

## CAPÍTULO VIII 2. REMOCIÓN DE COLOR

### ÍNDICE

---

<b>1. INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>1</b>
<b>1.1. PROBLEMAS DE LA PRESENCIA DE MATERIA ORGÁNICA EN EL AGUA .....</b>	<b>1</b>
<b>2. LOS COMPUESTOS ORGÁNICOS.....</b>	<b>2</b>
<b>2.1. DEFINICIÓN GENERAL Y PROPIEDADES.....</b>	<b>2</b>
<b>2.2. FUENTES Y CONCENTRACIONES.....</b>	<b>3</b>
<b>3. SUSTANCIAS HÚMICAS.....</b>	<b>6</b>
<b>3.1. DEFINICIÓN .....</b>	<b>6</b>
<b>3.2. CARACTERÍSTICAS Y PROPIEDADES DE LAS SUSTANCIAS HÚMICAS.....</b>	<b>7</b>
<b>3.3. INTERACCIÓN DE LAS SUSTANCIAS HÚMICAS CON LOS METALES.....</b>	<b>9</b>
<b>4. MEDIDA DEL COLOR .....</b>	<b>10</b>
<b>4.1. COLOR APARENTE Y COLOR VERDADERO .....</b>	<b>10</b>
<b>4.2. MÉTODO DE COMPARACIÓN VISUAL PLATINO-COBALTO .....</b>	<b>10</b>
<b>4.3. MÉTODO DE CAMPO .....</b>	<b>11</b>
<b>5. MEDIDA DE LA MATERIA ORGÁNICA .....</b>	<b>12</b>
<b>5.1. CARBONO ORGÁNICO TOTAL (COT).....</b>	<b>12</b>
5.1.1. <i>Relación con Otras Medidas de la Materia Orgánica .....</i>	<i>12</i>
5.1.2. <i>Determinación del COT.....</i>	<i>12</i>
5.1.3. <i>Fracciones del Carbono Orgánico Total.....</i>	<i>12</i>
5.1.4. <i>Selección del Método.....</i>	<i>13</i>
<b>5.2. MÉTODO DE ABSORCIÓN ULTRAVIOLETA.....</b>	<b>14</b>
5.2.1. <i>Principio .....</i>	<i>15</i>
<b>6. PROCESOS DE REMOCIÓN DE COLOR MEDIANTE COAGULACIÓN-FLOCULACIÓN .....</b>	<b>16</b>

<b>6.1. PRINCIPALES MECANISMOS DE COAGULACIÓN DE LA MATERIA ORGÁNICA NATURAL .....</b>	<b>16</b>
<b>6.2. COAGULACIÓN MEJORADA O “ENHANCED COAGULATION” .....</b>	<b>18</b>
6.2.1. <i>En qué Consiste la Coagulación Mejorada?</i> .....	19
6.2.2. <i>Presentación de Casos</i> .....	20
<b>7. PROCESOS DE REMOCIÓN DE COLOR EMPLEANDO FLOTACIÓN POR AIRE DISUELTO (FAD).....</b>	<b>23</b>
7.1. CONCEPTOS TEÓRICOS DEL TRATAMIENTO DE AGUAS HÚMICAS POR FAD .....	23
7.2. EFECTO DE LA TEMPERATURA EN LOS TRATAMIENTOS DE AGUAS HÚMICAS POR FAD.....	24
7.3. PRESENTACIÓN DE CASOS: EXPERIENCIA FINLANDESA EN EL TRATAMIENTO DE AGUAS COLOREADAS MEDIANTE FAD .....	24
7.3.1. <i>Productos Químicos y Coagulación</i> .....	24
7.3.2. <i>Dimensionamiento de las Unidades de Flotación</i> .....	25
7.3.3. <i>Descripción de la Planta FAD de la Ciudad de Vammala</i> .....	27
7.3.4. <i>Comparación Entre el Proceso de FAD y Sedimentación</i> .....	27
<b>8. OXIDACIÓN DE LA MATERIA ORGÁNICA NATURAL.....</b>	<b>28</b>
<b>9. REMOCIÓN DE MON COMBINANDO OZONIZACIÓN Y ADSORCIÓN EN CARBÓN ACTIVADO GRANULAR. EXPERIENCIA NORUEGA.....</b>	<b>29</b>
9.1. LA ADSORCIÓN DE SUSTANCIAS HÚMICAS EN CARBÓN ACTIVADO (CA) .....	29
9.2. OZONIZACIÓN DE AGUAS CONTENIENDO SUSTANCIAS HÚMICAS .....	30
9.3. LA OZONIZACIÓN Y ADSORCIÓN DE SUSTANCIAS HÚMICAS EN CARBÓN ACTIVADO GRANULAR (CAG).....	31
9.3.1. <i>Resultados</i> .....	32
9.3.2. <i>Discusión</i> .....	34
9.3.3. <i>Conclusiones</i> .....	35
<b>10. REMOCIÓN DE SUSTANCIAS HÚMICAS A TRAVÉS DE FILTRACIÓN POR MEMBRANAS .....</b>	<b>37</b>
<b>11. REFERENCIAS.....</b>	<b>38</b>

