en Schüring y otros (1999); KUMARASAMY y otros (2021); Mehner y otros (2022).

En la **Ilustración 10** se presenta una aproximación a la delimitación de zonas probables de ocurrencia de ambientes acuáticos asociado a diagramas de Pourbaix. Si bien esto corresponde a un análisis cualitativo, muestra las tendencias generales según el tipo de agua en función del Eh y el pH del medio.

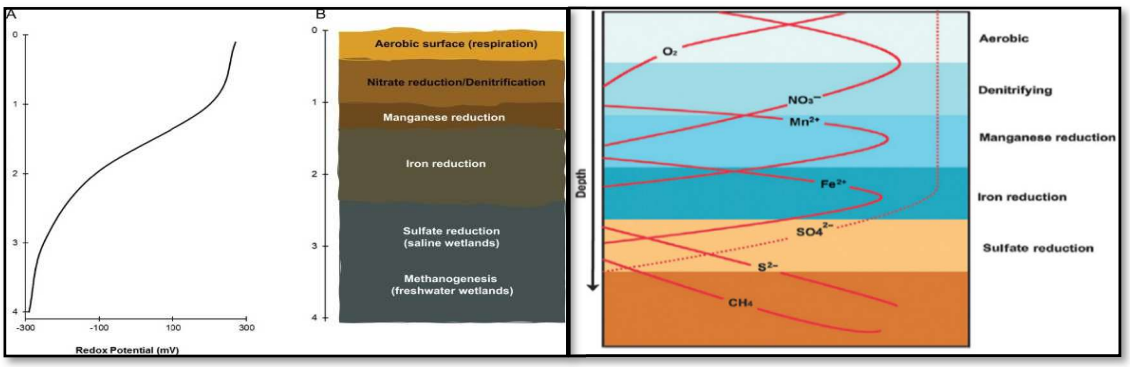


Ilustración 10 Cambios en el aceptor de electrones con la profundidad. Izquierda: Mehner y otros (2022). Derecha: Kumarasamy y otros (2021).

En la **Ilustración 11** se indican zonas esperadas para diferentes aguas en un esquema tipo Pourbaix, indicando rangos típicos y tipología de aguas.

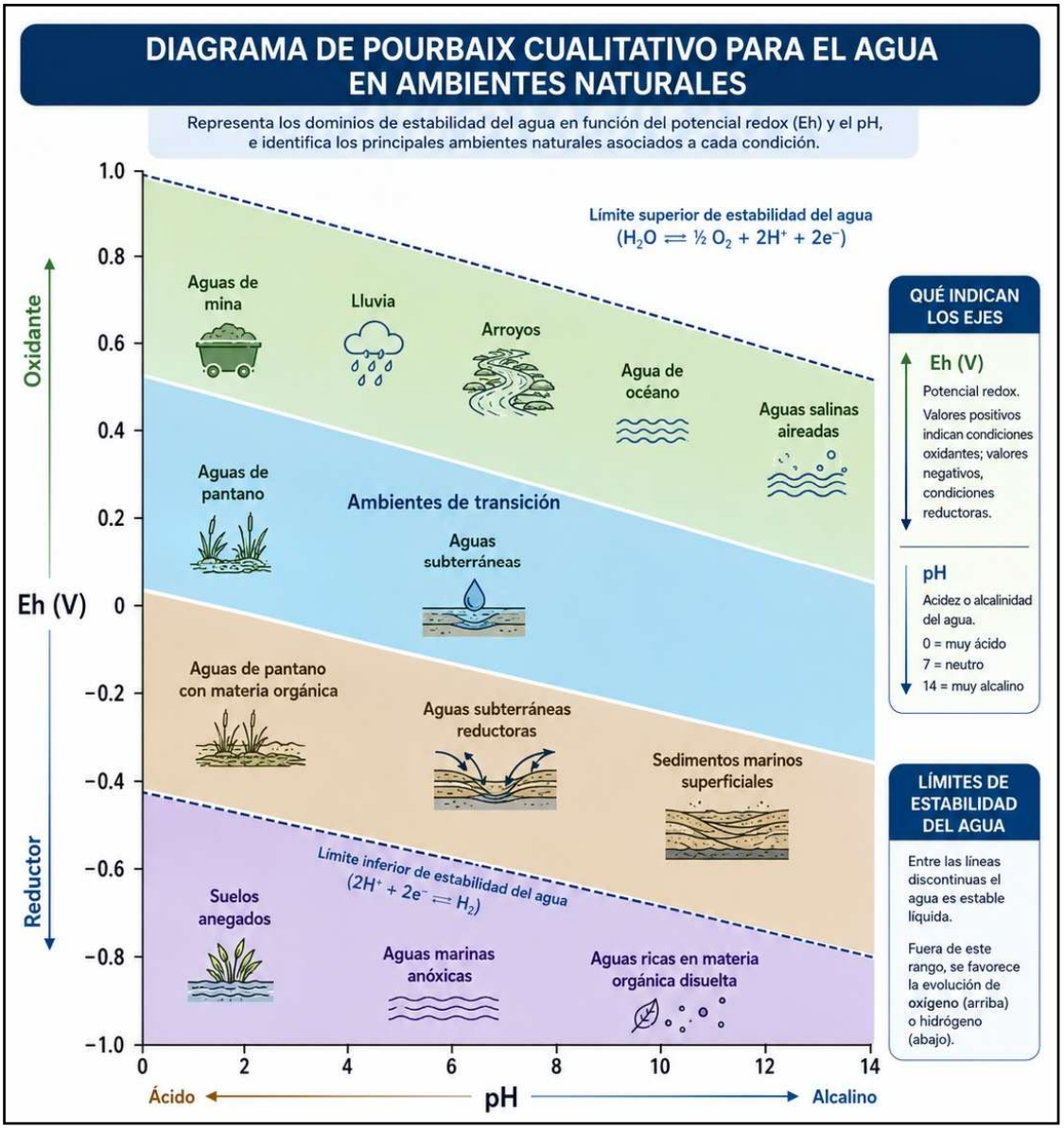


Ilustración 11 Esquema de Pourbaix para aguas en ambientes naturales. Imagen generada con ChatGPTcon base en Poinssot y otros (2012).

Los oxidantes químicos analizados en este trabajo tienen precisamente como objetivo desplazar las condiciones del agua hacia regiones más oxidantes del diagrama Eh-pH, favoreciendo la transformación del Mn(II) soluble en especies particuladas removibles.

Si bien las transformaciones biológicas mencionadas no serán relevantes durante el uso de oxidantes químicos en el tratamiento del agua, estas transformaciones resultan

relevantes en ambientes naturales, además del oxidante natural que es el oxígeno con su efecto sobre el Eh. La solubilización del manganeso a bajos niveles redox es un fenómeno relevante que determina los niveles de manganeso en la columna de agua. Este fenómeno ocurre tanto por actividad biológica como por acción química.

Se destaca que los niveles redox de transformaciones de solubilización/precipitación para el manganeso [Mn(II) ↔ Mn(IV)] resultan más elevados que para el caso del hierro [Fe(II) ↔ Fe(III)]. Si bien el comportamiento del hierro no es abordado en este trabajo, se destaca que tanto en aguas superficiales como subterráneas suelen ocurrir en forma simultánea, en proporciones relativas variables. La mayor dificultad para precipitar el manganeso y su mayor facilidad para solubilizarse respecto al hierro determinan una mayor movilidad del manganeso en el ambiente. Estas características también dificultan su remoción mediante oxidación química respecto al hierro durante el proceso de potabilización. Con relación a las dificultades e incertidumbres respecto a la medición e interpretación de los niveles redox en aguas naturales, en el Anexo III se aborda una aproximación a esa problemática.

2.3.2 Principales transformaciones del manganeso durante el tratamiento del agua.

Durante el tratamiento del agua mediante oxidantes químicos, las transformaciones relevantes consideradas son predominantemente químicas y fisicoquímicas. A partir de los cambios de energía libre en condiciones estándar, las ecuaciones de precipitación (Ec.2 y Ec.4) resultan espontáneas hacia la solubilización. Con el uso de oxidantes se favorecen las condiciones de precipitación para remover luego los precipitados en el tratamiento del agua, durante las etapas de clarificación y filtración.

Las transformaciones principales esperadas durante el tratamiento están asociadas a la precipitación del MnOOH y MnO_2, así como a la posible solubilización del MnO_2 hacia MnO_4^-.

(Ec.2) $MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \Leftrightarrow Mn^{2+} + 2H_2O \qquad \Delta G° = -237\ KJ \qquad E° = 1{,}23\ V$

(Ec.3) $MnO_2 + H^+ + e^- \Leftrightarrow MnOOH \qquad \Delta G° = -102\ KJ \qquad E° = 1{,}06\ V$

(Ec.4) $MnOOH + 3H^+ + e^- \Leftrightarrow Mn^{2+} + 2H_2O \qquad \Delta G° = -135\ KJ \qquad E° = 1{,}40\ V$

(Ec.6) $MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \Leftrightarrow MnO_2 + 2H_2O \qquad \Delta G° = -499\ KJ \qquad E° = 1{,}73\ V$

Las transformaciones presentadas tienen lugar a nivel de reacciones en solución. Existe una transformación que puede ser relevante, en especial en la etapa de filtración del agua, que corresponde a la precipitación de manganeso catalizada a través del MnO_2 retenido. Este fenómeno presenta especial interés durante el tratamiento del agua para la remoción del manganeso durante la filtración rápida, tratándose de una reacción autocatalítica heterogénea, al involucrar tanto la fase acuosa como sólida.

En la **Ilustración 12** se indica un detalle de los mecanismos de acción del MnO_2 para remover Mn(II).

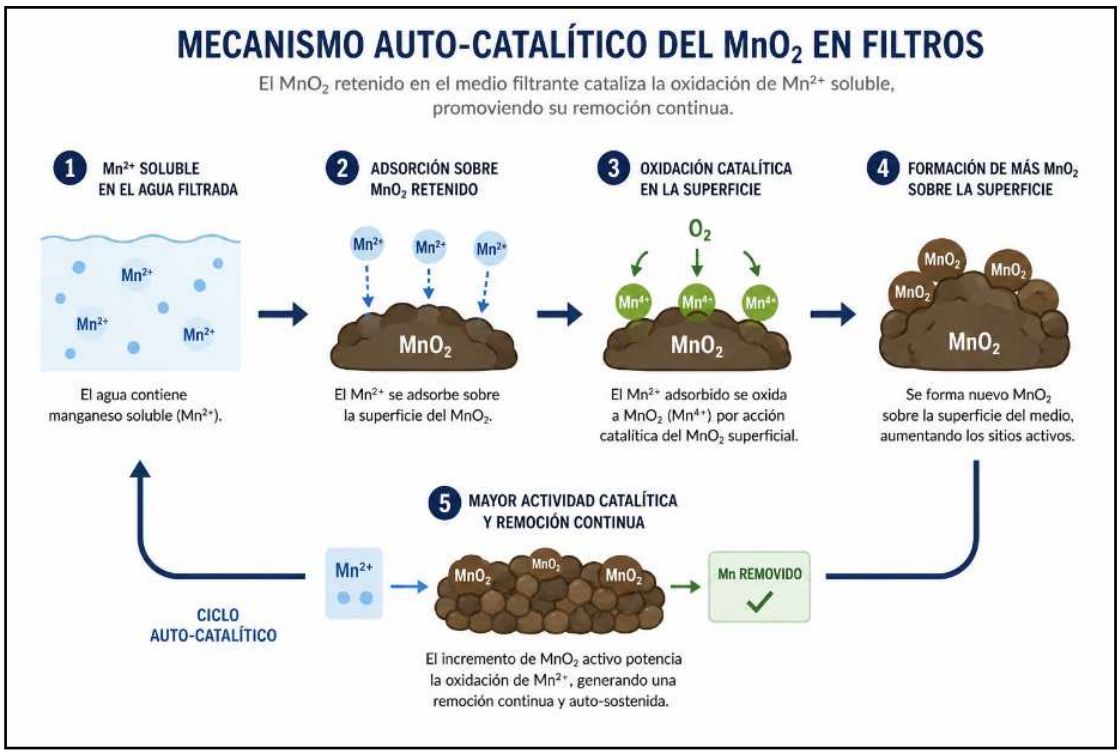


Ilustración 12 Mecanismo de secuestro de manganeso soluble mediante precipitados de MnO_2. Fuente: imagen generada con ChatGPT.

2.3.3 Principales transformaciones del manganeso en redes de distribución.

Durante la conducción en redes de distribución, el manganeso remanente del tratamiento ingresa a la distribución presentando transformaciones tanto de origen químico como biológico. La actividad del biofilm también interactúa con la fase líquida, pudiendo acumular o aportar manganeso a través de procesos químicos o biológicos.

De forma general, se pueden distinguir los siguientes procesos principales que tienen lugar durante la distribución, indicados en la **Ilustración 13**.



Ilustración 13 Transformaciones del manganeso en redes de distribución. Fuente: imagen creada con ChatGPTcon base en Rygel (2006).

El principal proceso de precipitación por oxidación en redes de distribución se vincula con la presencia de cloro libre y puede representarse mediante las siguientes ecuaciones, destacándose como el mecanismo dominante (Rygel, 2006):

$$Mn^{+2} + HOCl + H_2O \Leftrightarrow MnO_{2(s)} + Cl^- + 3H^+$$

$$Mn^{+2} + OCl^- + H_2O \Leftrightarrow MnO_{2(s)} + Cl^- + 2H^+$$

La presencia de dióxido de cloro (ya sea por escape o formación posterior), así como del oxígeno también favorecen la precipitación del manganeso en redes de distribución:

$$Mn^{+2} + 2ClO_2 + 2H_2O \Leftrightarrow 2ClO_2 + MnO_{2(s)} + 4H^+$$

$$2Mn^{+2} + O_2 + 2H_2O \Leftrightarrow 2MnO_{2(s)} + 4H^+$$

Otro aspecto asociado es la presencia del dióxido de manganeso, que actúa como catalizador de precipitados:

$$Mn^{+2} + MnO_{2(s)} + H_2O \Leftrightarrow Mn_2O_{3(s)} + 2H^+$$

Las principales transformaciones de origen biológico tienen lugar en el biofilm de tuberías, si bien esto no es algo deseado, su presencia y actividad tienen lugar durante las transformaciones del manganeso en redes de distribución.

La actividad principal del biofilm consiste en favorecer la reducción del manganeso a Mn(II) a partir de precipitados. Esto se ve propiciado por el agotamiento del oxígeno dentro del biofilm y caída del Eh, donde se activa la reducción bacteriana del manganeso. Esto se potencia por niveles bajos de cloro, o bien ausencia.

Otro aspecto destacado de las transformaciones que sufre el manganeso en redes de distribución está asociado al cambio de velocidades dentro de las tuberías. Las velocidades típicas determinan el espesor del biofilm y, por tanto, su grado de incidencia en las transformaciones. Este equilibrio físico entre el arrastre por velocidad en las tuberías y la estabilidad del biofilm representa un problema típico de calidad en las redes de distribución. El fenómeno se ve favorecido durante aumentos en la demanda, así como durante roturas espontáneas. Por último, dentro de los fenómenos de origen físico se encuentra la adsorción de precipitados hacia el biofilm (Rygel, 2006).

2.4 Resumen del capítulo

A modo de síntesis, a continuación, se analizan resultados destacados del capítulo.

La comprensión del comportamiento del manganeso en el agua potable ha evolucionado desde un enfoque inicialmente centrado en sus efectos estéticos —coloración, turbiedad y formación de depósitos— hacia una interpretación integrada de los procesos fisicoquímicos y operacionales que determinan su presencia, transformación y remoción. La incorporación de herramientas termodinámicas y cinéticas permitió comprender mejor las condiciones que favorecen su oxidación y precipitación,

destacando la importancia conjunta del pH, Eh, tiempo de contacto y condiciones particulares del sistema de tratamiento.

La **Ilustración 14** sintetiza esta evolución conceptual y sitúa la presente investigación dentro de un enfoque de ingeniería orientado al control integrado del proceso.



Ilustración 14 Evolución del pensamiento para el control del manganeso en agua potable. Fuente: imagen creada con ChatGPT.

La necesidad de alcanzar concentraciones cada vez menores de manganeso ha favorecido la incorporación de barreras específicas de tratamiento, entre las cuales la oxidación química constituye una de las estrategias más utilizadas.

Los diagramas de Pourbaix constituyen una herramienta útil para identificar regiones de estabilidad termodinámica y tendencias de transformación del manganeso en función del pH y Eh. Sin embargo, no incorporan la cinética de reacción ni los tiempos

de contacto, por lo que sus resultados deben complementarse con un análisis cinético para evaluar la viabilidad efectiva de las transformaciones durante el tratamiento.

La efectividad de estas tecnologías depende no solamente del oxidante seleccionado, sino también de su punto de aplicación y de su integración con las restantes etapas del tratamiento.

El control del manganeso adquiere especial relevancia aun a concentraciones inferiores a los límites sanitarios, debido a su capacidad de acumularse en redes de distribución y generar posteriormente episodios de turbiedad, color y rechazo por parte de los usuarios. Esta situación refuerza la conveniencia de orientar el tratamiento hacia objetivos operacionales más exigentes que el mero cumplimiento del valor máximo permitido.

La utilización adecuada de oxidantes químicos puede aportar beneficios adicionales sobre otros parámetros de calidad y sobre la estabilidad del tratamiento, aunque estos efectos dependen del oxidante seleccionado y de sus condiciones de aplicación.

La revisión desarrollada muestra que la comprensión del comportamiento del manganeso requiere integrar aspectos químicos, termodinámicos, cinéticos y operacionales. En consecuencia, el capítulo siguiente analiza las principales tecnologías de oxidación química como paso previo al desarrollo metodológico integrado propuesto en esta investigación.

Capítulo 3

Tratamiento del Manganeso por oxidación química - Tecnologías propuestas

Una vez comprendido el comportamiento del manganeso en medio acuoso, el siguiente desafío consiste en determinar qué tecnologías permiten modificar dichas condiciones de forma controlada durante el tratamiento del agua. La selección del oxidante no depende únicamente de su capacidad para oxidar manganeso, sino también de su velocidad de reacción, selectividad, interacción con otros constituyentes del agua y compatibilidad con el tren de tratamiento.

3.1 Conceptos preliminares

La reducción de los niveles de manganeso en el tratamiento de agua potable mediante oxidación química promueve la transformación de Mn(II) soluble, hacia precipitados de Mn(III) y Mn(IV), seguida luego por separación física, clarificación y posterior filtración (OMS, 2021) para su remoción efectiva. Entre las tecnologías más difundidas para esto se destacan las de dióxido de cloro, permanganato de potasio y ozono (OMS, 2021). Si bien el manganeso se presenta bajo varios estados de oxidación, los estados relevantes para la química del agua son los de Mn(II), Mn(III) y Mn(IV) (Van Benschoten, y otros, 1992).

Otras alternativas consideradas para el control del manganeso incluyen procesos basados en aireación u oxigenación (Ministry of Health CANADA, 2019) y la utilización de ferrato, Fe(VI), como agente oxidante (Goodwill y otros, 2016). También se ha evaluado el peróxido de hidrógeno (H_2O_2); sin embargo, su aplicación directa como

oxidante de Mn(II) ha mostrado una eficacia limitada bajo condiciones de tratamiento de agua (Knocke y otros, 1987).

El uso de cloro o sales de cloro como preoxidante en aguas superficiales puede resultar inconveniente debido a la formación potencial de subproductos de la cloración (Ríos, 2006), por lo que su utilización como preoxidante resulta generalmente menos conveniente en aguas superficiales con presencia significativa de materia orgánica, mientras que su aplicación es más frecuente en aguas subterráneas. Su uso como interoxidante (cloración del agua clarificada) en plantas potabilizadoras resulta viable, aunque requiere el control y seguimiento de subproductos. En Uruguay esta práctica se encuentra ampliamente difundida al resultar beneficiosa para el tratamiento (Michelena, y otros, 2008); además, se ha mostrado exitosa mediante controles operacionales adecuados que permitan mantener los niveles de subproductos generados por debajo de los valores máximos permitidos (Caggiani, y otros, 2008).

Si bien la cloración resulta una tecnología válida para el control del manganeso, su conveniencia debe relativizarse por requerir elevados tiempos de contacto para formar precipitados, niveles elevados de pH, así como por la formación de subproductos no deseados. En particular, en las plantas potabilizadoras convencionales el tiempo de contacto disponible durante la intercloración puede resultar insuficiente para completar la oxidación y remoción del manganeso, especialmente a pH bajos o temperaturas reducidas.

Por último, aunque no considera el uso de oxidantes, se destaca la eliminación por elevación de pH a valores superiores de 9,5-10 con generación de precipitados como $MnCO_3$. Esta tecnología no se considera adecuada ni rentable para aguas superficiales, si bien podría ser de interés en aguas subterráneas cuando además se requiera el ablandamiento del agua (OMS, 2021).

Dentro de las tecnologías presentadas, se adoptan las de dióxido de cloro y permanganato de potasio, que son las tecnologías disponibles en el caso de estudio de la Usina Laguna del Cisne, para su desarrollo y análisis en el presente trabajo.

Van Benschoten y otros (1992) realizaron una investigación sobre la oxidación y remoción de Mn(II) mediante dióxido de cloro y permanganato de potasio, de forma independiente y bajo condiciones típicas del tratamiento de agua potable. Los autores mostraron que la remoción de Mn(II) puede describirse mediante tres mecanismos principales durante el tratamiento del agua: oxidación en fase acuosa (en solución); adsorción sobre MnO_2 y oxidación en superficie sobre $MnO_{2(s)}$, donde se consideraron las variables: pH, temperatura y concentración inicial, para analizar su dependencia (Van Benschoten, y otros, 1992). En dicha investigación, se determinó la necesidad de considerar un modelo que contemple los mecanismos de adsorción y oxidación para describir adecuadamente el proceso, mostrando cómo al comienzo la oxidación en solución resulta ser el mecanismo principal, mientras que con el avance de la reacción va ganando protagonismo la adsorción y oxidación en superficie (Van Benschoten, y otros, 1992). Esta reacción de oxidación en superficie se reporta como un proceso autocatalítico heterogéneo, al involucrar ambas fases (Van Benschoten, y otros, 1992).

Como resultado del trabajo realizado por Van Benschoten y otros (1992) se destaca que:

- Cuando se usan oxidantes fuertes como el dióxido de cloro o permanganato, la adsorción no es tan importante como cuando se usan oxidantes más débiles.

- En las fases iniciales existe una predominancia de la oxidación en solución respecto a la superficial, que se ve favorecida por niveles de pH básicos y el incremento de la temperatura.
- Con bajas concentraciones de manganeso, con pH ácido y baja temperatura, la oxidación en superficie resultó significativa.
- La adsorción de Mn(II) sobre la superficie de MnO_2 constituyó la etapa limitante de la vía heterogénea; la oxidación del Mn adsorbido fue comparativamente rápida.

El mecanismo mencionado de oxidación en superficie debido a los precipitados de MnO_2, corresponde a un proceso químico donde el MnO_2 actúa catalizando la precipitación del Mn(II) de la siguiente manera (Rygel, 2006):

$$Mn^{2+} + MnO_2 + H_2O \Leftrightarrow Mn_2O_3 + 2H^+$$

El mecanismo no involucra la precipitación por actividad de microorganismos y no corresponde a una remoción exclusivamente por adsorción física: el Mn(II) se asocia a la superficie del MnO_2 y posteriormente puede ser oxidado superficialmente. Además, también tiene lugar a nivel del biofilm en redes de distribución de agua, procesos que están influenciados por los niveles de cloro y velocidades en las tuberías principalmente (Rygel, 2006).

3.2 Dióxido de cloro

El dióxido de cloro es un producto ampliamente utilizado en el tratamiento del agua potable, tanto como preoxidante como desinfectante. Su descubrimiento se remonta al año 1811 por Sir Humphrey Davy, quien lo describió como un gas amarillo-verdoso (Aieta, y otros, 1986).

Si bien en este trabajo se aborda el uso de dióxido de cloro como oxidante y, en particular, para el control del manganeso, se destaca el planteo actual de sus ventajas en el uso como desinfectante final, incluso planteado como alternativa al cloro (Karadirek, y otros, 2024). En este artículo, además, se destaca al dióxido de cloro como un desinfectante superior respecto al cloro, con mayor capacidad de oxidación y menor generación de subproductos (Karadirek, y otros, 2024). Además, debe destacarse que el pH tiene una incidencia mucho menor en su eficacia (Karadirek, y otros, 2024).

La tecnología de dióxido de cloro se ha utilizado de forma generalizada en la industria de la celulosa y es considerada como BAT[1] para el sector (UNEP, 2022). Se destaca su uso en la potabilización del agua como preoxidante para el control de hierro y manganeso; presencia de algas y color (Black & Veatch Corporation, 2009); problemas de olor y sabor (Wenhui, y otros, 2020).

La popularización del dióxido de cloro en el tratamiento del agua potable ocurre a partir de la década del 70, en particular luego de la aparición de regulaciones respecto a la formación de subproductos de la desinfección con cloro (Black & Veatch Corporation, 2009). Entre las mayores ventajas del dióxido de cloro, se destaca el no generar subproductos como trihalometanos y clorofenoles y no reaccionar con el amonio, a diferencia de lo que ocurre con el cloro (Wenhui, y otros, 2020). Si bien su reacción con la materia orgánica no genera los subproductos no deseados asociados al cloro, su reacción en general genera dos subproductos que deben ser controlados: cloritos (ClO_2^-) y cloratos (ClO_3^-) (Black & Veatch Corporation, 2009).

[1] Best Available Techniques.

Dentro de las reacciones reportadas con la materia orgánica, se destaca la formación de H_2O y CO_2, así como aldehídos y cetonas (Black & Veatch Corporation, 2009). Se ha reportado que el mecanismo de acción del dióxido de cloro genera una alteración en las cargas, lo cual tiene un efecto positivo en la etapa de coagulación del agua (Aieta, y otros, 1986; Black & Veatch Corporation, 2009; USEPA, 1999).

Una propiedad relevante del ClO_2 es su elevada solubilidad en agua. A diferencia del cloro, no se hidroliza apreciablemente entre pH habituales de tratamiento y permanece como gas molecular disuelto. No obstante, su elevada volatilidad obliga a controlar su generación, transferencia e inyección. El dióxido de cloro no se puede comprimir ni almacenar comercialmente como gas debido a su capacidad explosiva bajo presión. Por este motivo, no es transportable y debe generarse en sitio. Se considera explosivo en concentraciones superiores al 10 % en volumen, mientras que las concentraciones usuales de dosificación en el tratamiento del agua potable se encuentran entre 0,1 % y 0,5 % (USEPA, 1999).

La tecnología más desarrollada de generación de dióxido de cloro para uso en el tratamiento de agua potable es mediante clorito de sodio ($NaClO_2$) con adición de ácido clorhídrico. Por otra parte, existen otras tecnologías disponibles: clorato de sodio + ácido sulfúrico (con peróxido), utilizada en la Usina Laguna del Cisne; cloro acuoso + clorito; cloro gas + clorito; cloro gas + clorito sólido; y electroquímico mediante solución de clorito (USEPA, 1999).

En las condiciones del tratamiento del agua potable, la reacción predominante del ClO_2 en el agua es su reducción al ion clorito (ClO_2^-). Esta transformación ocurre de forma inmediata y alcanza hasta el 70 % (Black & Veatch Corporation, 2009; Aieta, y otros, 1986). La fracción del dióxido de cloro que no reacciona para formar cloritos propicia

principalmente la formación de cloruros y cloratos (Black & Veatch Corporation, 2009; USEPA, 1999).

Transformación predominante a clorito (USEPA, 1999).

$$ClO_{2(ac)} + e^- \Leftrightarrow ClO_2^- \qquad E° = 0{,}95\ V$$

La reducción total del dióxido llevará al clorito a transformarse en cloruro (USEPA, 1999).

$$ClO_2^- + 2H_2O + 4e^- \Leftrightarrow Cl^- + 4OH^- \qquad E° = 0{,}76\ V$$

Por otra parte, el clorato generado podrá seguir dos caminos posibles (USEPA, 1999):

$$ClO_3^- + H_2O + 2e^- \Leftrightarrow ClO_2^- + 2OH^- \qquad E° = 0{,}33\ V$$

$$ClO_3^- + 2H^+ + e^- \Leftrightarrow ClO_2 + H_2O \qquad E° = 1{,}15\ V$$

Una generación posterior de cloratos ha sido reportada y tiene lugar a partir de los cloritos en presencia de cloro, aunque con significancia a valores de pH bajos (USEPA, 1999):

$$ClO_2^- + HOCl \Leftrightarrow ClO_3^- + Cl^- + H^+$$

$$ClO_2^- + Cl_2 + H_2O \Leftrightarrow ClO_3^- + 2Cl^- + 2H^+$$

La desproporción es una reacción redox en la que una misma especie química se oxida y se reduce simultáneamente, generando productos en estados de oxidación superior e inferior al inicial. En la desproporción del dióxido de cloro, el Cl(IV) genera simultáneamente clorito, Cl(III), y clorato, Cl(V).

La desproporción del dióxido de cloro no ocurre de forma apreciable en la práctica, excepto a valores de pH superiores a 10, en los que la formación de cloritos y cloratos en una relación molar 1:1 resulta significativa.

$$2ClO_2 + 2OH^- \Leftrightarrow ClO_2^- + ClO_3^- + H_2O$$ (Aieta, y otros, 1986)

La generación de cloritos y cloratos en el tratamiento del agua está asociada a las reacciones del dióxido con otros compuestos, con una mayor presencia de cloritos (Aieta, y otros, 1986).

La principal limitación del dióxido de cloro para su utilización en el tratamiento del agua potable radica en la generación de cloritos y cloratos y en los valores máximos permitidos establecidos para estos subproductos. Si bien es posible estimar su formación de manera teórica, la medición directa de los subproductos resulta el control más preciso para su utilización.

En relación con los efectos sobre la salud humana del dióxido de cloro y sus subproductos la OMS (2005) ha reportado que:

- Para el dióxido de cloro no se ha establecido un valor máximo en el agua potable debido a su rápida transformación a clorito y clorato, por lo cual estos resultan ser las variables de control de su aplicación. El dióxido presenta un umbral bajo de sabor y olor de 0,4 mg/L, el cual se maneja como un límite estético.
- Los cloritos y cloratos están considerados por la IARC[2] dentro del grupo 3 “no clasificables en cuanto a carcinogenicidad en humanos” por evidencia insuficiente.

[2] Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer.

- Tanto los cloritos como los cloratos presentan un límite establecido por la OMS de 0,7 mg/L (expresados como clorito y clorato respectivamente), aunque también destaca que son valores provisionales, por lo que su uso no debe ser motivo para comprometer una desinfección adecuada.

El límite de 0,7 mg/L tanto para cloritos como para cloratos, planteado por la oms, es adoptado en Uruguay a través de la norma unit 833:2008.

El uso del dióxido de cloro se encuentra limitado por la generación de subproductos. En particular, asumiendo una transformación de dióxido de cloro del 70 % y bajo un límite normativo de 0,7 mg/L de clorito, resulta una dosis máxima aplicable de aproximadamente 1 mg/L de dióxido de cloro, limitada por la formación de cloritos.

Para el caso de utilizar dosis mayores de dióxido de cloro, se han reportado como efectivas las tecnologías de control mediante agentes reductores de azufre (por ejemplo, dióxido de azufre y sulfitos), las cuales pueden lograr el control de cloritos y además actúan sobre el dióxido en minutos a un pH entre 5 y 7 (Gilbert, y otros, 1990).

Volviendo sobre la formación de cloritos y cloratos al utilizar dióxido de cloro en el proceso de potabilización de aguas, se ha mostrado que su formación y la relación entre ambos responde principalmente a la dosis utilizada; temperatura; pH; carbono orgánico total; tiempo de reacción; y radiación UV, según un trabajo realizado por Yoon-jin y otros (2004). Si bien este trabajo corresponde a un estudio específico para una fuente particular (río Han), muestra algunos comportamientos generales a destacar:

- La reacción del dióxido de cloro con la materia orgánica avanzó fuertemente en los primeros 15 minutos, y luego continuó avanzando hasta los 120 minutos.

- En 120 minutos, la formación de cloritos y cloratos a partir de dióxido de cloro estuvo entre 70-80 % para los cloritos y 0-10 % para los cloratos.
- La formación de cloritos muestra un incremento al aumentar el pH y la temperatura.
- La reacción bajo radiación UV propició que el clorato fuese predominante respecto al clorito, mostrando un incremento significativo con el aumento de la radiación UV.

La remoción del manganeso mediante oxidación química utilizando dióxido de cloro ha sido reportada como exitosa en diferentes guías de referencia (OMS, 2021; USEPA, 1999). Un atractivo que presenta respecto al cloro es la mayor velocidad de reacción de oxidación de manganeso (Aieta, y otros, 1986). Esta característica favorece la eliminación de precipitados dentro de la planta, lo que evita su escape y precipitación posterior en las redes de distribución en presencia de cloro.

Este proceso se resume en la siguiente ecuación y ocurre a valores de pH superiores a 5 (Black & Veatch Corporation, 2009):

$$Mn^{+2} + 2ClO_2 + 2H_2O \Leftrightarrow MnO_2 + 2ClO_2^- + 4H^+$$

La precipitación mediante dióxido de cloro implica que por cada mg de manganeso se requieren 2,45 mg de dióxido para formar precipitados bajo la forma de MnO_2, de acuerdo con los requerimientos estequiométricos.

Las dosis requeridas pueden ser diferentes a las determinadas por la estequiometría debido a otras interferencias; en particular, se destaca el mecanismo de oxidación en superficies de MnO_2 (McMinniman, 2024), el cual se suma a la oxidación en solución.

Un resultado general respecto a la precipitación de manganeso mediante dióxido de cloro es que se ve favorecido por el aumento del pH y la temperatura (Wenhui, y otros, 2020), lo cual es coincidente con las características de precipitación del manganeso analizadas en el capítulo 2.

Para el control del dióxido de cloro residual y subproductos, se ha propuesto el uso de reductores de azufre, ya que favorecen la transformación del clorito y dióxido de cloro a cloruros, aunque incrementan los niveles de cloratos (salvo el tiosulfato, aunque requiere mayor tiempo de contacto). Otra tecnología reportada para este fin es el uso de carbón activado granular para el control de cloritos, aunque ha mostrado dificultades de saturación y, además, la generación de nuevos cloratos (OMS, 2005).

3.3 Permanganato de potasio

El permanganato de potasio se utiliza en el tratamiento del agua potable para el control de problemas de olor y sabor, color, el crecimiento biológico en plantas, y se destaca su uso principal para el control de hierro y manganeso (USEPA, 1999). Según la OMS (2021), además del permanganato, el dióxido de cloro y ozono son tecnologías adecuadas para el control del manganeso.

El uso de permanganato se ha planteado como beneficioso para el control de precursores de determinados subproductos de la desinfección. No se identifican subproductos halogenados comparables a los asociados al uso de cloro, aunque su utilización presenta otros riesgos operacionales vinculados principalmente a la sobredosificación y al manganeso residual.

La aplicación más frecuente del permanganato es al comienzo del tratamiento como preoxidante, pudiendo ser utilizado además antes de la filtración en plantas de filtración directa (USEPA, 1999).

El precipitado principal a partir del uso de permanganato de potasio es el MnO_2, aunque la especiación alcanzada depende de la temperatura, pH y naturaleza del agua (USEPA, 1999), así como del potencial redox (USEPA, 2003; Ministry of Health CANADA, 2019). De forma general, la especiación responde al comportamiento general de las transformaciones del manganeso, abordado en el capítulo 2. Estas transformaciones resultan ser independientes del oxidante utilizado, y en este trabajo se propone describir sus tendencias mediante el uso de los diagramas de Pourbaix.

El pH adecuado resulta fundamental para la utilización de permanganato de potasio, tanto para favorecer la formación de precipitados como para determinar sus características y, por tanto, la facilidad de su remoción posterior. En particular, estudios mostraron (Phatai, y otros, 2010) cómo al elevar el pH de 6 a 9, el tamaño de precipitados aumentó de 1 μm a 500 μm, facilitando notablemente su remoción durante el tratamiento del agua.

El permanganato de potasio es un producto comercial con diferentes usos, por lo general se suministra en polvo. Para su utilización en el tratamiento del agua potable, se disuelve en agua y genera una solución de color rosa a púrpura, la cual se aplica en concentraciones típicas de 1 % a 4 % (USEPA, 1999).

La reacción de precipitación del manganeso mediante permanganato se puede expresar de la siguiente manera (USEPA, 1999; Van Benschoten, y otros, 1992):

$$3Mn^{2+} + 2MnO_4^- + 2H_2O \Leftrightarrow 5MnO_2 + 4H^+$$

De la estequiometría de las ecuaciones surge que la dosis teórica requerida corresponde a 1,92 mg por mg de manganeso oxidado (utilizando $KMnO_4$). Se ha reportado que la dosis real puede variar significativamente, y, en particular, resultar menor a la adsorción e influencia catalítica del MnO_2 generado (USEPA, 1999), o bien superior

debido a otras demandas, en particular por la presencia de materia orgánica. La adsorción y, en particular, la reacción en superficie responde a una reacción heterogénea autocatalítica que tiene lugar a nivel superficial en el MnO_2 precipitado. Este mecanismo adquiere mayor relevancia a medida que avanza la reacción, particularmente en los filtros de la planta potabilizadora.

El principal riesgo asociado al uso de permanganato de potasio en el tratamiento del agua potable corresponde a la ocurrencia del teñido persistente por sobredosificación. Se ha planteado que para ajustar las dosis aplicadas es recomendable la realización de ensayos de jarras (Australian Government, 2017), así como la medición del potencial redox (Ministry of Health CANADA, 2019). El teñido persistente resulta un extremo de preocupación en los sistemas que utilizan permanganato de potasio, en el entendido de que esto puede generar alarma pública en la población a partir de la alteración organoléptica del agua distribuida.

Una etapa previa al teñido corresponde a la sobredosificación de permanganato asociado al exceso de MnO_4^- sin reaccionar, lo que propicia el escape de manganeso soluble a la distribución, pudiendo provocar precipitados posteriormente (Kohl, y otros, 2006).

La presencia del MnO_4^- en el agua distribuida no es algo deseado y se asocia con sobredosificación del producto. El exceso de permanganato provoca, en primera instancia, el aumento en los niveles de manganeso y, en caso de mantenerse, presenta riesgo de teñido (Government of Canada, 2019) y, en consecuencia, de rechazo por parte de la población.

Por otra parte, los efectos sobre la salud del permanganato se encuentran asociados a la exposición o ingesta accidental (OMS, 2021).

Para mantener los niveles de permanganato controlados y evitar la sobredosificación, en casos reales de plantas potabilizadoras se ha planteado el monitoreo operacional del parámetro ORP, con muy buenos resultados (Government of Canada, 2019).

3.4 Resumen y comparación de las tecnologías ClO_2/$KMnO_4$

La utilización de ClO_2 y $KMnO_4$ en el tratamiento del agua potable para la remoción de manganeso, se presentan como tecnologías adecuadas para este fin. Si bien los trabajos relevados plantean su utilización principalmente como preoxidantes, debido a sus características, no se descartan en la etapa de interoxidación. Respecto al permanganato como interoxidante, su uso es asimilable al planteado durante el tratamiento de aguas subterráneas mediante oxidación/filtración, similar a oxidar agua clarificada. En cambio, sobre la opción de interoxidar mediante dióxido de cloro no se encontraron referencias específicas, mientras que para el permanganato se reporta (USEPA, 1999), aunque en plantas de filtración directa. Se debe mencionar la dificultad que presenta el dióxido de cloro para mezclarlo eficazmente con el agua debido a su facilidad para volatilizarse.

Respecto a la desinfección, el dióxido de cloro se ha aplicado en la etapa de desinfección final con buenos resultados. En cambio, el permanganato, si bien cuenta con poder de inactivación de patógenos, se considera un desinfectante deficiente, sin perder de vista además el riesgo mayor de teñido del agua que podría ocurrir. Si bien tienen un comportamiento diferente respecto a la inactivación de patógenos, al ser utilizadas, ambas tecnologías colaboran en este sentido.

Ambas tecnologías pueden presentar efectos coadyuvantes sobre la coagulación bajo determinadas condiciones. Estos efectos no se atribuyen directamente al aumento del

potencial redox, sino a las transformaciones químicas inducidas por la oxidación sobre la materia orgánica, las superficies particuladas y las especies precipitadas, que pueden modificar posteriormente su interacción con los coagulantes.

Respecto a la concentración inicial de manganeso, pH, temperatura y potencial redox, ambas tecnologías acompañan las características generales de precipitación del manganeso descritas en el capítulo 2. Respecto de la concentración inicial de manganeso, su efecto debe diferenciarse del de la dosis de oxidante. La velocidad instantánea del término homogéneo aumenta con la concentración de Mn(II); sin embargo, bajo esquemas de dosificación proporcional, una disminución simultánea de Mn y oxidante puede aumentar los tiempos necesarios para alcanzar una determinada conversión. A escala de planta, concentraciones elevadas de manganeso representan además una mayor carga de oxidante y una mayor producción de sólidos, por lo que no corresponde interpretar el aumento de Mn inicial como una mejora general de la eficacia del tratamiento. Respecto a las dosis, se destaca que ambas tecnologías requieren especial atención para no realizar sobredosificación, en el dióxido de cloro debido a la generación de cloritos/cloratos, y en el permanganato por el riesgo de escape de manganeso Mn(II) e incrementos de turbiedad, o bien de MnO_4^- y posible teñido.

Algo destacable para ambas tecnologías es la capacidad de precipitación del manganeso en un amplio rango de pH, algo destacable frente a otras tecnologías como el cloro u ozono (USEPA, 1999) que requieren niveles de pH más elevados para ser efectivas en la oxidación del manganeso.

En ambas tecnologías, la remoción de manganeso se ve influenciada por tres mecanismos principales: oxidación en solución, adsorción y oxidación en superficie a nivel de precipitados. La oxidación en fase acuosa puede predominar inicialmente y bajo

condiciones favorables; sin embargo, a medida que se genera MnO_2 o cuando la vía homogénea se enlentece, los mecanismos de adsorción y oxidación superficial pueden adquirir una contribución creciente al comportamiento global (Van Benschoten, y otros, 1992).

En relación con la alcalinidad, se destaca que tanto la oxidación del manganeso mediante ClO_2 o $KMnO_4$ realizan un consumo durante la reacción. Dichos consumos resultan marginales para los niveles de manganeso esperados en el agua bruta, por lo que no se considera un proceso que requiera el ajuste de alcalinizantes por este motivo. La única demanda de alcalinidad que es esperable y debe mantenerse bajo control, está asociada a la utilización de dióxido de cloro mediante generadores que utilicen ácido como materia prima. En estos casos, ya sea generado por reacción con cloritos o cloratos, el dióxido debe generarse de forma tal que el ácido esté en exceso, siendo el reactivo limitante el clorito o clorato según el caso. Este ajuste es usual en la operación de los generadores para asegurar que no exista aporte inicial de cloritos o cloratos en la dosificación del dióxido de cloro. Normalmente, se trabaja con un margen de 5-10 % sobre el requerimiento estequiométrico de ácido, por lo que se debe monitorear el consumo extra de alcalinidad ocasionado por esta configuración del generador.

Se destaca que la adición de alcalinizantes es utilizada además para elevar el pH, promoviendo las condiciones de precipitación del manganeso.

Con relación a las velocidades de oxidación del manganeso soluble, tanto el ClO_2 como el $KMnO_4$ presentan velocidades elevadas, aunque diferentes entre sí, respecto a las condiciones iniciales y especialmente el pH. Estudios han demostrado que estas reacciones pueden ocurrir en menos de treinta segundos (Van Benschoten, y otros, 1992) bajo determinadas condiciones. Como resultado destacado de dicho trabajo se observa

que, para la oxidación en solución, las constantes de velocidad (k) que determinan las velocidades de reacción resultan elevadas, tanto para el $KMnO_4$ como para el ClO_2. Este resultado es clave para el conocimiento de ambos productos y su utilización adecuada. En particular, resulta conveniente profundizar en las condiciones que determinan las velocidades de reacción. Los principales factores que pueden incrementar los tiempos de reacción incluyen las condiciones ácidas, las temperaturas bajas y la presencia de carbono orgánico; bajo esquemas de dosificación proporcional al manganeso, menores concentraciones iniciales pueden además asociarse a menores concentraciones de oxidante y mayores tiempos calculados. Este último factor presenta una mayor incidencia en la remoción del hierro que en la del manganeso (Knocke, y otros, 1991).

En la Tabla 1 se resumen las principales características de ambos productos.

Tabla 1 Comparación de ClO_2 y $KMnO_4$

	ClO_2	***$KMnO_4$***
mg/mg de Mn oxidado	2,45	1,92
Oxidante para Fe y Mn	Muy bueno	Muy bueno
Control de olor y sabor	Muy bueno	Muy bueno
Velocidad de reacción	Rápida	Rápida
Tiempo de contacto	Corto	Corto
Subproductos	Cloritos y cloratos	MnO_2; no se identificaron subproductos halogenados comparables.
E° (voltios)	(ClO_2/ClO_2^-) 0,95 V	(MnO_4^-/MnO_2) 1,73 V
Desinfectante	Excelente	Regular a malo
Eliminación de NH_3	No reacciona	Regular
Consumo de alcalinidad	Muy bajo	Muy bajo
Coadyuvante de la coagulación	Sí	Sí
Dependencia del pH	Moderada	Alta
Riesgos	Rechazo por olor y sabor	Escape de MnO_4^- / teñido

La revisión realizada pone de manifiesto que el desempeño de un oxidante durante el tratamiento del agua potable no depende únicamente de su capacidad oxidante o de sus

propiedades fisicoquímicas, sino de la interacción entre sus características intrínsecas, la composición de la matriz de agua, las condiciones termodinámicas y cinéticas del sistema y el punto de aplicación dentro del tren de tratamiento. En este contexto, ningún oxidante puede considerarse una solución universal para el control del manganeso, ya que su eficacia está condicionada por el escenario operacional en el que se aplica. En consecuencia, la selección y utilización de oxidantes debe abordarse desde una perspectiva integral, donde la elección del producto constituye solo uno de los componentes de la estrategia de control. Esta premisa representa el fundamento conceptual de la investigación y conduce al desarrollo del marco metodológico expuesto en el siguiente capítulo, orientado a integrar criterios termodinámicos, cinéticos y operacionales para fundamentar la propuesta de interoxidación con permanganato de potasio.

Capítulo 4

Desarrollo metodológico y resultados específicos

Los capítulos precedentes permitieron establecer el estado del conocimiento respecto al comportamiento del manganeso, los fundamentos termodinámicos de su oxidación y las tecnologías disponibles seleccionadas para su remoción. Sobre esa base, el presente capítulo desarrolla el marco metodológico original de esta investigación, que articula criterios termodinámicos, cinéticos y operacionales para analizar el comportamiento de los oxidantes y fundamentar una estrategia de interoxidación aplicable al tratamiento convencional del agua potable.

4.1 Estrategia metodológica general de la investigación

La presente investigación se desarrolló mediante una metodología secuencial e integradora orientada a comprender el comportamiento del manganeso durante el tratamiento convencional del agua potable y evaluar una estrategia alternativa para optimizar su remoción mediante oxidación química. Para ello, se combinaron herramientas de análisis termodinámico, cinético y operacional, para evaluar la factibilidad técnica de los conceptos desarrollados en la operación de una planta potabilizadora.

La metodología fue estructurada en una serie de etapas consecutivas que permitieron avanzar desde la identificación del problema hasta la formulación de una propuesta tecnológica sustentada en fundamentos científicos, ensayos exploratorios y evidencia operacional. En este proceso, cada etapa aporta información que sirve de base para el desarrollo de la siguiente, ya que integra de forma progresiva el conocimiento

obtenido hasta construir una interpretación global del comportamiento del manganeso y de las variables que condicionan su remoción.

La metodología planteada analiza las transformaciones del manganeso y evalúa las implicancias de la ubicación del punto de aplicación del oxidante sobre la calidad final del agua tratada, en particular, la formación potencial de subproductos de la desinfección.

En la **Ilustración 15** se muestra la secuencia metodológica propuesta. La investigación se inicia con la definición del problema y la revisión de los antecedentes científicos disponibles, a partir de los cuales se formula la hipótesis de trabajo. Luego, se desarrolla un análisis termodinámico, cinético y operacional que constituyen el fundamento científico de la propuesta. Por último, la metodología culmina con la implementación en la Usina Laguna del Cisne y la formulación de una estrategia operacional orientada a optimizar la remoción de manganeso en plantas potabilizadoras convencionales.



Ilustración 15 Secuencia metodológica seguida para evaluar una estrategia de interoxidación con $KMnO_4$ para la remoción de manganeso. Imagen generada por ChatGPT.

4.2 Desarrollo metodológico

La metodología desarrollada propone un abordaje integral para el análisis de las transformaciones del manganeso durante el tratamiento de potabilización, considerando tanto los aspectos termodinámicos asociados a los equilibrios químicos como los fenómenos cinéticos y operacionales vinculados a la utilización de oxidantes químicos en plantas potabilizadoras convencionales.

El estudio se centra particularmente en la evaluación del dióxido de cloro (ClO_2) y el permanganato de potasio ($KMnO_4$) como tecnologías de oxidación para el control del manganeso, analizando sus mecanismos de acción, condiciones favorables de utilización, sus interacciones mutuas y con otras etapas del tratamiento, así como las limitaciones operacionales.

Para ello, inicialmente se plantea un análisis basado en diagramas de Pourbaix, con el objetivo de describir las zonas de estabilidad y las transformaciones esperadas del manganeso bajo diferentes condiciones de pH y potencial redox (Eh). Este abordaje permite interpretar el comportamiento termodinámico del manganeso en sistemas acuosos y analizar la influencia de variables de interés para el tratamiento del agua potable, tales como la temperatura, la concentración de manganeso y carbono inorgánico, así como la presencia de oxidantes químicos.

De forma complementaria, se incorpora un análisis cinético orientado a evaluar las velocidades de reacción esperadas para los oxidantes estudiados, con especial consideración los tiempos de contacto disponibles en planta y las restricciones propias del tratamiento convencional. Este enfoque resulta fundamental para comprender la factibilidad de las distintas estrategias de oxidación propuestas y su compatibilidad con las etapas de coagulación, clarificación y filtración.

La metodología incluye, además, el análisis de las interacciones entre dióxido de cloro, permanganato de potasio y carbón activado en polvo mediante la evaluación de posibles interferencias, demandas competitivas de oxidante y efectos asociados al orden de aplicación de los productos químicos durante el tratamiento.

Por último, el trabajo incorpora un componente aplicado basado en la experiencia operacional de la Usina Laguna del Cisne, utilizada como caso de estudio principal y como instancia de validación práctica preliminar de los conceptos desarrollados. A partir de esta experiencia, se analizan estrategias de control operacional y se propone la utilización de permanganato de potasio durante la etapa de interoxidación, evaluando sus ventajas, limitaciones, monitoreo y controles requeridos.

En conjunto, la metodología integra fundamentos fisicoquímicos, criterios cinéticos y evidencia operacional para desarrollar una comprensión global del comportamiento del manganeso durante el tratamiento del agua potable y proporcionar una base científica para la formulación de estrategias más eficientes de control.