## LISTA DE ILUSTRACIONES

### TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Propiedades físicas y químicas de los ácidos húmicos y fúlvicos .....	<b>8</b>
<b>Tabla 2.</b> Requerimientos de la USEPA para la remoción de COT .....	<b>19</b>
<b>Tabla 3.</b> Calidad del agua cruda en la planta en estudio Weymouth .....	<b>20</b>
<b>Tabla 4.</b> Porcentajes de COT removido en la Planta de Weymouth .....	<b>21</b>
<b>Tabla 5.</b> Porcentajes de Absorbancia UV <sub>254nm</sub> removida en la Planta de Weymouth .....	<b>21</b>
<b>Tabla 6.</b> Calidad de las aguas naturales ensayadas por Crozes y colab. ....	<b>21</b>
<b>Tabla 7.</b> Principales productos químicos usados para la coagulación en Finlandia .....	<b>25</b>
<b>Tabla 8.</b> Tiempo de retención con los caudales actuales .....	<b>25</b>
<b>Tabla 9.</b> Tiempo de retención con los caudales actuales .....	<b>25</b>
<b>Tabla 10.</b> Carga superficial con los caudales actuales .....	<b>25</b>
<b>Tabla 11.</b> Calidad del agua en la planta de tratamiento de agua potable de la ciudad de Rusko (enero y agosto de 1992).....	<b>27</b>
<b>Tabla 12.</b> Resultados de la ozonización .....	<b>32</b>
<b>Tabla 13.</b> Distribución de tamaños moleculares para diferentes fuentes de aguas húmicas.....	<b>33</b>
<b>Tabla 14.</b> Parámetros de Freundlich.....	<b>34</b>

## FIGURAS

---

<b>Figura 1.</b> Tamaño relativo de compuestos orgánicos microorganismos y otros materiales en el agua.	<b>3</b>
<b>Figura 2.</b> Rangos de COT encontrados para una variedad de aguas naturales .....	<b>4</b>
<b>Figura 3.</b> Distribución de compuestos orgánicos por tamaños .....	<b>5</b>
<b>Figura 4.</b> Síntesis natural del humus.....	<b>6</b>
<b>Figura 5.</b> Estructura química sugerida para el ácido fúlvico .....	<b>8</b>
<b>Figura 6.</b> Regiones de remoción de color en un diagrama de coagulación mediante aluminio para 4mg/l (color 100 UC) de ácido húmico .....	<b>18</b>
<b>Figura 7.</b> Tobera modelo Rictor.....	<b>26</b>

## 1. INTRODUCCIÓN

El color del agua puede deberse a la presencia de iones metálicos, materia orgánica natural, como por ejemplo humus y turbas, plancton, restos de vegetales, y efluentes industriales.

La presencia de compuestos orgánicos en el agua es un importante factor que afecta su calidad. Además de colorear el agua, la materia orgánica natural (MON) es considerada un precursor en la formación de subproductos indeseables durante la desinfección, como por ejemplo los trihalometanos.

La fuente principal de aporte de materia orgánica en el agua es la descomposición de materia vegetal (hierbas, hojas, árboles, etc.). Los derivados de la descomposición de dicha materia vegetal se denominan en forma general sustancias húmicas. Estas están constituidas por moléculas de alto peso molecular y son encontradas en la mayoría de las aguas superficiales.

En la actualidad la mayoría de las aguas, ya sea aguas superficiales como subterráneas, también contienen materia orgánica de origen antropogénico.

En particular, este Capítulo se orientará al tratamiento del color introducido principalmente por la materia orgánica natural.