4.3 Diagramas de Pourbaix para las transformaciones de interés del manganeso en el agua

4.3.1 Ecuaciones fundamentales e hipótesis de trabajo

En este capítulo, se aborda la construcción de diagramas de Pourbaix para las variables Eh y pH, bajo condiciones específicas de interés durante el tratamiento del agua. Se plantea un análisis de sensibilidad, a partir de cambios en las variables consideradas relevantes: concentración de Mn, carbono inorgánico y temperatura. La metodología planteada se desarrolla en el ANEXO III, donde se presentan los cálculos específicos

utilizados para determinar las zonas de estabilidad del manganeso, bajo los diferentes escenarios propuestos, a partir de la ecuación de Nernst.

La ecuación de Nernst permite calcular los potenciales de equilibrio correspondientes a las semirreacciones seleccionadas en función de la temperatura, el pH y las actividades de las especies participantes. Estos potenciales constituyen referencias termodinámicas con las cuales pueden compararse las condiciones observadas o estimadas durante la operación de la planta. Esta comparación permite identificar si el sistema se encuentra en una región termodinámicamente favorable para una transformación determinada, sin implicar que el agua haya alcanzado el equilibrio global ni que la reacción ocurra con velocidad suficiente dentro del tiempo de contacto disponible.

En consecuencia, las líneas construidas representan fronteras de equilibrio entre especies seleccionadas, mientras que las áreas delimitadas corresponden a regiones de predominio termodinámico relativo. La interpretación se restringe al conjunto de especies, actividades y fases consideradas en el modelo.

Para la elaboración de los diagramas de interés, se toman las ecuaciones planteadas en el capítulo 2:

(Ec.1) $Mn^{2+} + CO_{2(ac)} + H_2O \Leftrightarrow MnCO_3 + 2H^+ \quad \Delta G° = 42\ KJ \quad E° = \text{no aplica}$

(Ec.2) $MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \Leftrightarrow Mn^{2+} + 2H_2O \quad \Delta G° = -237\ KJ \quad E° = 1{,}23\ V$

(Ec.3) $MnO_2 + H^+ + e^- \Leftrightarrow MnOOH \quad \Delta G° = -102\ KJ \quad E° = 1{,}06\ V$

(Ec.4) $MnOOH + 3H^+ + e^- \Leftrightarrow Mn^{2+} + 2H_2O \quad \Delta G° = -135\ KJ \quad E° = 1{,}40\ V$

(Ec.5) $MnOOH + CO_3^{2-} + 3H^+ + e^- \Leftrightarrow MnCO_3 + 2H_2O$

$\Delta G° = -189\ KJ\ E° = 1{,}96\ V$

(Ec.6) $MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \Leftrightarrow MnO_2 + 2H_2O \qquad \Delta G° = -499\ KJ \quad E° = 1{,}73\ V$

Para la elaboración de los diagramas de Pourbaix propuestos, se resuelven las ecuaciones planteadas mediante la aplicación de la ecuación de Nernst (ver ANEXO II). Los diagramas se elaboran mediante HSC Chemistry™ Software (s. f.), verificados mediante la metodología desarrollada en el ANEXO III.

Para abordar el análisis de sensibilidad respecto a la concentración de manganeso, temperatura y carbono inorgánico, se plantea la descripción de los cambios observados respecto a una condición denominada "típica".

Como condición típica, se define un escenario con las siguientes características:

- 1 mg/L Mn
- C inorgánico equivalente: 100 mg/L expresado como $CaCO_3$
- 25 °C

Se adoptó esta condición como escenario de referencia, correspondiendo a una concentración de 1 mg/L de manganeso, una concentración equivalente de carbono inorgánico de 100 mg/L expresada como $CaCO_3$ y una temperatura de 25 °C. Este escenario se seleccionó como condición comparativa de análisis. Si bien corresponde a un escenario frecuente observado en la Laguna del Cisne durante el verano, no representa una condición única de calidad del agua en la Laguna.

Alcance de la hipótesis de equilibrio

En el presente trabajo, la hipótesis de equilibrio no supone que el agua atraviese cada unidad de tratamiento en equilibrio termodinámico global. Se utiliza para definir, mediante la ecuación de Nernst y las constantes de equilibrio correspondientes, las fronteras de coexistencia entre especies seleccionadas y sus potenciales reversibles de

referencia. Las regiones resultantes expresan estabilidad o predominio termodinámico relativo dentro del modelo adoptado. El sistema real de tratamiento es dinámico, abierto y multicomponente; por tanto, puede permanecer fuera del equilibrio debido al consumo continuo de reactivos, la existencia de reacciones competitivas, las limitaciones de transferencia de masa, la formación de fases sólidas y los tiempos de contacto finitos. En consecuencia, el análisis termodinámico establece la dirección y la fuerza impulsora posible de las transformaciones, mientras que el análisis cinético y la evidencia operacional determinan su relevancia efectiva para el proceso.

4.3.2 Análisis de sensibilidad frente a cambios de temperatura

Sobre esa base se construye el primer diagrama (**Ilustración 16**) y se lo compara con la misma condición a 0 °C (**Ilustración 17**).

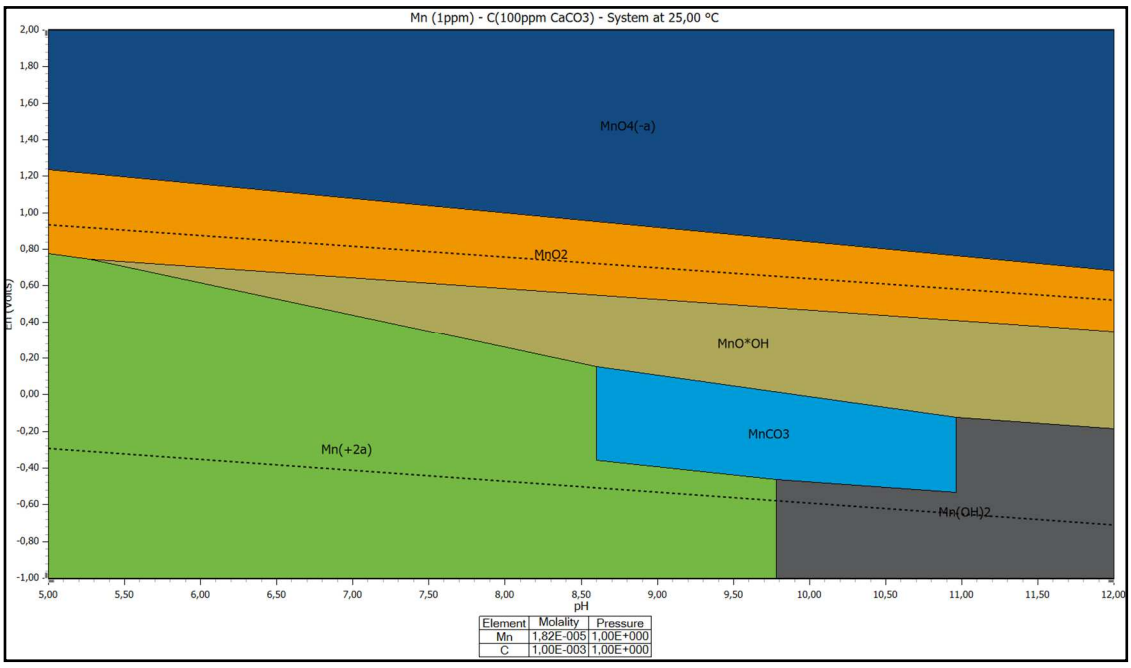


Ilustración 16 Diagrama de Pourbaix construido para Mn=1 mg/L, $CaCO_3$=100 mg/L, T=25 °C.

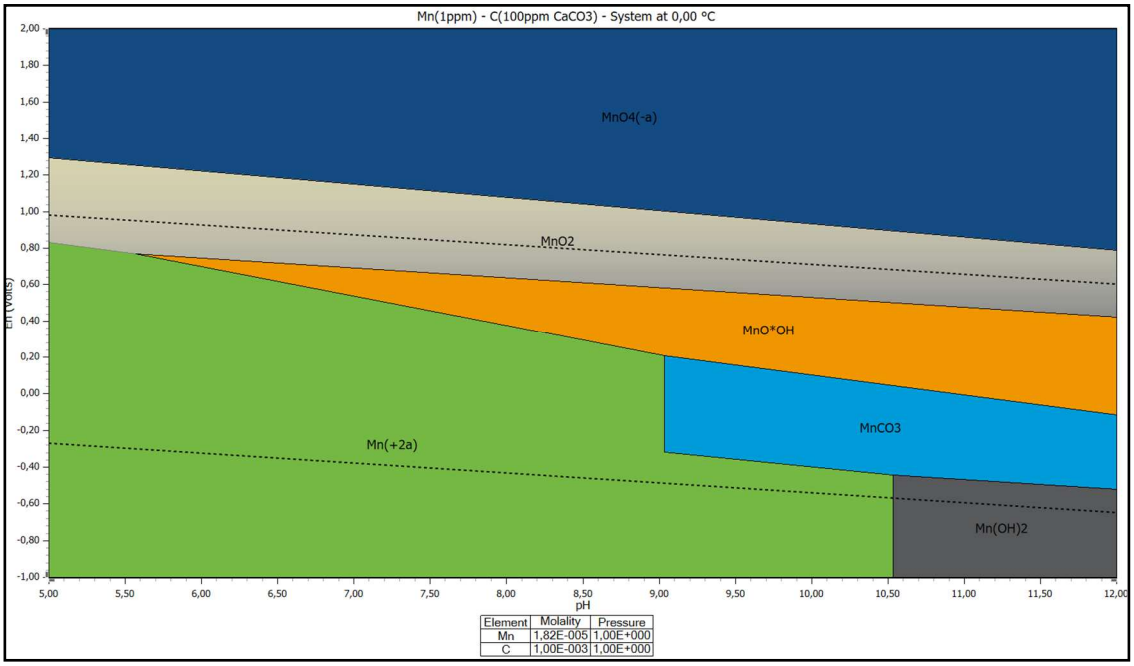


Ilustración 17 Diagrama de Pourbaix construido para Mn=1 mg/L, CaCO3=100 mg/L, T=0 °C.

- Para temperaturas más bajas, la precipitación de $MnCO_3$ requiere valores de pH más elevados.

- La precipitación de manganeso como MnOOH resulta más efectiva a temperaturas más elevadas, y no requiere niveles de Eh tan altos como en ambiente frío.

4.3.3 Análisis de sensibilidad frente a cambios en la concentración de manganeso

El segundo análisis se realiza incrementando fuertemente el nivel de manganeso respecto a la condición típica (**Ilustración 18**), pasando a 10 mg/L de Mn (**Ilustración 19**).

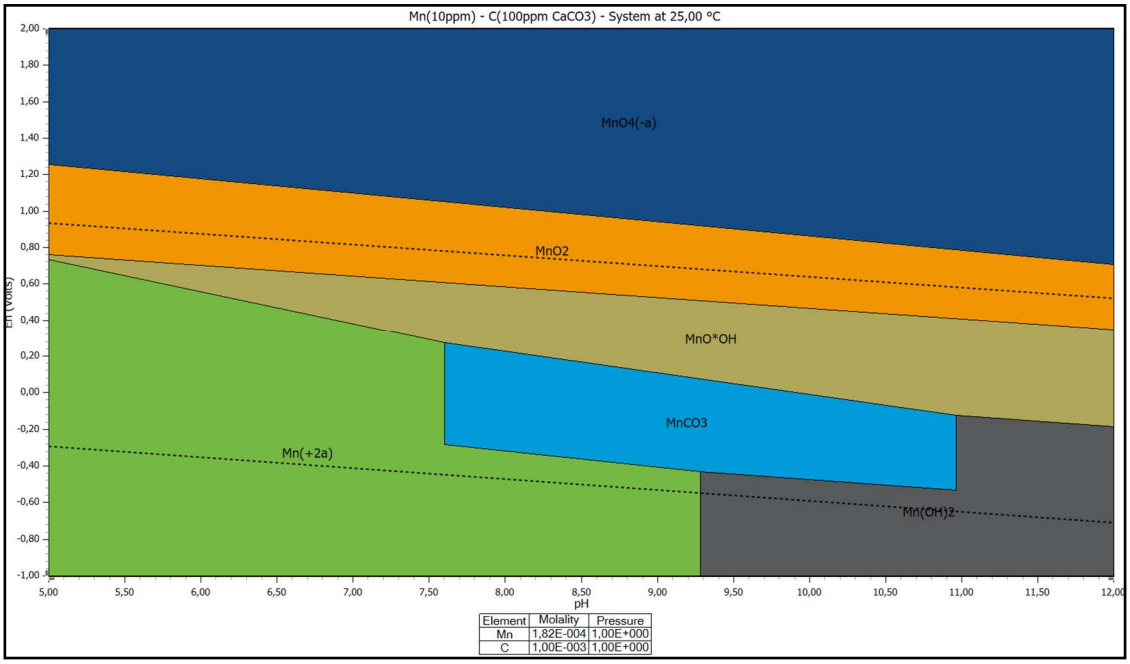


Ilustración 18 Diagrama de Pourbaix construido para Mn=1 mg/L, $CaCO_3$=100 mg/L, T=25 °C.

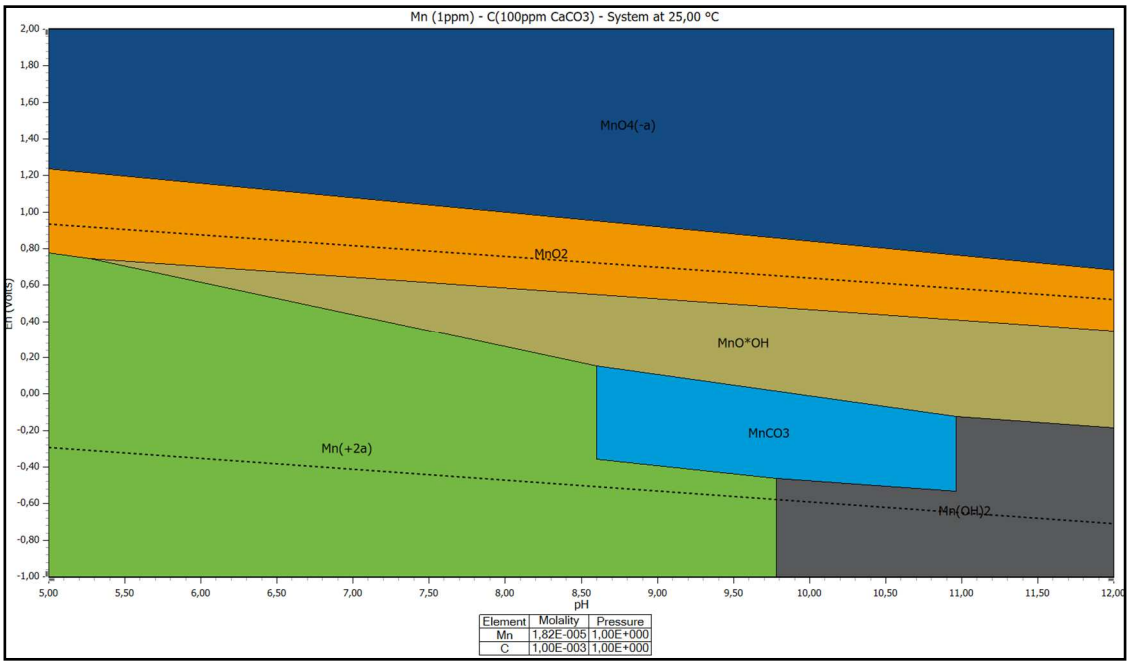


Ilustración 19 Diagrama de Pourbaix construido para Mn=10 mg/L, $CaCO_3$=100 mg/L, T=25 °C.

- La precipitación de $MnCO_3$ se ve favorecida a mayores niveles de manganeso, pasando de un pH requerido de 8,6 a 7,6 (ver ANEXO III).

- La precipitación de manganeso como MnOOH se ve favorecida, desplazándose 60 mV hacia abajo (ver ANEXO III).

4.3.4 Análisis de sensibilidad frente a cambios en la concentración del carbono inorgánico

El tercer análisis se realiza incrementando fuertemente el nivel de C inorgánico respecto a la condición típica (**Ilustración 20**), de 100 mg/L a 1000 mg/L de $CaCO_3$ (**Ilustración 21**).

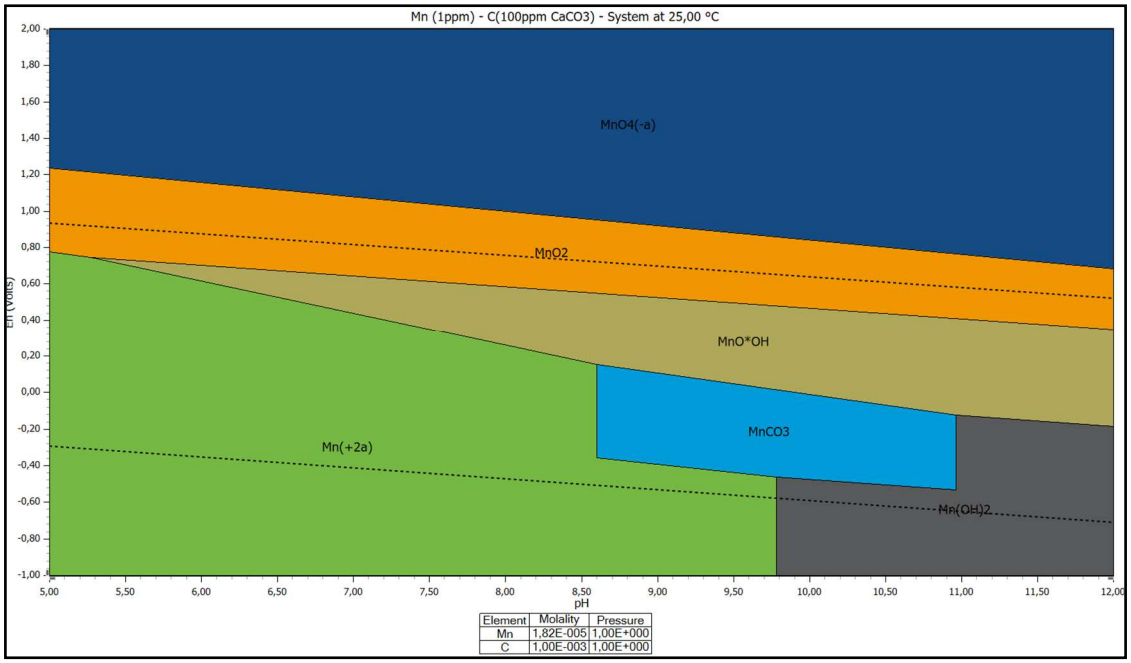


Ilustración 20 Diagrama de Pourbaix construido para Mn=1 mg/L, $CaCO_3$=100 mg/L, T=25 °C.

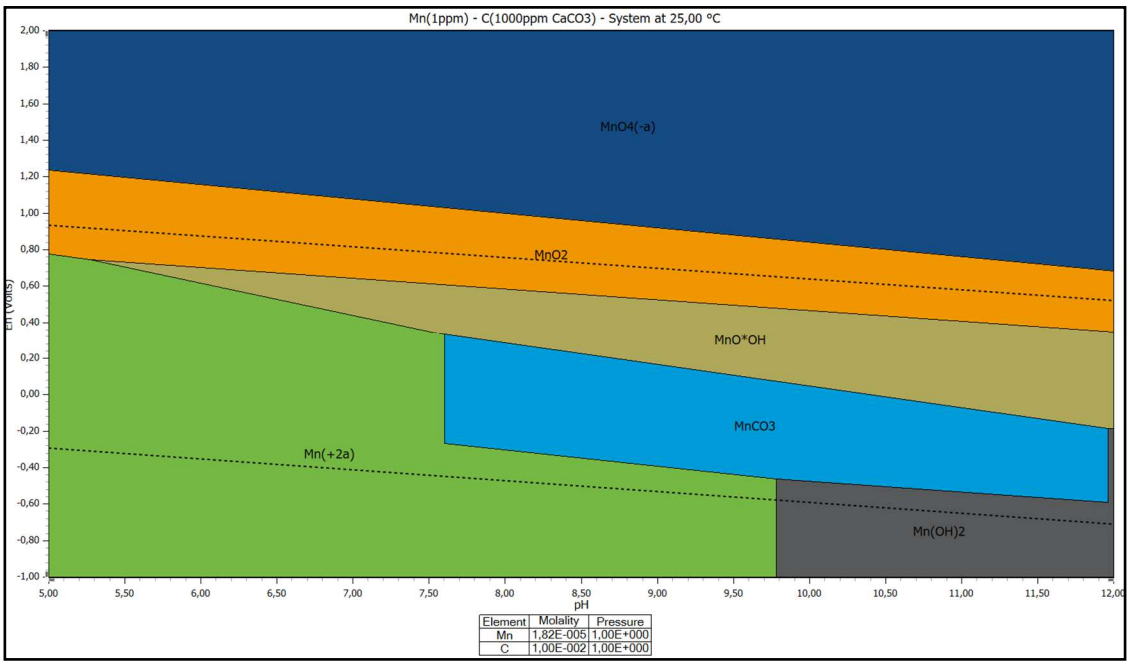


Ilustración 21 Diagrama de Pourbaix construido para Mn=1 mg/L, $CaCO_3$=1000 mg/L, T=25 °C.

- La precipitación de $MnCO_3$ se ve favorecida pasando de un pH requerido de 8,6 a 7,6 (ver ANEXO III).

- La precipitación de manganeso como MnOOH no se ve afectada, ya que no depende de la concentración del C inorgánico.

4.3.5 Análisis de sensibilidad frente a cambios en los niveles de manganeso y carbono inorgánico

El cuarto análisis se realiza incrementando fuertemente los niveles de Mn y C inorgánico respecto a la condición típica (**Ilustración 22**), 1000 mg/L $CaCO_3$, 10 mg/L de Mn (**Ilustración 23**).

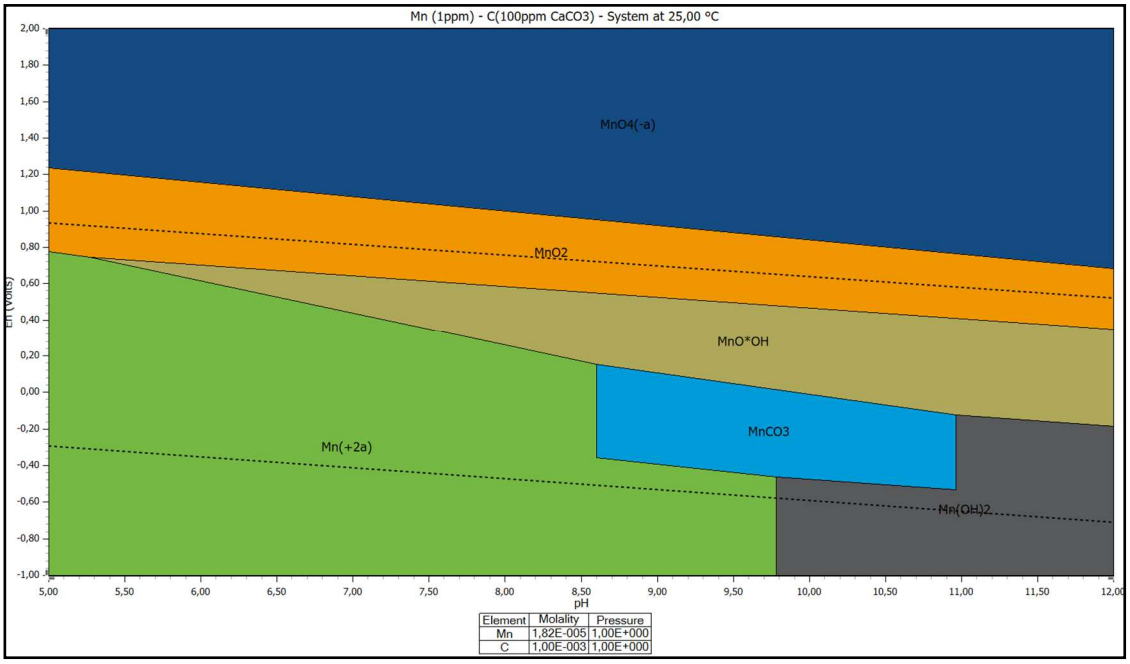


Ilustración 22 Diagrama de Pourbaix construido para Mn=1 mg/L, CaCO3=100 mg/L, T=25 °C.

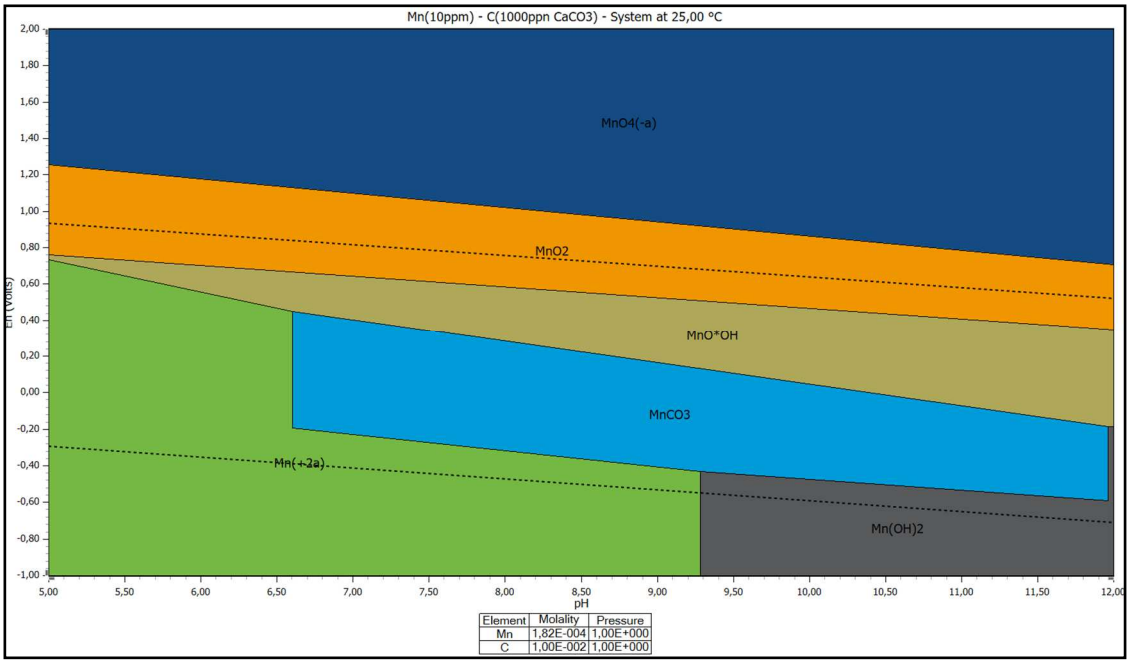


Ilustración 23 Diagrama de Pourbaix construido para Mn=10 mg/L, CaCO3=1000 mg/L, T=25 °C.

- La precipitación de $MnCO_3$ se ve favorecida y el pH requerido baja de 8,6 a 6,7 (ver ANEXO III).

- La precipitación de manganeso como MnOOH se ve favorecida, observándose un desplazamiento de 60 mV hacia abajo en su zona de estabilidad (ver ANEXO III).

4.3.6 Resultados del análisis de sensibilidad de variables

Algunos resultados destacados respecto al análisis de sensibilidad realizado:

- La precipitación de Mn como $MnCO_3$ se ve favorecida por el aumento de la temperatura, el aumento de la concentración inicial de Mn, así como la del C inorgánico.
- La precipitación mediante MnOOH se ve favorecida por el aumento de la temperatura, no siendo afectado por los niveles de carbono inorgánico. El aumento en los niveles de manganeso, si bien tiene un efecto positivo, resulta marginal.
- No se observan cambios significativos respecto a la transformación MnO_2/MnO_4^- al modificar las variables. Al incrementar la concentración inicial de manganeso de 1 a 10 mg/L se determinó un desplazamiento de la recta hacia arriba de 20 mV (ver ANEXO III).
- La transformación de MnOOH / MnO_2 resulta invariante respecto a los niveles de manganeso y el carbono inorgánico.

Como resultados de este análisis, bajo las condiciones planteadas en este trabajo, se observa que la precipitación mediante $MnCO_3$ no resulta viable en la práctica, coincidiendo con lo planteado por la OMS (2021). Por otra parte, los precipitados principales que tienen especial interés, durante la remoción de manganeso en el tratamiento del agua potable, resultan ser el MnO_2 y MnOOH. Estos precipitados

predominantes son la situación deseada para remover el manganeso durante las etapas de clarificación/filtración.

Los precipitados de MnO_2 y MnOOH son alcanzados a partir del manganeso soluble Mn(II). Dichos precipitados se obtienen bajo estados de oxidación Mn(IV) y Mn(III) respectivamente.

Otra transformación destacable corresponde a la transformación de dióxido de manganeso a ion permanganato MnO_2 / MnO_4^-, donde se eleva el estado de oxidación a Mn(VII). El MnO_4^- se presenta soluble, lo que no es una situación deseada durante el tratamiento del agua, ya que puede escapar de las barreras de clarificación/filtración.

4.3.7 Determinación teórica de zonas de estabilidad del MnO_2 y análisis de sensibilidad respecto a temperatura y niveles de manganeso.

La zona de estabilidad del MnO_2, se puede describir mediante las ecuaciones 2 y 6 principalmente. Dichas ecuaciones determinan extremos de operación para la remoción del manganeso mediante oxidación química durante el tratamiento del agua.

A continuación, a partir de la resolución de la ecuación de Nernst presentada en el ANEXO III, se muestra la determinación de los potenciales extremos de trabajo:

- **Eh mínimo para oxidar manganeso (*Ec. II*)**
- **Eh máximo para no tener presencia de ion permanganato (*Ec. VI*)**

A partir de la (Ec. 2) $[MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \Leftrightarrow Mn^{2+} + 2H_2O]$, es posible plantear un potencial mínimo para tener precipitados de manganeso apreciables, bajo la forma de MnO_2. Su resolución conduce a:

(Ec. II) E = 1,23 - T*(9,9E-5)*log[Mn^{2+}] - T*(3,96E-4)*pH

A partir de la (Ec.6) $[MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \Leftrightarrow MnO_2 + 2H_2O]$, es posible plantear un umbral de equilibrio MnO_4^-/MnO_2. Su resolución conduce a:

(Ec. VI) $E = 1{,}73 + T*(6{,}60E\text{-}5)*\log[MnO_4^-] - T*(2{,}64E\text{-}4)*pH$

A partir de las ecuaciones (II) y (VI) y partiendo de las condiciones iniciales de concentración de Mn, pH y T, es posible definir dos extremos operacionales para el control del proceso:

E_I: potencial necesario para precipitar manganeso como MnO_2 (mV).

E_{II}: potencial necesario para formación de MnO_4^- (mV).

Se plantea un primer análisis de la sensibilidad de los potenciales extremos frente a la temperatura. No se observa una dependencia significativa de estos valores con la temperatura ni con la concentración de manganeso. En cambio, para el pH, se observa una dependencia fuerte. A continuación, se grafican los potenciales extremos en función de la temperatura, para 1 mg/L de Mn, modificando el pH de 5 (**Ilustración 24**) a 7 (**Ilustración 25**), y luego a 9 (**Ilustración 26**).

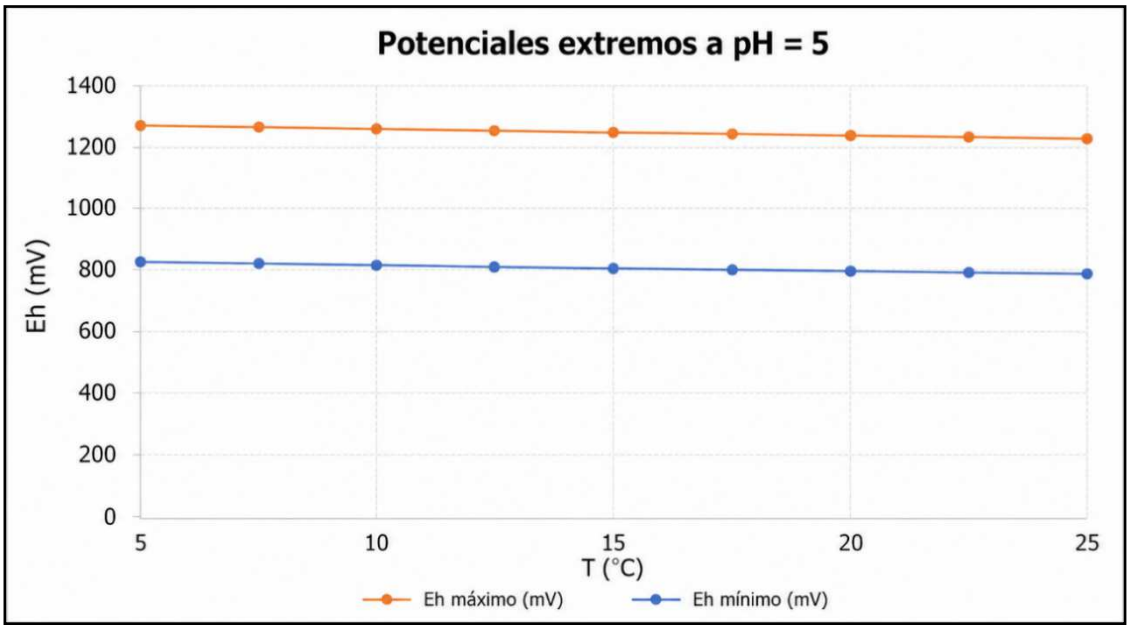


Ilustración 24 Potenciales extremos de estabilidad del MnO_2. pH = 5, 1 mg/L Mn.

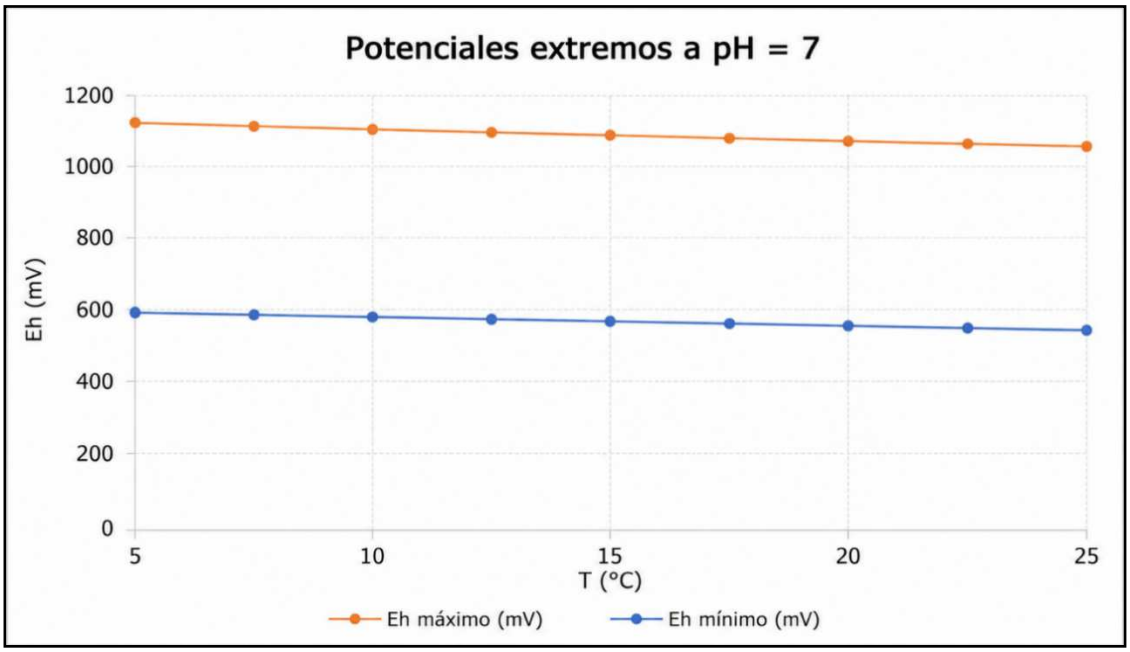


Ilustración 25 Potenciales extremos de estabilidad del MnO_2. pH = 7, 1 mg/L Mn.

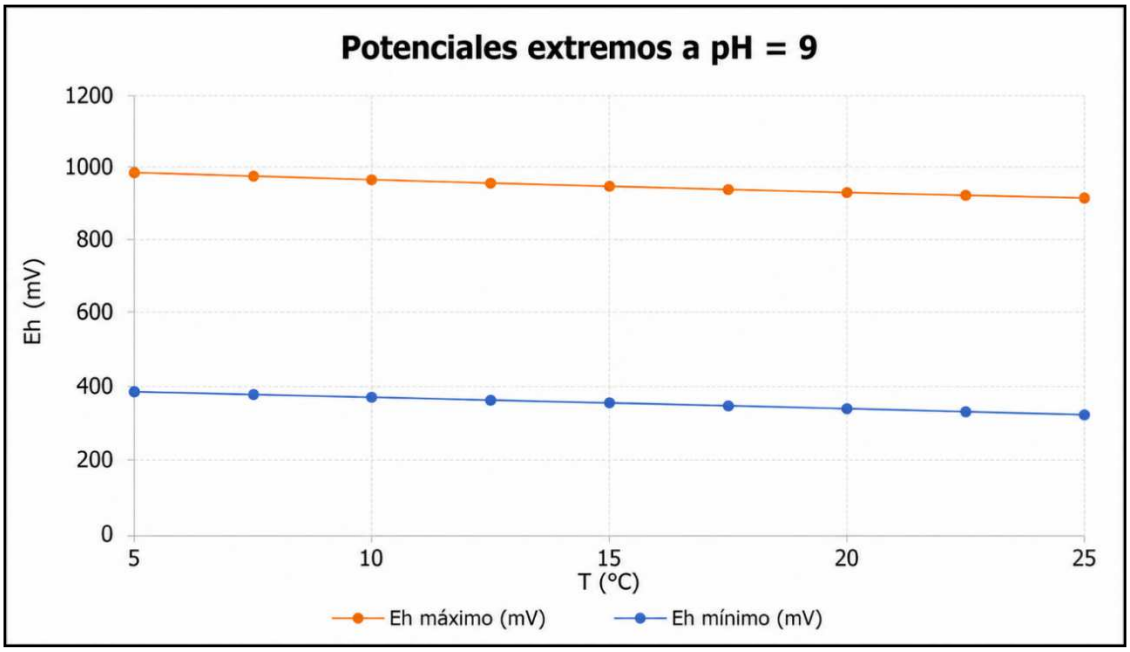


Ilustración 26 Potenciales extremos de estabilidad del MnO_2. pH = 9, 1 mg/L Mn.

Se observa cómo la temperatura no determina cambios significativos en los potenciales extremos. Los incrementos de pH, en cambio, sí modifican sensiblemente

estos valores. Se puede observar una caída apreciable del potencial a medida que se incrementa el pH del medio.

Se plantea, a continuación, la delimitación de zonas de estabilidad del MnO_2, a partir de los potenciales extremos. Se proponen dos escenarios operacionales:

- 1 mg/L Mn – 25 °C (**Ilustración 27**)
- 0,1 mg/L Mn – 5 °C (**Ilustración 28**)

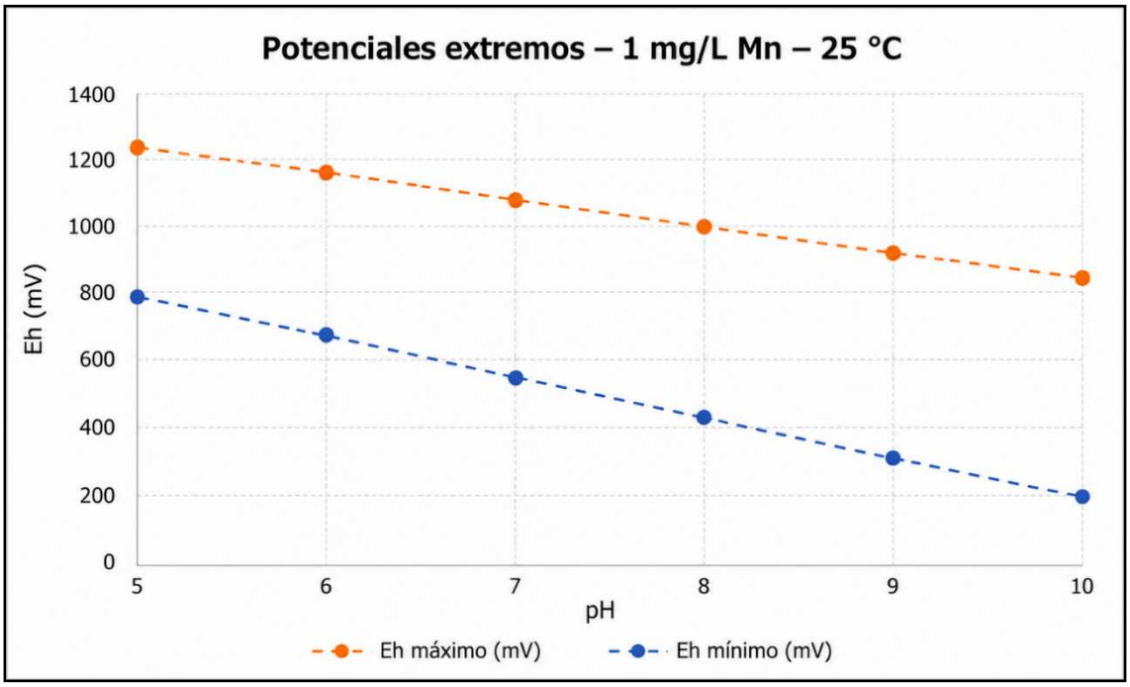


Ilustración 27 Potenciales extremos de estabilidad del MnO_2; 25 °C; 1 mg/L Mn.

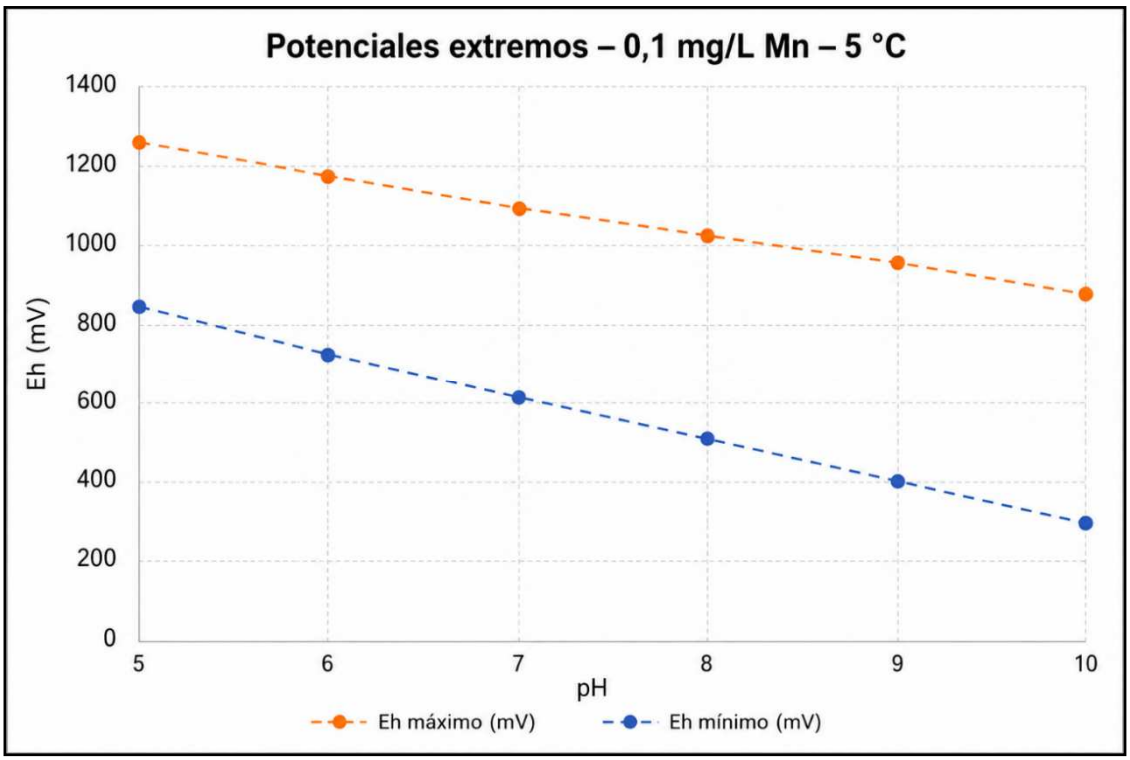


Ilustración 28 Potenciales extremos de estabilidad del MnO_2; 5 °C; 0,1 mg/L Mn.

No se observan variaciones significativas en la zona de estabilidad del MnO2, para cambios de temperatura de 25 a 5 °C, ni para cambios en la concentración de manganeso de 1 a 0,1 mg/L. Existe una fuerte incidencia del pH en la zona de estabilidad del MnO_2.

4.4 Interacciones esperadas entre ClO_2 y $KMnO_4$

La acción buscada de ambos oxidantes en el presente trabajo corresponde a la precipitación del manganeso para ser removido con las barreras de clarificación/filtración, presentes en plantas de tratamiento convencionales. Sin embargo, ambos agentes presentan otras reacciones, en particular con compuestos reducidos y la materia orgánica. En este apartado se analizan posibles interacciones entre ambos, así como su incidencia sobre los precipitados de manganeso.

Según Carlson (1988), durante el uso simultáneo de ambos oxidantes, la materia orgánica y el manganeso operan como reductores competitivos en la demanda del oxidante. Esto se menciona asociado principalmente a la naturaleza del carbono orgánico, las concentraciones de manganeso y carbono orgánico disuelto (COD), el oxidante utilizado, y a la ocurrencia del manganeso, ya sea libre o ligado a la materia orgánica. Para el permanganato, se ha planteado (Knocke, y otros, 1987) la necesidad de satisfacer la demanda de la materia orgánica para poder oxidar eficazmente el manganeso, principalmente a valores de pH ácidos donde no resulta efectivo su uso. Para el dióxido de cloro ocurre algo similar, aunque no tan acentuado como para el permanganato (Knocke, y otros, 1987).

De forma general, para la remoción del manganeso, las condiciones de planta deben favorecer el proceso de precipitación química, dado que este es el mecanismo buscado al adicionar oxidantes químicos. Por otra parte, existen demandas competitivas de los oxidantes en planta, lo cual resulta un efecto inevitable y no despreciable. Es por ello por lo que resulta fundamental conocer las condiciones para lograr optimizar el uso de oxidantes.

Para la utilización adecuada de oxidantes, es necesario conocer las demandas adicionales a los requerimientos estequiométricos del manganeso, dadas por la naturaleza del agua, así como su respuesta frente a las condiciones ambientales de operación.

Como se desarrolló durante la descripción de ambas tecnologías, se destacan los beneficios que aporta su uso como preoxidantes, dado que colaboran con la etapa de coagulación. Su uso además se presenta beneficioso en la reducción de precursores de trihalometanos durante la cloración. Si bien no se profundiza respecto a estos beneficios,

este fenómeno ha sido reportado por Carlson (1988), tanto en el uso del permanganato de potasio y dióxido de cloro, ya sea de forma independiente o combinados, durante la preoxidación.

A pesar de existir posibles interacciones entre ambos agentes, positivas o negativas, su uso combinado se presenta como una ventaja operacional al respaldar la etapa de preoxidación. No se encontraron en la literatura casos reales de implementación de ambos oxidantes utilizados en forma conjunta como preoxidantes, como se dispone en la Usina Laguna del Cisne.

Respecto a las interacciones esperadas de ambos oxidantes durante su uso combinado, en principio no corresponden a efectos buscados ni que se intenten promover. Es posible evitar o minimizar dichas interacciones, ubicando ambos agentes con una separación adecuada. Dicha separación debe tener en cuenta la cinética de ambos oxidantes y sus tiempos de reacción. Esto puede ser inicialmente determinado en forma teórica. Además, es posible medir la presencia de oxidantes libres, así como utilizar el potencial redox como indicador.

Un efecto reportado por Carlson (1988) y Hair (1987) que no debe desconocerse, refiere al riesgo potencial de solubilizar precipitados de manganeso mediante oxidación química hacia ion permanganato. Esto se observa con claridad en los diagramas de Pourbaix presentados, al elevar el potencial por sobre el potencial extremo determinado. Sin embargo, se observa que tanto el dióxido de cloro como el permanganato de potasio en condiciones de planta no logran oxidar los precipitados de manganeso durante el tratamiento del agua, probablemente porque no se alcanza la energía de activación necesaria (Hair, 1987). Por lo tanto, se considera que este mecanismo mediante el uso

controlado de ambos productos no representa un riesgo real en condiciones de planta de tratamiento. El ozono como oxidante no es abordado en el presente trabajo, aunque se destaca que tiene el potencial de oxidar los mencionados precipitados de manganeso, al tratarse de un oxidante más fuerte.

Otro resultado reportado sobre el uso combinado de ambos oxidantes (Carlson, 1988), refiere a lograr un potencial redox superior al alcanzado durante su uso independiente. Esto se reporta como beneficioso en caso de existir compuestos reducidos que requieran potenciales de oxidación superiores (Carlson, 1988).

Ensayos de oxidación de aguas superficiales mediante uso combinado de dióxido de cloro y permanganato de potasio reportados por Carlson (1988) mostraron cómo la velocidad de reacción del dióxido de cloro se vio incrementada en presencia de permanganato. En estas condiciones de uso simultáneo, dicho estudio determinó además una menor formación de cloritos, aunque sin determinar su causa.

Algo que en principio podría ocurrir, sobre lo que no se encontraron referencias en la literatura consultada, es la oxidación de cloritos a cloratos en presencia de permanganato.

A continuación, se plantea un abordaje teórico de este mecanismo. Dicha transformación se puede describir mediante las siguientes semirreacciones:

$$3ClO_2^- + 3H_2O \Leftrightarrow 3ClO_3^- + 6H^+ + 6e^- \qquad E° = -1{,}1\ V$$

$$2MnO_4^- + 8H^+ + 6e^- \Leftrightarrow 2MnO_2 + 4H_2O \qquad E° = +1{,}73\ V$$

$$3ClO_2^- + 2MnO_4^- + 2H^+ \Leftrightarrow 3ClO_3^- + 2MnO_2 + H_2O \qquad \Delta G = -362\ kJ\ ;\ logK = 63{,}5$$

El potencial de celda para la reacción completa se puede calcular como:

$$E° \, celda = E°_{red}(MnO_4^- \, / \, MnO_2) - E°_{oxid}(ClO_3^- \, / \, ClO_2^-) = 1{,}73 - 1{,}1 = 0{,}63 \, V$$

La relación estequiométrica para la oxidación de cloritos a cloratos en presencia de permanganato corresponde a 2 moles de MnO_4^- por cada 3 moles de ClO_2^-. En términos de concentración molar: $3*[MnO_4^-] = 2*[ClO_2^-]$. Esto corresponde al consumo de reactivos dado por la relación estequiométrica.

Para utilizar la ecuación de Nernst sobre la ecuación global, se utilizan los siguientes valores: E°=0,63 V; electrones transferidos z= 6

Se asume como hipótesis una condición donde la concentración molar de cloritos es equivalente a la de cloratos, además se considera a la molaridad como adecuada para determinar la actividad de iones en este caso.

$$E = E° - \frac{(1.98E - 4)}{6}.T.log\left[\frac{[ClO_3^-]^3}{[H^+]^2.[ClO_2^-]^3.[MnO_4^-]^2}\right]$$

$$E = E° - \frac{(1.98E - 4)}{6}.T.log\left[\frac{9}{4.[H^+]^2.[ClO_2^-]^2}\right]$$

De esta ecuación es posible obtener curvas de E_{celda} en función del pH de la oxidación de clorito a clorato, para diferentes concentraciones de cloritos, mediante permanganato y dependiendo de la temperatura.

En la Tabla 2 se resumen valores calculados del potencial esperado (mV) para diferentes escenarios.

Tabla 2 Valores de potencial calculados (mV) para diferentes niveles de ClO_2^-.

	pH = 0	pH = 5	pH = 6	pH = 7	pH = 8	pH = 9	pH = 14
1 mg/L / 25 °C	437	338	319	299	279	260	161
0,5 mg/L / 25 °C	425	326	307	287	267	248	149
0,1 mg/L / 25 °C	397	299	279	260	240	220	122
1 mg/L / 15 °C	443	348	329	310	291	272	177
0,5 mg/L / 15 °C	432	337	318	299	280	261	165
0,1 mg/L / 15 °C	405	310	291	272	253	234	139
1 mg/L / 5 °C	450	358	339	321	303	284	193
0,5 mg/L / 5 °C	438	347	328	310	292	273	182
0,1 mg/L / 5 °C	413	321	303	284	266	248	156

Los valores calculados corresponden al potencial esperado para el proceso de oxidación de cloritos a cloratos en presencia de permanganato de potasio en relaciones estequiométricas.

La oxidación de clorito a clorato en presencia de permanganato resulta termodinámicamente favorable bajo las hipótesis y condiciones de cálculo adoptadas, dado que los potenciales de celda obtenidos son positivos. Sin embargo, este resultado establece únicamente la favorabilidad termodinámica de la transformación y no permite determinar su velocidad ni demostrar que ocurra en una extensión significativa bajo condiciones reales de planta. En consecuencia, esta reacción se plantea como una hipótesis posible para interpretar parcialmente la menor formación de clorito observada durante el uso combinado de ambos oxidantes reportado por Carlson (1988).

Respecto a la eliminación de manganeso, estudios mostraron (Carlson, 1988) que el uso combinado de ambos oxidantes llevó a la necesidad de dosis mayores que al ser utilizados por separado. Esta aparente interacción negativa reportada (Carlson, 1988), se menciona como atribuible al aporte de manganeso soluble debido a la adición del permanganato.

Por otra parte, los estudios revisados de Carlson (1988) y Hair (1987) con relación al uso combinado de ambos oxidantes coinciden sobre la existencia de un efecto de inactivación de la reacción del permanganato, hasta tanto el dióxido de cloro haya completado su reacción.

Como resultados destacados de la revisión realizada respecto al uso combinado de dióxido de cloro y permanganato de potasio, se señalan los siguientes:

- No hay evidencia de beneficios para la remoción del manganeso soluble, dado que se requieren dosis mayores que durante su uso por separado.
- Ambos oxidantes resultan adecuados para el control del manganeso. El dióxido de cloro presenta mayor sensibilidad que el permanganato a los niveles de materia orgánica, mientras que el permanganato se torna más ineficiente hacia niveles de pH ácidos.
- Se identifica una reducción en la vida media del dióxido de cloro, así como un incremento en los tiempos de reacción del permanganato.
- El uso combinado de ambos oxidantes logra alcanzar niveles redox superiores respecto a su uso independiente.
- El uso combinado durante la preoxidación promueve un respaldo operacional de esta etapa frente a contingencias.

- Para su utilización conjunta se deben tener en cuenta los tiempos de reacción de ambos, de forma de evitar interacciones no deseadas.
- La transformación termodinámicamente favorable de clorito a clorato constituye una hipótesis posible para interpretar parte de la disminución de clorito reportada durante el uso combinado de oxidantes. Sin embargo, su relevancia cinética y operacional no fue demostrada y no debe interpretarse como una estrategia para aumentar la dosis admisible de ClO_2 sin una evaluación conjunta de clorito y clorato.

4.5 Análisis de interacción del ClO_2/$KMnO_4$ con el carbón activado.

El uso de carbón activado en polvo en las plantas potabilizadoras responde, por lo general, al control de problemas de olor y sabor, con énfasis durante floraciones algales. Sin perjuicio de esto, durante el desarrollo siguiente, se hará mención a la capacidad del carbón activado para remover Mn(II) por adsorción.

Para analizar este mecanismo, debe considerarse la existencia de diferentes tipos de carbón activado para el tratamiento del agua potable, en particular su naturaleza. Dentro del abanico de carbones disponibles, se destaca la existencia de tipos modificados para favorecer la remoción de contaminantes específicos. En particular para la remoción del manganeso, se han reportado remociones de hasta el 90 % (Omri, y otros, 2012) en condiciones específicas. En el trabajo de Omri y Benzina (2012), se determinó además que este mecanismo se ve favorecido por bajas temperaturas y bajos niveles de manganeso inicial, determinando un pH óptimo de remoción de 4, aunque su efectividad se mantuvo hacia niveles alcalinos. Otros estudios (Dhilleswararao, y otros, 2019) mostraron un pH óptimo de 7 (con una caída abrupta a partir de valores de pH de 8), donde además se

analizó el tiempo de contacto; se alcanzaron remociones cercanas al 50 % en los primeros 10 minutos y aumentaron hasta los 50 minutos.

Los trabajos revisados (Dhilleswararao, y otros, 2019; Omri, y otros, 2012), presentan similitudes generales respecto a esta tecnología aplicada para la remoción de manganeso por adsorción, entre las que se destacan las siguientes:

- El incremento de la concentración inicial de manganeso reduce la capacidad de secuestro por adsorción.
- El incremento de la temperatura reduce la capacidad de secuestro por adsorción.
- La eficiencia de remoción se incrementa con las dosis de carbón utilizadas.

Si bien el presente trabajo se centra en la remoción de manganeso mediante oxidantes químicos, se destaca que la remoción de manganeso por adsorción en carbón activado en polvo resulta un mecanismo no despreciable.

La eficiencia esperable para la remoción de manganeso mediante carbón activado resulta variable, siendo dependiente principalmente de la temperatura, pH, concentración de manganeso, tiempo de contacto y naturaleza del carbón activado.

En términos generales, este mecanismo puede esperarse más lento que las reacciones directas con oxidantes fuertes, como lo son el dióxido de cloro o el permanganato de potasio.

Este trabajo no pretende profundizar sobre la utilización de carbón activado para la remoción de manganeso. A continuación, se hará énfasis en los mecanismos de interacción del carbón con los oxidantes propuestos.

4.5.1 Carbón activado – ClO_2

Respecto a la utilización de carbón activado en polvo y su posible interferencia con el uso de dióxido de cloro como preoxidante, no se encontraron estudios específicos que evalúen la interferencia esperada en esa etapa durante el proceso de potabilización.

Dado que el carbón activado en polvo se utiliza frecuentemente en el tratamiento del agua potable al comienzo del tratamiento, al utilizar dióxido de cloro como preoxidante existe la posibilidad de interacción entre ambos. La interacción esperada se plantea inicialmente como negativa, teniendo en cuenta la capacidad del carbón activado de secuestrar al dióxido de cloro e inactivarlo, como ha sido reportado en diferentes trabajos (OMS, 2005; Świetlik, y otros, 2002; USEPA, 1983). Dichas referencias revisadas están asociadas al carbón activado granular, utilizado en etapas posteriores a la filtración convencional.

Dicha interacción está determinada por la competencia entre las reacciones del dióxido de cloro, respecto al proceso de inactivación del dióxido en presencia del carbón activado en polvo. De esta manera, la separación que exista entre la aplicación de ambos productos resulta fundamental, para evitar posibles interacciones no deseadas entre ellos.

Estudios han mostrado cómo la utilización de carbón activado, ya sea en polvo o granular, logra inactivar al dióxido de cloro rápidamente a cloruros (USEPA, 1983), al igual que lo hace con el cloro. Dicho estudio (USEPA, 1983), además, plantea que la acción del carbón no genera cambios sobre los cloratos existentes, favoreciendo el secuestro de cloritos, pero con formación de nuevos cloratos liberados desde el carbón a partir del dióxido de cloro secuestrado. A pesar de existir un posible efecto de remoción de manganeso por adsorción al utilizar carbón activado, en caso de utilizar dióxido de

cloro como preoxidante, es posible plantear como hipótesis operacional una posible interacción negativa para el CAP-ClO_2.

El tiempo de contacto requerido para la acción efectiva del carbón activado (para su uso en general), es mayor a la reacción del dióxido de cloro con el manganeso. Por este motivo, se entiende que la aplicación del dióxido de cloro en primer lugar sería preferible para asegurar que la oxidación actúe sin interferencia del carbón. Es deseable que exista una separación adecuada entre los puntos de aplicación de ambos productos, lo cual debe considerar la cinética y velocidad de reacción del dióxido de cloro. La separación adecuada de ambos productos, además, resulta necesaria para evitar la posible reducción en la capacidad del carbón al exponerlo a un oxidante, lo cual ha sido reportado en particular para el permanganato de potasio (USEPA, 1999; Vanone, 2018).

A partir del análisis cinético de los tiempos de reacción del dióxido de cloro, se identifican otros controles a nivel de planta para evitar su interacción:

- La medición directa de los niveles de dióxido de cloro, previo a la dosificación de carbón activado en polvo.
- La medición del potencial redox previo a la inyección de carbón con respecto a la condición inicial del agua, para determinar que el poder oxidante del dióxido de cloro se haya agotado.

4.5.2 Carbón activado – $KMnO_4$

A continuación, se analiza la interacción esperada del $KMnO_4$ en su uso como preoxidante con el carbón activado en polvo, cuando se utiliza al inicio del tratamiento del agua.

Con relación a la interacción esperada, se ha reportado el mecanismo de inactivación del MnO_4^- por secuestro del carbón (Xu, y otros, 2021), así como una reducción en la capacidad del carbón activado de remover compuestos orgánicos causantes de olor, en presencia de permanganato (Vanone, 2018).

Se han reportado efectos beneficiosos de la preoxidación al disponibilizar compuestos y mejorar su adsorción posterior en el carbón activado (Xu, y otros, 2021).

Estudios no recomiendan la aplicación simultánea de permanganato con carbón activado, y proponen ubicar el permanganato en primer lugar debido a la reducción constatada en la capacidad del carbón (USEPA, 1999).

Debido a la interacción negativa reportada entre el permanganato y el carbón activado, se recomienda utilizar dosis controladas de permanganato y evitar la generación de excedentes (Vanone, 2018).

A partir de la revisión y análisis realizado, es posible plantear que el orden de utilización preferido de estos productos es el siguiente: primero, el permanganato de potasio, y, luego, carbón activado en polvo. La separación de ambos productos debe ser suficiente para permitir que la reacción de permanganato se desarrolle sin interferir con el tratamiento posterior del carbón activado. Para ello, se debe analizar la cinética de este proceso, en particular la velocidad de reacción del permanganato y el tiempo esperado para que las reacciones deseadas ocurran.

Se puede decir que la interacción puede resultar desfavorable cuando ambos productos coinciden temporalmente antes de completar sus funciones principales. A pesar de que el permanganato tiene la capacidad de actuar sobre precursores de olor y sabor, y el carbón puede remover manganeso por adsorción, estos no son los mecanismos buscados con la aplicación de cada tecnología. Las interacciones entre ambos productos

se presentan como negativas, debido a la reducción en la capacidad del carbón activado en remover compuestos causantes de olor/sabor al haber estado en presencia de permanganato, así como del carbón en inactivar el poder oxidante del permanganato.

Su combinación y optimización debe considerar el problema a resolver en la fuente, sea manganeso o bien olor/sabor, tener en cuenta su interacción y analizar cuidadosamente la separación entre ambos productos.

La aplicación simultánea debe evitarse cuando comprometa la oxidación o la adsorción. En situaciones donde la remoción de manganeso sea prioritaria, puede resultar conveniente aplicar el oxidante en primer lugar y proporcionar un tiempo suficiente de reacción antes de la dosificación de carbón. Cuando el objetivo principal sea el control de compuestos orgánicos específicos, el orden deberá evaluarse experimentalmente.

Al igual que en el estudio de la interacción del carbón activado en polvo con el dióxido de cloro, a partir del análisis cinético del permanganato, es posible plantear controles del proceso a nivel de planta, a saber:

- La medición directa de los niveles del ion permanganato (MnO_4^-) previo a la dosificación de carbón activado en polvo.
- La medición del potencial redox previo a la inyección de carbón con respecto a la condición inicial del agua, para determinar que el poder oxidante del permanganato se haya agotado.

4.6 Cinéticas de reacción del $ClO_2/KMnO_4$

La construcción de los diagramas de Pourbaix se basa en el establecimiento de condiciones hipotéticas de equilibrio entre pares de especies y en la utilización de relaciones termodinámicas reversibles para definir las fronteras entre sus regiones de

estabilidad. Esto no implica que el sistema real de tratamiento alcance el equilibrio global. En una planta potabilizadora las concentraciones cambian con el tiempo, los oxidantes se consumen, se forman fases sólidas y existen limitaciones de mezcla, transferencia de masa, nucleación y velocidad de reacción. Por este motivo, los diagramas identifican transformaciones termodinámicamente posibles, pero su ocurrencia efectiva debe evaluarse mediante información cinética y operacional.

La cinética determina si una transformación termodinámicamente favorable puede alcanzar un grado de conversión significativo dentro del tiempo de residencia disponible.

El análisis de las velocidades de reacción para la precipitación del manganeso resulta clave para la selección de los oxidantes a utilizar. En particular durante el tratamiento del agua para remoción de manganeso, las tecnologías de dióxido de cloro y permanganato de potasio presentan velocidades adecuadas para su remoción en planta (Van Benschoten, y otros, 1992; Knocke, y otros, 1991).

Otras tecnologías propuestas incluyen el uso de cloro y ozono, cuya eficacia para la oxidación del manganeso requiere generalmente condiciones de pH más elevadas (Elsheikh, y otros, 2016). Para el uso de cloro, en particular, se ha reportado su inconveniencia (Elsheikh, y otros, 2016), al requerir elevados tiempos de reacción para la formación de precipitados de manganeso. Otros estudios (Knocke, y otros, 1987) mostraron que el uso de cloro resulta ineficaz en la remoción del manganeso a bajas temperaturas. El cloro, además, se ha planteado como ineficaz (Knocke, y otros, 1987), al utilizarlo en el agua clarificada como interoxidante, en especial en plantas con utilización de coagulantes que provoquen una caída del pH (como el sulfato de aluminio).

En relación con las demandas reales de oxidantes para precipitar manganeso, se ha reportado que estas resultan muy superiores a las estequiométricas (Knocke, y otros, 1987), principalmente a partir de los niveles de carbono orgánico presentes. Se ha reportado la necesidad de satisfacer demandas adicionales asociadas a la materia orgánica, para avanzar hacia la oxidación del manganeso (Knocke, y otros, 1987). Este fenómeno es presentado como una limitante durante el uso de oxidantes, asociado a la formación de subproductos no deseados como los trihalometanos para el caso del cloro; la formación de cloritos y cloratos para el dióxido de cloro; y a la posible inconveniencia económica al utilizar dosis elevadas para el permanganato (Knocke, y otros, 1987). Para el permanganato de potasio no se identificaron en la bibliografía revisada subproductos halogenados comparables a los asociados al cloro; sus principales limitaciones se vinculan con la sobredosificación, el manganeso residual y las posibles interacciones con otras especies presentes en el agua. Para el análisis de las velocidades de reacción del permanganato y dióxido de cloro, se tomaron como referencia los trabajos de William R. Knocke y su equipo, donde son evaluados bajo diferentes condiciones (Van Benschoten, y otros, 1992; Knocke, y otros, 1991). En esos trabajos se muestra que ambas tecnologías presentan velocidades adecuadas para la remoción de manganeso, en tiempos de planta de tratamiento del agua. Dichos trabajos plantean la dependencia de la velocidad de reacción, determinada por el pH principalmente, con otras variables como la temperatura, concentración de Mn(II) y dosis del oxidante.

Durante uno de los trabajos revisados (Van Benschoten, y otros, 1992), se plantean determinaciones cinéticas experimentales para la oxidación de manganeso utilizando ambos agentes, modificando las variables: pH, temperatura y concentraciones iniciales. Los resultados observados en ese trabajo (Van Benschoten, y otros, 1992),

muestran que en ambas tecnologías los tiempos de reacción variaron entre una reacción instantánea y 30 segundos, con un avance de hasta el 90 %, en condiciones típicas del tratamiento del agua potable. Estos tiempos corresponden a resultados experimentales y a la respuesta global descrita por el modelo completo, que integra oxidación en solución, adsorción y oxidación superficial. Por tanto, no deben identificarse directamente con los tiempos calculados más adelante al aislar únicamente el término de fase acuosa.

El otro trabajo presentado por Knocke con anterioridad (Knocke, y otros, 1991), muestra que, bajo todas las situaciones estudiadas, las reacciones se completaron en menos de 30 segundos, coincidiendo con lo planteado por Van Benschoten, y otros (1992), incluso situándose en escasos segundos para condiciones específicas. Algunos comportamientos destacados de este trabajo (Knocke, y otros, 1991) respecto a la influencia del pH, muestran que los tiempos de reacción se incrementaron de 1-2 segundos con pH = 7, a 6-10 segundos con pH = 5. Respecto a la temperatura en dicho trabajo se muestra cómo los tiempos de reacción se incrementaron entre 4 a 5 veces al bajar la temperatura de 25 °C a 2 °C.

En ambos trabajos (Van Benschoten, y otros, 1992; Knocke, y otros, 1991), se plantean modelos cinéticos para las variables propuestas, donde fueron considerados los tres mecanismos de acción de los oxidantes: oxidación en solución, adsorción y oxidación en superficie.

Los trabajos analizan la cinética de oxidación bajo diferentes condiciones de pH, temperatura y concentración inicial de Mn(II). En particular, Van Benschoten y otros (1992) determinaron los parámetros del modelo a partir de ensayos realizados a distintas

temperaturas, lo que permitió estimar las energías de activación y corregir las constantes de velocidad mediante la ecuación de Arrhenius.

Para el análisis comparativo desarrollado en esta tesis se aisló el término de oxidación en fase acuosa con el objetivo de caracterizar la respuesta cinética inicial independientemente del estado y de la cantidad de superficies de MnO_2 disponibles. Esta simplificación no implica que los mecanismos de adsorción y oxidación superficial sean despreciables durante la interoxidación y la filtración. El modelo completo de Van Benschoten et al. (1992) muestra que dichos mecanismos pueden adquirir importancia a medida que se forma MnO_2, particularmente cuando la oxidación en solución se enlentece.

Los mecanismos de adsorción y reacción en superficie pueden ser importantes durante las etapas de floculación/coagulación, así como durante la filtración. Estos mecanismos se inician de forma diferida respecto a la oxidación en solución, al requerir la presencia de MnO_2. Por ello, su análisis a escala real presenta una dificultad considerable, dada su dependencia con el nivel y las características de los precipitados generados, tanto en suspensión como retenidos en los filtros. En particular, la operación del lavado de filtros hace que este mecanismo resulte cíclico. Esto se debe a que los niveles de MnO_2 retenidos en el manto varían, y este actúa como superficie catalítica para la oxidación heterogénea y favorece la adsorción de Mn(II), además de contribuir a la retención de los precipitados formados.

Con el objetivo de interpretar la aplicabilidad práctica de las tecnologías estudiadas bajo condiciones típicas del tratamiento del agua potable, se calcularon tiempos aparentes $t_{90,aq}$ correspondientes exclusivamente al término de oxidación en fase

acuosa para diferentes escenarios de pH, temperatura y concentración/dosificación. Estos tiempos constituyen referencias comparativas del mecanismo homogéneo y no predicciones del tiempo integral de remoción en planta. La revisión realizada muestra las condiciones favorables y limitantes esperables para la utilización de dióxido de cloro y permanganato de potasio, considerando tiempos compatibles con la operación de plantas potabilizadoras convencionales.

La expresión cinética utilizada por Van Benschoten y otros (1992) para representar el término de oxidación en solución se presenta de la siguiente manera:

$$v = -\frac{d[Mn^{+2}]}{dt} = \propto k_1.[Mn^{+2}].[O_x].[OH^-]^a$$

Con Ox la dosis de oxidante utilizada ($KMnO_4$ o ClO_2).

Para ClO_2, α = 1 y β = 2; para $KMnO_4$, α = 3 y β = 2. El coeficiente β interviene en el balance de consumo del oxidante: $d[Ox]/dt = -\beta \cdot k_1 \cdot [Mn^{2+}] \cdot [Ox] \cdot [OH^-]^a$.

Como resultado del ajuste del modelo cinético desarrollado por Van Benschoten y otros (1992), se obtuvieron los parámetros correspondientes al mecanismo de oxidación en solución, incluyendo la constante de velocidad "k_1", su energía de activación "Ea_1" y el exponente "a" asociado a la dependencia con la concentración de OH^-. Los valores utilizados se presentan en la Tabla 3:

Tabla 3 Parámetros cinéticos del mecanismo de oxidación en fase acuosa de Mn(II) mediante ClO_2 y $KMnO_4$ (Van Benschoten, y otros, 1992).

Oxidante	$\log_{10}(k_1)$	E_{a1} (kJ/mol)	a	α	β	Unidades k_1
ClO_2	8,41	51,1	0,61	1	2	$M^{-1.6}\ s^{-1}$
$KMnO_4$	13,4	21,0	1,30	3	2	$M^{-2.3}\ s^{-1}$

El valor "a" corresponde al exponente de la concentración de OH^- en el término de oxidación en solución. Las unidades de k_1 son $M^{-1.6}s^{-1}$ para el ClO_2 y $M^{-2.3}s^{-1}$ para el $KMnO_4$ (Van Benschoten, y otros, 1992).

Para el cálculo de las velocidades y tiempos de reacción se adoptan las ecuaciones presentadas en Van Benschoten y otros (1992), las cuales muestran resultados similares a los reportados por Knocke y otros (1991).

A partir de la información presentada en Van Benschoten y otros (1992) para la energía de activación E_{a1} y $\log(k_1)$, se calculan las constantes de velocidad de reacción a temperaturas de 5 °C y 15 °C mediante la ecuación de Arrhenius. Esto se muestra en la Tabla 4.

Tabla 4 Constantes de velocidad corregidas por temperatura[3] (ClO_2 / $KMnO_4$).

	ClO_2	***$KMnO_4$***
k_1 (25 °C)	2,57E+08 $M^{-1.6}s^{-1}$	2,51E+13 $M^{-2.3}s^{-1}$
k_1 (15 °C)	1,26E+08 $M^{-1.6}s^{-1}$	1,87E+13 $M^{-2.3}s^{-1}$
k_1 (5 °C)	5,83E+07 $M^{-1.6}s^{-1}$	1,36E+13 $M^{-2.3}s^{-1}$

Como escenario comparativo de cálculo se adoptó una dosis inicial de oxidante equivalente a dos veces el requerimiento estequiométrico de Mn(II). Todas las concentraciones utilizadas en las expresiones cinéticas se expresaron en mol/L. Para Mn(II), 1,0 mg/L corresponde aproximadamente a $1{,}82 \times 10^{-5}$ M y 0,1 mg/L a $1{,}82 \times 10^{-6}$ M. Este escenario es una hipótesis de esta tesis y no reproduce las dosis experimentales

[3] La corrección de k_1 mediante Arrhenius representa solo una parte del efecto de la temperatura. Para cada escenario, la concentración de ion hidroxilo se calcula adicionalmente a partir del pH mediante $[OH^-] = 10^{pH - pKw(T)}$, siguiendo el procedimiento de Van Benschoten et al. (1992). Para los escenarios evaluados se adoptaron pKw(25 °C) ≈ 13,995; pKw(15 °C) ≈ 14,346; y pKw(5 °C) ≈ 14,734.

originales de Van Benschoten et al. (1992). A partir de $3Mn^{2+} + 2MnO_4^- + 4OH^- \rightarrow 5MnO_2 + 2H_2O$, para $KMnO_4$ se utilizó $[MnO_4^-]_0 = (4/3)[Mn^{2+}]_0$; para 1,0 mg/L Mn corresponde a $2{,}43\times10^{-5}$ M = 3,84 mg/L $KMnO_4$, y para 0,1 mg/L Mn a $2{,}43\times10^{-6}$ M = 0,384 mg/L. Para ClO_2, a partir de $Mn^{2+} + 2ClO_2 + 4OH^- \rightarrow MnO_2 + 2ClO_2^- + 2H_2O$, se utilizó $[ClO_2]_0 = 4[Mn^{2+}]_0$; para 1,0 mg/L Mn corresponde a $7{,}28\times10^{-5}$ M ≈ 4,91 mg/L ClO_2. La condición 2× estequiométrica constituye un escenario comparativo con exceso inicial de oxidante respecto de la demanda exclusiva de Mn(II). Este exceso puede resultar operacionalmente plausible en matrices reales; sin embargo, las demandas competitivas de otras especies no se incorporan explícitamente al presente cálculo cinético.

$$3Mn^{2+} + 2MnO_4^- + 4OH^- \Leftrightarrow 5MnO_2 + 2H_2O$$

(USEPA, 1999; Van Benschoten, y otros, 1992)

$$Mn^{+2} + 2ClO_2 + 4OH^- \Leftrightarrow MnO_2 + 2ClO_2^- + 2H_2O$$

(Black & Veatch Corporation, 2009)

Para estimar los tiempos aparentes de reacción se consideró exclusivamente el término de oxidación en fase acuosa. A diferencia de una aproximación de pseudo-primer orden con concentración de oxidante constante, en el presente cálculo se incorporó la variación estequiométrica del oxidante durante el avance de la reacción mediante la integración conjunta de los balances de Mn(II) y oxidante.

Para mantener la variación estequiométrica del oxidante durante el intervalo de integración se resolvieron conjuntamente los balances del término de fase acuosa: $d[Mn^{2+}]/dt = -\alpha k_1[Mn^{2+}][Ox][OH^-]^a$ y $d[Ox]/dt = -\beta k_1[Mn^{2+}][Ox][OH^-]^a$. Para una dosis inicial 2×estequiométrica, $[Ox]_0 = 2(\beta/\alpha)[Mn]_0$ y, durante la reacción, $[Ox] = (\beta/\alpha)([Mn]_0$

+ [Mn]). Integrando desde $[Mn]_0$ hasta $0{,}1[Mn]_0$ se obtiene: $t_{90,aq} = \ln(5{,}5)/[\beta \cdot k_1(T) \cdot [OH^-]^a \cdot [Mn]_0]$. Se utilizó $[OH^-] = 10^{pH-pKw(T)}$. En esta expresión, el coeficiente α no aparece explícitamente debido a que, al definir la dosis inicial como dos veces el requerimiento estequiométrico, dicho coeficiente se cancela algebraicamente durante la integración. Su efecto permanece incorporado en la relación estequiométrica utilizada para definir la concentración inicial de oxidante.

A efectos comparativos, los resultados se clasificaron en tres intervalos: < 30 s, 30–60 s y > 60 s, representados mediante verde, amarillo y rojo, respectivamente.

Tabla 5 Tiempos aparentes integrados $t_{90,aq}$ (s) para la oxidación de Mn(II) mediante ClO_2 considerando exclusivamente el término de fase acuosa.

Escenario	pH 6	pH 6,5	pH 7	pH 7,5	pH 8	pH 8,5
25 °C / 1,0 mg/L Mn	13,8	6,8	3,4	1,7	0,83	0,41
15 °C / 1,0 mg/L Mn	45,8	22,7	11,3	5,6	2,8	1,4
5 °C / 1,0 mg/L Mn	170,8	84,6	41,9	20,8	10,3	5,1
25 °C / 0,1 mg/L Mn	137,5	68,1	33,8	16,7	8,3	4,1
15 °C / 0,1 mg/L Mn	458,3	227,1	112,5	55,7	27,6	13,7
5 °C / 0,1 mg/L Mn	1708,3	846,4	419,3	207,8	102,9	51,0

Tabla 6 Tiempos aparentes integrados $t_{90,aq}$ (s) para la oxidación de Mn(II) mediante $KMnO_4$ considerando exclusivamente el término de fase acuosa.

Escenario	pH 6	pH 6,5	pH 7	pH 7,5	pH 8	pH 8,5
25 °C / 1,0 mg/L Mn	46,4	10,4	2,3	0,52	0,12	0,03
15 °C / 1,0 mg/L Mn	177,2	39,7	8,9	2,0	0,45	0,10
5 °C / 1,0 mg/L Mn	778,3	174,2	39,0	8,7	2,0	0,44
25 °C / 0,1 mg/L Mn	463,7	103,8	23,2	5,2	1,2	0,26
15 °C / 0,1 mg/L Mn	1772,0	396,7	88,8	19,9	4,5	1,00
5 °C / 0,1 mg/L Mn	7783,3	1742,5	390,1	87,3	19,6	4,4

En la **Ilustración 29** se presentan los resultados del análisis bajo los seis escenarios considerados, comparando los tiempos aparentes de oxidación en fase acuosa para dióxido de cloro y permanganato de potasio.

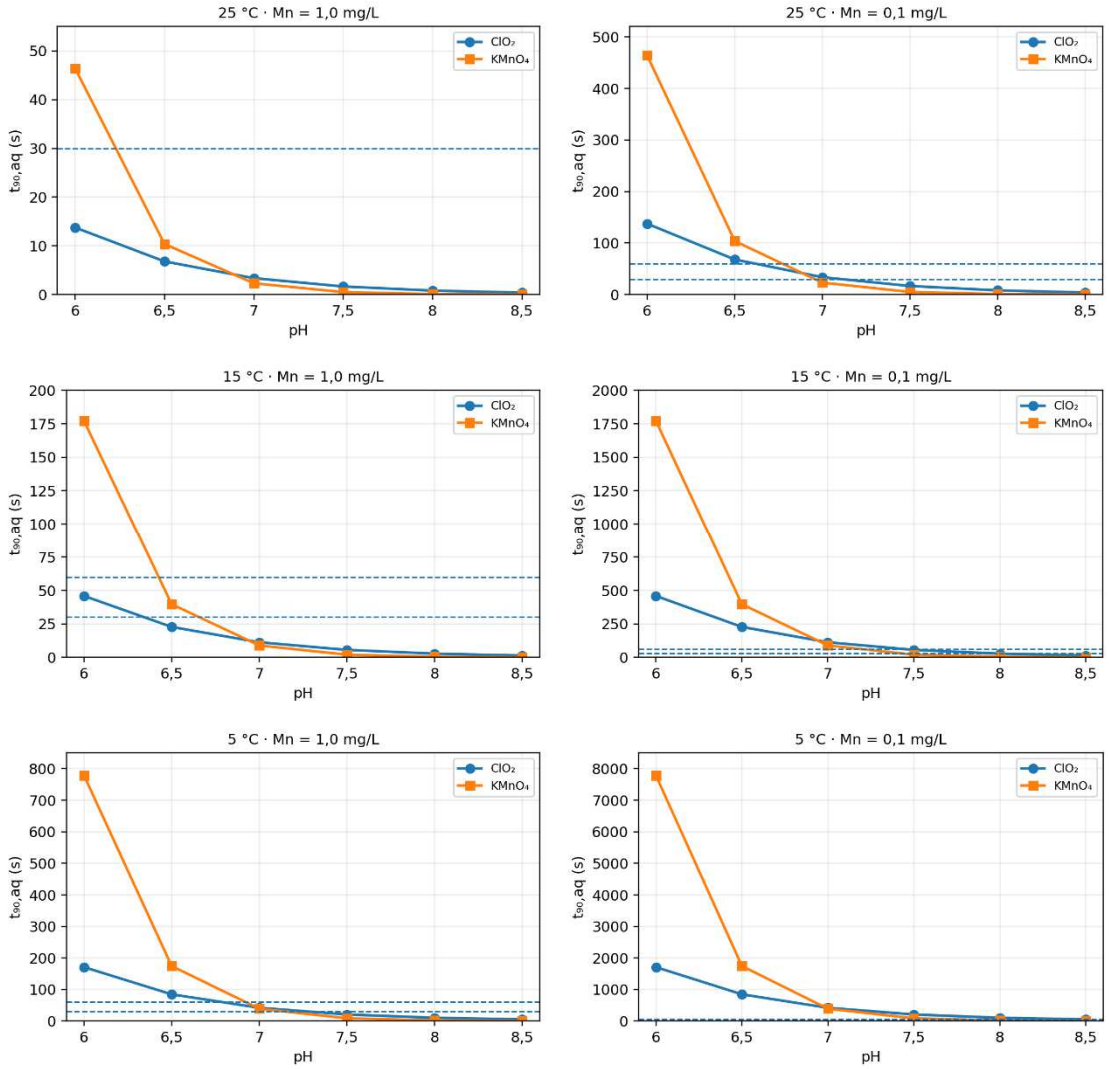


Ilustración 29 Tiempos aparentes integrados $t_{90,aq}$ para la oxidación de Mn(II) mediante ClO_2 y $KMnO_4$ en función del pH, temperatura y concentración inicial de Mn. Se considera únicamente el término de oxidación en fase acuosa, una dosis inicial igual a 2× la demanda estequiométrica, $k_1(T)$ corregida por Arrhenius y $[OH^-]$ calculada con Kw(T). El consumo del oxidante se integra estequiométricamente. Las líneas horizontales indican 30 y 60 s. Los valores son referencias comparativas del mecanismo homogéneo y no tiempos integrales de remoción.

Las bandas < 30 s, 30–60 s y > 60 s se utilizan exclusivamente como referencias comparativas para identificar escenarios de reacción rápida, intermedia y lenta; no constituyen límites operacionales universales y deben contrastarse con el tiempo hidráulico real de cada instalación.

Los resultados muestran que ambos oxidantes pueden presentar tiempos de oxidación en fase acuosa compatibles con escalas de planta bajo condiciones favorables de pH y temperatura; sin embargo, en escenarios fríos y ácidos el término homogéneo puede resultar sustancialmente más lento. Esta limitación no implica que la remoción global requiera necesariamente esos mismos tiempos, ya que el sistema real puede incorporar adsorción y oxidación superficial sobre MnO_2, además de la separación física posterior. Como principales resultados, se destaca:

1. El pH constituye una variable cinética decisiva para ambos oxidantes.

2. Un aumento de una unidad de pH reduce $t_{90,aq}$ aproximadamente 4,1 veces para ClO_2 y 20 veces para $KMnO_4$ dentro del término de fase acuosa.

3. La temperatura influye simultáneamente mediante $k_1(T)$ y mediante Kw(T); a pH constante, disminuir de 25 a 5 °C incrementa t_{90},aq aproximadamente 12,4 veces para ClO_2 y 16,8 veces para $KMnO_4$.

4. La mayor energía de activación del ClO_2 implica una mayor sensibilidad intrínseca de k_1 a la temperatura; sin embargo, la mayor dependencia del $KMnO_4$ con $[OH^-]$ (a = 1,30) hace que el efecto global sobre $t_{90,aq}$ sea mayor para $KMnO_4$ cuando se mantiene fijo el pH.

5. Bajo la dosificación proporcional adoptada, reducir Mn de 1,0 a 0,1 mg/L reduce simultáneamente diez veces la concentración inicial de oxidante y aumenta aproximadamente diez veces $t_{90,aq}$; este factor no debe atribuirse a una dependencia independiente con [Mn].

6. ClO_2 conserva una ventaja relativa a pH bajo, mientras que $KMnO_4$ se acelera más intensamente al aumentar el pH; a 15 °C, el cruce del término de fase acuosa se sitúa aproximadamente alrededor de pH 6,8–6,9 bajo el escenario adoptado.

7. Los tiempos calculados describen únicamente la oxidación homogénea. Cuando esta se vuelve lenta, los mecanismos de adsorción y oxidación superficial descritos por Van Benschoten pueden contribuir de forma significativa al comportamiento global.

En conjunto, el análisis cinético desarrollado permite proponer criterios operacionales para la selección y aplicación de oxidantes químicos durante el tratamiento del agua potable. La combinación del análisis termodinámico y cinético permite comprender no solamente las transformaciones esperadas del manganeso, sino también la viabilidad práctica de alcanzar dichas condiciones dentro de los tiempos de contacto disponibles en plantas potabilizadoras convencionales.

Al considerar las reacciones competitivas que pueden consumir permanganato durante el tratamiento del agua potable, es posible plantear una secuencia relativa de reactividad de las principales especies presentes, tomando como referencia la oxidación del manganeso. Considerando tanto las velocidades de reacción típicas para sistemas de interés como los potenciales redox asociados, puede inferirse una tendencia general respecto al consumo preferencial del oxidante. Si bien los valores considerados poseen

un carácter aproximado, el análisis propuesto busca establecer criterios cualitativos y tendencias operacionales y no pretende constituir una descripción rigurosa de la secuencia de reacciones.

Bajo condiciones típicas de tratamiento, el siguiente orden relativo de reacción puede considerarse representativo:

1- Oxidación de hierro soluble y sulfuro de hidrógeno.

2- Oxidación de manganeso disuelto.

3- Oxidación de materia orgánica fácilmente oxidable (materia orgánica lábil).

4- Oxidación de cloritos.

5- Oxidación de materia orgánica refractaria.

A medida que avanza esta secuencia, las especies presentan diferentes reactividades y velocidades de consumo frente al permanganato, de modo que las fracciones de reacción rápida predominan en etapas tempranas y las menos reactivas prolongan la demanda de oxidante. Este comportamiento indica de forma conceptual la distribución de la demanda de permanganato durante el tratamiento del agua. De forma esquemática esta secuencia se indica en la Ilustración 30.

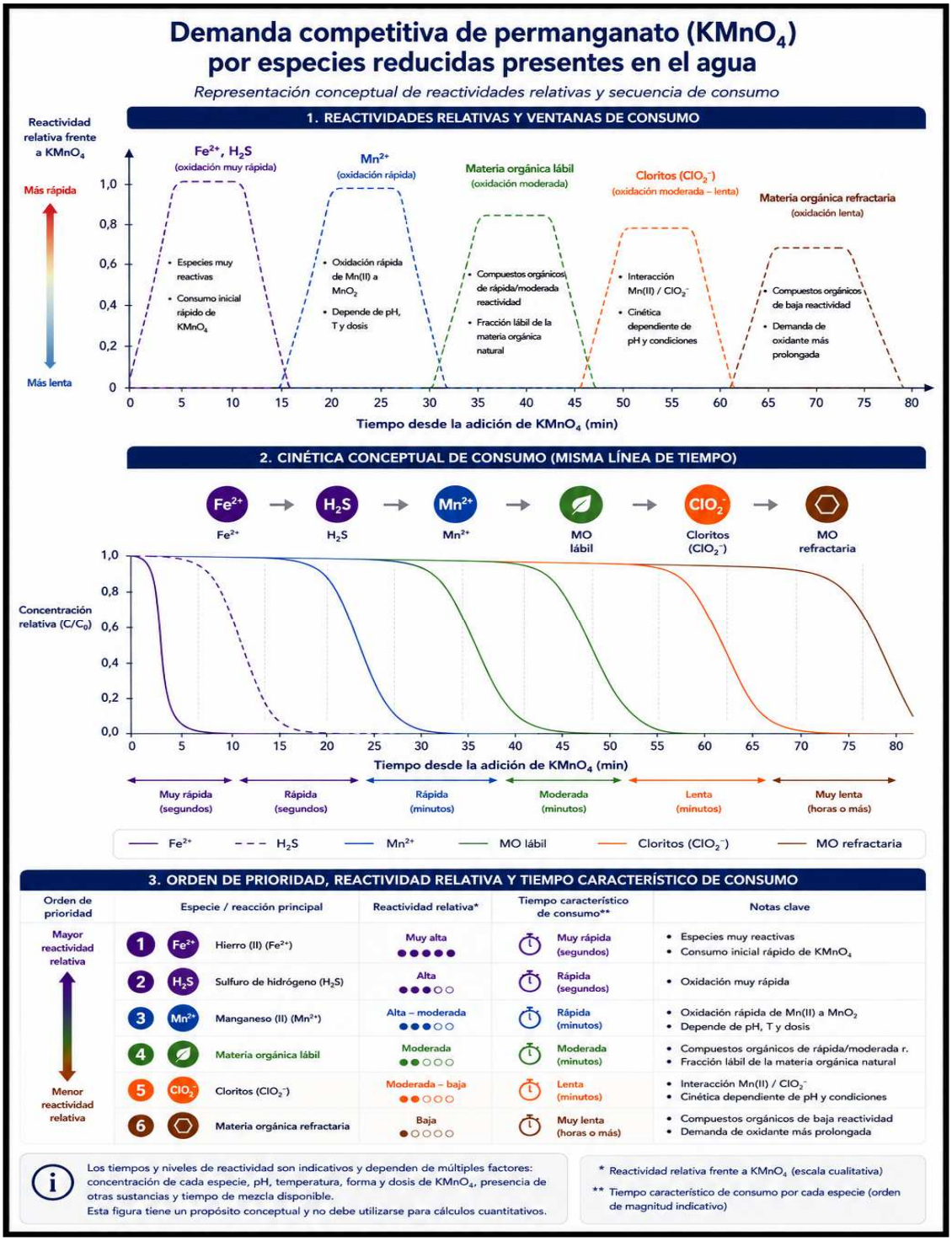


Ilustración 30 Representación conceptual de la demanda competitiva y de las diferentes escalas de reactividad de especies reducidas frente al permanganato en matrices acuosas. Arriba: Reactividad relativa. Fuente: imagen generada con ChatGPT con base en Knocke y otros (1991), USEPA, (1999), Urynowicz y otros (2008), Song y otros (2021), Liping y otros (2024). Abajo: Decaimiento relativo de concentraciones. Fuente: imagen generada por ChatGPTcon base en Knocke y otros (1991), USEPA, (1999), Liping y otros (2024), Cha y otros (2012), Mumford y otros (2005).

En una matriz de agua natural, las distintas especies reducidas compiten por el oxidante disponible y presentan diferentes reactividades y velocidades de oxidación. En consecuencia, las especies de mayor demanda o cinética más rápida pueden consumir preferentemente el $KMnO_4$ en las etapas iniciales, mientras que las fracciones menos reactivas contribuyen a una demanda de oxidante más prolongada. La secuencia representada es conceptual y depende de la composición del agua, pH, temperatura, concentración de reactivos y tiempo de contacto (Knocke, y otros, 1991; USEPA, 1999).

De forma cualitativa, del análisis surge que bajo condiciones típicas de planta —limitadas principalmente por las dosis aplicadas y los tiempos de contacto disponibles—, las reacciones predominantes corresponden a la oxidación de hierro, sulfuro de hidrógeno y manganeso, pudiendo alcanzarse además cierta oxidación parcial de la materia orgánica más fácilmente degradable y cloritos en caso de estar presentes. Esto dependerá fuertemente de las condiciones operacionales y del agua, así como del punto de aplicación del permanganato de potasio.

4.7 Análisis termodinámico y potenciales de reacción del sistema Mn - ClO_2

A continuación, se presenta la ecuación fundamental de precipitación de manganeso mediante dióxido de cloro, la cual ocurre con formación de cloritos (Hair, 1987). Los potenciales estándar se determinaron mediante HSC Chemistry™ Software (s. f.).

$$2ClO_{2(ac)} + 2e^- \Leftrightarrow 2ClO_2^- \qquad E° = 0{,}95\ V$$

$$Mn^{+2} + 2H_2O \Leftrightarrow MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \qquad E° = -1{,}23\ V$$

$$Mn^{+2} + 2ClO_2 + 2H_2O \Leftrightarrow MnO_2 + 2ClO_2^- + 4H^+ \quad \Delta G = 31kJ\ ; logK = -5{,}5$$

Hair (1987) plantea la precipitación de manganeso mediante dióxido de cloro, con reducción completa a cloruros. Esto, si bien resulta termodinámicamente favorable, no resulta relevante durante el tratamiento del agua, ya que ocurre únicamente en condiciones muy ácidas, que no tienen lugar en plantas convencionales.

$$ClO_2^- + 4H^+ + 4e^- \Leftrightarrow Cl^- + 2H_2O \qquad E° = 1{,}6\ V$$

$$2Mn^{+2} + 4H_2O \Leftrightarrow 2MnO_2 + 8H^+ + 4e^- \qquad E° = -1{,}23\ V$$

$$2Mn^{+2} + ClO_2^- + 2H_2O \Leftrightarrow 2MnO_2 + Cl^- + 4H^+ \quad \Delta G = -148\ kJ\ ; logK = 26$$

Otra reacción teórica planteada por Hair (1987) corresponde a la oxidación del MnO_2 hacia permanganato, con formación de clorito o cloruro, a partir de la adición de dióxido de cloro:

$$3ClO_{2(ac)} + 3e^- \Leftrightarrow 3ClO_2^- \qquad E° = 0{,}95\ V$$

$$MnO_2 + 2H_2O \Leftrightarrow\ MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \qquad E° = -1{,}73\ V$$

$$MnO_2 + 3ClO_2 + 2H_2O \Leftrightarrow MnO_4^- + 3ClO_2^- + 4H^+ \quad \Delta G = 191\ kJ\ ; logK = -33{,}4$$

O bien,

$$\frac{3}{4}ClO_2^- + 3H^+ + 3e^- \Leftrightarrow \frac{3}{4}Cl^- + \frac{3}{2}H_2O \qquad E° = 1{,}6\ V$$

$$MnO_2 + 2H_2O \Leftrightarrow\ MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \qquad E° = -1{,}73\ V$$

$$MnO_2 + \tfrac{3}{4}ClO_2^- + \tfrac{1}{2}H_2O \Leftrightarrow MnO_4^- + \tfrac{3}{4}Cl^- + H^+ \quad \Delta G = 65\ kJ\ ; logK = -11{,}3$$

Estudios muestran cómo dosis de hasta 5 mg/L de dióxido de cloro no lograron oxidar los precipitados de manganeso (Hair, 1987). En la práctica y durante el tratamiento

del agua esto no ocurre, probablemente debido a que no alcanza la energía de activación necesaria (Hair, 1987).

La reacción principal esperada durante el tratamiento del agua para la precipitación de manganeso mediante dióxido de cloro ocurre con formación de cloritos, lo que tiene lugar a valores de pH superiores a 5 (Black & Veatch Corporation, 2009):

$$Mn^{+2} + 2ClO_2 + 2H_2O \Leftrightarrow MnO_2 + 2ClO_2^- + 4H^+$$

De acuerdo con los requerimientos estequiométricos de esta ecuación, se deduce que por cada mg de manganeso se requieren estequiométricamente 2,45 mg de dióxido de cloro para formar precipitados de MnO_2.

Por otra parte, otros trabajos (McMinniman, 2024) plantean la ocurrencia de precipitación de manganeso a partir de dióxido de cloro hacia valores de pH bajos con una demanda menor del oxidante, de donde resulta que por cada mg de manganeso se requieran 0,49 mg de dióxido de cloro para formar precipitados de MnO_2:

$$5Mn^{+2} + 2ClO_2 + 6H_2O \Leftrightarrow 5MnO_2 + 12H^+ + 2Cl^- \qquad \text{(McMinniman, 2024)}$$

Esta reacción, si bien presenta una demanda menor de oxidante, no resulta relevante para el tratamiento del agua y no se encontraron aplicaciones prácticas para este fin. Los estudios revisados y las menciones efectuadas al tratamiento del agua establecen una demanda estequiométrica de 2,45 mg ClO_2/mg Mn.

A continuación, se resumen las semirreacciones esperadas de precipitación de manganeso mediante dióxido de cloro, para su análisis mediante la ecuación de Nernst.

$$2ClO_{2(ac)} + 2e^- \Leftrightarrow 2ClO_2^- \qquad E° = 0{,}95\ V$$

$$Mn^{+2} + 2H_2O \Leftrightarrow MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \qquad E° = -1{,}23\ V$$

$$Mn^{+2} + 2ClO_2 + 2H_2O \Leftrightarrow MnO_2 + 2ClO_2^- + 4H^+ \quad \Delta G = 31kJ\,; logK = -5{,}5$$

El potencial de celda para la reacción completa se puede calcular como:

$$E°\,celda = E°\,red\,(ClO_2\,/\,ClO_2^-) - E°\,oxid(MnO_2\,/\,Mn^{+2}) = 0{,}95 - 1{,}2 = -0{,}28\,V$$

En condiciones ideales la dosis estequiométrica para la cual no existe oxidante libre sin reaccionar corresponde a 1 mol de Mn^{2+} por cada 2 moles de ClO_2. En términos de concentración molar: 1. $[ClO_2] = 2.[Mn^{2+}]$.

Para utilizar la ecuación de Nernst sobre la ecuación global, se utilizan los resultados del análisis anterior: *E°=-0,28 V*; electrones transferidos z=2.

Para el cálculo de los potenciales de celda, se asume una condición de la reacción donde la concentración molar del dióxido de cloro coincide con la de cloritos generados. Para este análisis se mantienen las relaciones estequiométricas de dióxido y manganeso.

$$E = E° - \frac{(1.98\text{E} - 4)}{2}.T.log\left[\frac{[H^+]^4.[ClO_2^-]^2}{[Mn^{+2}].[ClO_2]^2}\right]$$

A partir de esta expresión se obtienen curvas del E_{celda} en función del pH para diferentes concentraciones de Mn(II) y temperaturas. Esto se muestra en las tabla Tabla 7,

Tabla 8 y Tabla 9.

Tabla 7 Potenciales de celda para el ClO_2, 1 mg/L Mn.

T (°C)	pH = 6	pH = 7	pH = 8	pH = 9
25	288	406	524	642
20	279	395	511	627
15	269	383	497	611
10	260	372	484	596
5	250	360	470	580

Tabla 8 Potenciales de celda para el ClO_2, 0,5 mg/L Mn.

T (°C)	pH = 6	pH = 7	pH = 8	pH = 9
25	279	397	515	633
20	270	386	502	618
15	261	375	489	603
10	251	363	475	587
5	242	352	462	572

Tabla 9 Potenciales de celda para el ClO_2, 0,1 mg/L Mn.

T (°C)	pH = 6	pH = 7	pH = 8	pH = 9
25	259	377	495	613
20	250	366	482	598
15	241	355	469	583
10	232	344	456	568
5	223	333	443	553

Los valores calculados corresponden al potencial de celda teórico, para el proceso buscado de precipitación de manganeso mediante dióxido de cloro.

Los valores obtenidos representan el potencial termodinámico de la reacción global para las actividades iniciales adoptadas. A medida que progresa la reacción, el consumo de reactivos y la formación de productos modifican el cociente de reacción Q, por lo que el potencial reversible calculado mediante Nernst también cambia. Esta variación describe la modificación de la fuerza impulsora termodinámica con la composición, pero no constituye por sí misma una predicción de la evolución temporal del potencial, que depende además de la cinética, la mezcla y las reacciones competitivas.

4.8 Análisis termodinámico y potenciales de reacción del sistema Mn – $KMnO_4$

El permanganato de potasio constituye un oxidante eficaz para el control del manganeso durante el tratamiento del agua potable. Entre sus ventajas se encuentra que, en la bibliografía revisada, no se identificaron subproductos halogenados comparables a

los asociados al uso de cloro. Sin embargo, una de sus principales limitaciones operacionales se relaciona con el riesgo de sobredosificación, debido a la posible presencia de permanganato residual y sus efectos sobre la calidad del agua tratada.