### 1.1. PROBLEMAS DE LA PRESENCIA DE MATERIA ORGÁNICA EN EL AGUA

La presencia de materia orgánica en el agua es objetable por varias causas, entre ellas:

- Formación de color y problemas de gusto y olor, produciendo rechazo en el consumidor.
- Agotamiento del oxígeno en cursos de agua.
- Es fuente de carbono para la instalación de colonias bacterianas en las redes de distribución de agua potable.
- Su influencia sobre las dosis de coagulantes y la selección de estos, debido a su carga eléctrica.
- Su influencia sobre los procesos seleccionados para el tratamiento de agua, por ejemplo, la coagulación y floculación, como así también los procesos posteriores de separación sólido-líquido.
- Pueden tener efectos sobre la salud debido a que la materia orgánica natural es un precursor de subproductos de la desinfección, como los trihalometanos, ácidos haloacéticos, etc.

Como se destacó anteriormente, la problemática del color ha dejado de tener importancia sólo desde el punto de vista organoléptico, sino que además incide sobre las variables de proceso de los tratamientos, así como también en las características sanitarias del agua por la formación de subproductos perjudiciales para la salud.

## 2. LOS COMPUESTOS ORGÁNICOS

### 2.1. DEFINICIÓN GENERAL Y PROPIEDADES

El término “orgánicos” se refiere a la clase general de compuestos químicos del carbono (C), con uno o más de los siguientes elementos: hidrógeno (H), nitrógeno (N), y oxígeno (O). Esta nomenclatura data de estudios de química antiguos, en los que las sustancias eran categorizadas como inorgánicas cuando eran obtenidas de fuentes minerales, y orgánicas cuando derivaban de organismos vivos.

En la actualidad muchos compuestos orgánicos son producidos por otras rutas, que no derivan de una actividad biológica. Una extensa variedad de materiales son sintetizados en la industria química. La estructura molecular de estos compuestos puede también contener átomos de: azufre (S), fósforo (P), y/o uno o más halógenos, como flúor (F), cloro (Cl), bromo (Br) y yodo (I).

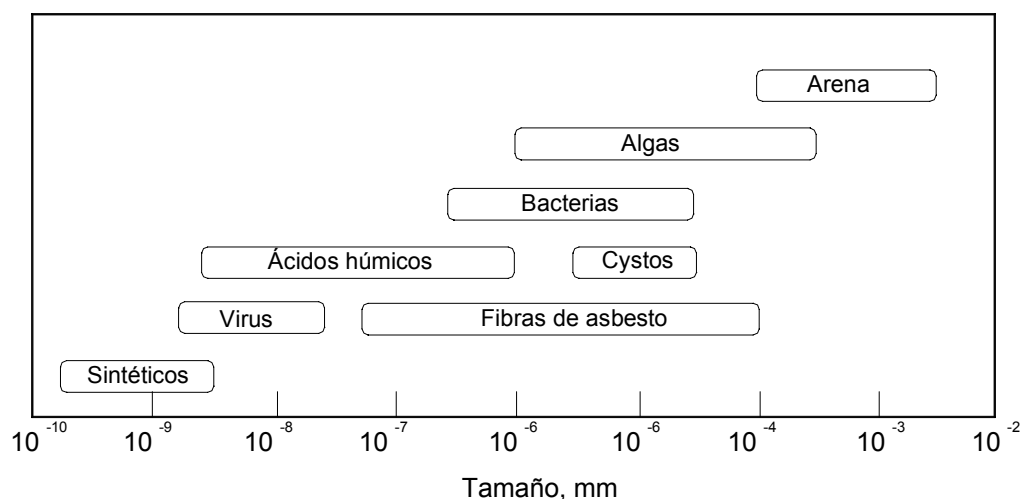
Existen varias especies de compuestos que comúnmente son considerados como inorgánicos, aunque en su composición aparecen C, H, O y N. Ejemplos de estos compuestos son: monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), carbonatos (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>), bicarbonatos (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) y cianuro (CN<sup>-</sup>). La principal característica estructural que diferencia los compuestos orgánicos de sustancias inorgánicas es la existencia de fuertes uniones carbono-carbono.

Desde el punto de vista ambiental, es conveniente clasificar las sustancias orgánicas en grupos de acuerdo a sus propiedades físico-químicas. El conocimiento de dichas propiedades facilita la selección de los métodos apropiados para el análisis y tratamiento de dichos materiales en el agua.