La presencia de MnO_4^- libre constituye un primer indicador de sobredosificación y puede traducirse en un incremento del manganeso determinado en la fracción soluble. Esta condición es no deseada, aunque puede presentarse antes de que se alcancen concentraciones de manganeso superiores al valor normativo o se produzca un teñido persistente del agua. Por este motivo, su detección constituye una señal temprana útil para el control operacional.

Respecto a la oxidación del MnO_2 a MnO_4^- en presencia de permanganato, por exceso o sobredosificación, los estudios de Hair (1987) mostraron —al igual que para el dióxido de cloro— que durante el tratamiento del agua a escala real esto no ocurre, probablemente debido a no alcanzarse la energía de activación necesaria.

Se plantean a continuación las semirreacciones fundamentales para la precipitación de manganeso mediante adición de permanganato. Para aislar termodinámicamente la reacción de interés, el análisis supone que el permanganato disponible participa exclusivamente en la oxidación de Mn(II) o, equivalentemente, que las demandas competitivas de oxidante presentes en la matriz han sido previamente satisfechas.

La ecuación que rige este proceso corresponde a la composición de dos semirreacciones:

$$2MnO_4^- + 8H^+ + 6e^- \Leftrightarrow 2MnO_2 + 4H_2O \qquad \Delta G° = -499\ KJ \quad E° = +1{,}73\ V$$

$$3Mn^{+2} + 6H_2O \Leftrightarrow 3MnO_2 + 12H^+ + 6e^- \qquad \Delta G° = +237\ KJ \quad E° = -1{,}23\ V$$

$$3Mn^{+2} + 2MnO_4^- + 2H_2O \Leftrightarrow 5MnO_2 + 4H^+ \qquad \Delta G = -144\ kJ \quad logK = 25{,}2$$

El potencial de celda para la reacción completa se puede calcular como:

$$E°\ celda = E°\ red. - E°\ oxid. = 1{,}73 - 1{,}23 = 0{,}50\ V$$

En condiciones ideales la dosis estequiométrica para la cual no exista MnO_4^- sin reaccionar, corresponde a 3 moles de Mn^{2+} por cada 2 moles de MnO_4^-. En términos de concentración molar: 1,5 * $[MnO_4^-] = [Mn^{2+}]$.

Para utilizar la ecuación de Nernst sobre la ecuación global, se utilizan los resultados del análisis anterior: *E°=0,5 V*; electrones transferidos z= 6

$$E = E° - \frac{(1.98\text{E} - 4)}{6}.T.log\left[\frac{[H^+]^4}{[Mn^{+2}]^3.[MnO_4^-]^2}\right]$$

De esta expresión se obtienen curvas del E de celda en función del pH para diferentes concentraciones de Mn(II) y temperaturas. Esto se muestra en las tablas: Tabla 10, Tabla 11 y Tabla 12.

Tabla 10 Potenciales de celda para el $KMnO_4$, 1 mg/L Mn.

T (°C)	pH = 6	pH = 7	pH = 8	pH = 9
25	499	539	578	618
20	499	538	577	616
15	499	538	576	614
10	499	537	574	612
5	499	536	573	610

Tabla 11 Potenciales de celda para el $KMnO_4$, 0,5 mg/L Mn.

T (°C)	pH = 6	pH = 7	pH = 8	pH = 9
25	485	524	563	603
20	485	524	562	601
15	485	523	561	599
10	485	523	560	598
5	486	522	559	596

Tabla 12 Potenciales de celda para el $KMnO_4$, 0,1 mg/L Mn.

T (°C)	pH = 6	pH = 7	pH = 8	pH = 9
25	450	490	529	568
20	451	490	528	567
15	452	490	528	566
10	453	490	528	565
5	453	490	527	564

Los valores calculados corresponden al potencial de celda teórico del proceso de precipitación de manganeso mediante permanganato de potasio.

Los potenciales calculados deben interpretarse con las mismas consideraciones señaladas para el sistema Mn–ClO_2 respecto a su carácter termodinámico y a la influencia del avance de reacción sobre el cociente Q.

4.9 Integración de los potenciales de los pares oxidantes con el diagrama Eh–pH y análisis de la fuerza impulsora de reacción

Con el objetivo de integrar el análisis de los oxidantes con las zonas de estabilidad termodinámica del manganeso, se comparan los potenciales de reducción de los pares ClO_2/ClO_2^- y MnO_4^-/MnO_2 con la frontera MnO_2/Mn^{2+} del diagrama Eh–pH. A diferencia del potencial de celda de una reacción global, los potenciales de estos pares corresponden a potenciales de electrodo referidos al SHE y, por tanto, pueden representarse directamente sobre el eje Eh del diagrama de Pourbaix. El potencial de celda de la oxidación de Mn(II) se obtiene como la diferencia entre el potencial del par oxidante y el potencial de equilibrio MnO_2/Mn^{2+}, por lo que puede interpretarse gráficamente como la separación vertical entre ambas curvas, pero no como el Eh del medio.

El potencial de celda se relaciona con el cambio de energía libre de Gibbs de la reacción global mediante:

$$\Delta G = -nFE_{\text{celda}}$$

Por tanto, valores positivos del E_{celda} corresponden a $\Delta G < 0$ para la reacción considerada y expresan su favorabilidad termodinámica. La magnitud del E_{celda} constituye una medida de la fuerza impulsora termodinámica bajo las condiciones adoptadas, sin aportar por sí misma información sobre la velocidad de reacción.

Para el par MnO_4^-/MnO_2 se adopta como referencia la concentración inicial de MnO_4^- correspondiente a la relación estequiométrica con 0,5 mg/L de Mn(II). Esta concentración corresponde a una condición inicial de cálculo y no a permanganato residual luego del avance de la reacción.

A partir de estas hipótesis, es posible graficar este escenario ubicado sobre un diagrama de Pourbaix en condiciones de 15 °C y 0,5 mg/L de Mn. El diagrama resultante se indica en la **Ilustración 31**.

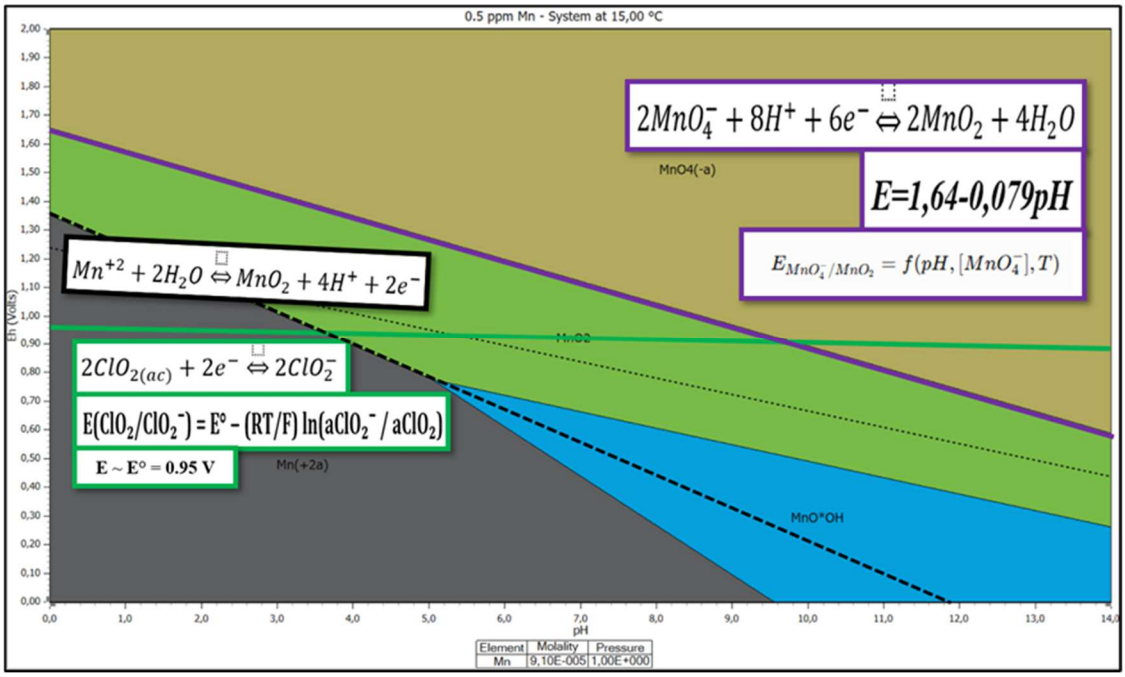


Ilustración 31 Integración de los potenciales de los pares oxidantes ClO_2/ClO_2^- y MnO_4^-/MnO_2 con las regiones de estabilidad termodinámica del sistema Mn–H_2O. T = 15 °C; Mn = 0,5 mg/L; MnO_4^- en relación estequiométrica inicial.

Para el par ClO_2/ClO_2^-, la semirreacción de reducción no involucra protones ni iones hidroxilo. En consecuencia, para una relación de actividades ClO_2^-/ClO_2 constante, el potencial calculado mediante Nernst no presenta dependencia directa con el pH y se representa como una línea horizontal en el diagrama Eh–pH. En contraste, la frontera MnO_2/Mn^{2+} disminuye su potencial de equilibrio al aumentar el pH. Como resultado, la separación entre ambas líneas aumenta hacia condiciones alcalinas, lo que equivale a un incremento del potencial de celda y, por tanto, de la fuerza impulsora termodinámica de la oxidación de Mn(II).

La comparación de los pares oxidantes muestra que la capacidad termodinámica para oxidar Mn(II) debe analizarse a partir de la posición relativa de sus potenciales de reducción respecto de la frontera MnO_2/Mn^{2+}. La diferencia de potencial resultante constituye el E_{celda} para la reacción global. Esta representación permite mantener la comparación cuantitativa desarrollada previamente, evitando interpretar los potenciales de celda como valores de Eh del agua. La ocurrencia efectiva de la transformación en los tiempos disponibles en planta requiere, además, considerar las limitaciones cinéticas y las reacciones competitivas.

La **Ilustración 31** permite visualizar geométricamente esta diferencia de potencial dentro del diagrama Eh–pH. Complementariamente, la **Ilustración 32** representa directamente el E_{celda} en función del pH para ambos oxidantes, bajo una condición común de 15 °C y 0,5 mg/L de Mn. Esta segunda representación no corresponde a un diagrama de Pourbaix, sino a una comparación de la fuerza impulsora termodinámica de las reacciones globales consideradas.

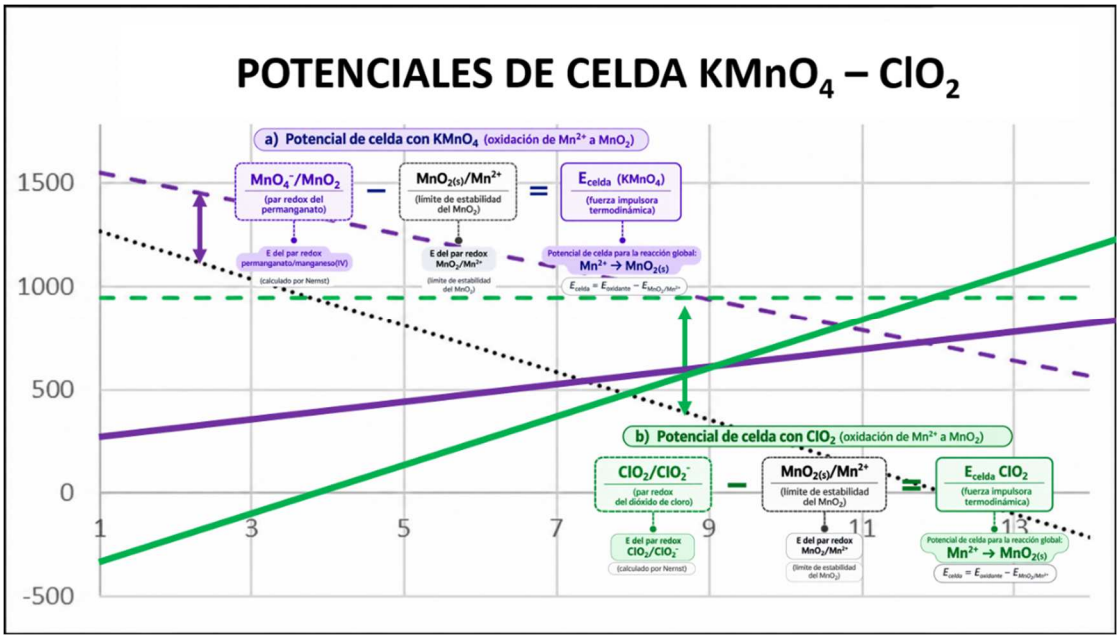


Ilustración 32 Potencial de celda teórico para la oxidación de Mn(II) mediante ClO_2 y $KMnO_4$ en función del pH; T = 15 °C y Mn = 0,5 mg/L, MnO_4^- en relación estequiométrica inicial.

Para el par MnO_4^-/MnO_2, el potencial también disminuye al aumentar el pH. Sin embargo, la frontera MnO_2/Mn^{2+} presenta una pendiente negativa de mayor magnitud. En consecuencia, la separación entre ambas curvas aumenta progresivamente hacia valores de pH mayores, explicando el incremento del E_{celda} observado en las tablas: Tabla 10, Tabla 11 y Tabla 12.

La adición de un oxidante fuerte puede contribuir de forma importante al ORP, especialmente si el par oxidante/reducido responde electroquímicamente sobre el electrodo; sin embargo, no corresponde asumir que el Eh medido sea igual al E_{celda}. Incluso en una aproximación donde no se consideren otras reacciones redox relevantes, el potencial que conceptualmente podría dominar el medio sería el potencial del par redox activo, no la diferencia de potenciales que define el E_{celda}.

4.10 Determinación teórica de las condiciones de teñido del permanganato mediante Eh y MnO_4^- libre.

El análisis desarrollado en 4.9 identifica al par MnO_4^-/MnO_2 como la referencia termodinámica relevante cuando existe permanganato residual en el sistema. Sobre esa base, en este apartado se analiza cómo varía su potencial de equilibrio con el pH, la temperatura y la concentración residual de MnO_4^-, con el objetivo de establecer referencias teóricas asociadas al riesgo de sobredosificación y teñido.

La condición de teñido resulta una constatación visual y responde a la presencia de MnO_4^- sin reaccionar en el agua. Su duración depende de los reactivos presentes y la velocidad de las reacciones. Este fenómeno y, en particular, para la reacción de oxidación del manganeso, se encuentra determinado por la temperatura, las concentraciones y el pH principalmente. Para el monitoreo eficaz de la aplicación de permanganato en el agua potable, así como optimizar su uso, resulta útil además la determinación de la demanda real mediante ensayos de jarras, el monitoreo de los niveles redox, así como el seguimiento de la duración del teñido.

La situación que lleva al teñido persistente ocurre cuando se mantienen en el tiempo niveles de MnO_4^- libre, sin reaccionar. Esto corresponde a una situación grave en el tratamiento del agua potable, generando rechazo a nivel de los usuarios y alarma pública.

La duración del teñido se ve incrementada al disminuir los compuestos con los cuales puede reaccionar el permanganato, reduciendo las velocidades de reacción y pudiendo tornarse persistente. El enlentecimiento de las reacciones a bajas concentraciones de reactivos presentes es un fenómeno que ocurre en general con todos

los oxidantes, lo que muestra la dificultad en alcanzar niveles de remoción total, en particular para la remoción del manganeso.

Las condiciones de mezcla del permanganato con el agua deben ser adecuadas para evitar flujos preferenciales, debido a una mezcla deficiente. Dicha mezcla, además debe ser lo suficientemente rápida, teniendo en cuenta las elevadas velocidades de reacción, alcanzando así a la totalidad del volumen de agua de forma efectiva.

El proceso de dosificación puede ser monitoreado y controlado mediante alertas tempranas. Esto es posible mediante la determinación de niveles de manganeso soluble que escapen de las barreras del tratamiento. Esta situación corresponde a un primer nivel de control del proceso, por debajo de la ocurrencia del teñido persistente, el cual debe considerarse como un extremo de utilización del permanganato.

Respecto al incremento de niveles de manganeso, al exceder hasta aproximadamente dos veces de la dosis óptima de aplicación de permanganato para precipitar manganeso, no se detectaron incrementos significativos en los niveles de manganeso soluble (Knocke, y otros, 1987). Por otra parte, ese estudio destaca la pérdida notable de eficiencia en la precipitación hacia temperaturas más bajas (en cambios de 20 °C a 5 °C). Otros resultados de este trabajo establecen la necesidad de satisfacer demandas adicionales del oxidante, para lograr oxidar efectivamente el manganeso. Esto se menciona, principalmente asociado a la presencia de materia orgánica, llevando a la necesidad de dosis superiores a las determinadas por la estequiometría de la reacción.

A continuación, se aborda la determinación teórica de las condiciones del teñido persistente, enfocada en la oxidación del manganeso y asumiendo condiciones de sobredosificación de permanganato.

Se considera en esta situación, un exceso de MnO_4^- libre sin reaccionar, por lo que el Mn^{2+} se presenta como reactivo limitante. De acuerdo con esta hipótesis, la semirreacción que tiene relevancia es la siguiente:

$$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \Leftrightarrow MnO_2 + 2H_2O \qquad \Delta G° = -499\ KJ \quad E° = +1{,}73\ V$$

Aplicando la ecuación de Nernst a esta semirreacción, su resolución conduce a la ecuación:

(Ec.VI) E=1,73+T*(6,60E-5)* log[MnO_4^-]-T*(2,64E-4)* pH

Para la determinación de los potenciales esperados bajo la situación de ion permanganato libre, se considera la variación del pH con diferentes niveles de concentración, a 5 °C, 15 °C y 25 °C. Esto se muestra en las tablas Tabla 13, Tabla 14 y Tabla 15.

Tabla 13 Valores de potencial calculados (mV) para exceso de MnO_4^-. T=5 °C.

$[MnO_4^-]$ (mg/L)	$[MnO_4^-]$ M	pH=5	pH=6	pH=7	pH=8	pH=9
1 mg/L	8,41E-6	1270	1197	1123	1050	976
0,1 mg/L	8,41E-7	1252	1178	1105	1031	958
0,01 mg/L	8,41E-8	1233	1160	1086	1013	940
0,001 mg/L	8,41E-9	1215	1141	1068	995	921

Tabla 14 Valores de potencial calculados (mV) para exceso de MnO_4^-. T=15 °C.

$[MnO_4^-]$ (mg/L)	$[MnO_4^-]$ M	pH=5	pH=6	pH=7	pH=8	pH=9
1 mg/L	8,41E-6	1253	1177	1101	1025	949
0,1 mg/L	8,41E-7	1234	1158	1082	1006	930
0,01 mg/L	8,41E-8	1215	1139	1063	987	911
0,001 mg/L	8,41E-9	1196	1120	1044	968	892

Tabla 15 Valores de potencial calculados (mV) para exceso de MnO_4^-. T=25 °C.

$[MnO_4^-]$ (mg/L)	$[MnO_4^-]$ M	pH=5	pH=6	pH=7	pH=8	pH=9
1 mg/L	8,41E-6	1237	1158	1079	1001	922
0,1 mg/L	8,41E-7	1217	1138	1060	981	902
0,01 mg/L	8,41E-8	1197	1119	1040	961	883
0,001 mg/L	8,41E-9	1178	1099	1020	942	863

Los potenciales teóricos calculados con exceso de permanganato pueden diferir de los medidos a escala real en planta, al no incorporar la cinética ni reacciones secundarias. No obstante, esto representa un extremo operacional a considerar. En condiciones controladas, el consumo progresivo del oxidante puede asociarse a una disminución del Eh; sin embargo, en agua real el comportamiento medido dependerá del conjunto de pares redox presentes y de la cinética de sus reacciones.

Los valores calculados representan el potencial reversible ideal del par MnO_4^-/MnO_2 bajo las hipótesis adoptadas, sin incorporar la contribución de otros pares redox ni las demandas reductoras presentes en una matriz real. Por ello, no deben interpretarse como el Eh que necesariamente se medirá en planta.

La detección de valores elevados y sostenidos del potencial redox (Eh) puede indicar: (a) bajas concentraciones de compuestos reactivos con el permanganato; (b) alteraciones en las mediciones debidas a una mezcla deficiente; o (c) sobredosificación del oxidante. Asimismo, niveles altos y persistentes de Eh pueden asociarse con velocidades de reacción bajas, determinadas por las condiciones ambientales, principalmente: bajas concentraciones de manganeso, pH ácido y baja temperatura.

4.11 Control operacional del proceso de dosificación de permanganato de potasio

El control operacional de la dosificación de permanganato de potasio ($KMnO_4$) en planta resulta fundamental para evitar la sobredosificación. Este fenómeno se asocia al incremento en los niveles de manganeso en el agua tratada con consecuente aporte de turbiedad, así como el riesgo de teñido.

A partir de ensayos realizados durante las determinaciones experimentales de este trabajo, se determinó que el permanganato libre se puede detectar visualmente a niveles de 0,5 mg/L como $KMnO_4$. Otro umbral reportado corresponde a 0,32 mg/L (Jeffery, y otros, 1989).

Dentro del control del proceso de dosificación de permanganato, el riesgo principal que existe es la sobredosificación. Sus efectos pueden graduarse de la siguiente manera: el incremento en los niveles de manganeso, hasta provocar la salida de norma del agua respecto a este parámetro y posterior incremento de la turbiedad, en caso de mantenerse esta situación en el tiempo; y la detección de permanganato libre y teñido visible, con consecuente alarma pública.

4.11.1 Niveles de control del proceso propuestos

Para el control de la dosificación de permanganato se propone un esquema integrado basado en cinco niveles complementarios de monitoreo: (1) manganeso en el agua tratada, (2) permanganato libre mediante DPD (N,N-dietil-p-fenilendiamina), (3) Eh y pH, (4) turbiedad y demanda de cloro en el agua tratada y (5) control visual del teñido. Estos controles presentan diferente sensibilidad y capacidad de respuesta, por lo que su utilización conjunta permite detectar tanto desviaciones incipientes como situaciones evidentes de sobredosificación o escape de manganeso.

En este trabajo, la sobredosificación se define operacionalmente como la presencia de ion permanganato libre sin reaccionar antes de la etapa de filtración. La

filtración constituye la última barrera física del tratamiento capaz de retener los precipitados de manganeso formados. Adicionalmente, el MnO_2 retenido en el medio filtrante puede favorecer la remoción de Mn(II) mediante mecanismos autocatalíticos y proporcionar un tiempo adicional de reacción; sin embargo, estos mecanismos se consideran un margen de seguridad operacional y no sustituyen el control adecuado de la dosificación.

Como herramienta complementaria se considera el ensayo de jarras, útil para establecer o ajustar las dosis de trabajo frente a cambios en las características del agua. A diferencia de los cinco niveles anteriores, no se plantea como un control operacional continuo, sino como una herramienta de apoyo para la definición y optimización de las condiciones de dosificación.

A continuación, se desarrollan los cinco niveles de control propuestos, sus fundamentos, sensibilidad y principales limitaciones.

1. Monitoreo de los niveles de manganeso en el agua tratada

El permanganato libre implica el aumento de los niveles de manganeso soluble en el agua. Los niveles de manganeso soluble son incrementados en 0,35 mg/L como Mn por cada 1 mg/L de $KMnO_4$ sin reaccionar. Por lo tanto, un nivel de 0,5 mg/L de permanganato en exceso —a pesar de ser apenas detectable visualmente—, aporta manganeso por 0,175 mg/L, lo que implica la salida de norma del agua en caso de detectarse luego de las barreras de planta.

2. Determinación de permanganato libre mediante DPD

Como mediciones prácticas de elevada sensibilidad se plantea a la medición de permanganato libre mediante fotometría a través de reacción con DPD. A continuación, se revisan trabajos donde se plantea esta determinación mediante DPD, destacándose que la misma no se encuentra incluida dentro de métodos estándar, como lo está para la determinación de cloro libre. Estudios mostraron (Laszakovits, y otros, 2019) cómo es posible calibrar una curva de determinación de permanganato libre a partir de la reacción con DPD y medición por fotometría. En dicho estudio (Laszakovits, y otros, 2019) se muestra una determinación precisa para concentraciones de MnO_4^- de 0,1-10 µM (0,012 mg/L – 1,2 mg/L), donde además se identifica una interferencia importante de la metodología en presencia de MnO_2. Por este motivo, el trabajo (Laszakovits, y otros, 2019) propone el filtrado previo a 0,1 µm. Dicho trabajo (Laszakovits, y otros, 2019), menciona la inexistencia de alteraciones significativas por la presencia de materia orgánica, para las condiciones estudiadas.

Otro estudio plantea (Rodríguez, y otros, 2007), durante la evaluación del permanganato como oxidante de microcistinas, a la medición del permanganato libre mediante el método DPD, proponiendo el filtrado a 0,22 µm para eliminar la interferencia del MnO_2. Luego se tiene otro trabajo revisado (Pang, y otros, 2021), donde se propone la determinación del índice de permanganato mediante técnica DPD. Dicha determinación, corresponde al parámetro de calidad del agua potable conocido como oxidabilidad al permanganato, el cual se propone su determinación a través de una metodología rápida utilizando calibración con DPD, logrando precisiones muy elevadas respecto a la técnica estándar (Pang, y otros, 2021). Otro trabajo más reciente (Shule

Duan, y otros, 2025), plantea la determinación del índice de permanganato mediante espectrofotometría, utilizando 2,2′-azino-bis(3-etilbenzotiazolina-6-sulfonato) (ABTS), como indicador, comparando con la técnica mediante DPD, donde se destaca la robustez de ambos métodos logrando buena precisión a partir del método ABTS.

Un trabajo muy ajustado a la metodología propuesta (Liu, y otros, 2018), muestra ajustes propuestos para un rango de importante de longitudes de onda en fotómetro estándar, en concentraciones de 0-10 µM (0-1,58 mg/L) como $KMnO_4$.

A partir de la revisión realizada, surge que la determinación de permanganato libre por reacción y ajuste de curva mediante DPD, resulta una metodología que es posible aplicar en condiciones específicas de ensayo, en particular para su determinación durante el tratamiento del agua potable.

Los ensayos preliminares indican que la reacción con DPD posee potencial como método semicuantitativo para detectar permanganato residual mediante un fotómetro convencional. No obstante, su aplicación cuantitativa requiere validar la curva de calibración, la repetibilidad, los límites de detección y cuantificación y las interferencias presentes en la matriz de agua de planta.

3. Medición de Eh y pH

Otro nivel posible de monitoreo y control corresponde a la medición del potencial redox, debido a su relativa sencillez de medición y posibilidad de medición en línea, el cual debería alertar sobre una posible sobredosificación y/o cambios en la matriz del agua. A lo largo del trabajo, se plantearon determinaciones teóricas y escenarios deseados durante el tratamiento del agua, así como los niveles redox esperados. Este parámetro resulta útil para el monitoreo del proceso de oxidación y precipitación del manganeso, aunque su interpretación debe complementarse principalmente con mediciones de pH y,

cuando corresponda, temperatura y concentración de manganeso. Dentro de las variables controladas del proceso, es crucial la medición del pH para mantenerlo dentro de los requerimientos operacionales, siendo el pH la variable de mayor impacto en los tiempos de reacción.

4. Monitoreo de turbiedad y demanda de cloro en el agua tratada

Aunque los niveles de turbiedad y cloro para el agua tratada se encuentren en rangos aceptables, pequeños incrementos de permanganato libre que eleven los niveles de manganeso soluble pueden llevar a incrementos en la turbiedad y caída del cloro residual, incrementando la demanda de cloro. Un incremento de la turbiedad en los depósitos de agua filtrada no asociado a otras causas, acompañado de una mayor demanda de cloro (descenso de cloro libre), puede constituir una alerta temprana de escape de permanganato o bien de manganeso como Mn(II) no precipitado, lo cual debe ser confirmado con otras mediciones.

5. Control visual del teñido

El control visual corresponde a una constatación efectiva, aunque tardía en lo que hace al control del proceso. Sin embargo, es una herramienta de control relevante que requiere un monitoreo frecuente. Este control puede perfeccionarse para niveles muy bajos de permanganato residual, forzando su teñido mediante DPD, determinando luego la lectura mediante fotometría, como se explicó en el segundo nivel de control.

Algo a destacar y que no debe generar alerta es la presencia del teñido luego de añadir el permanganato. Este teñido inicial es esperable y tiende a desaparecer con el avance de las reacciones.

En el presente trabajo se determinó una concentración de 0,5 mg/L de $KMnO_4$ como el umbral de detección visual, lo cual se muestra al final del capítulo durante las

determinaciones experimentales. Esta determinación presenta cierta subjetividad y depende de las condiciones del recipiente y fondo utilizado. Se revisaron referencias del umbral de detección visual menores, 0,32 mg/L (Jeffery, y otros, 1989).

4.11.2 Resumen y comparación de niveles de control

A partir de los controles propuestos para el control de la dosificación con permanganato de potasio y para el control preciso del proceso, así como para la medición de permanganato libre mediante DPD, es deseable mantener un seguimiento de los niveles de manganeso en el agua.

El monitoreo del Eh resulta una variable adecuada para el control del proceso, la cual presenta la dificultad de su interpretación a nivel operacional. El Eh aporta información sobre cambios en las velocidades de reacción, así como alerta sobre salidas de control del proceso. El seguimiento de este parámetro debe calibrarse a través de eventos conocidos, es decir, conociendo los potenciales extremos donde el proceso sale de la zona objetivo. Esto se puede lograr mediante el seguimiento en planta de los niveles redox y los umbrales a partir de los cuales se comienzan a elevar los niveles de manganeso.

La interpretación del Eh debe acompañarse de mediciones de pH, dado que esta es una variable controlada del proceso y presenta una influencia relevante tanto en la cinética como en el potencial medido.

El monitoreo de los niveles de turbiedad y de la demanda de cloro, mediante el seguimiento del cloro residual en el depósito de agua filtrada, resulta un nivel de control que alerta respecto a posibles escapes de manganeso y eventualmente permanganato, que

eleve los niveles de manganeso soluble, aunque debe ser analizado considerando otras posibles causas, así como ser constatado a partir de otros controles.

Por último, el control visual del agua y detección del teñido, si bien resulta una alerta tardía, representa un indicador sencillo que confirma la salida de control del proceso.

De forma esquemática, en la **Ilustración 33** se resume la secuencia de los niveles de control propuestos para el control de dosificación de permanganato durante la interoxidación y se indican sus principales características.



Ilustración 33 Niveles de control de dosificación de KMnO4. Imagen generada con ChatGPT.

La estrategia propuesta no depende de un único parámetro de control, sino de múltiples barreras complementarias que permiten detectar tempranamente desviaciones, minimizando los riesgos asociados a la sobredosificación de permanganato.

4.12 Herramientas experimentales y metodología de ajuste operacional para el control de la sobredosificación con $KMnO_4$

4.12.1 Ensayos de detección semicuantitativa de permanganato residual mediante DPD

Para el presente trabajo, la concentración de permanganato residual se determinó experimentalmente mediante su reacción con DPD y posterior medición fotométrica, utilizando el método de medición habitualmente empleado para la determinación de cloro. La respuesta analítica se obtuvo a partir de la absorbancia de la especie coloreada generada por la oxidación del DPD, medida a una longitud de onda de 528 nm mediante un fotómetro Pocket Colorimeter HACH DR300. Para establecer la relación entre la respuesta del equipo y la concentración de permanganato se prepararon soluciones de $KMnO_4$ de diferentes concentraciones y se realizaron las correspondientes determinaciones fotométricas.

Como antecedente metodológico, Liu, y otros (2018) emplearon la reacción del permanganato con DPD y mediciones espectrofotométricas para el ajuste de curvas de calibración, evaluando longitudes de onda de 510 y 551 nm, un tiempo de reacción con DPD de 20 segundos y un intervalo de pH comprendido entre 4 y 8. Este antecedente, presentado en la **Ilustración 34**, proporciona una referencia para la aplicación del método DPD a la determinación de permanganato residual.

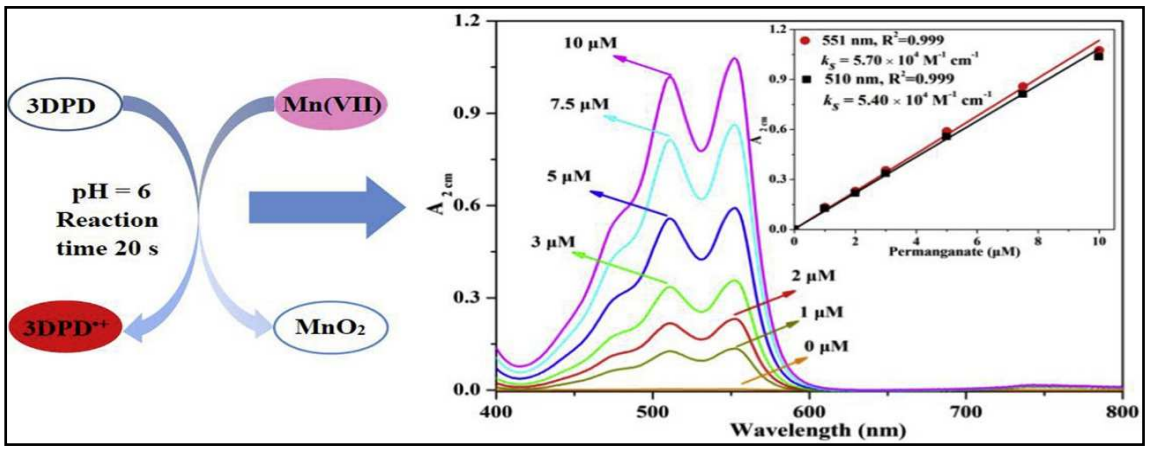


Ilustración 34 Fundamento espectrofotométrico de la determinación de permanganato mediante DPD. Fuente: reproducido de Liu y otros (2018).

Las soluciones se preparan mediante una solución madre de 100 mg/L de $KMnO_4$ preparada con 250 mg en 2,5 L de agua destilada, utilizando balanza de precisión. Sobre esta solución se efectúan diluciones para obtener concentraciones menores.



Ilustración 35 Preparación de soluciones de permanganato y diluciones.

En la Tabla 16 se muestran los resultados de medición de permanganato libre mediante fotómetro convencional de cloro para soluciones preparadas.

Tabla 16 Ensayos experimentales de permanganato residual mediante reacción con DPD.

Lectura Pocket-DPD (ppm)	**$KMnO_4$ (mg/L)**	**$KMnO_4$ (µM)**
0,00	0,00	0,00
0,10	0,10	0,63
0,36	0,50	3,16
0,76	1,00	6,32

El ajuste de la curva de determinación para estos datos muestra los siguientes resultados y una buena correlación. En la **Ilustración 36** se muestra la curva ajustada.

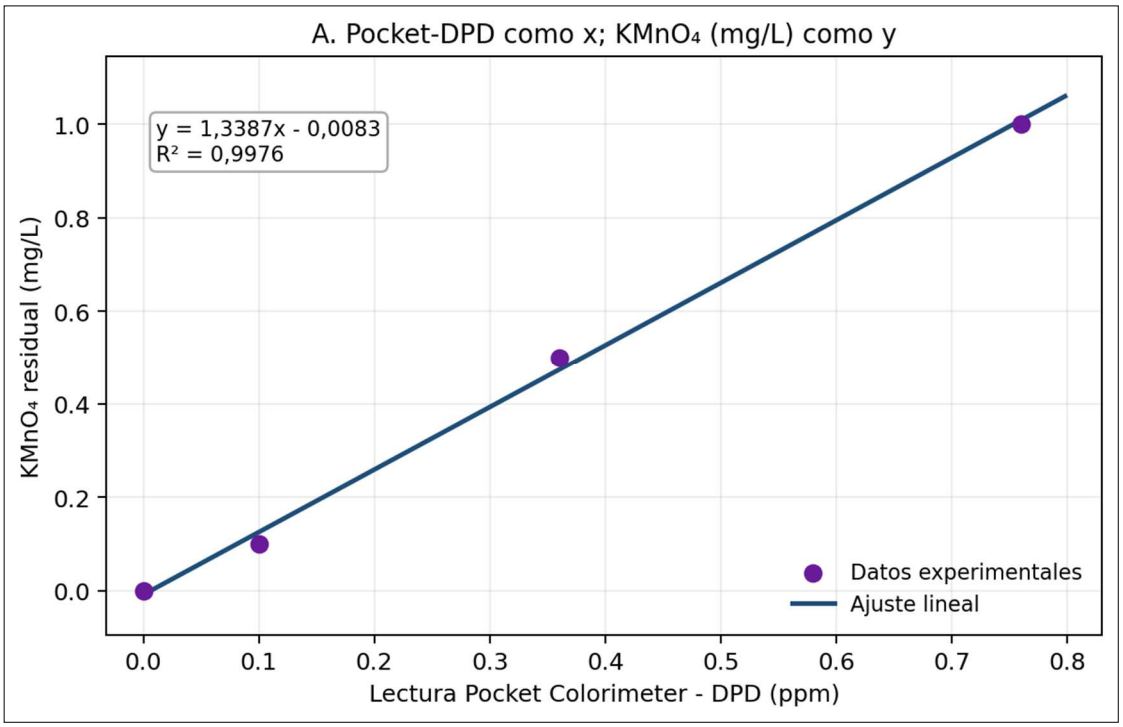


Ilustración 36 Curva de calibración preliminar de $KMnO_4$ residual mediante DPD. Fuente: elaboración propia.

La reacción del DPD ocurre con el ion permanganato, el cual se encuentra libre en forma iónica como MnO_4^-. A partir de los ensayos experimentales se determinó que fue apenas detectable a la vista el nivel de permanganato de potasio de 0,5 mg/L.

En la **Ilustración 37** se compara la curva determinada de forma invertida y con las concentraciones de permanganato de potasio expresadas en µM y a una longitud de onda de 528 nm, con la propuesta por Liu y otros (2018) a longitudes de onda de 510 nm y 551 nm.

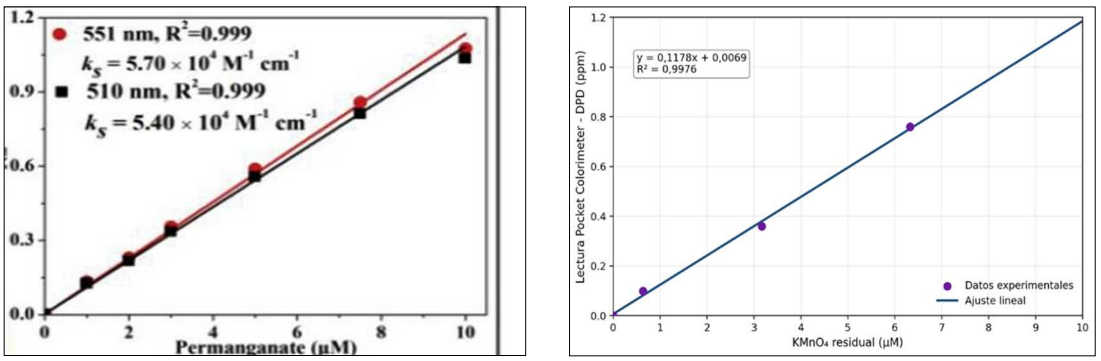


Ilustración 37 Relación entre concentraciones de $KMnO_4$ y lectura en fotómetro mediante reacción con DPD. Izquierda 510 nm y 551 nm (Liu, y otros, 2018); derecha 528 nm elaboración propia experimental.

Los valores obtenidos presentan un comportamiento comparable con los reportados por Liu y otros (2018), aun cuando las determinaciones fueron realizadas a diferentes longitudes de onda.

En la Tabla 17 se muestran los resultados de los ajustes experimentales por mínimos cuadrados, permitiendo vincular las mediciones en fotómetro a 528 nm y reacción con DPD para concentraciones de $KMnO_4$ expresadas en mg/L o µM.

Tabla 17 Resumen de ajuste de curvas para $KMnO_4$ (mg/L/µM) – Fotometría DPD (ppm).

Variable x	**Variable y**	**Ecuación de ajuste**	**R^2**
Pocket-DPD (ppm)	$KMnO_4$ (mg/L)	[$KMnO_4$] = 1,3387x - 0,0083	0,9976
Pocket-DPD (ppm)	$KMnO_4$ (µM)	[$KMnO_4$] = 8,4712x - 0,0526	0,9976
$KMnO_4$ (mg/L)	Pocket-DPD (ppm)	Pocket = 0,7452x + 0,0069	0,9976
$KMnO_4$ (µM)	Pocket-DPD (ppm)	Pocket = 0,1178x + 0,0069	0,9976

Esta metodología mostró capacidad preliminar para detectar concentraciones bajas de permanganato libre antes de que resulten visualmente perceptibles.

Los resultados preliminares de ensayos muestran una respuesta creciente con la concentración de permanganato y permiten considerar el método como una posible herramienta semicuantitativa de alerta. Sin embargo, los datos disponibles no son suficientes para establecer su precisión y exactitud ni para evaluar adecuadamente las posibles interferencias en las mediciones. Durante la etapa preliminar podría evaluarse un rango de alerta de 0,1 - 0,2 mg/L de $KMnO_4$ residual en agua filtrada, sujeto a validación experimental. La determinación posterior a la filtración permite disminuir la interferencia asociada al MnO_2 particulado y deberá interpretarse conjuntamente con la concentración de manganeso y el Eh.

4.12.2 Metodología propuesta para el ajuste del límite operacional de Eh durante la interoxidación con $KMnO_4$

El control de la interoxidación con permanganato de potasio requiere evitar una condición de sobredosificación en la cual una fracción del oxidante permanezca sin reaccionar antes de la filtración. En ese escenario, el permanganato residual puede atravesar el medio filtrante y aportar manganeso al agua filtrada, aun antes de que se manifieste visualmente el teñido característico. Por este motivo, resulta conveniente establecer límites operacionales que vinculen el potencial redox (Eh), la dosis aplicada, la presencia de permanganato residual y la evolución del manganeso entre el agua decantada y filtrada.

Se propone una metodología de ajuste progresivo con dos enfoques complementarios: (i) ensayos controlados en laboratorio con agua decantada, realizados a pH natural y a pH corregido para reproducir las condiciones existentes en el punto real de dosificación, donde el $KMnO_4$ se aplica conjuntamente con soda cáustica; y (ii) registro

y análisis periódico de datos operacionales de planta, considerando particularmente la evolución del Eh y del manganeso. La combinación de ambos enfoques permite estimar, para las condiciones habituales del sistema, **un intervalo de Eh asociado al inicio de la sobredosificación** y **una dosis máxima de $KMnO_4$** compatible con la ausencia de aporte de manganeso hacia el agua filtrada.

Los valores obtenidos no deberán interpretarse como límites termodinámicos universales. El Eh medido en agua real responde al conjunto de pares redox presentes y se encuentra condicionado por el pH, la temperatura, la concentración de manganeso y la demanda oxidante de la matriz. En consecuencia, los límites propuestos deberán considerarse empíricos y específicos para las condiciones operacionales en ese momento.

Enfoque 1. Ensayo controlado en laboratorio

El ensayo se propone con una muestra de agua decantada inalterada y tendrá como objetivo relacionar la dosis de $KMnO_4$ con la evolución del Eh, la aparición de permanganato residual mediante DPD y el manganeso determinado luego de la filtración. Para representar la influencia del pH se propone trabajar con dos series en paralelo: una con el pH natural del agua decantada, y otra con el pH corregido hasta reproducir el nivel operativo existente durante la interoxidación. La filtración en laboratorio se realiza de acuerdo con técnica estándar[4] con tamaño de poro de 2 µm o inferior, mediante vacío o filtración en membrana. La filtración de laboratorio se utiliza únicamente para estandarizar la separación de la fracción particulada y no pretende reproducir los mecanismos de retención ni la actividad superficial del medio filtrante de planta.

[4] https://www.gub.uy/ministerio-ambiente/comunicacion/publicaciones/solidos-suspendidos-totales-fijos-volatiles-1020uy

A diferencia del seguimiento en planta, donde la muestra de agua filtrada integra naturalmente el tiempo de reacción y tránsito hidráulico disponible entre la dosificación de $KMnO_4$ y el punto de control, el ensayo de laboratorio deberá establecer un tiempo de reacción representativo. Una vez establecido, se deberá mantener constante entre las distintas dosis y entre las series a pH natural y pH corregido, de forma de asegurar la comparabilidad de los resultados. La temperatura del agua será una constante durante los ensayos y se registrará al inicio de estos.

- Serie A – pH natural del agua decantada. La primera serie se realizará sin modificar el pH, representando la condición propia del agua a la salida de la decantación.
- Serie B – pH corregido. La segunda serie se realizará con la misma agua decantada, pero ajustando previamente el pH con soda cáustica hasta reproducir el valor que presenta el agua durante la interoxidación.

En ambas series se aplicará una secuencia creciente de dosis de $KMnO_4$ que incluya el intervalo habitual de operación y se extienda hasta observar señales incipientes de oxidante residual. No es necesario fijar de antemano una única escala de dosis para todos los ensayos; el rango podrá ajustarse en función de la calidad del agua y de la dosis utilizada en planta, procurando obtener puntos por debajo, próximos y por encima del inicio de la condición de alerta. En la Tabla 18 se muestran las variables a determinar y su finalidad.

Tabla 18 Ensayo de laboratorio de sobredosificación con $KMnO_4$.

Variable	Determinación	Finalidad
pH	Antes de dosificar y durante el ensayo.	Caracterizar la condición natural y la condición corregida.
Eh (mV vs. SHE)	Desde el inicio hasta el tiempo de reacción establecido.	Relacionar el estado redox con la dosis y la aparición de oxidante residual.
Mn en agua decantada	Antes de la dosificación, para cada serie.	Definir la concentración de referencia de entrada.
Mn en agua filtrada	Luego del tiempo de reacción común y filtración estandarizada.	Detectar el eventual aporte de manganeso asociado a sobredosificación.
$KMnO_4$ residual por DPD	Agua filtrada.	Detectar de forma temprana permanganato libre no consumido.
Dosis de $KMnO_4$	Registro de la dosis aplicada en cada condición.	Asociar el umbral de Eh con una dosis máxima de trabajo.

Indicador principal de respuesta

$$\Delta Mn = Mn_filtrada - Mn_decantada$$

El indicador ΔMn permitirá evaluar si la etapa de interoxidación genera o no un aporte neto de manganeso hacia el agua filtrada. Valores negativos indicarán una disminución neta del manganeso entre el agua decantada y filtrada, mientras que valores próximos a cero serán compatibles con ausencia de un aporte neto apreciable. En cambio, un desplazamiento reproducible hacia valores positivos se considerará una señal de posible aproximación o superación del límite operativo, cuya interpretación deberá realizarse conjuntamente con el Eh y la detección de permanganato residual mediante DPD.

Criterio de interpretación del ensayo

Para cada condición de pH se buscarán tres zonas de comportamiento:

a) una región de demanda oxidante, en la que el aumento de dosis incrementa el Eh sin detectar $KMnO_4$ residual;

b) una región próxima al límite de operación, donde comienzan a detectarse incrementos de manganeso o permanganato residual mediante DPD;

c) una región de sobredosificación plena, donde se observan incrementos de manganeso acompañados por detección de permanganato libre.

Enfoque 2. Ajuste progresivo mediante datos operacionales de planta

El ensayo de laboratorio proporciona una referencia controlada, pero el límite operacional debe ajustarse con datos reales de funcionamiento. Por este motivo, se propone complementar los ensayos de laboratorio con registros operacionales periódicos y un análisis conjunto de las variables disponibles en planta. El seguimiento operacional presenta, en este sentido, una ventaja adicional: la concentración de manganeso medida en el agua filtrada corresponde a la respuesta del proceso luego del tiempo de contacto efectivamente disponible en planta.

Por lo tanto, la relación entre Eh, dosis de $KMnO_4$, pH y la variación del manganeso entre el agua decantada y filtrada (ΔMn), obtenida a partir de los registros operacionales, constituye la referencia más representativa del comportamiento real del sistema durante el tiempo de contacto disponible en planta. Los ensayos de laboratorio deberán utilizarse para explorar de forma controlada el umbral de aparición de permanganato residual y su relación con el Eh y la dosis aplicada, mientras que los datos de planta permitirán validar, ajustar y eventualmente redefinir esos límites.

La evaluación de una posible sobredosificación se complementa con la determinación de permanganato residual mediante DPD, especialmente ante valores elevados de Eh, cambios de dosis o desplazamientos de ΔMn hacia valores próximos a cero o positivos. En la Tabla 19 se indican las variables de seguimiento y su implicancia.

Tabla 19 Seguimiento en planta de sobredosificación con $KMnO_4$.

Registro operacional	**Uso en el ajuste**
Eh agua filtrada y previo	Variable continua para identificar aproximación al umbral de alerta.
pH de interoxidación – previo a los filtros	Permite controlar condiciones adecuadas de reacción.
Dosis de $KMnO_4$	Permite construir una relación dosis–Eh–respuesta de manganeso.
Mn decantada y Mn filtrada	Permiten calcular ΔMn y detectar aportes incipientes.
DPD de $KMnO_4$ residual – agua filtrada	Confirma la presencia de oxidante libre.

Los registros acumulados permitirán construir relaciones empíricas de Eh–ΔMn, dosis–ΔMn, dosis–Eh y DPD–Eh. Estas relaciones podrán analizarse por intervalos de pH y temperatura para reconocer condiciones en las que el umbral se desplaza. El objetivo no será definir un único valor absoluto, sino establecer un intervalo de operación habitual y un límite superior de alerta que pueda revisarse a medida que se incorporan nuevos datos.

Integración de ambos enfoques y definición de límites operacionales

El límite máximo operacional de Eh y la dosis máxima asociada se establecerán a partir de la convergencia de la evidencia experimental y operacional. Los ensayos de laboratorio aportarán una caracterización controlada para un tiempo de reacción representativo de la planta y para las condiciones de pH natural y corregido; los registros operacionales incorporarán el tiempo real de contacto del sistema. La referencia más consistente será la aparición reproducible de tres señales, cuyo orden e importancia relativa deberán establecerse experimentalmente: (a) aumento sostenido del Eh hacia el extremo superior del rango habitual; (b) detección de $KMnO_4$ residual mediante DPD; y (c) desplazamiento de ΔMn hacia valores próximos a cero o positivos.

Para cada rango de pH de interés se podrá definir un valor de Eh de alerta y una dosis máxima asociada. El valor de consigna de operación deberá ubicarse por debajo de dichos límites e incorporar un margen de seguridad que contemple la variación temporal de la calidad del agua, la temperatura y la demanda oxidante.

La actualización periódica de estos límites permitirá que el Eh funcione como una señal continua de seguimiento, mientras que las determinaciones de manganeso y DPD actuarán como verificaciones analíticas para recalibrar su significado operacional. De esta forma, el control no dependerá de un único parámetro, sino de la interpretación conjunta del estado redox, la dosis aplicada y la respuesta efectiva del manganeso.

Esquema propuesto de decisión operacional

En la **Ilustración 38** se presenta una interpretación integrada de las variables monitoreadas y un esquema de decisión frente a diferentes estados operativos asociados a una posible sobredosificación de $KMnO_4$.