Una de las propiedades importantes de los compuestos orgánicos es el tamaño molecular. Las dimensiones de las moléculas orgánicas varían desde menos 1 nm para compuestos simples como el cloroformo (CHCl<sub>3</sub>) hasta aproximadamente 1 μm para polímeros complejos de sustancias húmicas. La **Figura 1** muestra el tamaño relativo de los compuestos orgánicos moleculares respecto a microorganismos y otros materiales comúnmente encontrados en los sistemas acuáticos.

Otro parámetro estrechamente correlacionado con el tamaño molecular es el peso molecular. El rango de los pesos moleculares varía de 16 g/mol para el metano (CH<sub>4</sub>) a valores próximos a 10<sup>6</sup> g/mol para materiales poliméricos.

La polaridad de una sustancia orgánica describe el grado en el cual un segmento de una molécula está cargado positiva o negativamente con respecto a otra parte de la estructura de la molécula. Un uso frecuente de la medida de la polaridad de un compuesto es el llamado momento dipolar. El momento dipolar de las sustancias orgánicas puede variar desde valores de 0 para moléculas como el tetracloruro de carbono (CCl<sub>4</sub>), la cual tiene una gran simetría espacial en la distribución de la densidad de los electrones alrededor de su estructura de uniones, hasta aproximadamente 1.74 para sustancias como el ácido acético, el cual posee un alto grado de carácter iónico.



**Figura 1.** Tamaño relativo de compuestos orgánicos microorganismos y otros materiales en el agua

La volatilidad de una sustancia orgánica es generalmente reflejada por su punto de ebullición o su presión de vapor. A presión atmosférica normal (760 mmHg), el punto de ebullición de los contaminantes orgánicos puede variar desde valores menores a  $-13,4^{\circ}\text{C}$  para compuestos de alta volatilidad como es el cloruro de vinilo, hasta temperaturas que exceden los  $400^{\circ}\text{C}$  para los hidrocarburos policíclicos no volátiles.

## 2.2. FUENTES Y CONCENTRACIONES

Hay tres grandes fuentes por las cuales los compuestos orgánicos pueden ser introducidos en el agua:

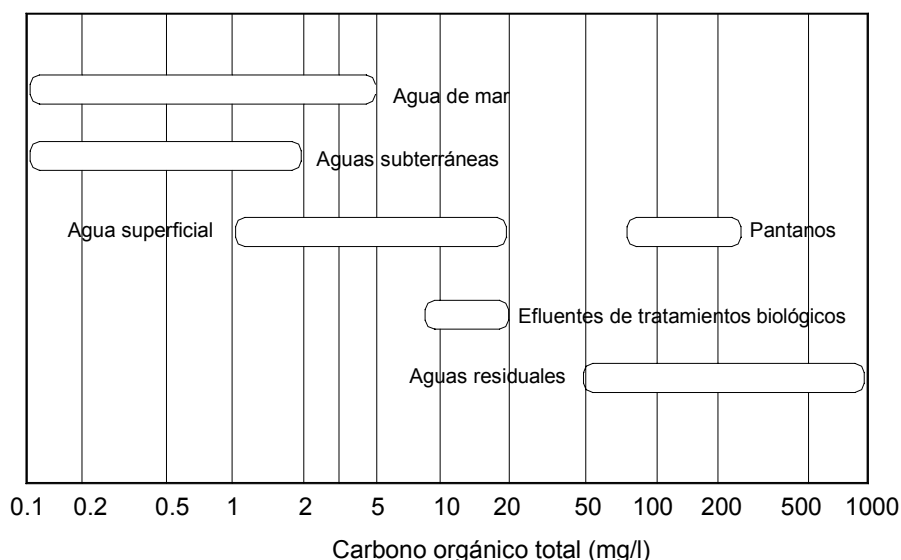
- Disolución natural de materiales orgánicos.
- Compuestos formados a través de reacciones químicas que ocurren durante el tratamiento, la desinfección y la distribución del agua.
- Contaminantes originados de actividades industriales.

En general, la atención en la industria del tratamiento del agua ha sido enfocada primariamente en la reducción del ingreso de los compuestos provenientes de las dos últimas categorías. Sin embargo, sustancias como los pesticidas y los hidrocarburos clorados, las cuales provienen de algunas actividades económicas del hombre, comprenden una muy pequeña fracción del total de la masa de compuestos orgánicos presentes en la mayoría de los sistemas hídricos. Una medida muy utilizada para estimar la cantidad de materia orgánica presente en un agua está dada por el carbono orgánico total (COT), como veremos más adelante.