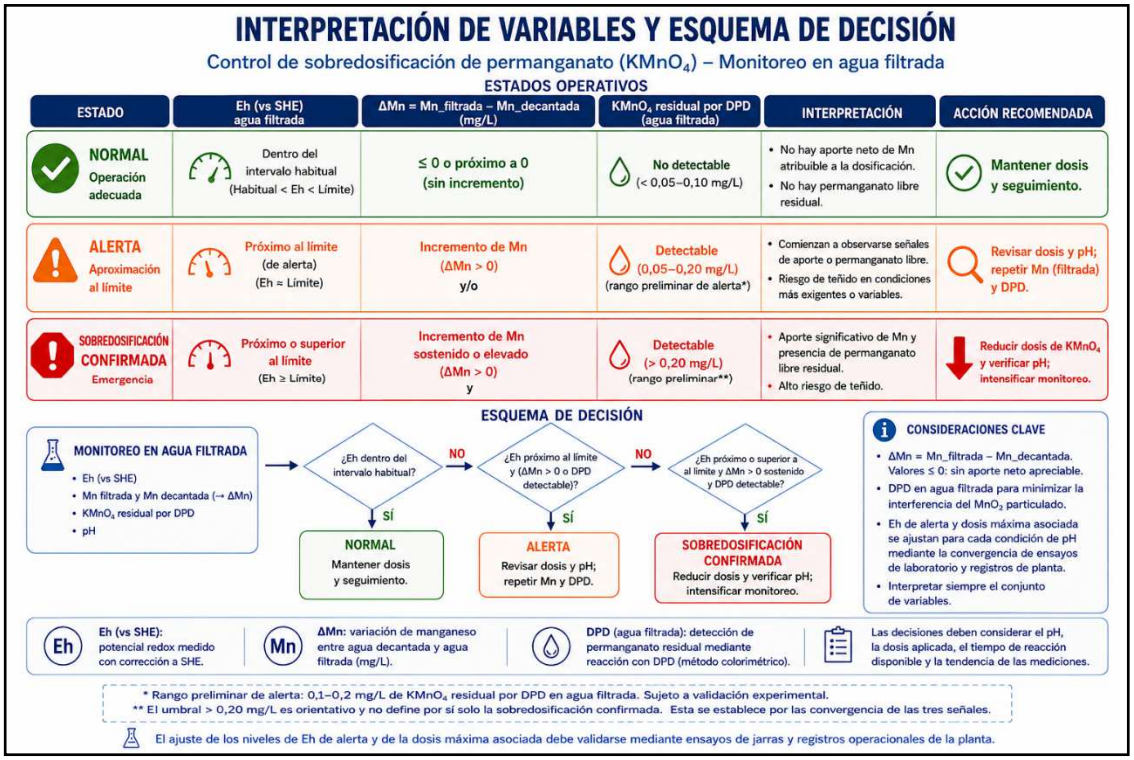


Ilustración 38 Sobredosificación con $KMnO_4$, esquema operacional y de acciones. Imagen generada con ChatGPT.

Alcance de la propuesta

La metodología propuesta no pretende establecer un valor universal de Eh ni una dosis máxima fija independiente de la matriz. Su finalidad es disponer de un procedimiento reproducible para ajustar progresivamente límites operacionales propios de la planta. Los ensayos de laboratorio permiten caracterizar de forma controlada el efecto del pH y de la dosis para un tiempo de reacción representativo de la operación actual, mientras que los datos operacionales verifican esos límites utilizando el tiempo de contacto efectivamente disponible en planta, lo que permite actualizarlos frente a cambios en la configuración hidráulica o en la calidad del agua.

4.13 Propuesta de interoxidación con permanganato de potasio y evaluación del caso de estudio, Usina Laguna del Cisne

4.13.1 Interoxidación con $KMnO_4$

El permanganato de potasio puede ser utilizado durante la etapa de interoxidación en el tratamiento del agua potable, como sustituto de la intercloración para la función de oxidación previa a la filtración. Aunque su aplicación más frecuente corresponde a la preoxidación, su utilización sobre el agua clarificada, previo a la filtración convencional, presenta ventajas de desempeño particularmente relevantes para el control del manganeso.

A diferencia de los esquemas convencionales de preoxidación aplicados sobre el agua bruta, la dosificación del oxidante sobre el agua clarificada implica operar sobre una matriz con menores niveles de sólidos suspendidos, turbiedad y materia orgánica natural. Esta condición reduce significativamente las demandas competitivas de oxidante, favoreciendo una oxidación más selectiva y eficiente del manganeso disuelto.

Entre las principales ventajas potenciales de la interoxidación con permanganato, se destacan la ausencia reportada de subproductos halogenados característicos de otros oxidantes, la reducción de demandas competitivas por la menor carga orgánica del agua clarificada y la posibilidad de mejorar el control del manganeso mediante una dosificación y monitoreo adecuados.

Asimismo, la aplicación del oxidante previo a la filtración presenta una ventaja adicional asociada a la formación controlada de precipitados de MnO_2 sobre el medio filtrante. Este fenómeno puede favorecer mecanismos heterogéneos de adsorción y

oxidación superficial, aportando otra etapa de precipitación de manganeso remanente, además de actuar como una barrera adicional frente a pequeñas cantidades de manganeso.

En estas condiciones, el MnO_2 precipitado no constituye únicamente un producto final de oxidación, sino también una superficie reactiva capaz de favorecer mecanismos adicionales de adsorción y oxidación del Mn(II). Estos mecanismos podrían contribuir a la remoción de manganeso y a una mayor estabilidad operacional frente a variaciones transitorias de carga, aunque su importancia específica sobre el medio filtrante requiere validación experimental.

Otro aspecto favorable asociado a la interoxidación con permanganato corresponde a los menores tiempos de contacto requeridos, con relación al uso de cloro o sales de cloro utilizadas para el control del manganeso. Esta característica adquiere especial relevancia en plantas convencionales, donde el tiempo disponible entre la clarificación y la filtración se encuentra acotado. Sin perjuicio de esto, su utilización requiere asegurar un pH suficientemente elevado, normalmente neutro a alcalino y definido en función de la temperatura, dosis y tiempo de contacto disponible, para favorecer que una fracción suficiente de la reacción ocurra antes del ingreso a los filtros.

Esta alternativa requiere un control operacional más estricto respecto a otros oxidantes, particularmente para evitar fenómenos de sobredosificación. El principal riesgo asociado al uso de permanganato de potasio corresponde al incremento del manganeso residual y, en casos extremos, al característico teñido rosado o púrpura del agua. Este riesgo puede resultar más significativo durante la interoxidación debido al menor contenido de materia orgánica y compuestos reductores presentes en el agua clarificada, reduciendo el consumo competitivo del oxidante.

Para asegurar una implementación adecuada del proceso, resulta fundamental alcanzar condiciones favorables para la precipitación del manganeso y para la acción efectiva del permanganato de potasio. En este sentido, resulta necesario mantener condiciones de pH suficientemente favorables —preferentemente neutras a alcalinas para la configuración estudiada—, favoreciendo tanto la cinética de oxidación como la estabilidad de las especies precipitadas. En el presente trabajo se propusieron cinco niveles de control operacional para el control del proceso de dosificación de permanganato de potasio: (I) monitoreo de manganeso en agua tratada; (II) determinación de permanganato residual mediante DPD; (III) medición de Eh y pH; (IV) monitoreo de turbiedad y cloro en depósitos de agua tratada; y (V) control visual de posibles fenómenos de teñido.

Los controles operacionales propuestos constituyen herramientas adecuadas para mantener el proceso bajo condiciones seguras y estables. Sin embargo, su efectividad dependerá de las características particulares de cada planta, de la capacitación del personal operativo, así como la calidad, frecuencia y sistematicidad de las determinaciones analíticas realizadas.

Se propone realizar la determinación de permanganato residual mediante DPD luego de la filtración, con el objetivo de reducir la interferencia asociada a la presencia de MnO_2 particulado. Sin embargo, es interesante analizar algunas contingencias que pueden tener lugar, en particular respecto al permanganato libre.

Las reacciones del permanganato en condiciones alcalinas son favorables para formar MnO_2. Esto podría verse alterado, ya sea por condiciones de reacción desfavorables o bien por ausencia de compuestos con los cuales reaccionar, y lograr ingresar el MnO_4^- hacia la etapa de filtración. En ambos casos, los filtros actúan

favoreciendo que el permanganato forme precipitados de MnO_2, en particular al adicionar tiempo a la reacción, y aportando compuestos para reaccionar a nivel de los agregados finos presentes en el manto del filtro. Por otra parte, en condiciones ácidas, el permanganato puede sufrir transformaciones hacia Mn^{2+} y no hacia MnO_2; esta situación, entendida como una contingencia que puede asociarse a una caída del pH, también puede ser mitigada a nivel de los filtros, a través de los precipitados de MnO_2 allí retenidos.

Sobre esta base, se propone evaluar la interoxidación mediante permanganato de potasio como alternativa para el control de manganeso en plantas potabilizadoras convencionales, particularmente en sistemas con limitaciones de tiempo de contacto o elevada variabilidad en la calidad del agua bruta.

4.13.2 Implementación en la Usina Laguna del Cisne

En la Usina Laguna del Cisne se observan niveles de manganeso muy variables, acentuados durante climas cálidos y fuertemente influenciados por los cambios de viento y calmas, lo cual determina las condiciones de mezcla en la fuente.

Las barreras instaladas desde 2023 para el control del manganeso consistían en preoxidación con permanganato de potasio y dióxido de cloro, así como intercloración. Las características de la usina y la problemática general sobre el manganeso se abordaron en el Capítulo 1 donde se mostró la evolución y los cambios efectuados.

Como resultado de este proceso, en febrero de 2026 se implementó una modificación sustancial en la estrategia de oxidación de la planta: la sustitución de la intercloración mediante interoxidación con permanganato de potasio.

Esta modificación llevó a la necesidad de reducir los tiempos de reacción del permanganato, lo cual se logró dosificando soda cáustica en forma conjunta con el

permanganato, lo que permitió alcanzar los niveles de pH requeridos y optimizar su utilización.

La implementación en la Usina Laguna del Cisne surgió a partir de un episodio de manganeso ocurrido durante la temporada estival 2025–2026. Las elevadas concentraciones en la fuente, combinadas con caudales elevados y menores tiempos disponibles para el tratamiento, dificultaron el control mediante las barreras existentes y condujeron a la implementación de la interoxidación con permanganato de potasio. La implementación permitió restablecer el control operacional durante el episodio y fue seguida por resultados favorables en las variables analizadas. Su efecto sobre manganeso y turbiedad se evalúa mediante el análisis estadístico presentado a continuación, mientras que la formación de THM se analiza de forma preliminar en el apartado 4.13.4.

Para su implementación fue necesario adaptar la etapa de interoxidación para dosificar permanganato en las canaletas de recolección del agua decantada, en sustitución del cloro gaseoso, esto es en las canaletas de recolección del agua decantada. La dosificación se realizó mediante una corriente de agua conjuntamente con soda cáustica, con el objetivo de alcanzar un pH de 7,5–8,0 y favorecer la reacción del permanganato.

Se realizaron ensayos de jarras determinando dosis de trabajo y condiciones de teñido a partir del agua decantada.

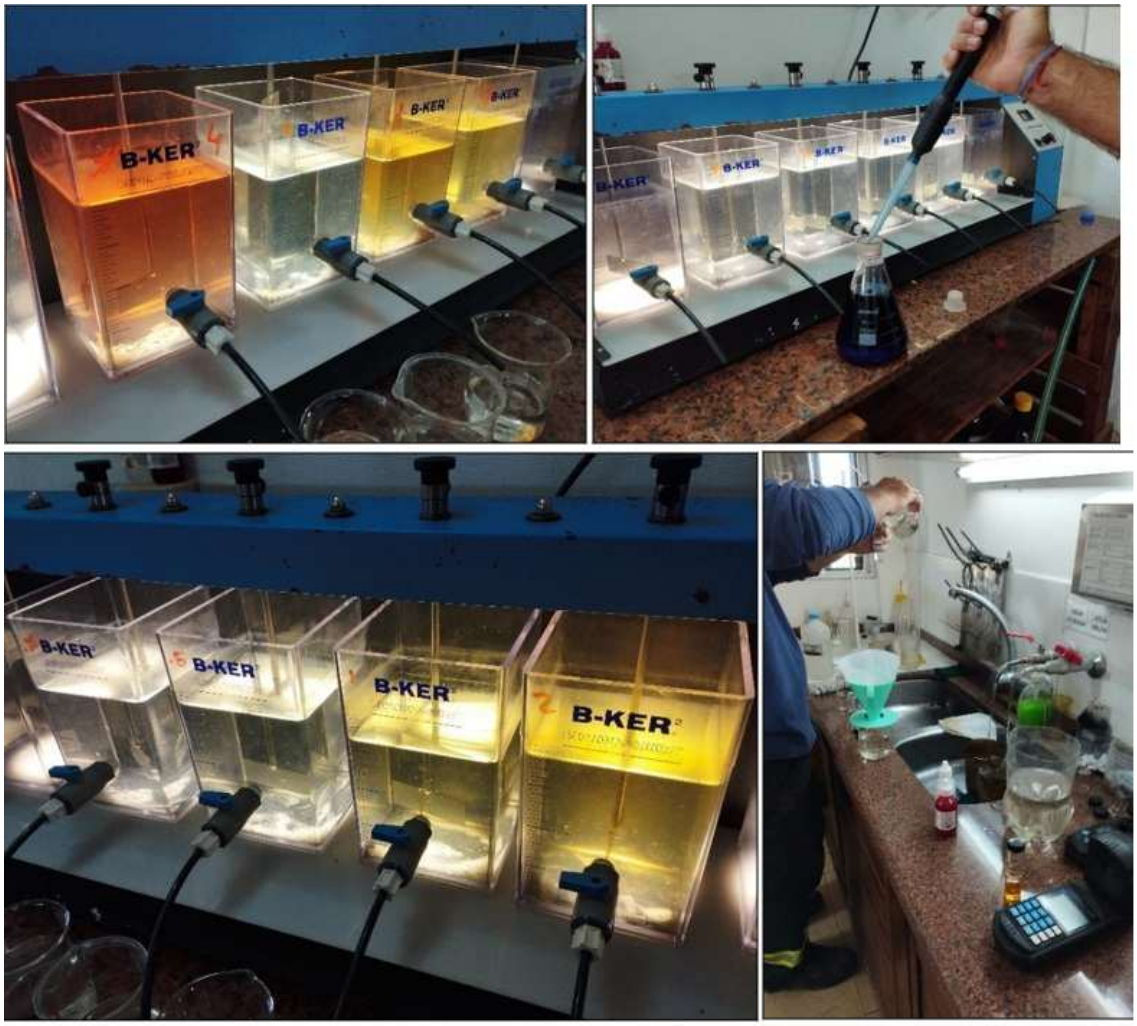


Ilustración 39 Ensayos de jarras realizados para ajustes de dosis en la Usina Laguna del Cisne.

Para el monitoreo del proceso, se mantienen los controles operacionales de las mediciones continuas de pH/ORP/T luego de aplicar dióxido de cloro o permanganato para el control de la preoxidación, así como previo al ingreso a los filtros y a la salida de estos.

En la **Ilustración 40** se muestra el esquema de funcionamiento de la Usina Laguna del Cisne, previo a febrero 2026, y luego de esta fecha con la interoxidación mediante $KMnO_4$ implementada.

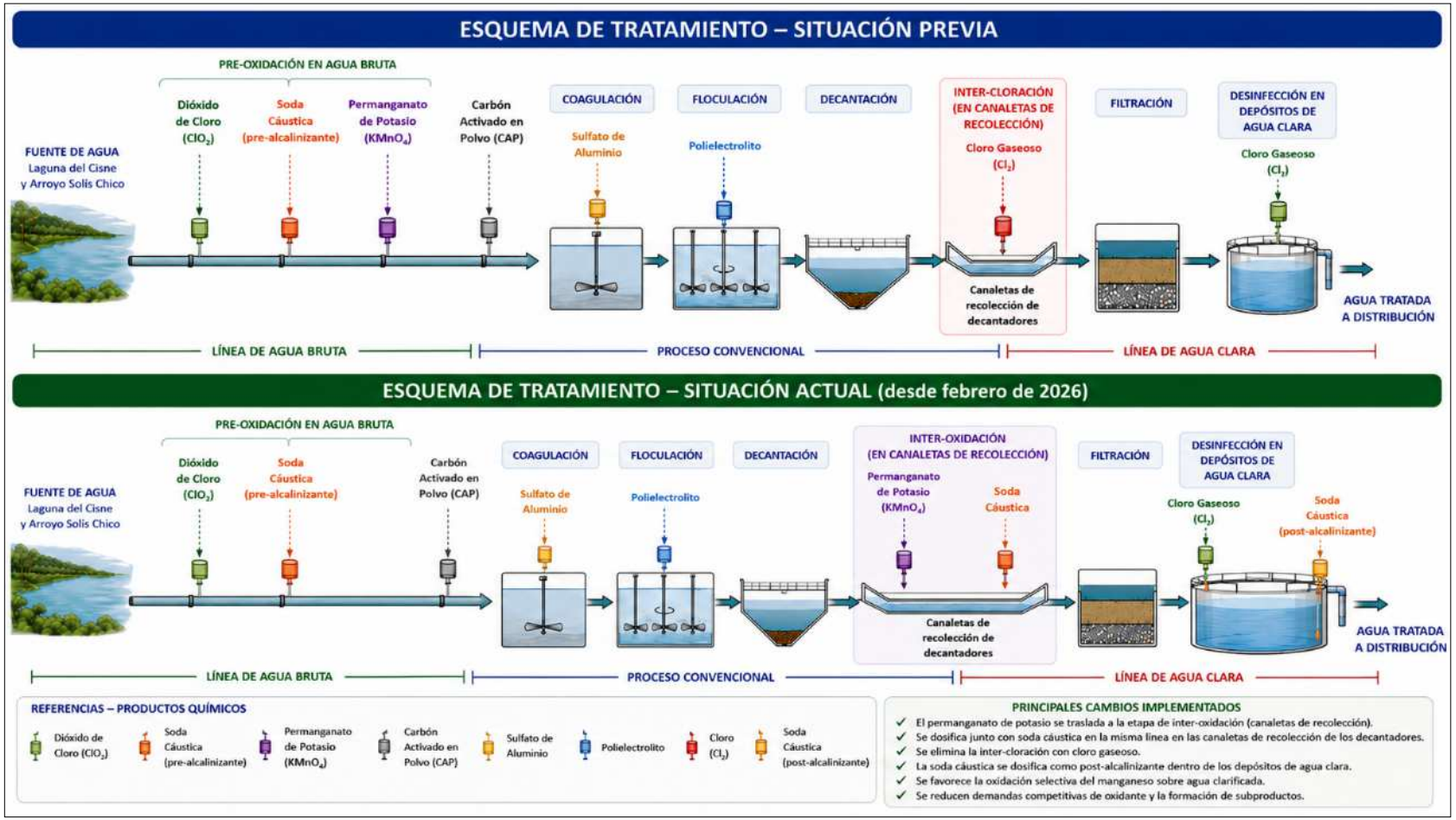


Ilustración 40 Esquema de tratamiento Usina Laguna del Cisne: 1/2023-1/2026 (arriba), 2/2026-actualidad (abajo). Fuente: imagen generada con ChatGPT.

En la **Ilustración 41** se muestra el esquema actual de tratamiento con sus principales características. Los niveles de control del proceso de interoxidación mediante $KMnO_4$ se resumen en la **Ilustración 42**, donde se indican sus principales características destacadas.

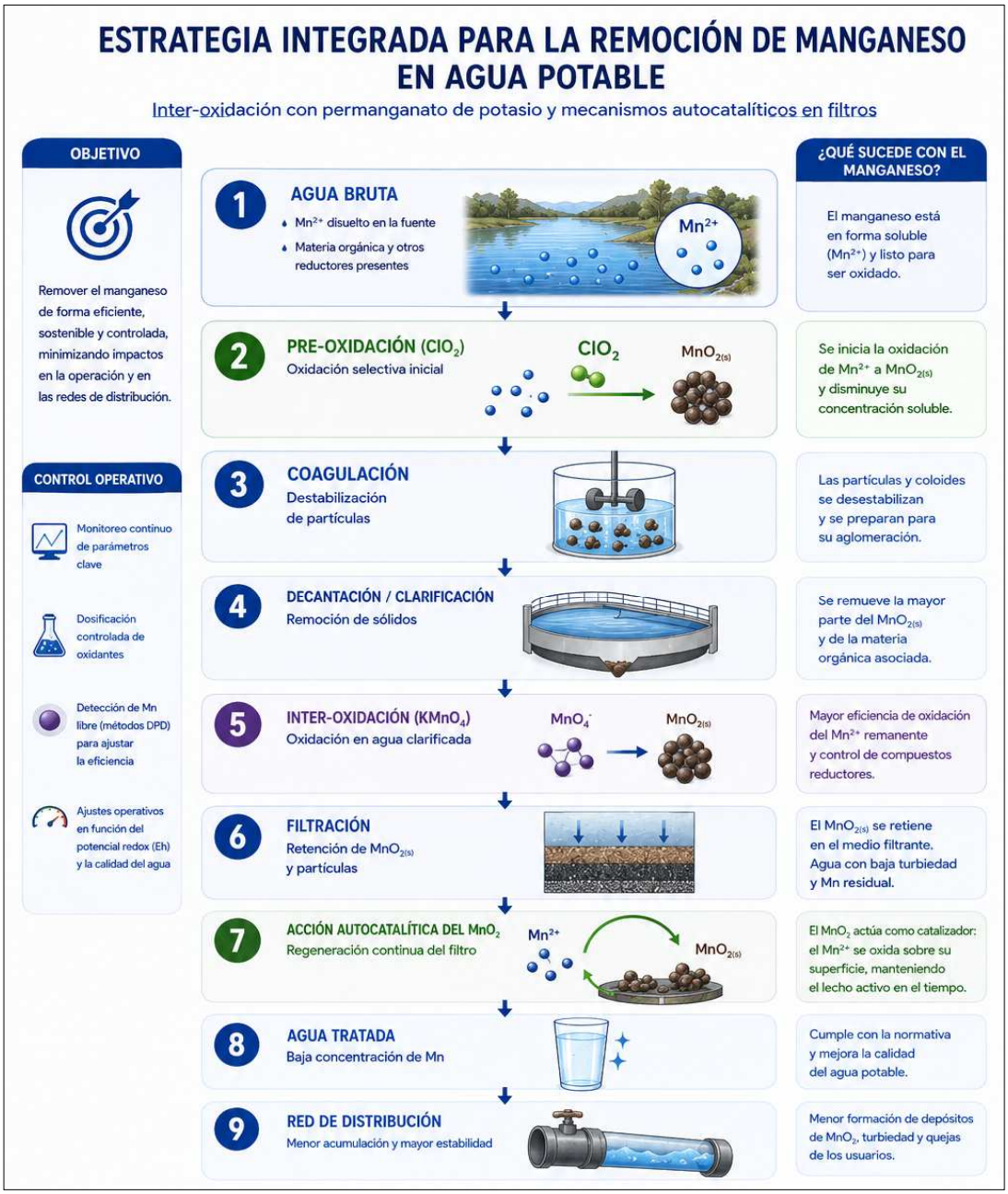


Ilustración 41 Esquema integrado de remoción de manganeso en la Usina Laguna del Cisne. Fuente: imagen generada con ChatGPT.



Ilustración 42 Niveles de control del proceso de interoxidación con $KMnO_4$.

La modificación implementada buscó reducir la exposición del permanganato a las demandas competitivas presentes en el agua bruta, favorecer una acción más selectiva sobre el manganeso remanente y ubicar la formación de precipitados inmediatamente antes de la etapa de filtración. La eliminación de la intercloración redujo además el contacto temprano del cloro con la materia orgánica remanente, lo que potencialmente puede disminuir la formación de subproductos de cloración. Desde el punto de vista operacional, la nueva configuración permite asimismo aprovechar la presencia de MnO_2 retenido sobre el medio filtrante, con potencial para favorecer mecanismos de adsorción y oxidación heterogénea. El desempeño observado luego de la implementación se analiza cuantitativamente en el apartado siguiente.

4.13.3 Análisis estadístico exploratorio del desempeño con los cambios implementados, manganeso, turbiedad, reclamos.

Como se mostró en el capítulo 1, la evolución histórica de los niveles de manganeso, turbiedad y reclamos de usuarios presenta variaciones que justifican un análisis más detallado. La **Ilustración 43** se toma como contexto para un análisis estadístico exploratorio orientado a caracterizar los cambios observados en torno a la implementación de la interoxidación con $KMnO_4$ en febrero de 2026, sin asumir una atribución causal exclusiva.

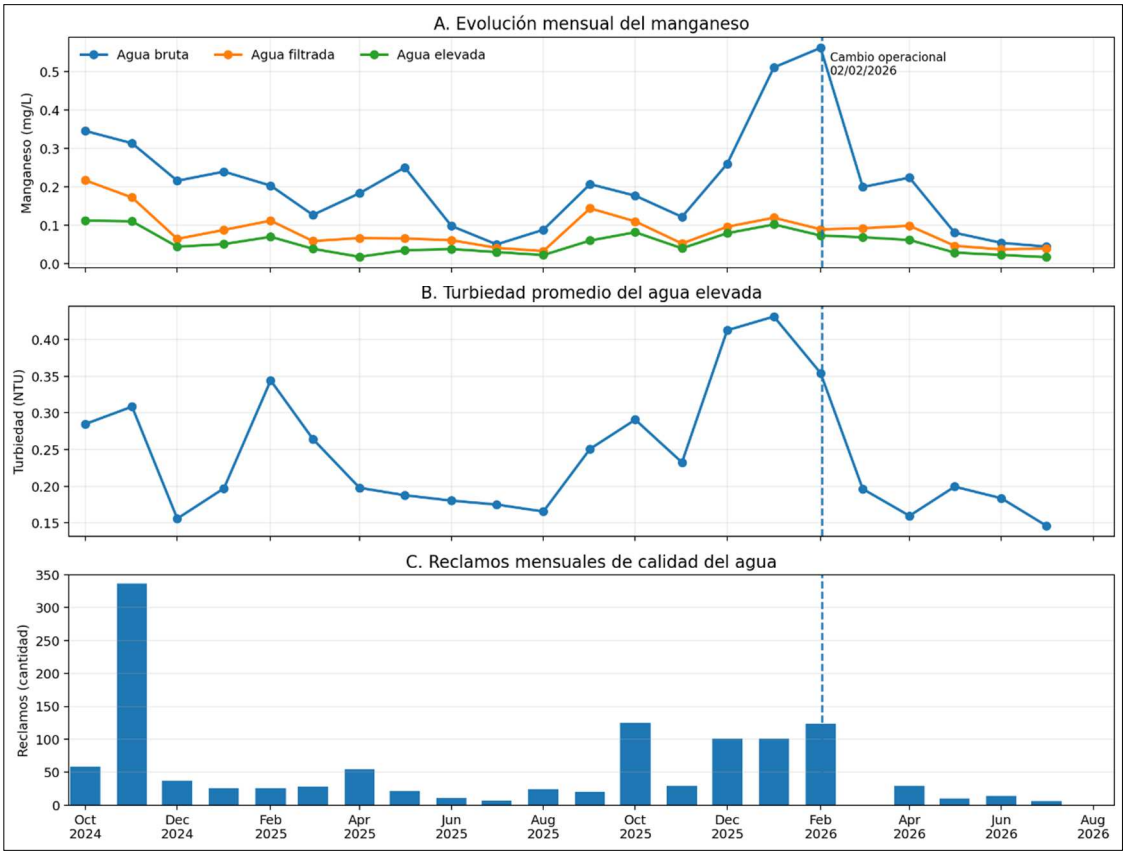


Ilustración 43 Contexto operacional de la Usina Laguna del Cisne: manganeso, turbiedad y reclamos (octubre/2024 – julio/2026). Fuente: elaboración propia a partir de registros operacionales y de atención comercial (OSE).

Para el análisis estadístico se seleccionó una ventana comprendida entre agosto de 2025 y julio de 2026, considerando febrero de 2026 como período de transición y excluyéndolo de las comparaciones principales Pre/Post. Se adoptó un nivel de significación de $\alpha = 0{,}05$. Previamente a los contrastes se evaluó el ajuste de las distribuciones a la normalidad mediante la prueba de Shapiro–Wilk, interpretada conjuntamente con las características descriptivas de las series. Cuando al menos uno de los grupos Pre/Post no presentó un ajuste satisfactorio a una distribución normal, se adoptó Mann–Whitney como contraste principal para la comparación entre períodos. Las diferencias de variabilidad se analizaron mediante Brown–Forsythe. La magnitud de los

cambios se caracterizó mediante estadísticos descriptivos y variaciones porcentuales. Las asociaciones entre manganeso y turbiedad se evaluaron mediante el coeficiente de correlación de Spearman. Se adoptó este estadístico no paramétrico debido a que las series analizadas no presentaron simultáneamente distribución normal según la prueba de Shapiro–Wilk. Para la evaluación estadística de las variables de calidad se seleccionaron el manganeso y la turbiedad determinados en agua elevada, utilizando el manganeso en agua bruta como indicador de la carga de entrada.

En la **Ilustración 44** se muestra la evolución de turbiedad en el agua elevada, manganeso y reclamos para la ventana seleccionada.

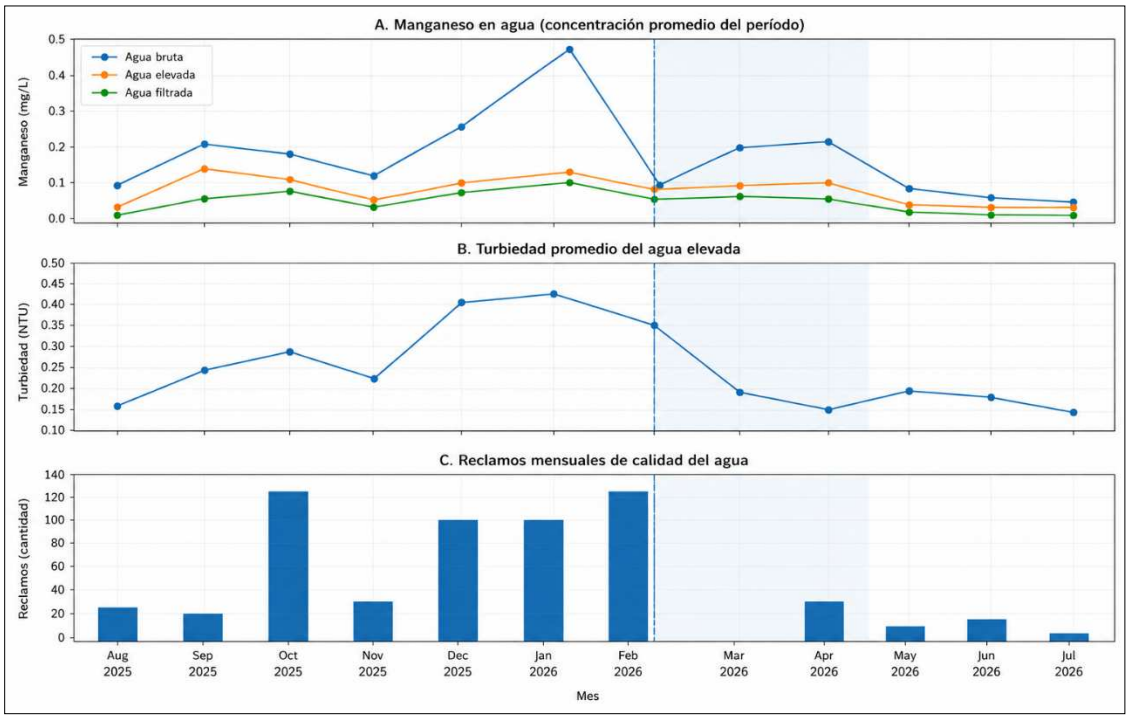


Ilustración 44 Contexto operacional de la Usina Laguna del Cisne manganeso, turbiedad y reclamos (agosto/2025 – julio/2026). Fuente: elaboración propia a partir de registros operacionales e información comercial (OSE).

El análisis se estructuró según la siguiente secuencia:

I- Correlación turbiedad – manganeso.

II- Asociación temporal turbiedad – reclamos.

III- Análisis del desempeño evaluando manganeso.

IV- Análisis de desempeño evaluando turbiedad.

I- Correlación turbiedad - manganeso

La relación diaria entre manganeso y turbiedad cambió de manera marcada según el régimen operacional. La ventana completa conservó una asociación positiva, pero esa asociación no es estable. El comportamiento se muestra en la **Ilustración 45**.

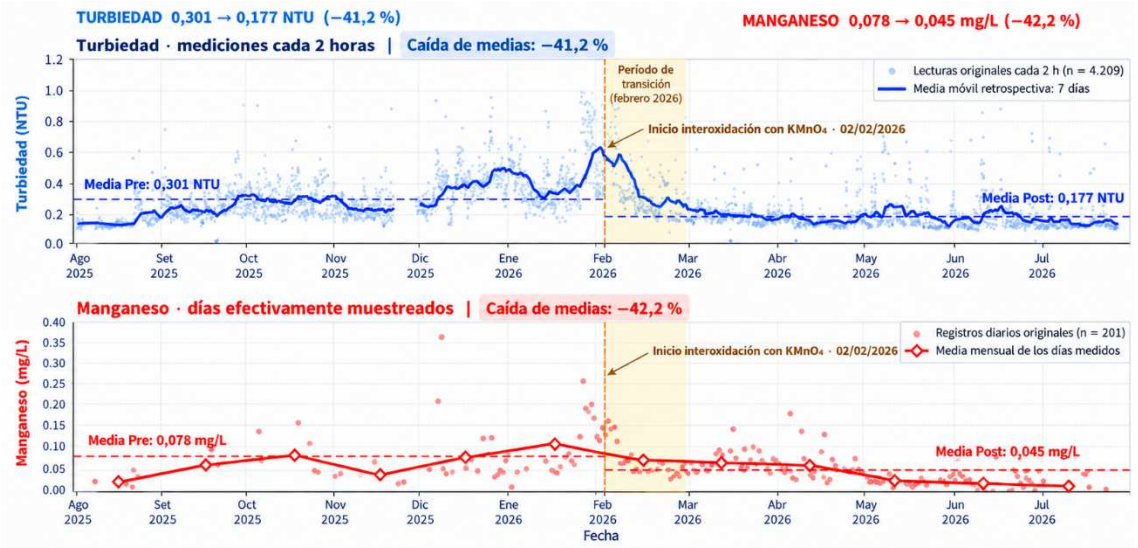


Ilustración 45 Niveles de turbiedad y manganeso para el período agosto/2025 – julio/2026.

Se calcularon coeficientes de Spearman entre la turbiedad del agua elevada y las distintas series de manganeso como análisis descriptivo general. Para la evaluación principal se consideró la asociación entre manganeso y turbiedad determinados ambos en agua elevada. En la Tabla 20 y la

Ilustración 46 se muestran los resultados del análisis.

Tabla 20 Coeficientes de correlación de Spearman para la relación turbiedad–manganeso, agosto/2025–julio/2026.

Período	n	ρ Mn bruta	ρ Mn filtrada	ρ Mn elevada
Ventana completa	198	0,530	0,324	0,451
Pre	59	0,663	0,470	0,484
Transición	25	0,804	0,732	0,871
Post	114	0,047	0,010	0,103

Para el análisis principal se consideró la relación entre manganeso y turbiedad determinados ambos en agua elevada. Dado que las series no presentaron simultáneamente distribución normal, la asociación se evaluó mediante el coeficiente de Spearman. En el período Pre se observó una asociación positiva moderada y estadísticamente significativa ($\rho = 0{,}484$; $p < 0{,}001$). Durante febrero, considerado período de transición, la asociación fue elevada y significativa ($\rho = 0{,}871$; $p < 0{,}001$). En el régimen Post la asociación fue débil y no estadísticamente significativa ($\rho = 0{,}103$; $p = 0{,}275$). Por tanto, la asociación positiva observada entre manganeso y turbiedad del agua elevada en el régimen previo deja de evidenciarse en el período posterior.

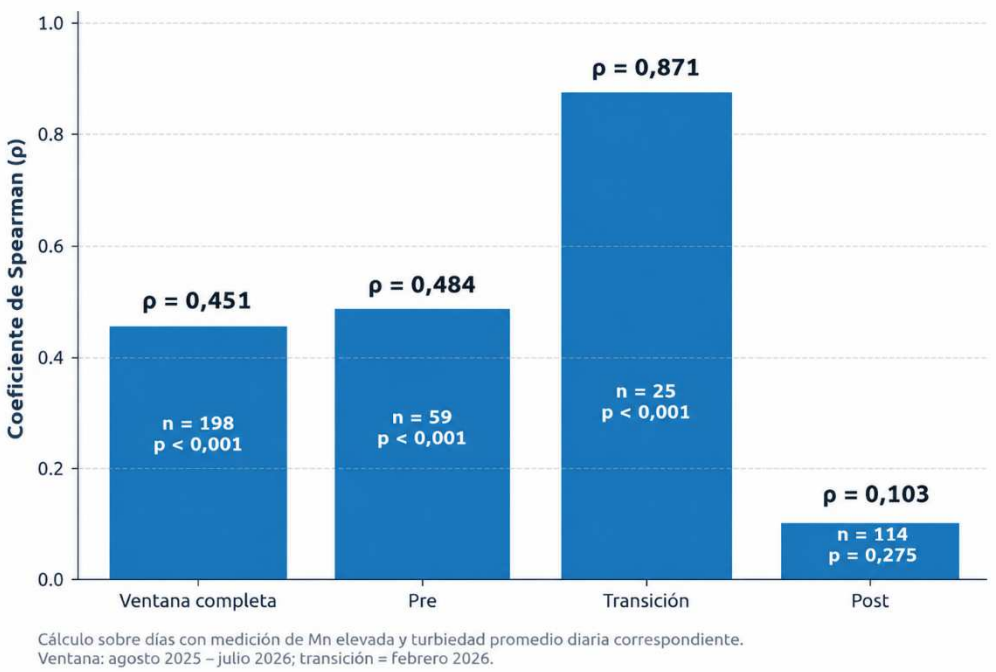


Ilustración 46 Coeficientes de Spearman manganeso y turbiedad en agua elevada, ventana agosto/2025 – julio/2026.

II- Asociación temporal turbiedad - reclamos

Los reclamos mensuales funcionan como un indicador externo de calidad percibida. A diferencia de la asociación entre manganeso y turbiedad, que deja de resultar significativa en el período Post, la turbiedad presenta una asociación positiva con los reclamos durante la ventana agosto de 2025–julio de 2026. La evolución de turbiedad y reclamos para la ventana seleccionada se muestra normalizando los datos en la Ilustración 47.

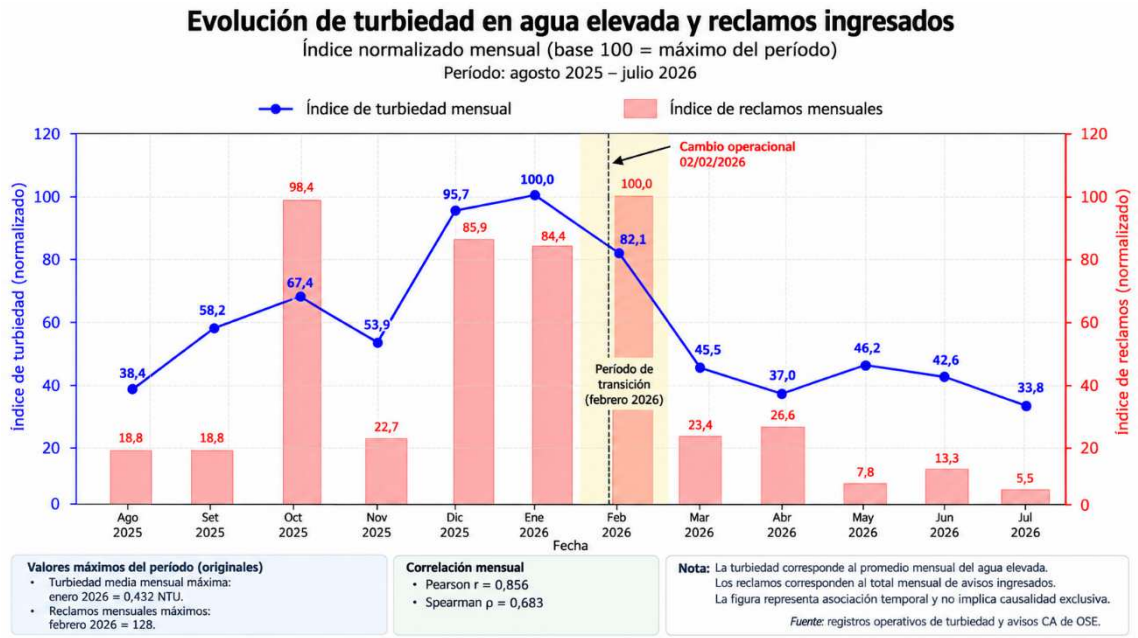


Ilustración 47 Niveles de turbiedad y reclamos para el período agosto/2025–julio/2026.

Los reclamos de calidad constituyen un indicador complementario de la calidad percibida. Durante agosto de 2025–julio de 2026 se registraron 647 avisos de calidad del agua, agregados en 12 totales mensuales. La turbiedad media mensual del agua elevada presentó una asociación positiva con esos totales (Pearson r = 0,858; p = 0,00035; Spearman ρ = 0,683; p = 0,0144). La asociación corresponde a la escala mensual y es observacional; no permite atribuir los reclamos exclusivamente a la turbiedad de salida de planta ni establecer causalidad por la intervención.

III- Análisis del desempeño por evaluación de manganeso

El manganeso debe analizarse de forma diferente a la turbiedad. El agua bruta representa la carga natural de entrada y no es una variable controlada por la modificación del tratamiento. Como la concentración en agua bruta disminuye con fuerza después de febrero, una comparación simple del manganeso en agua elevada puede sobreestimar la mejora observada en el período posterior. En la **Ilustración 48** se muestra la evolución de los niveles de manganeso para el agua bruta, filtrada y elevada, para la ventana elegida.

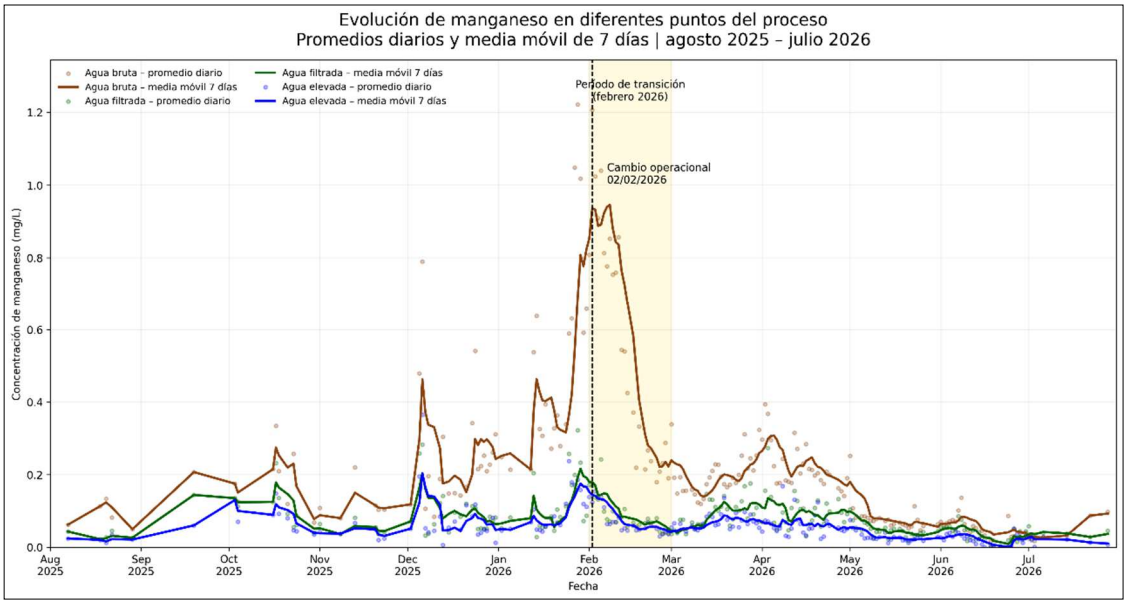


Ilustración 48 Niveles de manganeso para el período agosto/2025–julio/2026.

En la Tabla 21 se muestran los estadísticos calculados para el agua bruta, filtrada y elevada, en la situación previa y luego de implementar los cambios en la Usina Laguna del Cisne.

Tabla 21 Estadísticos descriptivos de niveles de manganeso en agua bruta, elevada y filtrada, antes y luego de implementar los cambios en la Usina Laguna del Cisne.

Punto	Estadístico	Pre	Post	Cambio
Agua bruta	Media	0,301	0,139	−53,8 %
	Mediana	0,218	0,135	−38,0 %
	Desv. estándar	0,248	0,089	−64,2 %
	P90	0,627	0,252	−59,8 %
Agua filtrada	Media	0,097	0,069	−29,2 %
	Mediana	0,081	0,057	−29,5 %
	Desv. estándar	0,069	0,043	−37,8 %
	P90	0,204	0,128	−37,0 %
Agua elevada	Media	0,078	0,045	−42,2 %
	Mediana	0,058	0,042	−27,9 %
	Desv. estándar	0,062	0,030	−51,6 %
	P90	0,157	0,081	−48,2 %

La comparación global pre/post muestra una reducción estadísticamente significativa del manganeso en agua elevada; sin embargo, durante el mismo período también se produjo una disminución significativa y de gran magnitud del manganeso en agua bruta.

La concentración media de manganeso en agua bruta disminuyó de 0,301 a 0,139 mg/L (−53,8 %), mientras que en agua elevada disminuyó de 0,078 a 0,045 mg/L (−42,2 %). La reducción de la carga natural constituye un factor concurrente relevante, por lo que la evaluación se complementó mediante comparaciones restringidas a rangos definidos de manganeso en la fuente.

Para separar parcialmente el efecto de la menor concentración de manganeso en la fuente, se repitió la comparación pre/post restringiendo los registros a Mn bruto < 0,50 mg/L y < 0,30 mg/L. Se seleccionaron dos umbrales de carga de entrada, 0,50 y 0,30 mg/L de Mn bruto, con el propósito de evaluar progresivamente el comportamiento del sistema bajo condiciones de carga moderada y baja y verificar si la tendencia observada era consistente frente a distintos criterios de restricción.

Estas restricciones permiten reducir la influencia de los episodios de mayor concentración en la fuente, pero no implican que las distribuciones de manganeso bruto de los períodos pre y post sean equivalentes. En ambos subconjuntos, la concentración de manganeso en agua bruta se mantiene menor durante el período Post, por lo que los resultados deben interpretarse como un análisis de sensibilidad dentro de rangos acotados de carga y no como una comparación completamente ajustada por la concentración de entrada

Los resultados se muestran en la **Ilustración 49**.

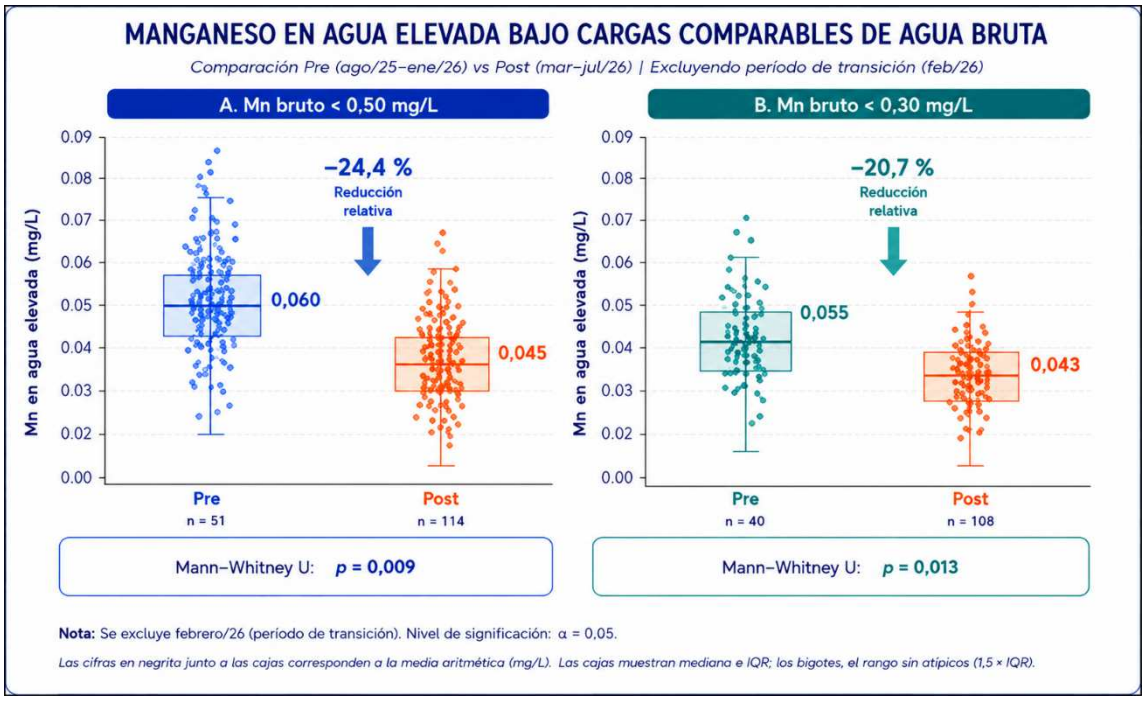


Ilustración 49 Comparación pre/post del manganeso en agua elevada para registros restringidos según la concentración de manganeso en agua bruta.

En la Tabla 22 se presentan las concentraciones medias de manganeso en el agua elevada observadas en los períodos pre y post, su variación porcentual y los principales contrastes inferenciales, para niveles de manganeso en la fuente inferiores a 0,50 mg/L y 0,30 mg/L.

Tabla 22 Comparación estadística pre/post de manganeso en agua elevada para registros restringidos según la concentración de manganeso en agua bruta.

Condición	n Pre	n Post	Media Pre	Media Post	Δ media	p MW
Mn bruto <0,50 mg/L	51	114	0,060	0,045	−24,4 %	0,009
Mn bruto <0,30 mg/L	40	108	0,055	0,043	−20,7 %	0,013

La evaluación de normalidad mediante Shapiro–Wilk respaldó la utilización de un contraste no paramétrico. Para la condición Mn bruto < 0,50 mg/L, tanto el período Pre ($W = 0,892$; $p < 0,001$) como el Post ($W = 0,924$; $p < 0,001$) presentaron diferencias significativas respecto de una distribución normal. Para Mn bruto < 0,30 mg/L, no se rechazó el ajuste a normalidad en el período pre ($W = 0,947$; $p = 0,062$), mientras que el período post presentó nuevamente una desviación significativa de la normalidad ($W = 0,917$; $p < 0,001$). Dado que en ninguno de los dos escenarios se verificó el supuesto de normalidad simultáneamente en ambos grupos, se utilizó la prueba de Mann–Whitney para las comparaciones pre/post.

Los contrastes estadísticos muestran que el manganeso en agua elevada presenta valores menores en el período Post en ambos subconjuntos analizados. Para Mn bruto < 0,50 mg/L, la concentración media disminuyó de 0,060 a 0,045 mg/L (−24,4 %), con diferencias estadísticamente significativas entre las distribuciones pre y post (Mann–Whitney, $p = 0,009$). Para Mn bruto < 0,30 mg/L, la media disminuyó de 0,055 a 0,043 mg/L (−20,7 %), manteniéndose igualmente una diferencia significativa (Mann–Whitney, $p = 0,013$). No obstante, dentro de ambos subconjuntos la concentración de manganeso en agua bruta permaneció menor durante el período Post. En consecuencia, estos resultados muestran que la tendencia de disminución del manganeso en agua elevada persiste al excluir progresivamente las cargas más elevadas, pero no permiten aislar completamente el efecto de la modificación operacional respecto de la variación del manganeso en la fuente.