A manera de ejemplo, los contaminantes orgánicos antropogénicos encontrados en ambientes acuáticos aparecen en concentraciones menores a una parte por billón

( $\mu\text{g/l}$  o ppb), no obstante, el COT contenido en un agua natural se puede aproximar a niveles de varias partes por millón (mg/l o ppm).

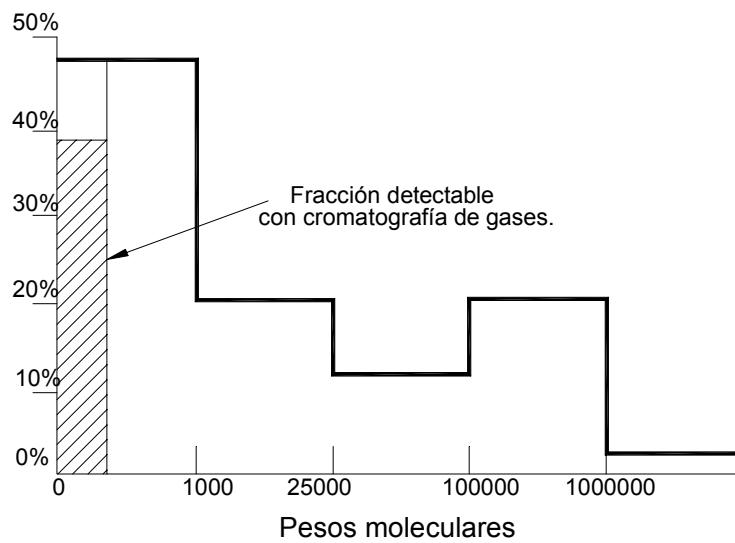
Los datos suministrados en la **Figura 2** muestran las concentraciones de COT que pueden ser encontradas en varios tipos de aguas naturales.



**Figura 2.** Rangos de COT encontrados para una variedad de aguas naturales

La concentración de carbono orgánico presente en las aguas subterráneas generalmente se sitúa entre 0.1-2 mg/l, mientras que en las superficiales varían entre 1-20 mg/l. En contraste las aguas altamente coloreadas de la mayoría de los pantanos pueden poseer niveles considerablemente altos de COT los cuales se aproximan a varios cientos de mg/l. La **Figura 3** ayuda a clarificar el concepto concerniente a la distribución de la materia orgánica en las aguas.

El diagrama representa la distribución por tamaños de las sustancias orgánicas encontradas en el Río Mississippi en correspondencia con el peso molecular. La mayoría de los contaminantes introducidos por el hombre tienen pesos moleculares menores a 400 g/mol. La región sombreada del dibujo muestra que un gran porcentaje de los compuestos químicos en ese rango de pesos moleculares son posibles de ser medidos con una cromatografía de gases. Los compuestos remanentes son térmicamente muy inestables o muy polares para ser analizados mediante cromatografía de gases. La fracción de materiales orgánicos de altos pesos moleculares, los cuales constituyen el remanente del diagrama está constituida por polímeros derivados de la degradación tanto química como microbiana de vegetales. Estas sustancias reciben el nombre de humus acuático o sustancias húmicas.