Estos resultados deben interpretarse como cambios en el comportamiento del agua elevada dentro de una comparación observacional y no como una estimación aislada de la eficiencia específica del tratamiento.

IV- Análisis del desempeño evaluando turbiedad

La turbiedad del agua elevada puede evaluarse directamente como una variable de desempeño del sistema en la ventana seleccionada, sin requerir una corrección por carga de entrada equivalente a la aplicada al manganeso. Para evitar que la diferente frecuencia de registros dentro de cada día sobrerrepresente determinados períodos, los registros originales cada dos horas se consolidaron como promedios diarios. Se definió como situación pre el período agosto de 2025–enero de 2026, febrero de 2026 como período de transición y como situación post el período marzo–julio de 2026. En la **Ilustración 50** se muestra la evolución de la turbiedad del agua elevada para la ventana elegida.

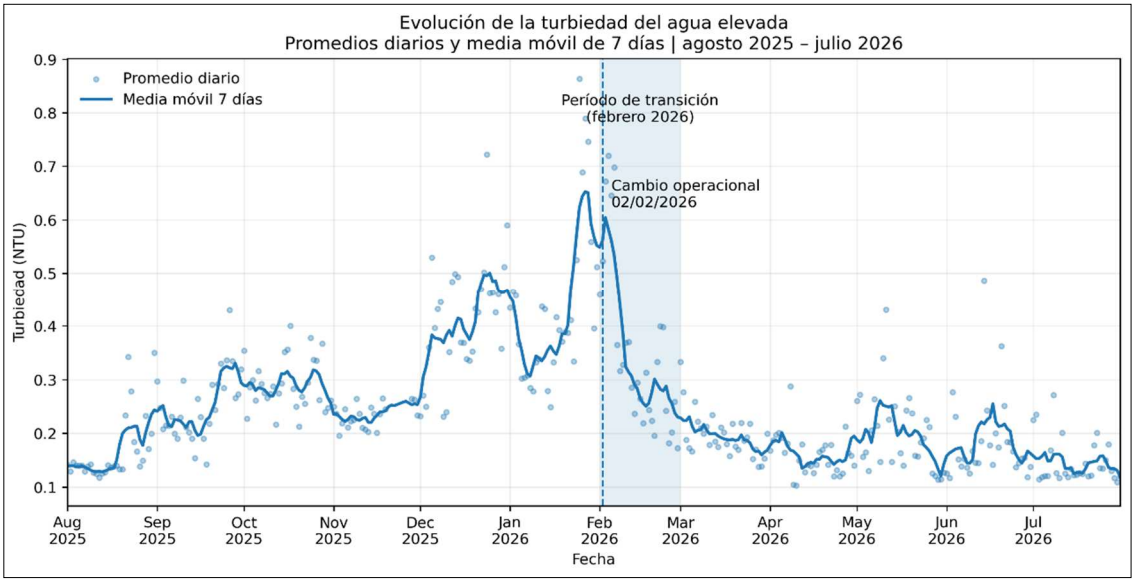


Ilustración 50 Evolución de la turbiedad del agua elevada para el período agosto/2025–julio/2026.

La serie contiene 4209 registros originales de turbiedad y permite obtener 357 promedios diarios, con una cobertura temporal de 97,8 % de la ventana. No se detectaron valores negativos ni iguales a cero. En la Tabla 23 se resumen los estadísticos calculados para la situación previa y posterior a la implementación de los cambios.

Tabla 23 Estadísticos descriptivos de turbiedad en el agua elevada, antes y luego de implementar los cambios en la Usina Laguna del Cisne.

Estadístico	Pre (NTU)	Post (NTU)	Cambio
Media	0,301	0,177	-41,2 %
Mediana	0,273	0,166	-39,2 %
Desv. estándar	0,132	0,060	-54,8 %
Percentil 90	0,462	0,249	-46,2 %

La turbiedad media disminuye de 0,301 a 0,177 NTU (-41,2 %), mientras que la mediana se reduce de 0,273 a 0,166 NTU (-39,2 %). El cambio no se limita al nivel central de la serie: la desviación estándar disminuye 54,8 % y el percentil 90, un 46,2 %, lo que evidencia una reducción simultánea de la variabilidad y de los episodios de turbiedad elevada.

Los cambios en los estadísticos se muestran en la **Ilustración 51** para las situaciones pre y post.

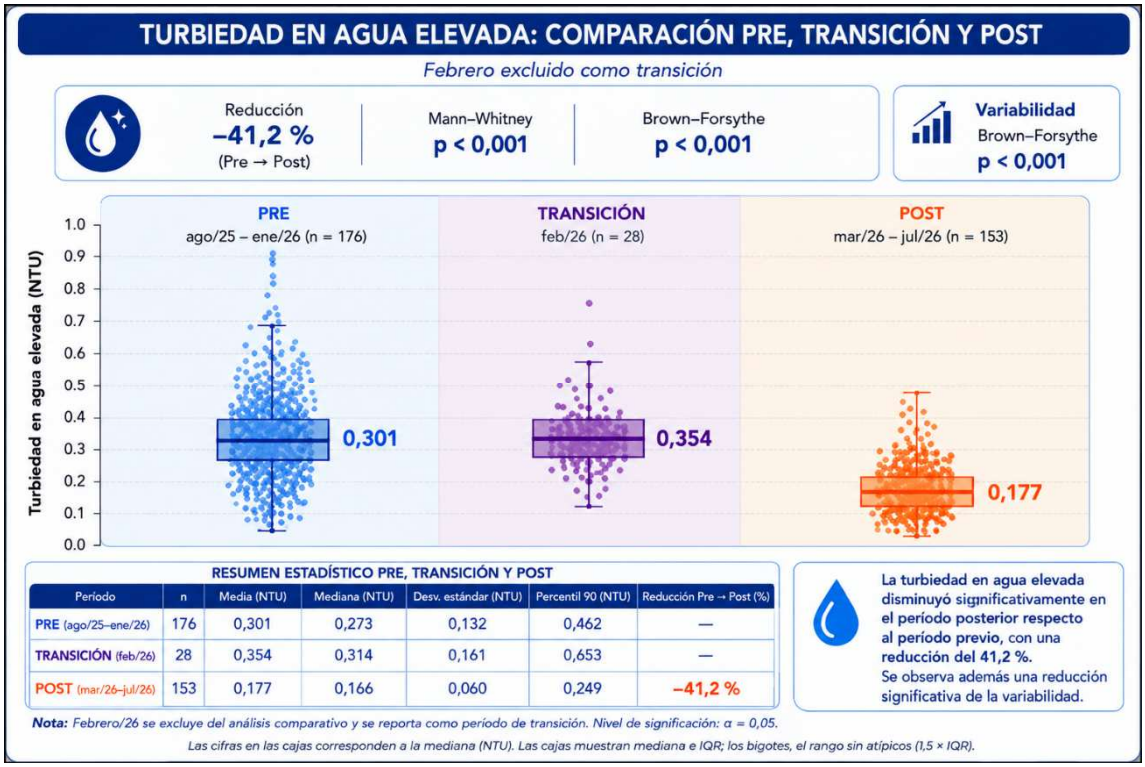


Ilustración 51 Comparación estadística de la turbiedad en agua elevada entre los períodos pre, transición y post.

Los contrastes muestran que el cambio observado no corresponde únicamente a una diferencia descriptiva. Las distribuciones de turbiedad de los períodos pre y post no presentaron ajuste satisfactorio a una distribución normal (Shapiro–Wilk, $p < 0,001$ en ambos casos), por lo que la comparación se realizó mediante la prueba no paramétrica de Mann–Whitney, identificándose diferencias estadísticamente significativas entre ambos períodos ($p < 0,001$). Asimismo, Brown–Forsythe confirmó una diferencia significativa de variabilidad ($p < 0,001$), consistente con la reducción observada de la dispersión. La magnitud del cambio se evidencia además en los estadísticos descriptivos: la media disminuyó 41,2 %, la mediana 39,2 %, el percentil 90 un 46,2 % y la desviación estándar un 54,8 % entre los períodos pre y post.

Dado el carácter temporal de las series, estos contrastes deben interpretarse como evidencia inferencial complementaria, ya que las observaciones consecutivas pueden presentar cierto grado de autocorrelación y, por tanto, no satisfacer completamente el supuesto de independencia. Esta limitación no modifica las diferencias descriptivas observadas, pero aconseja interpretar los niveles de significancia conjuntamente con la magnitud y consistencia de los cambios registrados.

Estos resultados deben interpretarse en el contexto de una comparación observacional antes-después y no como demostración causal aislada del efecto de la modificación operacional. En la Tabla 24 se muestran los resultados estadísticos para el período previo, la transición y luego de implementar los cambios.

Tabla 24 Estadísticos descriptivos de turbiedad según régimen operacional.

Período	**n días**	**Media**	**Mediana**	**Desv. estándar**	**P90**	**IQR** Q_{75}-Q_{25}
Pre	176	0,301	0,273	0,132	0,462	0,146
Transición	28	0,354	0,314	0,161	0,653	0,158
Post	153	0,177	0,166	0,060	0,249	0,065

El análisis separado de febrero resulta relevante porque el cambio operacional se implementó el 02/02/2026 y durante ese mes coexistieron condiciones de elevada carga y un proceso de ajuste operacional. La transición presenta la mayor media de la ventana entre los tres regímenes analizados (0,354 NTU), una mediana de 0,314 NTU y un percentil 90 de 0,653 NTU. Por este motivo, febrero no se incorpora a ninguno de los dos grupos utilizados para estimar el cambio pre/post.

Resultados del análisis estadístico:

- La asociación entre manganeso y turbiedad, ambos determinados en agua elevada, es positiva y significativa en el período Pre (Spearman $\rho = 0{,}484$; $p < 0{,}001$) y deja de resultar significativa en el período Post ($\rho = 0{,}103$; $p = 0{,}275$).
- La turbiedad media del agua elevada disminuye 41,2 %, con diferencias pre/post significativas y una reducción significativa de la variabilidad.
- El manganeso en agua elevada disminuye significativamente al restringir el análisis a rangos acotados de manganeso en agua bruta: −24,4 % para Mn bruto < 0,50 mg/L y −20,7 % para Mn bruto < 0,30 mg/L.
- La relación turbiedad-reclamos se mantiene como asociación temporal complementaria y no como evidencia causal.

A modo de síntesis, la **Ilustración 52** integra los principales resultados del análisis estadístico realizado para la ventana agosto de 2025–julio de 2026. En conjunto, los contrastes muestran diferencias significativas entre los períodos pre y post en la turbiedad y el manganeso del agua elevada, así como la pérdida, en el período Post, de la asociación positiva y significativa entre manganeso y turbiedad observada en el período Pre. Los reclamos de calidad se incorporan como indicador externo complementario de la calidad percibida.

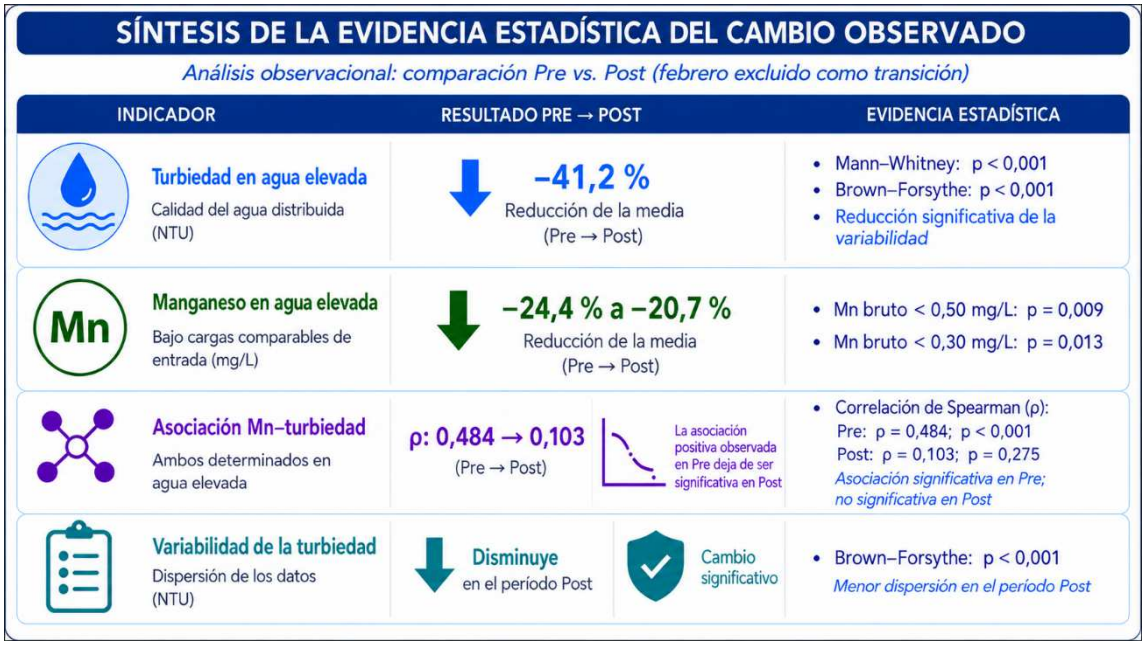


Ilustración 52 Síntesis de los principales resultados del análisis estadístico para la ventana agosto de 2025–julio de 2026. Fuente: imagen generada con ChatGPT.

En conjunto, estos resultados evidencian un cambio significativo en el comportamiento del manganeso y la turbiedad del agua elevada entre los regímenes pre y post, dentro de las limitaciones propias de la comparación observacional.

4.13.4 Evaluación preliminar de la formación de trihalometanos, febrero–agosto de 2026

La modificación del tren de tratamiento implementada en la Usina Laguna del Cisne en febrero de 2026 sustituyó la etapa de intercloración por una etapa de interoxidación mediante permanganato de potasio aplicada sobre el agua clarificada, manteniéndose la desinfección final mediante cloro gaseoso. Esta modificación operacional tuvo como objetivo optimizar la remoción de manganeso y, adicionalmente, reducir el contacto temprano del cloro con el agua parcialmente tratada, disminuyendo así

una condición potencialmente favorable para la formación de subproductos de la cloración.

Con el propósito de obtener evidencia analítica sobre este aspecto se analizaron dos campañas realizadas por el Laboratorio Central de OSE en febrero y agosto de 2026, mediante la determinación de compuestos orgánicos purgables. La batería analítica incluyó los cuatro trihalometanos considerados para el cálculo del Índice de Trihalometanos (Índice THM), junto con otros compuestos orgánicos volátiles de control.

El Índice THM utilizado por el Laboratorio Central de OSE de acuerdo con la Norma UNIT 833:2008, se calcula como la suma de las concentraciones de bromoformo, bromodiclorometano (BDCM), cloroformo y dibromoclorometano (DBCM), cada una normalizada respecto de su correspondiente valor máximo permitido (VMP):

$$I_{\mathrm{THM}} = \frac{C_{\mathrm{bromoformo}}}{VMP_{\mathrm{bromoformo}}} + \frac{C_{\mathrm{BDCM}}}{VMP_{\mathrm{BDCM}}} + \frac{C_{\mathrm{cloroformo}}}{VMP_{\mathrm{cloroformo}}} + \frac{C_{\mathrm{DBCM}}}{VMP_{\mathrm{DBCM}}} \leq 1$$

Los VMP correspondientes son 0,10; 0,06; 0,15 y 0,10 mg/L, respectivamente. El índice es adimensional y no corresponde a la suma directa de las concentraciones de THM, sino a la suma de las fracciones respecto de sus respectivos límites normativos.

Dado que el objetivo específico de esta evaluación fue analizar la formación potencial de subproductos asociada a la cloración, la interpretación desarrollada, a continuación, se centra en los cuatro trihalometanos y en el Índice THM. Como resultado complementario, los restantes compuestos orgánicos purgables incluidos en la batería analítica resultaron inferiores a sus respectivos límites de cuantificación en las muestras analizadas de ambas campañas.

En el muestreo realizado el 18 de febrero de 2026 se analizaron el agua filtrada de la Laguna del Cisne antes de la desinfección final, el agua elevada y el agua

proveniente del Sistema Metropolitano utilizada para mezcla. En el agua filtrada las concentraciones de los cuatro THM resultaron inferiores a los respectivos límites de cuantificación. El agua metropolitana presentó un Índice THM de 1,8 y el agua elevada, constituida en ese momento aproximadamente por 60 % de agua metropolitana y 40 % de agua producida en la Laguna del Cisne, presentó un índice de 1,2. Mediante un balance de masas, bajo la hipótesis de mezcla aproximadamente conservativa de ambas corrientes, se estimó para la corriente correspondiente a la Laguna del Cisne, luego de la cloración final, un Índice THM aproximado de 0,3. Este primer resultado fue considerado indicativo, dado que el valor posterior a la cloración no había sido determinado directamente sobre una corriente aislada y el balance supone que no se producen variaciones significativas del Índice THM durante la mezcla y el intervalo considerado.

Una segunda campaña realizada el 12 de agosto de 2026 permitió superar parcialmente esta limitación. Durante este muestreo fue posible determinar separadamente ambas corrientes en el ingreso al depósito de elevación, antes de su mezcla. La corriente correspondiente a la Laguna del Cisne fue muestreada luego de la filtración y de recibir la cloración final, mientras que el aporte proveniente del Sistema Metropolitano fue muestreado de forma independiente. En la corriente de la Laguna del Cisne se determinó directamente un Índice THM de 0,2, mientras que el agua metropolitana presentó un Índice THM de 0,6. Una vez ingresadas al depósito, ambas corrientes se mezclan y el agua bombeada hacia Atlántida constituye el agua elevada. En esa muestra se determinó igualmente un Índice THM de 0,6.

La similitud entre los índices determinados en el agua elevada y en el agua metropolitana debe interpretarse considerando la condición hidráulica existente durante el muestreo: el depósito de agua clara contenía predominantemente agua proveniente del

Sistema Metropolitano. En consecuencia, la muestra de agua elevada no representaba en ese momento de forma aislada la producción de la Laguna del Cisne. Por el contrario, la muestra correspondiente a la producción de la usina, antes de su mezcla con el aporte metropolitano, permite observar directamente el comportamiento del agua tratada bajo la configuración de interoxidación y desinfección final.

El Índice THM de 0,2 determinado en la corriente de la Laguna del Cisne fue inferior al valor de 0,6 observado simultáneamente en el agua metropolitana. Dado que ambas corrientes presentan características y antecedentes de tratamiento diferentes, esta comparación se utiliza únicamente como referencia del nivel observado y no como una medida del efecto atribuible al cambio operacional.

Los resultados de ambas campañas resultan consistentes entre sí. En febrero, el balance de masas había permitido estimar un Índice THM cercano a 0,3 luego de la desinfección final; en agosto, una determinación directa antes de su mezcla con el aporte metropolitano mostró un Índice THM de 0,2. En conjunto, los resultados aportan evidencia analítica más consistente de que la configuración implementada es compatible con bajos niveles de THM en el agua producida por la Laguna del Cisne.

Desde el punto de vista del proceso, estos resultados son coherentes con la sustitución de la intercloración por permanganato de potasio. A diferencia de la cloración, para el permanganato de potasio no se identificaron en la bibliografía revisada subproductos halogenados comparables; además, la nueva configuración concentra la aplicación de cloro gaseoso luego de la filtración.

Las determinaciones realizadas corresponden a dos campañas puntuales posteriores a la modificación operacional y no constituyen una comparación sistemática antes–después. Por lo tanto, permiten caracterizar favorablemente los niveles de THM

observados bajo la configuración actual, pero no demostrar cuantitativamente qué fracción de la diferencia respecto al esquema anterior es atribuible específicamente a la eliminación de la intercloración. Para ello, se requiere continuar el seguimiento mediante campañas realizadas bajo diferentes condiciones estacionales, de calidad del agua y de operación.

Los resultados completos del informe analítico emitido por el Laboratorio Central de OSE se presentan en el Anexo IV, mientras que el análisis del Índice de Trihalometanos se muestra en la **Ilustración 53**.

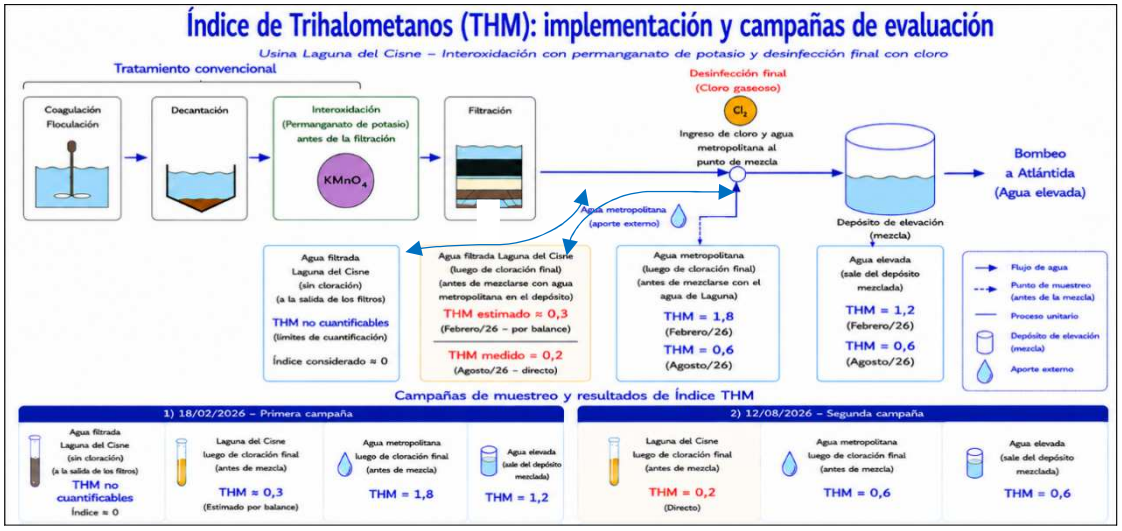


Ilustración 53 Evaluación preliminar del Índice de trihalometanos luego de la implementación de la interoxidación con $KMnO_4$. Fuente: imagen generada con ChatGPT.

En conjunto, las dos campañas muestran bajos Índices THM en el agua producida por Laguna del Cisne bajo la configuración implementada. La determinación directa de un Índice THM de 0,2 luego de la cloración final en agosto de 2026 fortalece la evidencia obtenida inicialmente mediante balance de masas; no obstante, la ausencia de una serie sistemática pre/post bajo condiciones comparables impide atribuir cuantitativamente una reducción de THM exclusivamente a la eliminación de la intercloración.

4.14 Resumen del capítulo

El presente capítulo desarrolló el marco metodológico de la investigación mediante la integración de herramientas termodinámicas, cinéticas, experimentales y operacionales para analizar el comportamiento del manganeso durante el tratamiento convencional del agua potable. Sobre esta base se fundamentó una estrategia de interoxidación con permanganato de potasio aplicada sobre agua clarificada, considerando tanto su capacidad para mejorar el control del manganeso como sus implicancias operacionales y sobre la formación potencial de subproductos.

El análisis termodinámico permitió establecer las condiciones favorables para las transformaciones de interés, mientras que la evaluación cinética permitió valorar su factibilidad dentro de los tiempos de contacto disponibles en planta. La integración de ambos enfoques incorporó además el análisis de las interacciones entre oxidantes, carbón activado en polvo y matriz de agua, así como la influencia del punto de aplicación dentro del tren de tratamiento.

Como complemento, se propusieron ensayos experimentales orientados a evaluar el riesgo de sobredosificación de permanganato y se analizaron dos campañas de compuestos orgánicos purgables, con especial énfasis en los trihalometanos como indicadores de la formación potencial asociada a la cloración.

Finalmente, la aplicación preliminar de la estrategia en la Usina Laguna del Cisne permitió evaluar su factibilidad técnica y operacional en condiciones reales, proporcionando la base para la interpretación integrada de los resultados presentada en el capítulo siguiente.

La aplicación de pruebas estadísticas a las series de datos operacionales complementó la evaluación del comportamiento del manganeso, la turbiedad y los reclamos durante la ventana agosto de 2025–julio de 2026. En el período posterior al cambio operacional se observó una reducción significativa de la turbiedad del agua elevada y una disminución significativa del manganeso en agua elevada, tendencia que se mantuvo al restringir el análisis a rangos definidos de manganeso en el agua bruta. Asimismo, la asociación positiva y significativa entre manganeso y turbiedad observada en el período Pre dejó de resultar significativa en el período Post, mientras que la turbiedad presentó una asociación positiva con los reclamos de calidad durante la ventana analizada. Estos resultados aportan evidencia cuantitativa complementaria sobre el comportamiento del sistema bajo la nueva configuración, dentro de las limitaciones propias de un análisis observacional.

Principales aportes metodológicos

- Desarrollo de diagramas de Pourbaix específicos y aplicación de la ecuación de Nernst para analizar las transformaciones del manganeso de interés durante el tratamiento del agua potable.
- Integración del análisis termodinámico con la evaluación cinética de los principales oxidantes considerados.
- Análisis conjunto de las interacciones entre dióxido de cloro, permanganato de potasio y carbón activado en polvo.
- Identificación del punto de aplicación del oxidante como una variable tecnológica relevante y formulación de una estrategia de interoxidación con permanganato sobre agua clarificada.

- Desarrollo de un esquema operacional de control multivariable para la dosificación de permanganato, incluyendo la prevención de sobredosificación.

- Aplicación de la metodología propuesta en la Usina Laguna del Cisne y evaluación de su desempeño a través de la comparación objetiva de series operacionales de manganeso, turbiedad y reclamos, complementada mediante controles específicos.

Capítulo 5

Resultados y discusión

El presente capítulo integra y discute los principales resultados obtenidos mediante el análisis termodinámico, cinético y operacional de las transformaciones del manganeso durante el tratamiento del agua potable. La discusión se orienta a evaluar la capacidad del dióxido de cloro y del permanganato de potasio para promover la oxidación del Mn(II), analizar las condiciones que favorecen la formación de precipitados removibles mediante clarificación y filtración, identificar posibles interferencias con otras etapas del tratamiento y fundamentar una estrategia de interoxidación previa a la filtración convencional.

Los resultados no se presentan como componentes independientes, dado que la eficiencia del proceso depende de la interacción entre distintos fenómenos. La factibilidad termodinámica de una transformación no asegura que esta ocurra dentro de los tiempos disponibles en planta; del mismo modo, una velocidad de reacción favorable no garantiza por sí sola la eficiencia del tratamiento cuando existen demandas competitivas de oxidante, interferencias químicas o dificultades para separar los precipitados formados. Por esta razón, la interpretación se desarrolla de manera integrada, relacionando las tendencias termodinámicas, las velocidades de reacción, las características de los oxidantes y los requerimientos de control operacional.

Este abordaje permite analizar la hipótesis planteada respecto a la utilización de permanganato de potasio sobre agua clarificada. En particular, se evalúa si el desplazamiento del punto de aplicación desde la preoxidación hacia una etapa de

interoxidación permite reducir el consumo no selectivo del producto, favorecer la precipitación del manganeso soluble, mejorar la calidad del agua final y aprovechar la capacidad de retención y la actividad superficial de los filtros.

5.1 Interpretación de las transformaciones del manganeso

El análisis realizado confirma que el control del manganeso durante el tratamiento convencional requiere promover su transformación desde formas solubles, principalmente Mn(II), hacia especies precipitadas susceptibles de ser removidas mediante clarificación/filtración. La formación de MnO_2 y, en determinadas condiciones, de MnOOH, representa el resultado más favorable para los procesos estudiados, debido a la baja solubilidad de estas especies y a su capacidad para ser retenidas por las barreras físicas de la planta.

Los diagramas de Pourbaix permitieron identificar las zonas de predominio de las principales especies de manganeso y evaluar el efecto de las variables pH y Eh. En términos generales, el desplazamiento hacia condiciones más alcalinas y oxidantes favorece el pasaje desde Mn(II) soluble hacia formas precipitadas. Este comportamiento proporciona un fundamento para la utilización conjunta de alcalinizantes y oxidantes químicos, dado que ambas herramientas permiten modificar las condiciones del sistema en la dirección requerida para favorecer la precipitación.

El pH adquiere especial importancia porque interviene tanto en la posición de los equilibrios como en la velocidad de las reacciones de oxidación analizadas. El incremento del pH reduce el potencial requerido para inmovilizar el manganeso y, simultáneamente, puede acelerar su transformación mediante el uso de oxidantes químicos. Por otra parte, el pH tiene una incidencia directa en el tamaño de los precipitados alcanzados, condicionando entonces la eficiencia en la remoción del manganeso, a través de las

barreras convencionales de planta. Por consiguiente, el ajuste de pH no debe considerarse exclusivamente una corrección posterior de alcalinidad, sino una variable activa del proceso de remoción. Esta consideración resulta particularmente relevante al plantear el uso de oxidantes durante la interoxidación, debido a los tiempos de contacto reducidos entre la clarificación y filtración.

El Eh, por su parte, permite representar la tendencia oxidante o reductora del medio y evaluar si las condiciones alcanzadas resultan compatibles con la formación y estabilidad de los precipitados. Sin embargo, el valor medido en planta debe interpretarse como una respuesta global del sistema y no como la medición directa de una única reacción. El potencial observado incorpora la contribución de diferentes pares redox, de la materia orgánica, de los oxidantes residuales y de otras especies presentes en el agua. En consecuencia, su mayor utilidad operacional consiste en detectar cambios, tendencias y desviaciones respecto a condiciones previamente caracterizadas, más que en asociar un determinado valor con una transformación única y completa.

El análisis de sensibilidad mostró que la temperatura influye tanto sobre las condiciones termodinámicas como sobre las velocidades de reacción. Su efecto más relevante se vincula con la cinética. A menores temperaturas disminuyen las constantes k_1 de acuerdo con Arrhenius y, a pH constante, disminuye además $[OH^-]$ como consecuencia del aumento de pK_w. Dado que el término de fase acuosa depende de $[OH^-]^a$, ambos efectos se combinan. En los escenarios evaluados, el descenso de 25 a 5 °C incrementó $t_{90,aq}$ aproximadamente 12,4 veces para ClO_2 y 16,8 veces para $KMnO_4$.

La concentración de manganeso también modifica los potenciales de equilibrio, aunque dentro de los rangos habituales del agua potable el efecto del pH y del estado redox continúa siendo predominante. Bajo el escenario de dosificación proporcional

adoptado, disminuir la concentración inicial de Mn implica disminuir simultáneamente la concentración inicial de oxidante, manteniendo constante la relación estequiométrica. Por ello, $t_{90,aq}$ aumenta aproximadamente un orden de magnitud al pasar de 1,0 a 0,1 mg/L de Mn. Este resultado corresponde al escalamiento conjunto de las concentraciones iniciales dentro del escenario adoptado y no debe interpretarse como el efecto aislado de modificar la concentración de Mn manteniendo constante la concentración de oxidante. Desde el punto de vista operacional, concentraciones elevadas implican además una mayor demanda estequiométrica del oxidante y una mayor producción de sólidos. Por lo tanto, la respuesta del tratamiento no depende solamente de alcanzar condiciones favorables de Eh y pH, sino también de aplicar una dosis suficiente y disponer de mecanismos adecuados de separación.

la variación del carbono inorgánico modifica el sistema carbonato y puede relacionarse con su capacidad amortiguadora, aunque no debe interpretarse como equivalente a alcalinidad. En particular para la remoción del manganeso el carbono inorgánico tiene una fuerte incidencia para alcanzar precipitados bajo la forma de $MnCO_3$. Aunque esto se logra con el solo incremento del pH, esta vía no fue considerada en la propuesta operacional desarrollada.

La resolución explícita de la ecuación de Nernst permitió complementar la interpretación gráfica de los diagramas de Pourbaix mediante la cuantificación de los desplazamientos del potencial frente a las variables analizadas.

Los diagramas de Pourbaix se construyen a partir de fronteras de equilibrio entre las especies seleccionadas y delimitan regiones de predominio termodinámico relativo. Por este motivo, permiten establecer la dirección termodinámicamente favorable de las transformaciones ante cambios de pH y Eh, pero no describen la trayectoria temporal

seguida por el sistema ni permiten predecir por sí solos la eficiencia de remoción. No incorporan explícitamente los tiempos de contacto, las demandas competitivas de oxidante, las barreras de nucleación, los fenómenos de adsorción y transferencia de masa ni la capacidad de clarificación y filtración para retener los sólidos formados.

La aplicación de estos diagramas al tratamiento del agua debe entenderse, por tanto, como una comparación entre las condiciones operacionales y un estado de referencia termodinámico. Si las condiciones del agua se ubican dentro de una región favorable para MnO_2 o MnOOH, puede afirmarse que estas fases son más estables que el Mn(II) dentro del modelo considerado. Sin embargo, la persistencia de Mn(II) en dichas condiciones no contradice la termodinámica, sino que puede responder a limitaciones cinéticas, ausencia de superficies catalíticas adecuadas, disponibilidad insuficiente de oxidante o tiempos de contacto insuficientes. Estas limitaciones hacen necesaria la integración con el análisis cinético, que permite evaluar si una transformación termodinámicamente favorable puede alcanzar un grado de avance significativo dentro del tiempo disponible.

5.2 Evaluación integrada de oxidantes

Tanto el dióxido de cloro como el permanganato de potasio presentan potenciales de oxidación compatibles con la transformación del Mn(II) hacia formas precipitadas. Los potenciales de celda calculados indican que las reacciones resultan termodinámicamente favorables, dentro de un rango amplio de condiciones de interés durante el tratamiento del agua potable. No obstante, ambos productos difieren en su velocidad de reacción, selectividad, comportamiento frente al pH, productos formados y requerimientos de control.

Desde el punto de vista cinético, ambos oxidantes pueden alcanzar velocidades elevadas bajo condiciones favorables, aunque la respuesta del término de oxidación en fase acuosa depende fuertemente del pH y de la temperatura. El ClO_2 presenta una menor dependencia respecto de la concentración de OH^-, con un exponente a = 0,61, por lo que conserva una ventaja relativa en condiciones de pH bajo. En cambio, el $KMnO_4$ presenta una dependencia más marcada con OH^-, con a = 1,30, y su velocidad aumenta más intensamente al elevarse el pH. Bajo el escenario comparativo adoptado, a 15 °C las velocidades aparentes de ambos oxidantes se vuelven similares aproximadamente en el entorno de pH 6,8–6,9; por encima de ese intervalo, el término homogéneo asociado al $KMnO_4$ puede resultar más rápido. Esta comparación corresponde exclusivamente a la oxidación en fase acuosa y no incorpora los mecanismos de adsorción y oxidación superficial incluidos en el modelo completo de Van Benschoten et al. (1992). Sin embargo, la utilización del dióxido de cloro se encuentra condicionada por la formación de cloritos y cloratos. Estos subproductos obligan a considerar no solamente la dosis requerida para oxidar manganeso, sino también el conjunto de demandas presentes en el agua y la formación de subproductos. La posibilidad de aplicar dosis mayores depende del cumplimiento de los valores admisibles para dichos subproductos.

El permanganato de potasio presenta un comportamiento diferente. La reducción del ion permanganato conduce principalmente a la formación de MnO_2 sólido bajo las condiciones alcalinas de interés. Este producto contribuye directamente a la generación de partículas removibles, pero también incorpora manganeso al sistema. Por ello, una dosis insuficiente puede no completar la oxidación del manganeso presente en el agua, mientras que una dosis excesiva puede aportar manganeso residual, incluso ocurrir el escape de permanganato sin reaccionar.

La dependencia cinética del permanganato respecto al pH adquiere especial relevancia. Aunque la reacción sea termodinámicamente favorable, su velocidad puede resultar insuficiente bajo ciertas condiciones, o bien cuando existen tiempos de contacto reducidos. El ajuste del pH permite mejorar las condiciones de la reacción y constituye una variable inseparable de la dosificación. Desde esta perspectiva, la dosis de permanganato no debería definirse de manera aislada, sino conjuntamente con el pH, la demanda de oxidante y el tiempo disponible.

El análisis cinético muestra, por tanto, comportamientos diferenciados más que una superioridad general de uno de los oxidantes. El ClO_2 conserva una respuesta relativamente menos sensible al pH, mientras que el $KMnO_4$ resulta más condicionado por esta variable y puede alcanzar velocidades muy elevadas cuando el pH aumenta. En consecuencia, la conveniencia relativa de cada oxidante depende del pH, la temperatura, la concentración y dosis aplicada, así como de las características de la matriz. El permanganato ofrece además ventajas relacionadas con la ausencia reportada de subproductos halogenados comparables a los asociados al cloro y con la formación de MnO_2, que puede contribuir posteriormente a mecanismos de adsorción y oxidación heterogénea.

La formación y acumulación controlada de MnO_2 sobre el medio filtrante puede favorecer una segunda barrera de remoción. Las superficies de óxidos de manganeso presentan capacidad para el secuestro de Mn(II), mientras que los depósitos existentes pueden actuar como sitios favorables para nuevas transformaciones. Este comportamiento proporciona un fundamento adicional para la aplicación de permanganato inmediatamente antes de la filtración.

Los resultados indican, por tanto, que no existe un oxidante universalmente superior. El dióxido de cloro resulta especialmente conveniente cuando se aplica en condiciones menos controladas, mientras que el permanganato presenta ventajas cuando se busca favorecer la formación de MnO_2, evitar subproductos de cloración y desarrollar una barrera asociada al medio filtrante. La selección debe considerar la calidad del agua, el punto de aplicación, el tiempo de contacto, las etapas posteriores y los controles disponibles.

5.3 Interacciones entre productos y etapas del tratamiento

El análisis realizado mediante revisión bibliográfica de la utilización conjunta de dióxido de cloro y permanganato de potasio no identifica beneficios para la remoción del manganeso a partir de su uso simultáneo. Cuando se aplican en puntos próximos, el comportamiento estará determinado por la factibilidad termodinámica, la cinética de las reacciones, las concentraciones y las demandas competitivas de la matriz.

La presencia de dióxido de cloro residual puede modificar la respuesta inicial del sistema frente a la adición de permanganato, retrasando el desarrollo de las reacciones esperadas para este último. En consecuencia, la aplicación conjunta —o inmediatamente consecutiva— de ambos productos puede aumentar la incertidumbre sobre la fracción efectiva de cada oxidante disponible para reaccionar con el manganeso.

El análisis termodinámico indica que la oxidación de clorito a clorato mediante permanganato es termodinámicamente favorable bajo las condiciones de cálculo analizadas. Sin embargo, no se dispone de evidencia cinética o experimental que permita establecer la magnitud de esta transformación en condiciones reales de tratamiento. Aunque esta vía podría contribuir a explicar una disminución de clorito, implicaría simultáneamente la formación de clorato, especie igualmente sujeta a control normativo.

Por esta razón, esta interacción no debe considerarse una estrategia específica para el control de clorito sin una evaluación experimental conjunta de ambos subproductos.

Desde el punto de vista de su implementación, la revisión realizada sugiere la conveniencia de una separación espacial y temporal de los puntos de aplicación. Esta separación permite que cada producto desarrolle su función principal antes de entrar en contacto con el siguiente oxidante y reduce la posibilidad de consumos cruzados. El seguimiento del oxidante residual y de las variaciones de Eh puede utilizarse para verificar que la acción predominante de una etapa haya finalizado antes de la siguiente dosificación. La disponibilidad de ambos sistemas aporta redundancia operacional frente a contingencias; sin embargo, su aplicación simultánea o en puntos próximos no necesariamente mejora el desempeño y puede aumentar los consumos cruzados.

Las interacciones con el carbón activado en polvo presentan un comportamiento más claramente desfavorable. El carbón puede consumir oxidantes sobre su superficie y reducir la fracción disponible para reaccionar con el manganeso. Simultáneamente, la presencia de oxidantes puede modificar los sitios activos del carbón y disminuir su capacidad de adsorción de los compuestos objetivo.

Esta interacción adquiere particular importancia porque los tiempos requeridos para la adsorción suelen ser superiores a los tiempos característicos de las reacciones de oxidación estudiadas.

Resulta conveniente establecer una separación suficiente entre la oxidación química y la aplicación de carbón activado en polvo para evitar interferencias negativas.

Cuando el carbón activado se utiliza para el control de episodios de olor, sabor o compuestos orgánicos específicos, el orden de aplicación debería definirse a partir del objetivo prioritario y de los tiempos necesarios para cada etapa. No obstante, en términos

generales, una preoxidación que complete su reacción antes del contacto con el carbón resulta razonable, teniendo en cuenta los tiempos necesarios de acción de la oxidación/adsorción.

Estos resultados sugieren que el punto de dosificación constituye una variable tecnológica tan importante como la selección del producto. Una misma dosis puede presentar respuestas diferentes según se aplique sobre agua bruta, agua coagulada, agua clarificada o agua filtrada. La matriz de agua y las etapas posteriores determinan la fracción útil de oxidante, el tipo de precipitado formado y la posibilidad de retenerlo.

5.4 Fundamento de la interoxidación

La aplicación convencional del permanganato sobre agua bruta expone al producto a una matriz compleja que puede contener materia orgánica, hierro, manganeso, sólidos suspendidos, así como otras especies reductoras. Estas sustancias generan demandas competitivas y disminuyen la proporción del oxidante que reacciona específicamente con el manganeso. Además, los cambios frecuentes de calidad del agua bruta dificultan la estimación de las dosis correctas, aumentando el riesgo de errores de dosificación.

La aplicación de permanganato de potasio sobre el agua clarificada modifica de forma sustancial este escenario. La coagulación, floculación y clarificación remueven una parte significativa de los sólidos y de la materia orgánica, reduciendo la demanda no específica. En consecuencia, una mayor proporción de la dosis aplicada puede quedar disponible para la oxidación del manganeso residual.

Esta mayor selectividad podría permitir dosis más ajustadas, así como una relación más directa entre la dosis aplicada y los niveles de manganeso. La reducción de

las demandas competitivas también facilita la interpretación del permanganato residual y del comportamiento del Eh, mejorando la posibilidad de ajustar el proceso.

La ubicación previa a la filtración ofrece, además, una barrera inmediata para la retención del MnO_2 formado. La proximidad de los filtros disminuye el recorrido de los precipitados dentro de la planta y permite aprovechar el medio filtrante como unidad de separación y como superficie reactiva. La acumulación progresiva de óxidos de manganeso puede generar condiciones favorables para mecanismos heterogéneos de adsorción y oxidación autocatalítica.

Sin embargo, el escaso tiempo disponible entre la dosificación y la filtración constituye una restricción. La estrategia requiere que una fracción importante de la reacción ocurra antes del pasaje por los filtros. Por ello, el pH, la mezcla, la dosis y el estado del medio filtrante adquieren especial importancia. La interoxidación con permanganato no debe interpretarse simplemente como un cambio de ubicación en el punto de aplicación del producto, sino como una configuración específica que requiere condiciones y controles propios.

La sustitución de la intercloración presenta otra ventaja potencial: disminuye la exposición de la materia orgánica remanente al cloro antes de la filtración y, por consiguiente, puede reducir el potencial de formación de subproductos de la cloración. Al mismo tiempo, el permanganato puede contribuir a disminuir color y oxidar determinadas especies presentes en el agua clarificada.

Los resultados obtenidos apoyan, por tanto, la hipótesis de que la interoxidación con permanganato puede mejorar la eficiencia y estabilidad del control de manganeso. La ventaja principal no proviene de un mayor poder oxidante intrínseco, sino de aplicar el

producto en una matriz con menor demanda competitiva y en un punto donde los precipitados pueden ser retenidos inmediatamente.

5.5 Riesgos y propuesta de control operacional

El permanganato de potasio incorpora manganeso al agua y presenta una coloración intensa aun en concentraciones reducidas. Una sobredosificación puede manifestarse inicialmente mediante un incremento del manganeso total o soluble y, cuando el exceso es mayor, mediante el pasaje de permanganato residual hasta la aparición de tonalidades rosadas o púrpuras.

Este comportamiento diferencia al permanganato de otros oxidantes. La ausencia de un olor intenso o de una respuesta inmediata del consumidor antes de alcanzar la red hace necesario detectar las desviaciones dentro de la planta. Además, una coloración visible en el agua distribuida puede generar alarma pública, aun cuando el episodio sea de corta duración.

Los ensayos realizados sugieren que la detección de permanganato residual mediante DPD puede constituir una herramienta de alerta adecuada para el control en planta. La respuesta colorimétrica permite identificar la presencia de una capacidad oxidante remanente, aunque debe interpretarse considerando posibles interferencias con otros oxidantes. Por lo tanto, la determinación mediante DPD no debería utilizarse de forma aislada para cuantificar el permanganato, sino como parte de un sistema de controles complementarios.

La medición de pH y Eh permite verificar que el sistema se mantiene dentro de condiciones compatibles con la reacción esperada. El pH constituye una variable de ajuste directo y debe monitorearse para asegurar las condiciones de la reacción dentro de los tiempos disponibles. El Eh proporciona información sobre cambios en el carácter

oxidante del agua y puede alertar sobre desviaciones bruscas, aunque no permite por sí solo distinguir si el proceso de oxidación de manganeso está ocurriendo correctamente. Mantener registros de niveles redox y manganeso en el agua decantada y filtrada permite ajustar los niveles redox máximos para asegurar que la reacción del permanganato haya finalizado antes de la filtración. No obstante, dichos valores deben ajustarse, ya que dependen de la temperatura y el Eh se encuentra además influenciado por otros factores y reacciones no consideradas.

El monitoreo de manganeso en agua clarificada y filtrada constituye el control directo de desempeño. La comparación entre la concentración anterior y posterior a la aplicación permite evaluar si la dosificación produce una disminución efectiva. Un incremento de manganeso luego de la filtración puede indicar que la cantidad incorporada mediante el permanganato supera la capacidad de reacción o retención del sistema, o bien la reacción no se está completando en los tiempos disponibles.

El seguimiento en los depósitos de agua tratada agrega una verificación diferida. La presencia de manganeso soluble puede incrementar la demanda posterior de cloro y formar precipitados dentro de los depósitos, generando aumentos de turbiedad. Por ello, el control conjunto de manganeso, turbiedad y cloro residual permite identificar escapes que no resultaron evidentes inmediatamente después de la filtración.

Finalmente, la inspección visual constituye una barrera simple pero necesaria. La detección de tonalidades rosadas o púrpuras representa un indicador tardío y no debe utilizarse como control principal, aunque permite confirmar situaciones de exceso significativo y tomar acciones correctivas.

La propuesta desarrollada integra estos controles en cinco niveles sucesivos. El primer nivel evalúa el manganeso residual; el segundo identifica capacidad oxidante

mediante DPD; el tercero verifica las condiciones de pH y Eh; el cuarto controla efectos diferidos mediante turbiedad y cloro residual; y el quinto incorpora la observación visual. La principal fortaleza de la estrategia reside en la redundancia, ya que resulta deseable sustentar la toma de decisiones a partir de más de una variable de control.

La metodología propuesta en el apartado 4.12.2 permite incorporar estos conceptos mediante el ajuste progresivo de los niveles de alerta de Eh y de la dosis máxima asociada, combinando ensayos controlados y registros del comportamiento real de la planta.

El sistema de control debe vincularse con acciones previamente definidas. Ante un incremento de manganeso posterior a la dosificación, corresponde reducir o suspender temporalmente la aplicación y verificar el pH y la dosis. La detección de DPD positivo sin una explicación asociada a otros oxidantes debe interpretarse como una advertencia de posible permanganato libre. Un aumento simultáneo de Eh, manganeso residual y color constituye una señal más robusta de sobredosificación o tiempo de reacción insuficiente. También pueden observarse incrementos de Eh sin modificaciones de la dosis de oxidante. Una posible causa es la disminución del pH por aporte insuficiente de alcalinizante, situación que deberá verificarse mediante los restantes controles operacionales.

De esta manera, el control deja de basarse exclusivamente en la experiencia operacional y se transforma en un procedimiento multivariable. Esto permite reducir la incertidumbre y proporciona condiciones para automatizar parcialmente la dosificación en desarrollos futuros.

5.6 Implementación de la estrategia propuesta en la Laguna del Cisne

El caso de estudio de la Laguna del Cisne constituye el escenario de aplicación mediante el cual se evalúa la capacidad del marco metodológico desarrollado para interpretar y optimizar el comportamiento del manganeso en condiciones reales de operación.

La Usina Laguna del Cisne constituye un caso especialmente adecuado para esta evaluación debido a la presencia recurrente de manganeso en la fuente, la variabilidad estacional de sus concentraciones y la experiencia acumulada con diferentes oxidantes. La configuración previa incluía dióxido de cloro y permanganato sobre agua bruta, además de una etapa de intercloración, la cual no siempre permitió mantener un control sostenido durante los eventos más importantes de manganeso.

La modificación implementada en febrero de 2026 consistió en incorporar un punto de dosificación de permanganato en las canaletas de agua clarificada, antes de la filtración, acompañada por un ajuste de pH y la aplicación de los controles desarrollados. La intercloración fue eliminada, manteniéndose la desinfección final en los depósitos.

Esta modificación permitió evaluar la hipótesis bajo condiciones reales, incluyendo variaciones de caudal, temperatura, calidad del agua bruta, operación de filtros y restricciones propias de una planta en servicio. La continuidad del proceso constituye un aspecto relevante, dado que la factibilidad de una tecnología no depende solamente de su respuesta en ensayos de laboratorio, sino de su capacidad para integrarse a la operación cotidiana.

Los resultados operacionales observados mostraron un comportamiento favorable del manganeso y de la turbiedad del agua elevada durante el período posterior a la implementación. La comparación estadística pre/post mostró una reducción significativa del manganeso en el agua elevada; sin embargo, durante el mismo período también se

produjo una disminución significativa y de gran magnitud del manganeso en el agua bruta. Por esta razón, la comparación se complementó mediante un análisis restringido a registros con Mn bruto < 0,50 mg/L y < 0,30 mg/L, con el objetivo de reducir parcialmente la influencia de los episodios de mayor carga de manganeso en la fuente. Para Mn bruto < 0,50 mg/L, la concentración media de manganeso en agua elevada disminuyó de 0,060 a 0,045 mg/L (−24,4 %; Mann–Whitney, p = 0,009), mientras que para Mn bruto < 0,30 mg/L disminuyó de 0,055 a 0,043 mg/L (−20,7 %; p = 0,013). No obstante, la concentración de manganeso en agua bruta permaneció menor durante el período Post dentro de ambos subconjuntos; por tanto, estas comparaciones constituyen un análisis de sensibilidad y no un ajuste completo por la carga de entrada. La relación entre manganeso y turbiedad, medidos ambos en agua elevada, mostró un comportamiento diferente entre los regímenes. En el período Pre se observó una asociación positiva moderada y significativa (Spearman ρ = 0,484; p < 0,001), mientras que en el período Post la asociación fue débil y no significativa (ρ = 0,103; p = 0,275). En consecuencia, la asociación positiva observada durante el período previo deja de evidenciarse bajo el régimen posterior. Este resultado se interpreta dentro del carácter observacional del análisis.

La aplicación sobre agua clarificada reduce la exposición del permanganato a las principales demandas presentes al inicio del proceso y permite orientar su acción hacia el manganeso remanente, mientras que la filtración proporciona una barrera inmediata para la separación de los precipitados formados.

El análisis cuantitativo de la turbiedad del agua elevada mostró una reducción marcada en el período posterior a la modificación operacional. Para la ventana agosto de 2025–julio de 2026, considerando febrero de 2026 como período de transición, la

turbiedad media disminuyó de 0,301 NTU en la condición previa a 0,177 NTU en la condición posterior, equivalente a una reducción del 41,2 %. Esta disminución estuvo acompañada por reducciones de la mediana, la desviación estándar y el percentil 90, indicando no solamente menores niveles de turbiedad, sino también una menor variabilidad del comportamiento posterior. La comparación mediante Mann–Whitney mostró diferencias estadísticamente significativas ($p < 0,001$). Brown–Forsythe mostró una diferencia significativa de variabilidad entre los períodos ($p < 0,001$), mientras que los estadísticos descriptivos muestran que dicha variabilidad fue menor en el período Post. La magnitud del cambio fue operacionalmente relevante, con una reducción del 41,2 % de la media, acompañada por disminuciones de la mediana, la desviación estándar y el percentil 90.

En conjunto, los resultados estadísticos muestran que el régimen post presenta menores niveles de manganeso y turbiedad en el agua elevada y la pérdida, en el período Post, de la asociación positiva entre manganeso y turbiedad observada en el régimen Pre. Estos resultados deben interpretarse en el contexto de una comparación observacional antes–después y considerando que la composición del agua elevada puede encontrarse influenciada por aportes variables de otras corrientes.

Las dos campañas posteriores a la implementación mostraron resultados consistentes con bajos niveles de THM bajo la configuración actual. En febrero, mediante balance de masas, se estimó un Índice THM cercano a 0,3 para el agua producida por la Laguna del Cisne luego de la cloración final; en agosto, la posibilidad de muestrear directamente esta corriente antes de su mezcla con el aporte metropolitano permitió determinar un Índice THM de 0,2. Este segundo resultado reduce la incertidumbre del análisis inicial y aporta evidencia analítica consistente con el fundamento de concentrar

la aplicación de cloro luego de la filtración. Sin embargo, la ausencia de una evaluación pre/post sistemática impide atribuir cuantitativamente una reducción de THM exclusivamente a la eliminación de la intercloración.

El comportamiento del sistema sugiere además que el MnO_2 acumulado en los filtros puede contribuir progresivamente a la remoción de manganeso. Esta interpretación deberá confirmarse mediante estudios específicos del medio filtrante, pero es coherente con los mecanismos de adsorción y oxidación heterogénea considerados en el desarrollo teórico.

La experiencia también evidencia que la estrategia no elimina la necesidad de controles permanentes. La dosis debe ajustarse frente a variaciones de manganeso y calidad del agua, y los filtros deben operar adecuadamente para retener los precipitados. El proceso puede volverse vulnerable cuando disminuye el pH o la temperatura, aumenta bruscamente la concentración de manganeso o se deteriora el desempeño de la filtración. También la operación bajo caudales elevados impacta negativamente al reducir los tiempos de contacto disponibles.

En este sentido, la operación de la estrategia propuesta no debe interpretarse como la determinación de una dosis fija, sino como la confirmación de un concepto operacional dinámico: aplicar permanganato sobre agua clarificada, ajustar las condiciones de reacción, monitorear el proceso y corregir la operación en función de la respuesta observada.

La permanencia de la estrategia en operación desde febrero de 2026 constituye una evidencia favorable de su aplicabilidad. No obstante, su extrapolación a otras plantas deberá considerar las características particulares de cada fuente, la alcalinidad, el

contenido de materia orgánica, los tiempos disponibles, el tipo de filtros y los niveles de control disponibles.

5.7 Resumen del capítulo

La discusión integrada muestra que la eficacia del control del manganeso no depende únicamente del oxidante seleccionado, sino de su interacción con la matriz de agua, las condiciones termodinámicas y cinéticas, el punto de aplicación, el tiempo disponible y las barreras posteriores de separación.

En este marco, la interoxidación con permanganato sobre agua clarificada presenta ventajas asociadas a la reducción de demandas competitivas y a la disponibilidad inmediata de la filtración para retener los precipitados formados. Su implementación en la Usina Laguna del Cisne mostró factibilidad técnica y operacional y fue acompañada por reducciones estadísticamente significativas del manganeso y de la turbiedad del agua elevada, aunque estos resultados deben interpretarse dentro de las limitaciones propias de una comparación observacional.

La estrategia requiere asimismo un control multivariable que permita ajustar la dosificación y prevenir situaciones de sobredosificación.

En la **Ilustración 54** se presenta una síntesis de los resultados obtenidos.



Ilustración 54 Síntesis de resultados obtenidos. Fuente: imagen generada con ChatGPT.

Capítulo 6

Conclusiones, limitaciones y perspectivas futuras

6.1 Conclusiones

La presencia de manganeso en las fuentes de abastecimiento requiere la incorporación de tecnologías específicas cuando las barreras convencionales no permiten mantener de forma sostenida la calidad del agua tratada. Esta necesidad no se limita al cumplimiento del valor máximo permitido, ya que concentraciones relativamente bajas pueden favorecer la acumulación de depósitos en las redes de distribución y generar posteriormente episodios de turbiedad, color y rechazo por parte de los consumidores. En consecuencia, resulta técnicamente razonable establecer objetivos operacionales más exigentes cuando las características y antecedentes del sistema así lo justifiquen.

El análisis desarrollado permitió establecer que el control del manganeso requiere favorecer la transformación del Mn(II) soluble hacia formas precipitadas removibles, principalmente MnO_2 y, bajo determinadas condiciones, MnOOH. La integración de la ecuación de Nernst y los diagramas de Pourbaix con el análisis cinético resultó necesaria para relacionar las condiciones termodinámicamente favorables con la posibilidad de que las transformaciones ocurran dentro de los tiempos efectivamente disponibles en planta.

Tanto el dióxido de cloro como el permanganato de potasio resultaron adecuados para el control del manganeso, aunque presentan ventajas y limitaciones diferentes. Dentro del término de oxidación en fase acuosa, el dióxido de cloro presenta una menor dependencia cinética respecto del pH, mientras que el permanganato de potasio se acelera más intensamente al aumentar esta variable. En consecuencia, el ClO_2 conserva una

ventaja relativa en condiciones de pH bajo, mientras que el $KMnO_4$ puede alcanzar velocidades iguales o superiores en condiciones neutras a alcalinas. Esta comparación no implica una superioridad universal de ninguno de los oxidantes, dado que el comportamiento global depende además de la temperatura, la dosis, la matriz, los mecanismos de adsorción y oxidación superficial y el tiempo disponible. El dióxido de cloro requiere controlar la formación de cloritos y cloratos, mientras que el permanganato favorece la formación de MnO_2 y, de acuerdo con la bibliografía revisada, no presenta subproductos halogenados comparables a los asociados al cloro, aunque su efectividad depende de las condiciones de aplicación y presenta el riesgo de incorporar manganeso residual ante una sobredosificación. Por lo tanto, la selección del oxidante debe considerar la matriz de agua, el pH, la temperatura, los tiempos disponibles, el punto de dosificación, las etapas posteriores y los controles operacionales, y no exclusivamente su potencial oxidante o la dosis estequiométrica.

El análisis de las interacciones entre productos mostró que no existen fundamentos para recomendar la aplicación próxima o simultánea de dióxido de cloro y permanganato de potasio. Asimismo, el contacto de los oxidantes con carbón activado en polvo antes de completar sus reacciones puede disminuir la eficacia de ambas etapas. Estos resultados respaldan la conveniencia de establecer una separación espacial o temporal adecuada entre los procesos de oxidación y adsorción.

La estrategia de cinco niveles desarrollada aborda este riesgo mediante la interpretación conjunta del manganeso residual, la detección de permanganato mediante DPD, el pH y el Eh, la turbiedad y la demanda de cloro evaluada a través del cloro residual en los depósitos. Estos controles se complementan con la inspección visual. Su principal fortaleza reside en no hacer depender la toma de decisiones de un único indicador.

La utilización de permanganato de potasio como interoxidante antes de la filtración presentó una factibilidad técnica y operacional favorable para el caso estudiado. Su aplicación sobre agua clarificada reduce las demandas competitivas presentes en el agua bruta, permite orientar una mayor fracción del oxidante hacia el manganeso residual y sitúa la formación de precipitados inmediatamente antes de una barrera capaz de retenerlos. La presencia de MnO_2 sobre el medio filtrante podría aportar mecanismos adicionales de adsorción y oxidación heterogénea, aunque esta contribución requiere validación experimental específica.

La sustitución de la intercloración disminuye además el contacto temprano del cloro con la materia orgánica remanente. Las dos campañas realizadas posteriormente a la implementación mostraron bajos Índices THM bajo la nueva configuración. Particularmente, en agosto de 2026 se determinó directamente un Índice THM de 0,2 en el agua producida en la Laguna del Cisne luego de la cloración final y antes de su mezcla con el aporte metropolitano, frente a 0,6 en el agua metropolitana analizada simultáneamente. Esta evidencia fortalece los resultados preliminares obtenidos en febrero; sin embargo, la ausencia de una serie sistemática Pre/Post bajo condiciones comparables no permite demostrar cuantitativamente una reducción atribuible exclusivamente al cambio operacional.

La implementación en la Usina Laguna del Cisne mostró que la estrategia puede integrarse a una planta convencional y mantenerse en operación bajo condiciones reales. La evaluación estadística aportó evidencia cuantitativa consistente con un cambio favorable del comportamiento operacional: entre los regímenes pre y post, la turbiedad media del agua elevada disminuyó un 41,2 %. El manganeso en agua elevada presentó valores medios entre 20,7 % y 24,4 % menores en el período Post al restringir el análisis

a rangos definidos de manganeso en agua bruta, con diferencias estadísticamente significativas. Sin embargo, la carga de manganeso en la fuente permaneció menor en el período Post dentro de dichos subconjuntos, por lo que estas diferencias no permiten cuantificar de manera independiente el efecto de la modificación operacional sobre la remoción de manganeso. Asimismo, la asociación positiva y significativa entre manganeso y turbiedad observada en el régimen Pre dejó de resultar significativa en el régimen Post. Estos resultados deben interpretarse considerando el carácter observacional de la comparación y no permiten atribuir exclusivamente a la modificación operacional todas las variaciones observadas.

En conjunto, los resultados permiten considerar alcanzado el objetivo general de aportar al conocimiento sobre la utilización de oxidantes químicos para el control del manganeso, mediante el análisis de sus transformaciones, la comparación entre dióxido de cloro y permanganato, sus interacciones con otras etapas del tratamiento, los riesgos operacionales asociados y la evaluación de la interoxidación previa a la filtración.

El principal aporte de la investigación consiste en integrar fundamentos termodinámicos, cinéticos y operacionales en una estrategia concreta de interoxidación con permanganato de potasio, acompañada por un esquema multivariable de control y una metodología de ajuste progresivo de los niveles de alerta de Eh y de la dosis máxima. Su valor no reside únicamente en modificar el punto de dosificación, sino en vincular las condiciones de reacción, las demandas competitivas de la matriz, la filtración como barrera de separación y el monitoreo operacional dentro de una misma estrategia de control del manganeso. La experiencia en la Laguna del Cisne proporciona así un marco metodológico susceptible de ser evaluado y adaptado en otros sistemas con problemáticas similares.

En respuesta a la pregunta central de investigación, los resultados obtenidos indican que la interoxidación con $KMnO_4$ aplicada sobre agua clarificada constituye, para el caso de la Usina Laguna del Cisne, una estrategia técnicamente viable y asociada a un comportamiento operacional favorable para el control del manganeso. No obstante, el carácter observacional de la implementación no permite aislar completamente su efecto respecto de otras variables concurrentes, por lo que la magnitud de la mejora deberá consolidarse mediante un seguimiento de mayor duración y modelos multivariables.

6.2 Limitaciones

El alcance de los resultados obtenidos debe interpretarse considerando las simplificaciones y restricciones metodológicas propias de la investigación.

El análisis termodinámico se desarrolló mediante fronteras hipotéticas de equilibrio entre especies seleccionadas, utilizando potenciales estándar y simplificaciones respecto a actividades, fases sólidas y composición del agua. Dado que el proceso de potabilización constituye un sistema dinámico y abierto, las regiones obtenidas deben interpretarse como zonas de predominio termodinámico relativo y no como una representación del equilibrio real ni como una predicción de la velocidad, grado de conversión o retención posterior de los precipitados. Asimismo, el ORP medido en planta corresponde generalmente a un potencial mixto, por lo que su principal utilidad reside en el seguimiento de tendencias y desviaciones respecto a condiciones operacionales previamente caracterizadas.

El análisis cinético se apoyó en parámetros obtenidos por Van Benschoten et al. (1992) para una matriz experimental diferente de la Laguna del Cisne. Para facilitar la comparación se aisló el término de oxidación en fase acuosa del modelo completo, por lo que los tiempos $t_{90,aq}$ calculados no incluyen adsorción ni oxidación superficial sobre

MnO_2. El escenario de dosificación 2× estequiométrica corresponde a una hipótesis comparativa de esta tesis y difiere de las dosis empleadas originalmente por esos autores. Se integró el consumo estequiométrico del oxidante dentro del término homogéneo; aun así, no se modelaron demandas competitivas, mezcla, nucleación, transferencia de masa ni retención en filtros. Los escenarios de 0,1 mg/L Mn y pH 8,5 exceden parcialmente el intervalo experimental utilizado para ajustar el modelo original y deben considerarse análisis de sensibilidad. En consecuencia, los valores calculados son referencias comparativas y no consignas directas de tiempo o dosificación para planta.

La evaluación de la estrategia de interoxidación se realizó en una única planta mediante una comparación observacional antes-después, por lo que no permite aislar completamente el efecto de la modificación operacional respecto de otras variables concurrentes. Para el análisis estadístico se utilizaron manganeso y turbiedad determinados en agua elevada por corresponder al mismo punto del sistema y disponer de series con adecuada continuidad; sin embargo, esta corriente puede recibir aportes variables de otros sistemas y, por tanto, no representa una medida aislada de la eficiencia específica del tratamiento de Laguna del Cisne. Adicionalmente, las series temporales pueden presentar autocorrelación, dependencia que no es modelada explícitamente por las pruebas estadísticas aplicadas. En consecuencia, la significancia obtenida debe interpretarse conjuntamente con la magnitud absoluta y relativa de los cambios, los estadísticos descriptivos y la consistencia de las tendencias observadas.

Los reclamos de calidad constituyen un indicador indirecto y no específico del desempeño del tratamiento, ya que pueden estar influenciados por maniobras, limpiezas, roturas, variaciones hidráulicas, desprendimientos de depósitos y factores asociados al registro y percepción de los usuarios. Por ello, su asociación con la turbiedad debe

interpretarse como evidencia temporal complementaria y no como una relación causal directa.

El período de operación de la nueva configuración es todavía limitado para evaluar su comportamiento frente a toda la variabilidad estacional y sus efectos de largo plazo. En particular, la contribución del MnO_2 acumulado sobre el medio filtrante a los mecanismos de adsorción, oxidación autocatalítica y retención física fue inferida a partir del análisis teórico, la bibliografía y las observaciones operativas, pero no fue medida directamente. Estos mecanismos deben considerarse, por tanto, fundamentos plausibles sujetos a validación experimental específica.

Los ensayos con DPD permitieron identificar su potencial como herramienta operativa semicuantitativa para la detección de permanganato residual. Sin embargo, el método no fue validado respecto de su sensibilidad, repetibilidad, exactitud, límites de detección y cuantificación e interferencias asociadas a otros oxidantes, al color natural del agua y a la presencia de MnO_2 particulado. Por ello, su utilización debe considerarse actualmente como un control complementario de alerta y no como un método específico y definitivo de cuantificación del permanganato.

La evaluación de trihalometanos como indicadores de subproductos asociados a la cloración se sustentó en dos campañas puntuales realizadas después de la eliminación de la intercloración y no en una serie sistemática de determinaciones pre/post. La segunda campaña permitió determinar directamente un Índice THM de 0,2 en el agua producida por Laguna del Cisne luego de la cloración final y antes de su mezcla con el aporte metropolitano, fortaleciendo la evidencia de bajos niveles de THM bajo la configuración actual. Sin embargo, al no disponerse de una campaña equivalente previa a la modificación y bajo condiciones comparables de calidad del agua, dosis de cloro,

temperatura y tiempo de contacto, estos resultados no permiten cuantificar una reducción causal atribuible exclusivamente al cambio operacional.

Finalmente, la transferencia de la propuesta a otras plantas debe realizarse con cautela. Su aplicabilidad dependerá de las características de la fuente, la concentración y especiación del manganeso, la alcalinidad, la materia orgánica, la temperatura, los tiempos de contacto, la eficiencia de la clarificación, el tipo y estado de los filtros y la capacidad de monitoreo disponible. En este sentido, los resultados obtenidos permiten sustentar una metodología y una configuración técnicamente promisoria, pero no establecen una solución universal aplicable a todos los sistemas.

6.3 Perspectivas futuras

Los resultados obtenidos abren diferentes líneas de trabajo orientadas tanto a consolidar la estrategia operacional desarrollada como a profundizar el conocimiento de los procesos involucrados.

Una primera línea corresponde a extender y consolidar el seguimiento de largo plazo de la interoxidación en la Laguna del Cisne. La continuidad de las series de manganeso, turbiedad y reclamos permitirá evaluar el comportamiento de la nueva configuración frente a una mayor variabilidad estacional, episodios extremos de manganeso y diferentes condiciones operacionales. Este seguimiento debería complementarse con variables explicativas como temperatura, caudal tratado, pH, Eh, dosis de oxidantes, pérdida de carga y estado de los filtros, así como incorporar una serie sistemática de color. La ampliación del período de observación permitiría avanzar desde la comparación exploratoria pre/post hacia modelos multivariables o de series temporales capaces de controlar parcialmente la influencia de variables concurrentes y estimar con mayor robustez el efecto asociado al cambio operacional.

Una segunda línea consiste en consolidar la metodología de ajuste y control operacional propuesta en el apartado 4.12.2. La integración de ensayos controlados con agua decantada y registros sistemáticos de planta permitiría construir relaciones entre Eh, pH, dosis de $KMnO_4$, permanganato residual mediante DPD y variación del manganeso entre agua decantada y filtrada, estableciendo progresivamente intervalos operacionales y niveles de alerta propios de la planta. Estos límites deberán ajustarse frente a cambios en la calidad del agua, temperatura, caudal y condiciones hidráulicas. A partir de esta caracterización podría avanzarse posteriormente hacia sistemas de alarmas o

automatización parcial de la dosificación, manteniendo verificaciones analíticas independientes.

Una tercera línea debería orientarse a la validación experimental de los mecanismos y herramientas que sustentan la estrategia. Resulta especialmente relevante cuantificar la cantidad, distribución y estabilidad del MnO_2 acumulado sobre el medio filtrante y determinar su contribución relativa a los mecanismos de adsorción y oxidación autocatalítica, así como su evolución durante los ciclos de filtración y lavado. Complementariamente, sería conveniente desarrollar parámetros cinéticos específicos para el agua de la Laguna del Cisne y validar la determinación de permanganato residual mediante DPD respecto a sensibilidad, repetibilidad, selectividad e interferencias. Estos estudios permitirían reducir la incertidumbre asociada a mecanismos y parámetros que actualmente se sustentan principalmente en referencias bibliográficas, ensayos preliminares y observaciones operacionales.

Una cuarta línea corresponde a ampliar la evaluación hacia el desempeño integral del tratamiento. En particular, resulta conveniente continuar las campañas de compuestos orgánicos purgables, manteniendo el Índice THM como indicador principal para evaluar la formación de subproductos asociada a la cloración mediante muestreos simultáneos en puntos representativos del sistema y bajo diferentes condiciones estacionales y operacionales. Los resultados obtenidos en febrero y agosto de 2026 proporcionan una base inicial, pudiendo ser complementados para estudios más robustos con el registro simultáneo de dosis de cloro, cloro residual, temperatura, pH, carbono orgánico y tiempos de contacto.

Asimismo, el seguimiento de color, hierro, olor, sabor y otros parámetros permitiría evaluar posibles beneficios adicionales de los oxidantes. La comparación entre

preoxidación e interoxidación debería complementarse además mediante balances de masa y consumo químico, considerando dosis específicas, producción de sólidos, frecuencia de lavados, consumo de alcalinizante y costos, de manera de avanzar desde la evaluación de factibilidad técnica hacia una valoración integral del proceso.

Finalmente, resulta de interés evaluar alternativas tecnológicas y la transferibilidad de la metodología desarrollada. Entre ellas se encuentra la posible utilización de dióxido de cloro como interoxidante, cuya menor dependencia cinética respecto del pH y su elevada velocidad bajo condiciones favorables podrían resultar de interés, particularmente en escenarios de pH relativamente bajo o con tiempos reducidos antes de la filtración, aunque requiere evaluar la formación de clorito y clorato, las condiciones de mezcla y su interacción con la desinfección final. En sistemas que utilizan carbón activado en polvo, deberían estudiarse experimentalmente las separaciones y secuencias de aplicación necesarias para minimizar interferencias. También resulta de interés evaluar otros esquemas de coagulación, incluido el uso de cloruro férrico, distinguiendo sus posibles efectos sobre la oxidación, coprecipitación, adsorción y clarificación. La aplicación del enfoque en otras plantas de fuente superficial, con diferentes condiciones de alcalinidad, materia orgánica, concentración de manganeso y configuración de filtros, permitiría determinar el grado de transferibilidad de la propuesta y establecer criterios más generales para seleccionar entre preoxidación, interoxidación o estrategias combinadas.

La continuidad de estas líneas permitiría consolidar y ampliar la metodología desarrollada, evaluar su desempeño a largo plazo y determinar su transferibilidad a otros sistemas de tratamiento.

Referencias

Aieta, E. M., & Berg, J. D. (1986). A review of chlorine dioxide in drinking water treatment. *American Water Works Association, 78*(6), 62–72.

Archer, M. D. (2011). Genesis of the Nernst equation. *Electrochemistry, Past and Present, Chapter 8*, 115–126.

Australian Government. (2017). *National Water Quality Management Strategy, Australian Drinking Water Guidelines 6.*

Barrera Martínez, D. (2017). *Remoción de manganeso en la planta de tratamiento de agua potable de Tocancipá–Cundinamarca. Tesis Ingeniería Civil.* Escuela Colombiana de Ingeniería Julio Garavito.

Bartel, H.-G., & Huebener, R. P. (2007). *Walther Nernst—Pioneer of physics and of chemistry.* World Scientific Publishing Co. Re. Ltd.

Black & Veatch Corporation. (2009). *White's handbook of chlorination and alternative disinfectants.* John Wiley & Sons, Inc.

Cadena, F., & Peters, R. (1988). Evaluation of chemical oxidizers for hydrogen sulfide control. *60*(7), 1259–1263. http://www.jstor.org/stable/25043633

Caggiani, A., Castagnino, G., Di Maio, J., Fierro, E., Garat, S., Iriburo, A., & Laguardia, J. (2008). Control en la formación de trihalometanos (THMs) en la ciudad de Fray Bentos y adaptaciones que se realizaron en el tratamiento con los resultados obtenidos. *VI Congreso AIDIS—"La Ingeniería Ambiental en un país productivo y natural"*. Montevideo.

California Water Boards. (s. f.). *California Water Boards*. Recuperado el 7 de julio de 2025, de

https://www.waterboards.ca.gov/drinking_water/certlic/drinkingwater/Manganese.html

Carlson, M. A. (1988). *Oxidation of trihalometane-precursors and manganese(II) by chlorine dioxide and permanganate.* Doctor of Philosophy in Civil Engineering—Faculty of the Virginia Polytechn Institute and State University.

Cha, K. Y., Crimi, M., Urynowicz, M. A., & Borden, R. C. (2012). Kinetics of permanganate consumption by natural oxidant demand in aquifer solids. *Environmental Engineering Science, 29*(7).

Ciribelli, B. N., Colmati, F., & Souza, E. (2020). Nernst equation applied to electrochemical systems and centenary of his Nobel Prize in chemistry. *International Journal for Innovation Education and Research*, 14.

Corrosion Doctors. (s. f.). *Corrosion Doctors*. Recuperado el 2 de febrero de 2026, de https://www.corrosion-doctors.org/Biographies/PourbaixBio.htm

Dhilleswararao, V., Subbarao, M., & Muralikrishna, M. (2019). Removal of manganese(II) from aqueous solution by chemically activated Thuja Occidentalis leaves carbon (CATLC) as an adsorbent: Adsorption equilibrium and kinetic studies. *Physical Chemistry Research, 7*(1), 11–26.

Elsheikh, M. A., Guirguis, H. S., & Fathy, A. (2016). A comparative study of methods used for Fe and Mn oxidation and removal from groundwater. *Journal of Engineering and Applied Science, 63*(4), 277–292.

Eugene R. Weiner, P. (2000). *Applications of environmental chemistry: A practical guide for environmental.* Lewis Publishers.

Evangelou, V. P. (1998). *Environmental soil and water chemistry: Principles and applications.* John Wiley & Sons, Inc.

Gilbert, G., Bregt, S., Satoshi, T., & Delmer, W. W. (1990). Minimizing chlorite ion and chlorate ion in water treated with chlorine dioxide. *American Water Works Association, 82*(4), 160–165.

Goodwill, J. E., Mai, X., Jiang, Y., Reckhow, D. A., & Tobiason, J. E. (2016). Oxidation of manganese(II) with ferrate: Stoichiometry, kinetics, products and impact of organic carbon. Chemosphere, 159, 457–464.

Government of Canada. (2019). *Guidelines for Canadian drinking water quality: Guideline technical document—Manganese.*

Hair, D. H. (1987). *An investigation of the oxidative potential of potassium permanganate and chlorine dioxide during the oxidation of reduced manganese.* Virginia Polytechnic Institute and State University: Master of Science / Environmental Engineering.

Harris, D. C. (2015). *Quantitative chemical analysis* (9th ed.). Springer-Verlag Berlin Heidelberg.

Hiroshi Wakayama. (2003). *Revision of drinking water quality standards in Japan*. Recuperado el 4 de agosto de 2025, de www.nilim.go.jp/lab/bcg/siryou/tnn/tnn0264pdf/ks0264011.pdf

HSC Chemistry™ Software. (s. f.). *Metso*. Recuperado el 14 de diciembre de 2025, de https://www.metso.com/portfolio/hsc-chemistry/

Instituto Uruguayo de Normas Técnicas (UNIT). (2008). UNIT 833:2008. Agua potable. Requisitos. 2.ª edición. Montevideo, Uruguay.

IWA. (2001). *Odours in wastewater treatment.* IWA Publishing.

James, C. N., Copeland, R. C., & Lytle, D. A. (2004). Relationships between oxidation-reduction potential, oxidant, and pH in drinking water. *AWWA Water Quality*

Technology Conference, San Antonio, TX. https://www.ecs.umass.edu/cee/reckhow/courses/697J/Papers/ORP%20paper%20Wittbold.pdf

Jeffery, G. H., Bassett, J., Mendham, J., & Denney, R. C. (1989). *Vogel's textbook of quantitative chemical analysis* (5th ed.). Longman Scientific & Technical.

Karadirek, I. E., Rizvanoglu, A. N., Okumus, B., Cansu-Aldemir, O., & Akdeniz, T. (2024). Fate and transport of chlorine dioxide: Modeling chlorine dioxide in water distribution systems. *Water Environment Research, 96*(8).

Knocke, W. R., Sinsabaugh, R. L., & Hoehn, R. C. (1987). Using alternative oxidants to remove dissolved manganese from waters laden with organics. *Journal AWWA, 79*(3), 75–79.

Knocke, W. R., Van Benschoten, J. E., Kearney, M. J., Soborski, A. W., & Reckhow, D. A. (1991). Kinetics of manganese and iron oxidation by potassium permanganate and chlorine dioxide. *American Water Works Association—Research & Technology, 83*(6), 80–87.

Kohl, P. M., & Medlar, S. J. (2006). *Occurrence of manganese in drinking water and manganese control.* AWWA/USEPA.

Kumarasamy, R., Tim, J., & Salom Gnana, T. V. (2021). *Microbial communities in coastal sediments, structure and functions* (pp. 79–117). Elsevier.

Laszakovits, J. R., Patterson, A., Hipsher, C., & MacKay, A. A. (2019). Diethyl phenylene diamine (DPD) oxidation to measure low concentration permanganate in environmental systems. *Water Research, 151*, 403–412.

Liping, L., Min, Z., Erdeng, D., Jingquan, W., Xiaohong, G., & Hongguang, G. (2024). Development of a new permanganate/chlorite process for water decontamination.

Environmental Science & Technology, 58(37), 16578–16588. https://doi.org/10.1021/acs.est.4c02257

Liu, X., Cai, H., Zou, J., Pang, Z., Yuan, B., Zhou, Z., & Cheng, Q. (2018). Spectrophotometric determination of trace permanganate in water with N,N-diethyl-p-phenylenediamine (DPD). *Chemosphere, 212*, 604–610.

Lytle, A. C., & Darren, A. (2014). Measuring the oxidation–reduction potential of important oxidants in drinking water. *Journal AWWA, 106*(1), 10–20.

Manahan, S. E. (2000). *Environmental chemistry* (7th ed.). Lewis Publishers.

McMinniman, C. (2024). *Selection of iron and manganese removal technology for integration with existing small-scale water treatment facilities.* BScE—Chemical, University of New Brunswick, 2019, A Report—Master of Engineering.

Mehner, T., & Tockner, K. (2022). *Encyclopedia of inland waters* (2nd ed., Vol. 3, pp. 157–168). Elsevier.

Michelena, A., Martínez, M., & Manion, I. (2008). Mejora de la calidad del agua tratada mediante la aplicación de polielectrolitos e intercloración. Experiencia en la planta de Aguas Corrientes. *"La Ingeniería Ambiental en un país productivo y natural", VI Congreso Nacional AIDIS Uruguay*, 6.

Ministry of Health CANADA. (2019). *Guidance on manganese in drinking water.* gov.bc.ca.

Mumford, K. G., Thomson, N. R., & Allen-King, R. M. (2005). Bench-scale investigation of permanganate natural oxidant demand kinetics. *Environmental Science & Technology, 39*(8).

Omri, A., & Benzina, M. (2012). Removal of manganese(II) ions from aqueous solutions by adsorption on activated carbon derived a new precursor: Ziziphus spina-christi seeds. *Alexandria Engineering Journal, 51*, 343–350.

OMS. (1958). *International standards for drinking-water.*

OMS. (2005). *Chlorite and chlorate in drinking-water: Background document for development of WHO guidelines for drinking-water quality.* WHO.

OMS. (2006). *Guidelines for drinking-water quality.*

OMS. (2021). *Manganese in drinking water.*

OMS. (2026). Guidelines for drinking-water quality. World Health Organization 2026.

OSE, MN_PSA_V03. (2024). *Manual del Plan de Seguridad de Agua del Sistema Atlántida.*

Pang, Z., Cai, Y., Xiong, W., Xiao, J., & Zou, J. (2021). A spectrophotometric method for measuring permanganate index (CODMn) by N,N-diethyl-p-phenylenediamine (DPD). *Chemosphere, 266*.

Pesterfield, L. L., Maddox, J. B., Crocker, M. S., & Schweitzer, G. K. (2012). Pourbaix (E–pH-M) diagrams in three dimensions. *Journal of Chemical Education, 89*(7), 891–899.

Phatai, P., Wittayakun, J., Grisdanurak, N., Chen, W. H., Wan, M. W., & Kan, C. C. (2010). Removal of manganese ions from synthetic groundwater by oxidation using KMnO4 and the characterization of produced MnO2 particles. *Water Science & Technology, 62*(8), 1719–1726.

Poinssot, C., & Geckeis, H. (2012). *Radionuclide behaviour in the natural environment.* Woodhead Publishing.

Rezzano, N., López, J., Bianchi, F., Dupuy, G., González, E., Larrea, D., . . . Carrasco, G. (2008). Remoción de manganeso en agua potable. *"La Ingeniería Ambiental en un país productivo y natural", VI Congreso Nacional AIDIS Uruguay*, 11.

Ríos, D. (2006). *Riesgos biológicos y subproductos de la desinfección en el agua de bebida. Tesis Maestría Ingeniería Ambiental Fing UdelaR, Uruguay.* OSE.

Rodríguez, E., Majado, M. E., Meriluoto, J., & Acero, J. L. (2007). Oxidation of microcystins by permanganate: Reaction kinetics and implications for water treatment. *Water Research, 41*, 102–110.

Rygel, A. C. (2006). *Manganese in drinking water distribution systems, PhD report.* Dalhousie University, Faculty of Engineering.

Schüring, J., Fischer, W., & Duijnisveld, W. (1999). *Redox: Fundamentals, processes and applications.* Springer.

Shule Duan, Zhimin, Q., Yu, L., Shaogang, L., Ting, X., Zhenyu, W., & Huiyu, D. (2025). A novel spectrophotometric method for determining the permanganate-based chemical oxygen demand (CODMn) using ABTS as an indicator. *ACS ES&T Water, 5*(7), 4035–4043.

Skoog, D. A. (2014). *Fundamentos de química analítica* (9.ª ed.). Cengage Learning Editores, S.A. de C.V., una Compañía de Cengage Learning, Inc.

Song, Y., Jiang, J., Qin, W., Zhu, J., Gu, J., & Ma, J. (2021). Simultaneous photometric determination of oxidation kinetics and average manganese valence in manganese products in situ formed in the reactions of aqueous permanganate with model organic compounds and natural organic matters. *Separation and Purification Technology, 256*.

Stumm, W., & Morgan, J. J. (1996). *Aquatic chemistry: Chemical equilibria and rates in natural waters.* John Wiley & Sons, Inc.

Świetlik, J., Raczyk-Stanisławiak, U., Biłozor, S., Ilecki, W., & Nawrocki, J. (2002). Effect of oxidation with chlorine dioxide on the adsorption of natural organic matter on granular activated carbon. *Polish Journal of Environmental Studies, 11*(4), 435–439.

UE Council. (2020). *Directive (EU) 2020/2184 of the European Parliament and of the Council of 16 December 2020 on the quality of water intended for human consumption.*

UNEP, O. (2022). Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants. *Expert meeting on Best Available Techniques and Best Environmental Practices under the Stockholm Convention*, 26.

University of Cambridge. (s. f.). *The Nernst equation and Pourbaix diagrams (all content)*. Recuperado el 11 de noviembre de 2025, de https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/pourbaix/printall.php

Urynowicz, M. A., Balu, B., & Udayasankar, U. (2008). Kinetics of natural oxidant demand by permanganate in aquifer solids. *Journal of Contaminant Hydrology, 96*, 187–194.

USEPA. (1983). *Reaction of activated carbon with aqueous chlorine and chlorine dioxide.* USEPA—Environmental Research Brief—Research and Development EPA—600/D—82-256.

USEPA. (1999). *Alternative disinfectants and oxidants guidance manual.* USEPA.

USEPA. (2003). *Health effects support document for manganese.*

Van Benschoten, J. E., Lin, W., & Knocke, W. R. (1992). Kinetic modeling of manganese(II) oxidation by chlorine dioxide and potassium permanganate. Environmental Science & Technology, 26(7), 1327–1333.

Vanone, L. O. (2018). *Potassium permanganate application together with powdered activated carbon for the removal of taste and odor causing compounds.* Polytechnic School of Milan / Polytechnic School of Sao Paulo University.

Weiner, E. (2008). *Aquatic chemistry—A practical guide.* CRC Press is an imprint of the Taylor & Francis Group, an informa business.

Wenhui, G., Yuexian, G., & Yu Zhong Xin, Y. (2020). The reactions of chlorine dioxide with inorganic and organic compounds in water treatment: Kinetics and mechanisms. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 2241–2630.

WHO. (2026 20 de junio). *Water safety planning*. https://www.who.int/teams/environment-climate-change-and-health/water-sanitation-and-health/water-safety-and-quality/water-safety-planning

Wood, G. (1998). Marcel Pourbaix. *British Corrosion Journal, 33*(4), 259–260.

Xu, J., Jegatheesan, V., Raveendran, R., & Chatelier, B. (2021). Option study to remove Mn^{2+} by $KMnO_4$ at a water treatment plant. *Process Safety and Environmental Protection, 152*, 327–337.

Yoon-jin, L., Hea-tae, K., & Un-gi, L. (2004). Formation of chlorite and chlorate from chlorine dioxide with Han River water. *Korean Journal of Chemical Engineering, 21*, 647–653.

Zapffe, C. (1933). The history of manganese in water supplies and methods for its removal. *American Water Works Association, 25*(5), 655–676.

Anexo I – Pourbaix, Nernst, Potencial Redox

I. Historia y el planteo de Pourbaix

Marcel Pourbaix nació en Myshega (Rusia) en 1904 y falleció en 1998. Estudió en Bruselas y se graduó en la Facultad de Ciencias Aplicadas de la Universidad Libre de Bruselas en 1927.

Es famoso técnicamente por su revolucionaria introducción y aplicación de los diagramas de potencial-pH (diagramas de Pourbaix), una piedra angular termodinámica y una herramienta fundamental para el estudio de los aspectos electroquímicos de la ciencia de la corrosión y la protección, así como de muchas disciplinas afines (Wood, 1998).

WALTHER NERNST (1864–1941), físico, químico, premio Nobel, cofundador de la fisicoquímica, profesor, director de investigación, inventor, autor de libros de texto, agricultor y diplomático, abarcó una amplia gama de actividades. El descubrimiento de su Ley Térmica, posteriormente conocida como la Tercera Ley de la Termodinámica, por la que recibió el Premio Nobel de Química en 1921, representó quizás su logro más destacado y reconocido (Bartel, y otros, 2007).

La ecuación de Nernst fue presentada por primera vez en 1887, donde relaciona la fuerza electromotriz de una celda electroquímica (potencial del electrodo) con las concentraciones y la temperatura de la solución. El potencial de la celda electroquímica se determina mediante electrodos catódicos y anódicos, en los que se producen las semirreacciones de reducción y oxidación (Ciribelli, y otros, 2020).

Dicha ecuación posteriormente resulta determinante para el planteo del vínculo entre el pH y Eh, lo cual en primera instancia es abordado por Clark y luego durante la obra de Pourbaix.

En la década de 1920, W. Mansfield Clark y sus colaboradores comenzaron a publicar una serie de artículos que informaban sobre estudios respecto a la interdependencia de los valores de pH y los potenciales de electrodo Eh. Se mostraron gráficos de pH versus Eh y de Eh versus pH, reportándose la publicación más antigua en 1928. Los autores estaban principalmente interesados en estos gráficos como ayudas interpretativas para las titulaciones redox, y solo definen una línea entre dos especies para cada sistema. También en 1920, Clark y sus colaboradores introdujeron una figura tridimensional en la que se representaban gráficamente el pH, Eh y el porcentaje de oxidación (Pesterfield, y otros, 2012).

Marcel J. N. Pourbaix comenzó a desarrollar diagramas E−pH en la década de 1930 (Wood, 1998). Para 1938, ya había ideado los diagramas de potencial-pH que le dieron fama. En 1939, justo antes del estallido de la Segunda Guerra Mundial, presentó a la Facultad su tesis doctoral, acompañada de una tesis titulada “Termodinámica de Soluciones Acuosas Diluidas. Representación Gráfica del Papel del pH y el Potencial” (Corrosion Doctors, s.f.). Debido a la segunda guerra mundial y cierta confusión entre el jurado sobre el signo del potencial del electrodo impidieron la finalización del proceso de graduación. Sin embargo, la tesis se presentó en la Universidad Técnica de Delft (Corrosion Doctors, s.f.).

En su tesis, Pourbaix presentó una metodología para la construcción de diagramas Eh−pH que ampliaron el trabajo de Clark para incluir más de dos especies, y en algunos casos, muchas más. Se escribieron ecuaciones para las líneas que conectan las especies y

se emplearon energías de Gibbs estándar para calcular las posiciones de las líneas mediante la ecuación de Nernst y las expresiones de constantes de equilibrio apropiadas. Se presentaron diagramas completos para Fe, Cu, Cr y N. Pourbaix continuó el desarrollo de estos diagramas Eh−pH junto a otros investigadores. A finales de 1958, se habían publicado diagramas Eh−pH para más de 40 elementos. En 1963, Marcel Pourbaix publicó un libro titulado Atlas d'equilibres electrochimiques, editado por él mismo, que fue traducido al inglés en 1966 por James A. Franklin como "Atlas of Electrochemical Equilibria". En este volumen, Pourbaix y numerosos colaboradores presentaron diagramas Eh−pH para 90 elementos diferentes (Pesterfield, y otros, 2012).

Mucho más tarde, en la década de 1990, Pourbaix elaboró el *Atlas de equilibrios químicos y electroquímicos en presencia de una fase gaseosa*, ampliando la propuesta realizada inicialmente en su tesis. Durante su carrera, tanto individualmente como con sus colaboradores, publicó cerca de quinientos artículos (Wood, 1998).

El mencionado Atlas corresponde a la obra maestra de Pourbaix, lo cual tuvo impactos trascendentes en ramas como la química del agua y el ambiente. De hecho, es difícil no encontrar en libros de esta temática la mención y ejemplos de cálculo referidos a los diagramas de Pourbaix.

Diversos trabajos han planteado la herramienta de los diagramas de Pourbaix, entre ellos asociados a la química del agua, tanto en ambientes naturales, así como durante aplicaciones al tratamiento del agua y aguas residuales.

En general, los diagramas de Pourbaix son presentados a 25 °C, aunque es posible elaborarlos a diferentes temperaturas, presentando además dependencia con las concentraciones. El análisis respecto a la temperatura y concentraciones de algún

compuesto se ha planteado incorporando una tercera variable (además del pH y Eh), dando lugar a los diagramas tridimensionales propuestos (Pesterfield, y otros, 2012).

En el presente trabajo se plantea un análisis de sensibilidad respecto a la temperatura y concentración para el caso del manganeso, además analizando las concentraciones de carbono inorgánico y su implicancia sobre la precipitación de $MnCO_3$.

La interpretación de los diagramas de Pourbaix puede conducir a conclusiones incorrectas cuando se trasladan directamente sus fronteras termodinámicas a sistemas reales fuera del equilibrio. Las líneas del diagrama se construyen imponiendo condiciones de equilibrio entre pares de especies y empleando relaciones reversibles. Sin embargo, las transformaciones reales pueden estar controladas por limitaciones cinéticas, cambios de fase, fenómenos de nucleación, catálisis superficial, transferencia de masa y reacciones competitivas. Por ello, una especie termodinámicamente inestable puede persistir durante períodos prolongados, mientras que una especie estable puede no formarse en una cantidad o velocidad operacionalmente relevante.

Las empresas de agua potable no realizan mediciones redox de forma generalizada, en parte debido a su escasa comprensión (James, y otros, 2004).

Las mediciones de ORP se utilizan con frecuencia de forma incorrecta, se malinterpretan y rara vez se utilizan en el sector del agua potable (James, y otros, 2004).

Sobre la utilización del Eh y su medición se profundiza en el apartado siguiente.

II. Relación Eh y ORP

Se presentan a continuación algunas precisiones sobre lo que se ha manejado en el presente trabajo respecto al potencial redox (Eh) y lo que significa su determinación, así como el del parámetro de medición ORP5 (por sus siglas en inglés).

En el libro *Redox Fundamentals, Processes and Applications* (Schüring, y otros, 1999) se analiza en detalle la interpretación y medición del potencial redox, así como se debate su alcance y utilidad. Una pregunta que se realiza al comienzo de este libro corresponde a: *Redox – Potential or Problem?* A continuación, se plantean algunas consideraciones sobre la medición del potencial redox, basadas y adaptadas de dicho trabajo.

Las mediciones de potencial redox (Eh u ORP) se fundamentan, en términos teóricos, en el comportamiento electroquímico de sistemas reversibles capaces de intercambiar electrones con un electrodo inerte, habitualmente de platino. Bajo condiciones ideales de equilibrio, el potencial medido debería representar el estado redox predominante del sistema, asociándose valores elevados con condiciones oxidantes y valores bajos con ambientes reductores para un determinado par redox.

Sin embargo, en aguas naturales y sistemas de tratamiento esta interpretación resulta considerablemente más compleja. En la práctica, múltiples pares redox pueden coexistir simultáneamente, contribuyendo de manera diferencial al intercambio electrónico con la superficie del electrodo. En estas condiciones, el potencial registrado corresponde generalmente a un potencial mixto, dominado principalmente por aquellos

[5] Oxidation-reduction potential.

sistemas que presentan mayores corrientes de intercambio y una transferencia electrónica suficientemente rápida, adaptado de Schüring y otros (1999)..

La respuesta electroquímica también depende de la capacidad catalítica del material del electrodo. En el caso de electrodos de platino, únicamente aquellos pares redox capaces de intercambiar electrones a velocidades adecuadas, contribuyen significativamente al potencial medido. Por este motivo, ciertas especies presentes en sistemas naturales, particularmente compuestos orgánicos complejos o sustancias húmicas asociadas a fases sólidas, pueden no reflejarse adecuadamente en las mediciones de Eh. En consecuencia, el valor medido debe interpretarse como un indicador operacional del estado redox dominante y no necesariamente como una representación exacta del equilibrio termodinámico global del sistema, adaptado de Schüring y otros (1999).

Muchas transformaciones redox presentes en medios naturales involucran además cambios de fase entre especies oxidadas y reducidas, lo que añade dificultades adicionales a la interpretación de los potenciales medidos. En sistemas acuáticos y sedimentos, por ejemplo, la actividad de especies reducidas disueltas como Fe(II) puede controlar significativamente la respuesta electroquímica, mientras que las especies oxidadas suelen encontrarse formando óxidos o hidróxidos poco solubles. Bajo estas condiciones, el potencial registrado refleja principalmente la actividad electroquímica de las especies solubles presentes en el medio, adaptado de Schüring y otros (1999).

Desde el punto de vista termodinámico, la aplicación rigurosa de la ecuación de Nernst requiere que las reacciones redox involucradas sean reversibles y alcancen condiciones cercanas al equilibrio. Sin embargo, en sistemas naturales y procesos de tratamiento de agua esto rara vez ocurre completamente, debido a la presencia de

reacciones heterogéneas, limitaciones cinéticas, procesos biológicos catalizados y coexistencia de múltiples pares redox fuera del equilibrio. Por esta razón, los valores de ORP medidos deben considerarse principalmente como herramientas de interpretación y no como descripciones precisas del equilibrio químico del sistema (Schüring, y otros, 1999).

Siguiendo la ecuación de Nernst, es posible establecer de manera aproximada diferentes regiones empíricas del potencial redox, asociadas a determinados procesos predominantes. En ambientes aeróbicos el oxígeno actúa como principal aceptor de electrones. Una vez agotado, comienzan a predominar secuencialmente otros procesos reductivos asociados a especies de manganeso, nitrato, hierro, azufre y carbono, dependiendo de las condiciones del sistema y de la actividad biológica presente, adaptado de Schüring y otros (1999).

De forma análoga a lo que ocurre con la interpretación práctica del pH en sistemas naturales, los valores de Eh pueden utilizarse como indicadores empíricos útiles para caracterizar tendencias redox dominantes, aun cuando no sea posible describir completamente todos los equilibrios químicos involucrados. En este sentido, las mediciones de ORP constituyen herramientas valiosas para interpretar el comportamiento de aguas naturales, adaptado de Schüring y otros (1999).

Este aspecto resulta particularmente relevante en el tratamiento del agua potable, donde especies como Mn(II) pueden persistir incluso bajo condiciones termodinámicamente favorables para su oxidación. La coexistencia de manganeso disuelto con oxígeno, así como la influencia de superficies catalíticas, oxidantes químicos y tiempos de reacción limitados, evidencian la importancia de considerar

simultáneamente aspectos termodinámicos y cinéticos durante la interpretación de los procesos de oxidación.

Sin embargo, el análisis de sistemas de tratamiento en los que se utilizan oxidantes químicos presenta algunas ventajas respecto al estudio de aguas naturales: el Eh puede estar fuertemente condicionado por la adición de oxidantes, las reacciones son de naturaleza predominantemente química y los tiempos de reacción son acotados. La adición de oxidantes fuertes puede modificar significativamente el ORP y, cuando el oxidante residual o sus productos presentan una respuesta electroquímica rápida sobre el electrodo, el par asociado puede contribuir de manera importante al potencial medido. Sin embargo, el valor registrado continúa siendo un potencial mixto y puede estar influido por otras especies reductoras, materia orgánica, fases sólidas y limitaciones de transferencia electrónica.

El principal riesgo de una interpretación incorrecta de esta medición surge cuando se fuerzan los valores registrados y se pretende interpretar los procesos únicamente a partir de equilibrios termodinámicos, adaptado de Schüring y otros (1999).

De forma genérica es posible expresar una semirreacción donde un compuesto denominado oxidante (Ox) acepta electrones formando un compuesto que denominaremos reducido (Red) (Schüring, y otros, 1999).

$$Ox + ne^{-} \rightarrow Red$$

Definiendo la actividad de electrones como $pE = -log(a_{e^-})$, y siendo n el número de electrones transferidos, es posible definir la constante de reacción K, y luego definir el Eh (Schüring, y otros, 1999):

$$K = \frac{a_{Red}}{(a_{Ox}).(a_{e^-})^n}$$

Para introducir el concepto de potencial redox es necesario incorporar la semirreacción de reducción del hidrógeno, la cual será considerada como la de referencia de forma genérica.

$\frac{1}{2}H_{2(g)} \rightarrow H^+ + e^-$ Por definición se tiene que $log(K) = 0$

Componiendo ambas semirreacciones, resulta ser la reacción completa:

$Ox + \frac{n}{2}H_{2(g)} \rightarrow Red + nH^+$

$K = \frac{(a_{Red}).(a_{H^+})^n}{(a_{Ox}).(p_{H_2})^{n/2}}$

Bajo condiciones estandarizadas de: presión parcial de gases de 1 atmósfera, concentración de iones 1M, temperatura de 25 °C, se define el potencial estándar E° como:

$$E° = \frac{2.3RT}{nF}.\log(K)$$

E°……..potencial en las condiciones estándar mostradas.

F…….constante de Faraday, 96485 C/mol.

n……..número de electrones intercambiados.

R…….constante de los gases, 8,314 J/(mol.K).

T…….temperatura en grados Kelvin.

2.3RT/F……..0,059 a 25 °C.

Bajo otras condiciones resulta la ecuación de Nernst:

$$E = E° + \frac{2.3RT}{nF}.\log\left[\frac{a_{Ox}}{a_{Red}}\right]$$

Siendo E el potencial redox respecto al electrodo normal de hidrógeno.

De forma análoga, es posible trabajar con el potencial de electrones (*pE*) como equivalente:

$$E_H = \frac{2{,}3RT}{F} pE \; ; \; pE = pE° + \frac{1}{n}.\log\left[\frac{a_{Ox}}{a_{Red}}\right]$$

El potencial redox puede medirse, en principio, con una celda electroquímica, donde se determina la diferencia de potencial entre un electrodo inerte (generalmente de platino) en contacto con un par redox en solución y un electrodo de referencia. El intercambio de electrones con las especies reducidas y oxidadas tiene lugar en el electrodo inerte. Si bien la teoría refiere al electrodo de referencia estándar de hidrógeno, en la práctica se suelen utilizar otros electrodos de referencia. Esta medición se realiza en ausencia de reacción neta en la celda, es decir, con corriente neta cero en la celda (Schüring, y otros, 1999).

Las mediciones de ORP son similares a las mediciones de pH y se definen mediante la ecuación de Nernst. Típicamente se realizan con electrodos de platino, plata-cloruro de plata (Ag-AgCl), pero existen otras sondas disponibles comercialmente. Las mediciones de ORP se determinan entre el electrodo inerte, en contacto con un par redox en solución y un electrodo de referencia, como un electrodo de hidrógeno estándar o un electrodo de referencia Ag-AgCl. El platino (u otro material inerte) permite la transferencia de electrones entre las especies oxidadas y reducidas del par redox a través de la interfaz del electrodo. El electrodo no contribuye a esta interacción, lo que la convierte en una medición pura de la transferencia de electrones de la especie. Las mediciones suelen estandarizarse para comparar los valores medidos con el trabajo de otros o con referencias basadas en relaciones químicas fundamentales. El electrodo de hidrógeno estándar es la referencia a partir de la cual se informa el potencial redox estándar, y la medición de ORP correspondiente se define como Eh. Si se utiliza un electrodo de referencia de hidrógeno estándar para realizar mediciones de ORP, el Eh se mide directamente. Sin embargo, las

mediciones de ORP rara vez se realizan con un electrodo de hidrógeno estándar, y las mediciones de ORP con electrodos disponibles comercialmente pueden convertirse a Eh mediante una conversión específica del material del electrodo de referencia proporcionado por el fabricante o disponible en libros de texto de referencia, el cual depende de la temperatura (LYTLE, y otros, 2014).

Otros electrodos utilizados corresponden a: cobre – sulfato de cobre o mercurio – cloruro de mercurio (University of Cambridge, s.f.).

$$E_{SHE} = ORP + E_{Ref}$$

Una propuesta general para el electrodo de Pt - Ag/AgCl es (Schüring, y otros, 1999) :

$E_{ref}\,(mV) = 207+0.7(25-T)$

El uso correcto del equipamiento implica utilizar la conversión suministrada por el fabricante de cada equipo de medición, así como realizar las calibraciones requeridas.

Anexo II – La ecuación de Nernst y los diagramas de Pourbaix. Aplicación al estudio del ambiente.

I. Presentación teórica

A continuación, se plantea una ecuación genérica en medio acuoso donde existen transferencias de electrones y protones, para la cual se propondrá una expresión general para la ecuación de Nernst (University of Cambridge, s.f.).

$$aA + mH^+ + ze^- \Leftrightarrow bB + cH_2O$$

La ecuación general de Nernst para esta condición resulta:

$$E = E° - \frac{2.3RT}{F}\frac{b}{z}.log(a_B) + \frac{2.3RT}{F}.\frac{a}{z}.log(a_A) - \frac{2.3RT}{F}.\frac{m}{z}pH$$

$F = 96485\ C/mol$

$R = 8{,}31\ J/mol.K$

A 25 °C = 298 K resulta:

$$E = E° - 0.059.\frac{b}{z}.log(a_B) + 0.059.\frac{a}{z}.log(a_A) - 0.059.\frac{m}{z}pH$$

Esto surge de las siguientes relaciones planteadas:

Se define el cociente de reacción *Q:*

$$Q = \frac{a_B^b.a_{H2O}^c}{a_A^a.a_{H+}^m}$$

$$\Delta G = \Delta G^o + 2.3.RT.log(Q)$$

$$\Delta G = -zFE$$

$$E_H = E_H^0 - \frac{2.3RT}{zF}.log(Q)$$

$$E_H = \frac{2{,}3RT}{F} pE$$

En algunas situaciones puede resultar útil trabajar con el potencial de electrones:

$$pE = -log(a_{e^-})$$

Variantes cuando solo hay transferencia de protones, dependencia del *pH* únicamente.

$$aA + mH^+ \Leftrightarrow bB + cH_2O$$

En este caso se aplica la relación que existe en el equilibrio entre Q=K y el cambio de energía libre en condiciones estándar. El cambio de energía libre será igual a cero en el equilibrio por definición.

$\Delta G = \Delta G^o + 2.3.RT.log(Q)$

$$\Delta G^o = -2.3.RT.log(Q) = -2.3.RT.log\left[\frac{a_B^b.a_{H2O}^c}{a_A^a.a_{H+}^m}\right]$$

$$\Delta G^o = -2.3RT.[b.\log(a_B) - a.\log(a_A) - m.\log(a_{H+})]$$

$$pH = -\log(a_{H+})$$

Resulta en una recta vertical, *pH=cte*.

$$pH = \frac{1}{m}\left[-\frac{\Delta G^o}{2.3RT} - b.\log(a_B) + a.\log(a_A)\right]$$

Variantes cuando solo hay transferencia de electrones, dependencia del E únicamente.

$$aA + ze^- \Leftrightarrow bB$$

La aplicación de la ecuación de Nernst resulta en una recta horizontal, E=cte.

$$E = E^\circ - \frac{2.3RT}{zF}[b.log(a_B) - a.log(a_A)]$$

II. Aplicación general al estudio del ambiente

En ambientes naturales en general, los límites del potencial Eh están regulados por dos procesos biológicos que actúan como extremos. Estos procesos están asociados a la presencia del oxígeno (respiración aeróbica) y los procesos fermentativos hasta la anaerobiosis pura.

En ambientes acuáticos esto se asocia a la estabilidad redox del agua, donde esta puede ser oxidada hacia el oxígeno o bien reducida a hidrógeno (Stumm, y otros, 1996).

$$2H^+ + 2e^- \Leftrightarrow H_{2(g)} \qquad E° = 0\,V$$

$$O_{2(g)} + 4H^+ + 4e^- \Leftrightarrow 2H_2O_{(l)} \qquad E° = 1{,}23\,V$$

Resolución para el oxígeno como aceptor de electrones a 25 °C:

$$O_{2(g)} + 4H^+ + 4e^- \Leftrightarrow 2H_2O_{(l)} \qquad E° = 1{,}23\,V$$

$$E = E° - 0.059.\frac{b}{z}.log(a_B) + 0.059.\frac{a}{z}.log(a_A) - 0.059.\frac{m}{z}pH$$

$$aA + mH^+ + ze^- \Leftrightarrow bB + cH_2O$$

$$E = 1{,}23 + 0.059.\frac{1}{4}.log(p_{O2}) - 0.059.\frac{4}{4}pH = 1{,}23 - 0{,}059pH$$

$$\underline{\boldsymbol{E = 1{,}23 - 0.059pH}}$$

Resolución para el hidrógeno como dador de electrones a 25 °C:

$$2H^+ + 2e^- \Leftrightarrow H_{2(g)} \qquad E° = 0\,V$$

$$aA + ze^- \Leftrightarrow bB$$

$$E = E° - \frac{2.3RT}{zF}[b.log(a_B) - a.log(a_A)]$$

$$E = 0 - \frac{0{,}059}{2}[1.log(p_{H2}) - 2.log(a_{H+})] = -0{,}059pH$$

$$\underline{\boldsymbol{E = -0{,}059pH}}$$

Estas rectas de los extremos naturales son indicadas en los diagramas elaborados en el presente trabajo (HSC Chemistry™ Software, s.f.) —así como en la mayor parte de los diagramas de Pourbaix construidos—. Nótese que mediante el uso de oxidantes químicos y durante el tratamiento del agua se manejan rangos superiores a los determinados por el oxígeno como oxidante, lo que se explica a partir del uso de compuestos con mayor poder oxidante.

Para la resolución se asume un valor de presión parcial igual a 1 tanto para el O_2 como para el H_2, siendo la hipótesis típica para la construcción de diagramas de Pourbaix. Si se consideran como variables, dan lugar a una familia de rectas dentro del diagrama de Pourbaix. Este comportamiento se muestra en la **Ilustración 55**.

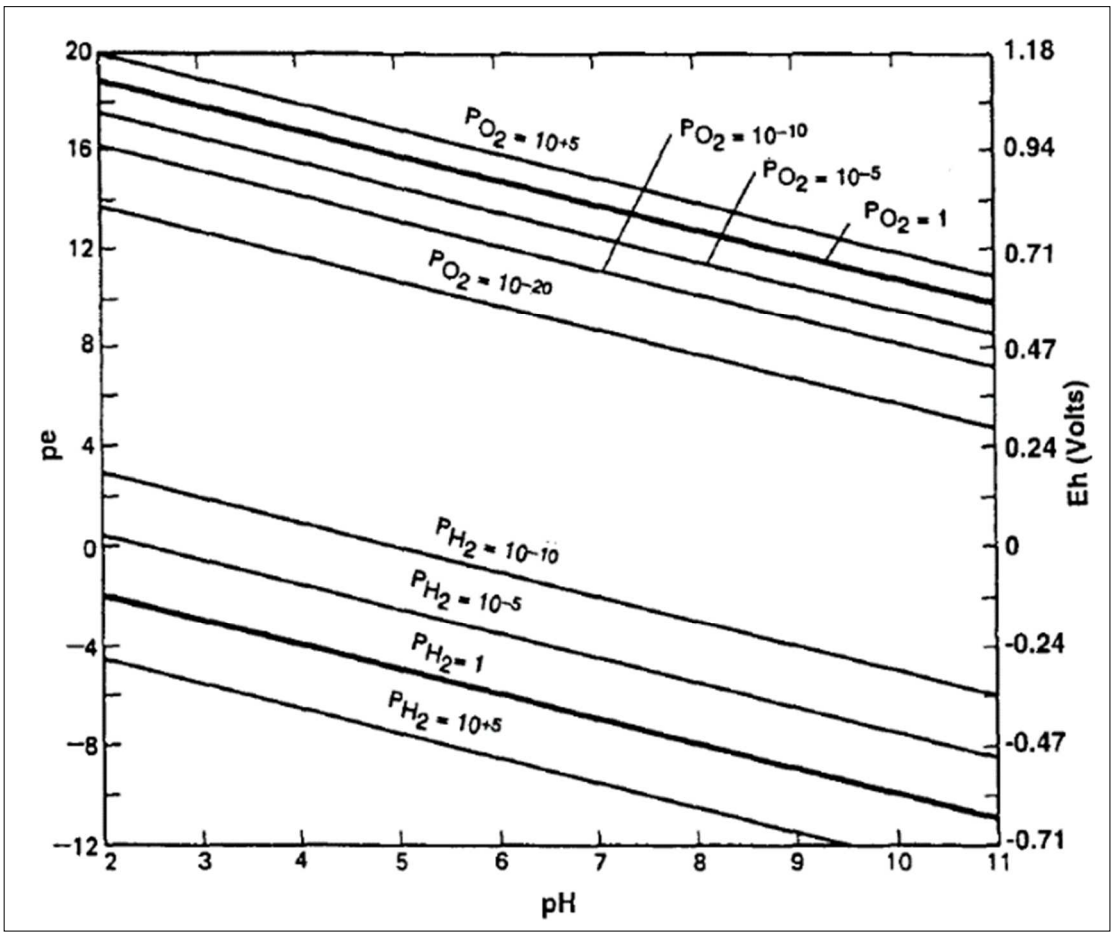


Ilustración 55 Extremos naturales de respiración aeróbica y anaerobiosis para diferentes presiones parciales de O_2 y H_2 (EVANGELOU, 1998).

Otra variante para los límites típicos de los diagramas de Pourbaix, dados por el oxígeno como aceptor de electrones y el hidrógeno como dador de electrones, corresponde a los diagramas tridimensionales presentados en (Pesterfield, y otros, 2012). El esquema tridimensional de los diagramas de Pourbaix se muestra en la **Ilustración 56**.

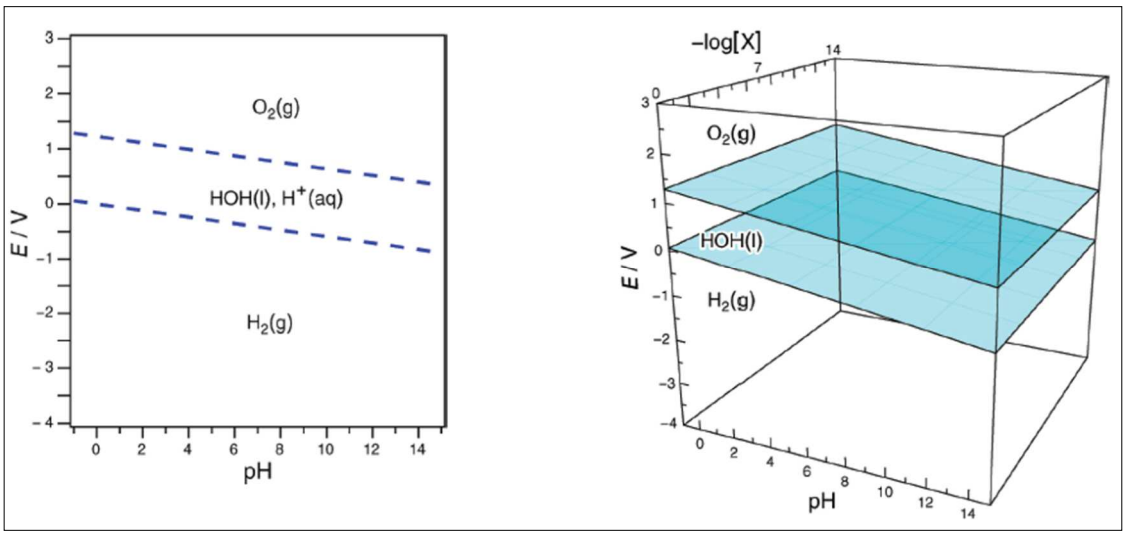


Ilustración 56 Diagrama Pourbaix para los límites ambientales típicos 2D y 3D (Pesterfield, y otros, 2012).

La determinación del potencial redox en aguas naturales presenta dificultades fundamentales. La mayoría de las reacciones redox importantes, como O_2/H_2O, NO_3^-/N_2, NO_3^-/NH_4^+, SO_4^{2-}/HS^- y CO_2/CH_4, son reacciones muy lentas, que ocurren solo bajo las condiciones de catálisis microbiana. Estas reacciones implican el intercambio de varios electrones y la presencia de mecanismos complejos. La corriente de intercambio de estas reacciones en un electrodo es generalmente insuficiente para establecer un potencial estable. Entre los pares redox en aguas naturales, el par Fe(II)/(III) es el más importante que intercambia electrones en un electrodo a tasas suficientes, especialmente a pH ácido (Schüring, y otros, 1999).

Una medición fiable del potencial redox requiere que se establezca el equilibrio no solo en el electrodo, sino también entre los diversos pares redox en solución. Además, esta condición a menudo no se cumple en aguas naturales, ya que la mayoría de las reacciones redox tienen una cinética lenta y ocurren únicamente bajo la influencia de la catálisis microbiana. Las dificultades fundamentales para medir el potencial redox en sistemas naturales son, por un lado, la lenta cinética de los importantes pares redox

determinantes del potencial en los electrodos y, por otro, la falta de equilibrio entre los diversos pares redox (Schüring, y otros, 1999).

Las mediciones electroquímicas del potencial redox en sistemas acuáticos naturales se ven obstaculizadas por algunas dificultades fundamentales, a saber, la falta de equilibrio, por un lado, en el electrodo y, por otro, entre los diversos pares redox presentes en un sistema dado. Algunos de los pares redox más importantes en aguas naturales no reaccionan con la suficiente rapidez en los electrodos y no contribuyen a mediciones estables y fiables del potencial redox. Por lo tanto, en la mayoría de los casos, el análisis químico detallado de aguas naturales con respecto a varias especies redox proporciona una descripción más fiable de las condiciones redox, adaptado de Schüring y otros (1999).

Anexo III – Resolución de la ecuación de Nernst y diagramas de Pourbaix, para transformaciones de interés del manganeso en el agua potable

Se retoman las seis ecuaciones presentadas en el capítulo 2 que resultan relevantes para abordar las transformaciones del manganeso durante el tratamiento del agua potable

(Ec.1) $Mn^{2+} + CO_{2(ac)} + 3H_2O \Leftrightarrow MnCO_3 + 2H_3O^+ \qquad \Delta G° = 1736\ KJ$

(Ec.2) $MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \Leftrightarrow Mn^{2+} + 2H_2O \qquad \Delta G° = -237\ KJ \qquad E° = 1{,}23\ V$

(Ec.3) $MnO_2 + H^+ + e^- \Leftrightarrow MnOOH \qquad \Delta G° = -102\ KJ \qquad E° = 1{,}06\ V$

(Ec.4) $MnOOH + 3H^+ + e^- \Leftrightarrow Mn^{2+} + 2H_2O \qquad \Delta G° = -135\ KJ \qquad E° = 1{,}40\ V$

(Ec.5) $MnOOH + CO_3^{2-} + 3H^+ + e^- \Leftrightarrow MnCO_3 + 2H_2O$

$\Delta G° = -189\ KJ \qquad E° = 1{,}96\ V$

(Ec.6) $MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \Leftrightarrow MnO_2 + 2H_2O \qquad \Delta G° = -499\ KJ \qquad E° = 1{,}73\ V$

Para el abordaje mediante la ecuación de Nernst y su posterior aplicación a la elaboración de diagramas de Pourbaix, se consideran cinco como las más relevantes, a saber: la precipitación de manganeso mediante $MnCO_3$ ***(Ec.1)***; la precipitación del manganeso a MnOOH ***(Ec.4)***; la transformación de precipitados de MnOOH hacia MnO_2 ***(Ec.3)***; las dos anteriores unificadas pasando de Mn^{2+} a MnO_2 ***(Ec.2)***; la transformación del MnO_2 hacia el ion permanganato ***(Ec.6)***.

(Ec.1) $Mn^{2+} + CO_{2(ac)} + H_2O \Leftrightarrow MnCO_3 + 2H^+ \ \Delta G° = 41{,}74\ KJ \quad \log(K) = -7{,}31$

(Ec.2) $MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \Leftrightarrow Mn^{2+} + 2H_2O \qquad \Delta G° = -237\ KJ \qquad E° = 1{,}23\ V$

(Ec.3) $MnO_2 + H^+ + e^- \Leftrightarrow MnOOH \qquad \Delta G° = -102\ KJ \qquad E° = 1{,}06\ V$

(Ec.4) $MnOOH + 3H^+ + e^- \Leftrightarrow Mn^{2+} + 2H_2O \qquad \Delta G° = -135\ KJ \qquad E° = 1{,}40\ V$

(Ec.6) $MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \Leftrightarrow MnO_2 + 2H_2O \qquad \Delta G° = -499\ KJ \qquad E° = 1{,}73\ V$

Resolución (Ec.1)

(Ec.1) $Mn^{2+} + CO_{2(ac)} + H_2O \Leftrightarrow MnCO_3 + 2H^+ \quad \Delta G° = 41{,}74\ KJ \quad \log(K_1) = -7{,}31$

Dado que esta transformación no implica transferencia de electrones, su frontera en el diagrama no depende directamente del Eh. Para determinar la condición de coexistencia entre el Mn(II) disuelto y el $MnCO_3$(s), se impone el equilibrio de precipitación donde la energía libre es cero, resultando:

$$\Delta G^o = -2.3.RT.log(K)$$

Dado que la resolución de esta ecuación involucra al carbono inorgánico, para los rangos de pH planteados en este trabajo resulta necesario introducir la ecuación de precipitación del $MnCO_3$ a partir del bicarbonato:

(Ec.1´) $Mn^{2+} + HCO_3^- \Leftrightarrow MnCO_3 + H^+ \qquad \Delta G° = 4{,}91\ KJ \qquad \log(K_2) = -0{,}86$

Para resolver estas ecuaciones, según el rango de pH considerado, se recurre al sistema carbonato en medio acuoso **Ilustración 57**:

$$K_1 = \frac{[MnCO_3].[H^+]^2}{[CO_2].[Mn^{+2}]} = \frac{[H^+]^2}{[CO_2].[Mn^{+2}]} = 4{,}9E-8$$

$$K_{1'} = \frac{[MnCO_3].[H^+]}{[HCO_3^-].[Mn^{+2}]} = \frac{[H^+]}{[HCO_3^-].[Mn^{+2}]} = 0{,}138$$

Como se observa la concentración del dióxido de carbono y el bicarbonato dependen del pH, y para ello se recurre a la resolución del sistema de carbonatos en el agua el cual determina las fracciones relativas. La contribución de CO_3^{2-} se considera despreciable dentro del rango de pH analizado debido al predominio del bicarbonato, por lo que no se incorpora explícitamente en esta simplificación.

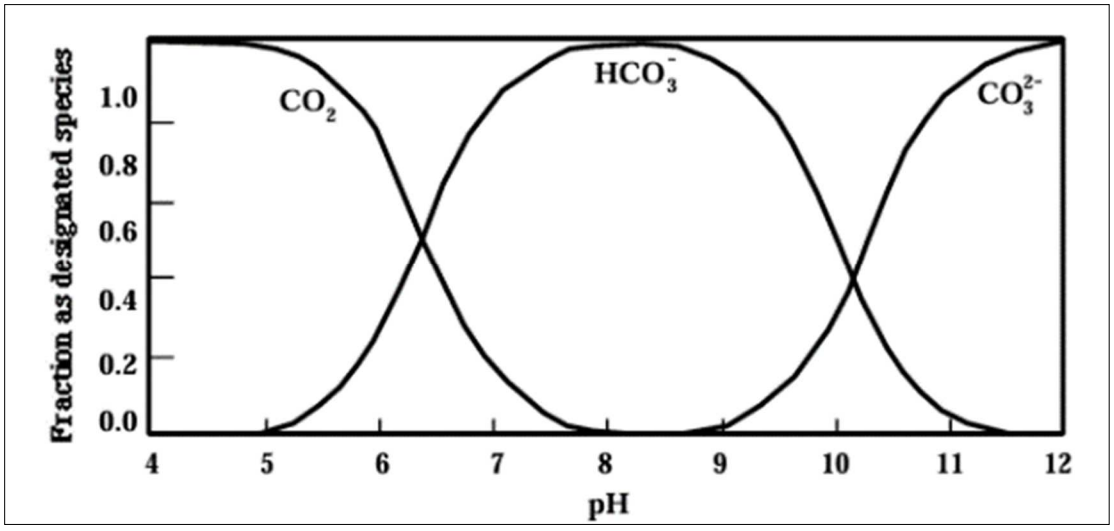


Ilustración 57 Fracciones de C inorgánico a partir del pH, sistema carbonatos acuoso Fuente: Manahan (2000).

$$[C]=[CO_2]+[HCO_3^-]$$

$$[CO_2]=\propto_{CO_2}.[C]$$

$$[HCO_3^-]=\propto_{HCO_3^-}.[C]$$

Para la resolución se adopta, como simplificación del sistema carbonato, una concentración equivalente de carbono inorgánico de 1E-3 M para la condición denominada 100 mg/L como $CaCO_3$ y de 1E-2 M para 1000 mg/L como $CaCO_3$. Estos valores corresponden a concentraciones equivalentes utilizadas en el modelo y no deben interpretarse como una conversión general de alcalinidad a carbono inorgánico total.

C inorgánico equivalente = 100 mg/L $CaCO_3$ = 1E-3M

C inorgánico equivalente = 1000 mg/L $CaCO_3$ = 1E-2M

El sistema de carbonatos en el agua es el que resulta de la transformación del CO_2 acuoso hacia el ácido carbónico (H_2CO_3), luego pudiendo ionizarse en ion bicarbonato (HCO_3^-) en primera instancia y luego en el ion carbonato (CO_3^{2-}).

De su resolución a 25 °C resulta (Manahan, 2000):

$$CO_{2(ac)} + H_2O \Leftrightarrow H^+ + HCO_3^-$$

$$K_{a1} = \frac{[H^+].[HCO_3^-]}{[CO_2]} = 4{,}45E-7 \qquad pK_{a1} = 6{,}35$$

$$HCO_3^- \Leftrightarrow H^+ + CO_3^{2-}$$

$$K_{a2} = \frac{[H^+].[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 4{,}69E-11 \qquad pK_{a2} = 10{,}33$$

La fracción de CO_2 en el sistema carbonatos resulta:

$$\propto_{CO_2} = \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + K_{a1}.[H^+] + K_{a1}.K_{a2}} \Rightarrow [CO_2] = \propto_{CO_2}.[C]$$

La fracción de HCO_3^- en el sistema carbonatos resulta:

$$\propto_{HCO_3^-} = \frac{K_{a1}.[H^+]}{[H^+]^2 + K_{a1}.[H^+] + K_{a1}.K_{a2}} \Rightarrow [HCO_3^-] = \propto_{HCO_3^-}.[C]$$

Como se observa las fracciones de C inorgánico presentan dependencia con el pH, siendo*:* *$pH=-log[H^+]$*.

Se presenta la resolución de las condiciones de equilibrio utilizadas para definir la frontera de precipitación del $MnCO_3$, conjuntamente con la especiación ácido-base del sistema carbonato para las condiciones iniciales consideradas. Se plantean cambios en las concentraciones de Mn, así como del C inorgánico analizando el comportamiento de la precipitación de $MnCO_3$ siendo parte de la resolución de los diagramas de Pourbaix.

Se adopta una condición denominada “típica”:

- 25 °C
- C inorgánico equivalente = 1E-3M (expresado como 100 mg/L $CaCO_3$ equivalente)
- 1 mg/L Mn = 1.82E-5M

Para la determinación del pH se debe resolver simultáneamente:

$$\frac{[H^+]}{[HCO_3^-].[Mn^{+2}]} = 0{,}138$$

$$\propto_{HCO_3^-} = \frac{K_{a1}.[H^+]}{[H^+]^2 + K_{a1}.[H^+] + K_{a1}.K_{a2}} \Rightarrow [HCO_3^-] = \propto_{HCO_3^-}.[C] = \propto_{HCO_3^-}.(0{,}001)$$

pH= 8,6

$\propto_{HCO_3^-} = 97{,}6\%$

Se plantea otra situación:

- 25 °C
- C inorgánico equivalente = 1E-2M (expresado como 1000 mg/L $CaCO_3$ equivalente)
- 1 mg/L Mn = 1.82E-5M

Resulta:

$$\frac{[H^+]}{[HCO_3^-].[Mn^{+2}]} = 0{,}138$$

$$\propto_{HCO_3^-} = \frac{K_{a1}.[H^+]}{[H^+]^2 + K_{a1}.[H^+] + K_{a1}.K_{a2}} \Rightarrow [HCO_3^-] = \propto_{HCO_3^-}.[C] = \propto_{HCO_3^-}.(0{,}01)$$

$\propto_{HCO_3^-} = 94{,}5\%$

pH= 7,6

Se plantea otra situación:

- 25 °C
- C inorgánico equivalente = 1E-3M (expresado como 100 mg/L CaCO3 equivalente)
- 10 mg/L Mn = 1,82E-4M

Resulta:

$$\frac{[H^+]}{[HCO_3^-].[Mn^{+2}]} = 0{,}138$$

$$\propto_{HCO_3^-} = \frac{K_{a1}.[H^+]}{[H^+]^2 + K_{a1}.[H^+] + K_{a1}.K_{a2}} \Rightarrow [HCO_3^-] = \propto_{HCO_3^-}.[C] = \propto_{HCO_3^-}.(0{,}001)$$

pH= 7,6

Se plantea otra situación:

- 25 °C
- C inorgánico equivalente = 1E-2M (expresado como 1000 mg/L CaCO3 equivalente)
- 10 mg/L Mn = 1,82E-4M

Resulta:

$$\frac{[H^+]}{[HCO_3^-].[Mn^{+2}]} = 0{,}138$$

$$\propto_{HCO_3^-} = \frac{K_{a1}.[H^+]}{[H^+]^2 + K_{a1}.[H^+] + K_{a1}.K_{a2}} \Rightarrow [HCO_3^-] = \propto_{HCO_3^-}.[C] = \propto_{HCO_3^-}.(0{,}01)$$

$$\frac{[H^+]^2}{[CO_2].[Mn^{+2}]} = 4{,}9E-8$$

$$\propto_{CO_2} = \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + K_{a1}.[H^+] + K_{a1}.K_{a2}} \Rightarrow [CO_2] = \propto_{CO_2}.[C] = \propto_{CO_2}.(0{,}01)$$

Se verifica para el dióxido de carbono y el bicarbonato.

$\propto_{CO_2} = 29\%$

$$\propto_{HCO_3^-} = 71\%$$

$\underline{pH \approx 6{,}7}$

Resolución (Ec.2)
(Ec.2) $MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \Leftrightarrow Mn^{2+} + 2H_2O \qquad \Delta G° = -237\ KJ \qquad E° = 1{,}23\ V$

m=4

z=2

A=MnO_2

a=1

B= Mn^{2+},

b=1

c=2

E°=1,23 V

*E=1,23-[(2,3*8,31*T*1)/(96485*2)]*log[Mn^{2+}]+0-[(2,3*8,31*T*4)/(96485*2)]*pH*

$\underline{(Ec.II)\ \ E=1{,}23-T*(9{,}9E-5)*\log[Mn^{2+}]-T*(3{,}96E-4)*pH}$

- Si [Mn]=1 mg/L = 1,82E-5M; T=25 °C = 298 K

$\underline{E=1{,}37-0{,}12pH}$

Resolución (Ec.4)
(Ec.4) $MnOOH + 3H^+ + e^- \Leftrightarrow Mn^{2+} + 2H_2O \qquad \Delta G° = -135\ KJ \qquad E° = 1{,}40\ V$

m=3

z=1

A=MnOOH

a=1

B= Mn^{2+},

b=1

c=2

E°=1,40 V

*E=1,40-[(2,3*8,31*T*1)/(96485*1)]*log[Mn^{2+}]+0-[(2,3*8,31*T*3)/(96485*1)]*pH*

(Ec.IV) E=1,40-T*(1,98E-4)* log[Mn^{2+}]-T*(5,94E-4)* pH

- Si [Mn]=1 mg/L = resulta 1,82E-5M; T=25 °C = 298 K

E=1,68-0,18pH

La condición de precipitación a 25 °C y 1 mg/L de manganeso es tal que: E sea mayor que: 1,68-0,18pH

- Si [Mn]=10 mg/L = 1,82E-4M; T=25 °C = 298 K

E=1,62-0,18pH

La condición de precipitación a 25 °C y 10 mg/L de manganeso es tal que: E sea mayor que: 1,62-0,18pH

- Si [Mn]=0,1 mg/L = resulta 1,82E-6M; T=25 °C = 298 K

E=1,74-0,18pH

La condición de precipitación a 25 °C y 0,1 mg/L de manganeso es tal que: E sea mayor que: 1,74-0,18pH

Resolución (Ec.6)

(Ec.6) $MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \Leftrightarrow MnO_2 + 2H_2O \qquad \Delta G° = -499\ KJ \quad E° = 1{,}73\ V$

m=4

z=3

A=MnO_4^-

a=1

B= MnO_2

b=1

c=2

E°=1,73 V

*E=1,73-0+[(2,3*8,31*T*1)/(96485*3)]*log[MnO_4^-]-[(2,3*8,31*T*4)/(96485*3)]*pH*

(Ec.VI) E=1,73+T*(6,60E-5)* log[MnO_4^-]-T*(2,64E-4)* pH

Si

- [Mn]=1 mg/L = 1,82E-5M
- T=25 °C, 298 K

E=1,64-0,079pH

La condición de transformación a 25 °C del MnO_2 a ion permanganato y 1 mg/L de manganeso es tal que: E sea mayor que 1,64-0,079pH.

Si

- [Mn]=10 mg/L, resulta 1,82E-4M=[MnO_4^-]
- T=25 °C, resulta 298 K

E=1,66-0,079pH

La condición de solubilización a 25 °C del MnO_2 a ion permanganato y 10 mg/L de manganeso es tal que: E sea mayor que 1,66-0,079pH.

Resolución (Ec.3)

(Ec.3) $MnO_2 + H^+ + e^- \Leftrightarrow MnOOH$ $\Delta G° = -102\ KJ$ $E° = 1{,}06\ V$

m=1

z=1

A=MnO_2

a=1

B= MnOOH

b=1

c=0

E°=1,06 V

E=1,06-[(2,3*8,31*T*1)/(96485*1)]*log[MnOOH]+[(2,3*8,31*T*1)/(96485*1)]*

log[MnO_2]-[(2,3*8,31*T*1)/(96485*1)]*pH

(Ec. III) E= 1,06 –(1,98E-4)*T*pH

A 25 °C resulta:

E=1,06-0,059pH

Anexo IV – Resultados de análisis de compuestos orgánicos purgables: THM y otros compuestos orgánicos

GERENCIA GESTIÓN DE LABORATORIOS FG.IF.01.01

Sistema de Gestión de la Calidad certificado por LSQA según la Norma UNIT - ISO 9001:2015 Versión Vigente N° 03

INFORME DE ENSAYO DE MUESTRAS DE AGUA DEL AREA ORGÁNICOS THM Y OTROS

Obras Sanitarias del Estado
Sistema Integrado de Gestión
de Laboratorios (SIGLA)

Solicitado por: REGION CENTRO **N° Informe:** 2026000091

Departamento: Canelones
Localidad: Todas

			Punto N°						
			1	2	3	4	5	6	VMP (1)
CHCl3	µg/L	ME.QO.02	< 2	54	68				0,15 mg/L (150 µg/L)
CHBrCl2	µg/L	ME.QO.02	< 2	35	55				0,06 mg/L (60 µg/L)
CHClBr2	µg/L	ME.QO.02	< 2	23	35				0,1 mg/L (100 µg/L)
CHBr3	µg/L	ME.QO.02	< 2	5	7				0,1 mg/L (100 µg/L)
Ind. THM		ME.QO.02	----	1,2	1,8				<=1 (2)
C6H6	µg/L	ME.QO.02	< 0,5	< 0,5	< 0,5				0,01 mg/L (10 µg/L)
CCl4	µg/L	ME.QO.02	< 1,0	< 1,0	< 1,0				0,005 mg/L (5 µg/L)
1,2 DClB	µg/L	ME.QO.02	< 5	< 5	< 5				1000 µg/L
1,4 DClB	µg/L	ME.QO.02	< 5	< 5	< 5				300 µg/L
xilenos	µg/L	ME.QO.02	< 5	< 5	< 5				300 µg/L(Xilenos)
tolueno	µg/L	ME.QO.02	< 5	< 5	< 5				170 µg/L
etilbenceno	µg/L	ME.QO.02	< 5	< 5	< 5				300 µg/L
estireno	µg/L	ME.QO.02	< 5	< 5	< 5				20 µg/L
TetraCleteno	µg/L	ME.QO.02	< 4	< 4	< 4				40 µg/L
1,3DiClPrope	µg/L	ME.QO.02	< 4	< 4	< 4				20 µg/L
1,2DiClEtano	µg/L	ME.QO.02	< 4	< 4	< 4				30 µg/L
1,2DiClPropa	µg/L	ME.QO.02	< 4	< 4	< 4				40 µg/L
CloroBenceno	µg/L	ME.QO.02	< 4	< 4	< 4				30 µg/L
1,1DiClEteno	µg/L	ME.QO.02	< 4	< 4	< 4				30 µg/L
1,2DiClEteno	µg/L	ME.QO.02	< 4	< 4	< 4				50 µg/L
TriClorEteno	µg/L	ME.QO.02	< 4	< 4	< 4				70 µg/L
Cl de vinilo	µg/L	ME.QO.02	< 0,3	< 0,3	< 0,3				0,3 µg/L
Clasif.			No Clasifica	No Clasifica	No Clasifica				

Punto	Muestra	Localidad	Punto de Extracción	F.Extracción/Hora	F. Análisis	Plan		Temp
1	260008766	Atlántida - Laguna del Cisne	Planta Laguna del Cisne - Filtrada	18/02/26 10:05	19/02/26	No tiene	*	17
2	260008768	Atlántida - Laguna del Cisne	Planta Laguna del Cisne - Elevada	18/02/26 09:35	19/02/26	No tiene	*	17
3	260008769	Atlántida - Laguna del Cisne	Laguna del Cisne -Agua Metro	18/02/26 11:00	19/02/26	No tiene	*	17

* No tiene

(1) VMP AGUA POTABLE: Valor Máximo Permitido o intervalo Permitido según Decreto 375/11 del 3/11/2011.
** Excepción temporal por Ordenanza Ministerial del MSP N°1622 del 01/11/2021, N°2648 del 10/11/2023 y N°1371 del 21/11/2025 hasta el 03/11/2028.

Los resultados se refieren exclusivamente a las muestras analizadas. Clasificación realizada en base a los parámetros ensayados para el cumplimiento de los requisitos establecidos en el Decreto 375/11 y modificaciones vigentes.

Este informe solo podrá ser reproducido parcialmente con la autorización previa escrita del Laboratorio.

Resp.Técnico: MPORTO Sup.Técnico: MPORTO Carlos Roxlo1275 Tel/Fax 1952-1402 Laboratorio.Central@ose.com.uy

Fecha: 20/02/26 Hora: 13:43:16 Pag. 1

Obras Sanitarias del Estado
Sistema Integrado de Gestión
de Laboratorios (SIGLA)

Los Métodos de Ensayo utilizados en el Laboratorio se basan en las siguientes referencias

		Procedimiento Interno	Referencias	Lim. cuantificación (µg/L)
Parámetro de Control				
CHCl3	Cloroformo	ME.QO.02	Determinación de compuestos orgánicos purgables en agua por GC/MSD-EPA 524.4	2
CHClBr2	Dibromoclorometano	ME.QO.02	Determinación de compuestos orgánicos purgables en agua por GC/MSD-EPA 524.4	2
CHBr3	Bromoformo	ME.QO.02	Determinación de compuestos orgánicos purgables en agua por GC/MSD-EPA 524.4	2
Ind. THM	Indice de Trihalometanos	ME.QO.02	Determinación de compuestos orgánicos purgables en agua por GC/MSD-EPA 524.4	0,1
CHBrCl2	Bromodiclorometano	ME.QO.02	Determinación de compuestos orgánicos purgables en agua por GC/MSD-EPA 524.4	2
Parámetro Adicional				
Cl de vini	Cloruro de vinilo	ME.QO.02	Determinación de compuestos orgánicos purgables en agua por GC/MSD-EPA 524.4	0,3
C6H6	Benceno	ME.QO.02	Determinación de compuestos orgánicos purgables en agua por GC/MSD-EPA 524.4	0,5
Parámetro Complementario				
CCl4	Tetracloruro de carbono	ME.QO.02	Determinación de compuestos orgánicos purgables en agua por GC/MSD-EPA 524.4	1,0
1,3DiClP	1,3 DiCloroPropeno	ME.QO.02	Determinación de compuestos orgánicos purgables en agua por GC/MSD-EPA 524.4	4
1,2DiClE	1,2 DiCloroEtano	ME.QO.02	Determinación de compuestos orgánicos purgables en agua por GC/MSD-EPA 524.4	4
1,2DiClP	1,2 DiCloroPropano	ME.QO.02	Determinación de compuestos orgánicos purgables en agua por GC/MSD-EPA 524.4	4
CloroBen	CloroBenceno	ME.QO.02	Determinación de compuestos orgánicos purgables en agua por GC/MSD-EPA 524.4	4
xilenos	xilenos	ME.QO.02	Determinación de compuestos orgánicos purgables en agua por GC/MSD-EPA 524.4	5
1,2 DClB	1,2-DICLOROBENCENO	ME.QO.02	Determinación de compuestos orgánicos purgables en agua por GC/MSD-EPA 524.4	5
1,1DiClE	1,1 DiCloroEteno	ME.QO.02	Determinación de compuestos orgánicos purgables en agua por GC/MSD-EPA 524.4	4
1,2DiClE	1,2 DiCloroEteno	ME.QO.02	Determinación de compuestos orgánicos purgables en agua por GC/MSD-EPA 524.4	4
TriClorEt	TriCloroEteno	ME.QO.02	Determinación de compuestos orgánicos purgables en agua por GC/MSD-EPA 524.4	4
TetraClet	TetraClEteno	ME.QO.02	Determinación de compuestos orgánicos purgables en agua por GC/MSD-EPA 524.4	4
1,4 DClB	1,4-DICLOROBENCENO	ME.QO.02	Determinación de compuestos orgánicos purgables en agua por GC/MSD-EPA 524.4	5
tolueno	tolueno	ME.QO.02	Determinación de compuestos orgánicos purgables en agua por GC/MSD-EPA 524.4	5
etilbence	etilbenceno	ME.QO.02	Determinación de compuestos orgánicos purgables en agua por GC/MSD-EPA 524.4	5
estireno	estireno	ME.QO.02	Determinación de compuestos orgánicos purgables en agua por GC/MSD-EPA 524.4	5

Determinacion de compuestos organicos purgables en agua por GC/MSD-EPA 524.4

(2) Índice de Trihalometanos se calcula como

C bromoformo / VMP bromoformo + C BDCM / VMP BDCM + C cloroformo / VMP cloroformo + C DBCM / VMP DBCM < = 1

C es la concentración determinada para cada compuesto según corresponda expresada en mg/L

EPA Enviromental Protection Agency

En caso de muestras extraídas por personal del Laboratorio Central, el cloro residual libre y/o total es determinado por el método ME.QC.03 "DPD-Método colorimétrico. SMEWW-Ed. 21 (4500-Cl G) - Lím.de cuantificación CL2 total: 0,1 mg/L"

Por R/M del MSP N° 1245/23 entre el 13/06/23 y el 13/08/23 se autorizan Valores máximos permitidos (VMP) con excepción provisoria de:

Bromoformo CHBr3 de hasta 350 ug/L e Indice de Trihalometanos de hasta 5, en el Sistema Metropolitano.

(1) VMP AGUA POTABLE: Valor Máximo Permitido o intervalo Permitido según Decreto 375/11 del 3/11/2011.

** Excepción temporal por Ordenanza Ministerial del MSP N°1622 del 01/11/2021, N°2648 del 10/11/2023 y N°1371 del 21/11/2025 hasta el 03/11/2028.

Los resultados se refieren exclusivamente a las muestras analizadas. Clasificación realizada en base a los parámetros ensayados para el cumplimiento de los requisitos establecidos en el Decreto 375/11 y modificaciones vigentes.

Este informe solo podrá ser reproducido parcialmente con la autorización previa escrita del Laboratorio.

GERENCIA GESTIÓN DE LABORATORIOS

FG.IF.01.01

Sistema de Gestión de la Calidad certificado por LSQA según la Norma UNIT - ISO 9001:2015

Versión Vigente N° 03

INFORME DE ENSAYO DE MUESTRAS DE AGUA DEL AREA ORGÁNICOS THM Y OTROS

Obras Sanitarias del Estado
Sistema Integrado de Gestión
de Laboratorios (SIGLA)

Solicitado por: REGION CENTRO **N° Informe:** 2026000493

Departamento: Canelones

Localidad: Atlántida - Laguna del Cisne

			Punto N°						
			1	2	3	4	5	6	VMP (1)
CHCl3	**µg/L**	ME.QO.02	64	52	23	59	73		0,15 mg/L (150 µg/L)
CHBrCl2	**µg/L**	ME.QO.02	18	11	4	12	23		0,06 mg/L (60 µg/L)
CHClBr2	**µg/L**	ME.QO.02	4	3	< 2	2	7		0,1 mg/L (100 µg/L)
CHBr3	**µg/L**	ME.QO.02	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2		0,1 mg/L (100 µg/L)
Ind. THM		ME.QO.02	0,8	0,6	0,2	0,6	0,9		<=1 (2)
C6H6	**µg/L**	ME.QO.02	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5		0,01 mg/L (10 µg/L)
CCl4	**µg/L**	ME.QO.02	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0		0,005 mg/L (5 µg/L)
1,2 DCIB	**µg/L**	ME.QO.02	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5		1000 µg/L
1,4 DCIB	**µg/L**	ME.QO.02	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5		300 µg/L
xilenos	**µg/L**	ME.QO.02	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5		300 µg/L(Xilenos)
tolueno	**µg/L**	ME.QO.02	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5		170 µg/L
etilbenceno	**µg/L**	ME.QO.02	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5		300 µg/L
estireno	**µg/L**	ME.QO.02	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5		20 µg/L
TetraCleteno	**µg/L**	ME.QO.02	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4		40 µg/L
1,3DiClPrope	**µg/L**	ME.QO.02	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4		20 µg/L
1,2DiClEtano	**µg/L**	ME.QO.02	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4		30 µg/L
1,2DiClPropa	**µg/L**	ME.QO.02	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4		40 µg/L
CloroBenceno	**µg/L**	ME.QO.02	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4		30 µg/L
1,1DiClEteno	**µg/L**	ME.QO.02	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4		30 µg/L
1,2DiClEteno	**µg/L**	ME.QO.02	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4		50 µg/L
TriClorEteno	**µg/L**	ME.QO.02	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4		70 µg/L
Cl de vinilo	**µg/L**	ME.QO.02	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3		0,3 µg/L
Clasif.			No Clasifica	No Clasifica	No Clasifica	No Clasifica	No Clasifica		

Punto	Muestra	Localidad	Punto de Extracción	F.Extracción/Hora	F. Análisis	Plan		Temp
1	260037877	Atlántida - Laguna del Cisne	Parque del Plata Norte - R1 entre 14 y 16 - C16	12/08/26 12:43	17/08/26	No tiene	*	9
2	260037882	Atlántida - Laguna del Cisne	Planta Laguna del Cisne - Elevada	12/08/26 09:15	17/08/26	No tiene	*	9
3	260037927	Atlántida - Laguna del Cisne	Planta Laguna del Cisne - Filtrada	12/08/26 09:41	17/08/26	No tiene	*	9
4	260037928	Atlántida - Laguna del Cisne	Laguna del Cisne -Agua Metro	12/08/26 10:05	17/08/26	No tiene	*	9
5	260037929	Atlántida - Laguna del Cisne	Parque del Plata Sur - Rbla Cost Artigas - 28 y C	12/08/26 12:26	17/08/26	No tiene	*	9

* No tiene

(1) VMP AGUA POTABLE: Valor Máximo Permitido o intervalo Permitido según Decreto 375/11 del 3/11/2011.
** Excepción temporal por Ordenanza Ministerial del MSP N°1622 del 01/11/2021, N°2648 del 10/11/2023 y N°1371 del 21/11/2025 hasta el 03/11/2028.

Los resultados se refieren exclusivamente a las muestras analizadas. Clasificación realizada en base a los parámetros ensayados para el cumplimiento de los requisitos establecidos en el Decreto 375/11 y modificaciones vigentes.

Este informe solo podrá ser reproducido parcialmente con la autorización previa escrita del Laboratorio.

Obras Sanitarias del Estado
Sistema Integrado de Gestión
de Laboratorios (SIGLA)

Los Métodos de Ensayo utilizados en el Laboratorio se basan en las siguientes referencias

		Procedimiento Interno	Referencias	Lim. cuantificación (µg/L)
Parámetro de Control				
CHBrCl2	Bromodiclorometano	ME.QO.02	Determinación de compuestos orgánicos purgables en agua por GC/MSD-EPA 524.4	2
Ind. THM	Indice de Trihalometanos	ME.QO.02	Determinación de compuestos orgánicos purgables en agua por GC/MSD-EPA 524.4	0,1
CHCl3	Cloroformo	ME.QO.02	Determinación de compuestos orgánicos purgables en agua por GC/MSD-EPA 524.4	2
CHClBr2	Dibromoclorometano	ME.QO.02	Determinación de compuestos orgánicos purgables en agua por GC/MSD-EPA 524.4	2
CHBr3	Bromoformo	ME.QO.02	Determinación de compuestos orgánicos purgables en agua por GC/MSD-EPA 524.4	2
Parámetro Adicional				
C6H6	Benceno	ME.QO.02	Determinación de compuestos orgánicos purgables en agua por GC/MSD-EPA 524.4	0,5
Cl de vini	Cloruro de vinilo	ME.QO.02	Determinación de compuestos orgánicos purgables en agua por GC/MSD-EPA 524.4	0.3
Parámetro Complementario				
CCl4	Tetracloruro de carbono	ME.QO.02	Determinación de compuestos orgánicos purgables en agua por GC/MSD-EPA 524.4	1.0
1,3DiClP	1,3 DiCloroPropeno	ME.QO.02	Determinación de compuestos orgánicos purgables en agua por GC/MSD-EPA 524.4	4
1,2DiClE	1,2 DiCloroEtano	ME.QO.02	Determinación de compuestos orgánicos purgables en agua por GC/MSD-EPA 524.4	4
1,2DiClP	1,2 DiCloroPropano	ME.QO.02	Determinación de compuestos orgánicos purgables en agua por GC/MSD-EPA 524.4	4
CloroBen	CloroBenceno	ME.QO.02	Determinación de compuestos orgánicos purgables en agua por GC/MSD-EPA 524.4	4
xilenos	xilenos	ME.QO.02	Determinación de compuestos orgánicos purgables en agua por GC/MSD-EPA 524.4	5
1,2 DClB	1,2-DICLOROBENCENO	ME.QO.02	Determinación de compuestos orgánicos purgables en agua por GC/MSD-EPA 524.4	5
1,1DiClE	1,1 DiCloroEteno	ME.QO.02	Determinación de compuestos orgánicos purgables en agua por GC/MSD-EPA 524.4	4
1,2DiClE	1,2 DiCloroEteno	ME.QO.02	Determinación de compuestos orgánicos purgables en agua por GC/MSD-EPA 524.4	4
TriClorEt	TriCloroEteno	ME.QO.02	Determinación de compuestos orgánicos purgables en agua por GC/MSD-EPA 524.4	4
TetraClet	TetraClEteno	ME.QO.02	Determinación de compuestos orgánicos purgables en agua por GC/MSD-EPA 524.4	4
1,4 DClB	1,4-DICLOROBENCENO	ME.QO.02	Determinación de compuestos orgánicos purgables en agua por GC/MSD-EPA 524.4	5
tolueno	tolueno	ME.QO.02	Determinación de compuestos orgánicos purgables en agua por GC/MSD-EPA 524.4	5
etilbence	etilbenceno	ME.QO.02	Determinación de compuestos orgánicos purgables en agua por GC/MSD-EPA 524.4	5
estireno	estireno	ME.QO.02	Determinación de compuestos orgánicos purgables en agua por GC/MSD-EPA 524.4	5

Determinacion de compuestos organicos purgables en agua por GC/MSD-EPA 524.4
(2) Índice de Trihalometanos se calcula como
C bromoformo / VMP bromoformo + C BDCM / VMP BDCM + C cloroformo / VMP cloroformo + C DBCM / VMP DBCM < = 1
C es la concentración determinada para cada compuesto según corresponda expresada en mg/L
EPA Enviromental Protection Agency
En caso de muestras extraídas por personal del Laboratorio Central, el cloro residual libre y/o total es determinado por el método ME.QC.03 "DPD-Método colorimétrico. SMEWW-Ed. 21 (4500-Cl G) - Lím.de cuantificación CL2 total: 0,1 mg/L"
Por R/M del MSP N° 1245/23 entre el 13/06/23 y el 13/08/23 se autorizan Valores máximos permitidos (VMP) con excepción provisoria de:
Bromoformo CHBr3 de hasta 350 ug/L e Indice de Trihalometanos de hasta 5, en el Sistema Metropolitano.

(1) VMP AGUA POTABLE: Valor Máximo Permitido o intervalo Permitido según Decreto 375/11 del 3/11/2011.
** Excepción temporal por Ordenanza Ministerial del MSP N°1622 del 01/11/2021, N°2648 del 10/11/2023 y N°1371 del 21/11/2025 hasta el 03/11/2028.

Los resultados se refieren exclusivamente a las muestras analizadas. Clasificación realizada en base a los parámetros ensayados para el cumplimiento de los requisitos establecidos en el Decreto 375/11 y modificaciones vigentes.

Este informe solo podrá ser reproducido parcialmente con la autorización previa escrita del Laboratorio.