**Figura 3.** Distribución de compuestos orgánicos por tamaños

### 3. SUSTANCIAS HÚMICAS

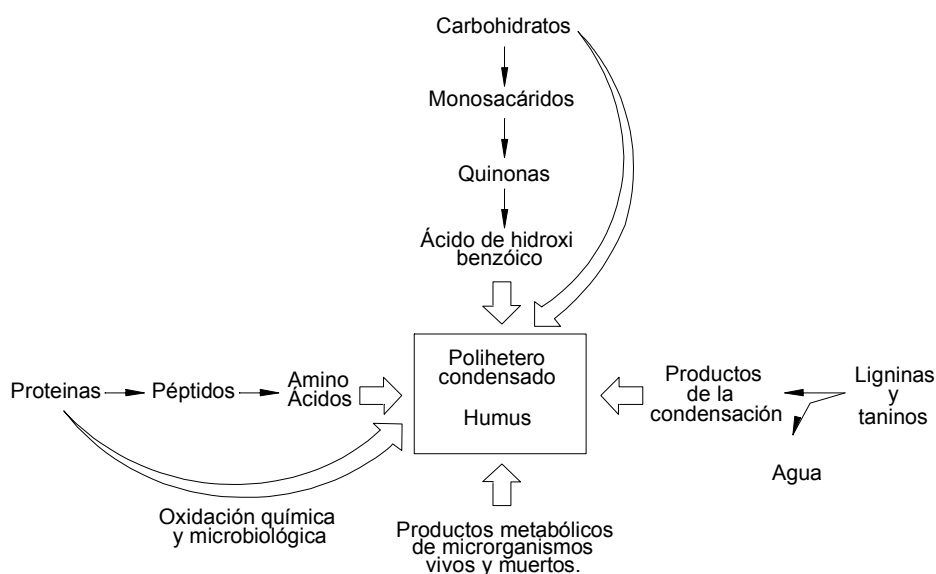
#### 3.1. DEFINICIÓN

La gran mayoría de los compuestos orgánicos presentes en el agua está constituida por material húmico de origen natural.

Las sustancias húmicas son un grupo sumamente complejo y diverso de materiales orgánicos cuya estructura no está bien definida. Son una mezcla de productos de descomposición no muy biodegradables y subproductos de la materia orgánica natural producida tanto por plantas como por animales.

Han sido caracterizadas como “sustancias amorfas, cafés o negras, hidrofílicas ácidas, polidispersas cuyos pesos moleculares varían desde varios cientos hasta miles”. En solución acuosa diluida su color “café o negro” se transforma en “amarillo pardo” típico del agua natural y de los efluentes de aguas negras sometidas a tratamientos biológicos.

El mecanismo general para la síntesis de estas sustancias orgánicas está esbozado en la **Figura 4**.



**Figura 4.** Síntesis natural del humus

De acuerdo a este diagrama, carbohidratos y proteínas son descompuestos a través de oxidaciones tanto químicas como microbiológicas a unidades químicas pequeñas como los ácidos hidroxibenzoico y aminoácidos. En una serie separada de reacciones, son formados polímeros fenólicos mediante una condensación intramolecular de ligninas y taninos derivados de las plantas. Estos reactantes combinados con metabolitos de

microorganismos tanto vivos como muertos dan como resultado un producto condensado amorfo.

Basados en la solubilidad de ácidos y álcalis, los compuestos húmicos acuáticos son divididos usualmente en dos principales componentes:

- Ácidos Húmicos (AH), solubles en un medio de dilución alcalino pero que son precipitados mediante acidificación;
- Ácidos Fúlvicos (AF), que permanecen en solución a bajos pH.

Las características estructurales de los ácidos húmicos y fúlvicos son similares, pero las dos fracciones difieren considerablemente en el peso molecular y grupos funcionales constituyentes. Análisis de laboratorio de sustancias húmicas flotantes indican que el peso molecular de los ácidos fúlvicos varían de 200 a 1000, mientras que para los ácidos húmicos se superan los 200000. La fracción de AF también posee un alto contenido de oxígeno por unidad de peso, en comparación con los AH. Sin embargo, debido a la arbitraria naturaleza de esta clasificación química, el término ácidos húmicos es frecuentemente usado en referencia tanto para agregados de AF como de AH.

A pesar de que el origen y los componentes primarios del humus acuático son bien conocidos, hay poca información disponible en referencia a los detalles de su estructura química. La aplicación de modernas técnicas instrumentales se ha encontrado con un hecho limitante: la complejidad de las moléculas de los ácidos húmicos. Los productos monoméricos de descomposición de esas reacciones son identificados usando métodos como cromatografías y espectroscopía.

### 3.2. CARACTERÍSTICAS Y PROPIEDADES DE LAS SUSTANCIAS HÚMICAS

Las sustancias húmicas tienen características mal definidas, tanto físicas como químicas, por ejemplo: punto de fusión, índice de refracción y peso molecular.

En la **Tabla 1** se presentan las principales propiedades físicas y químicas de los ácidos húmicos y fúlvicos.

Es la fracción del ácido fúlvico la que parece ser el grupo predominante de sustancias húmicas en aguas naturales. Los ácidos fúlvicos parecen tener pesos moleculares más bajos que los ácidos húmicos; contienen un porcentaje más alto de oxígeno y el oxígeno parece estar localizado en un porcentaje más alto de grupos carboxilo, como ya se indicó.

Aunque la estructura química de las fracciones correspondientes al ácido húmico y fúlvico no se conoce con precisión, la naturaleza de los principales grupos funcionales presentes está bien definida. Se han encontrado los siguientes grupos funcionales:

- Hidroxilo (alcohol).
- Carbonilo (cetonas).
- Carboxilo (ácidos).
- Ésteres.

- Éteres.
- Metoxilo.
- Fenólico.

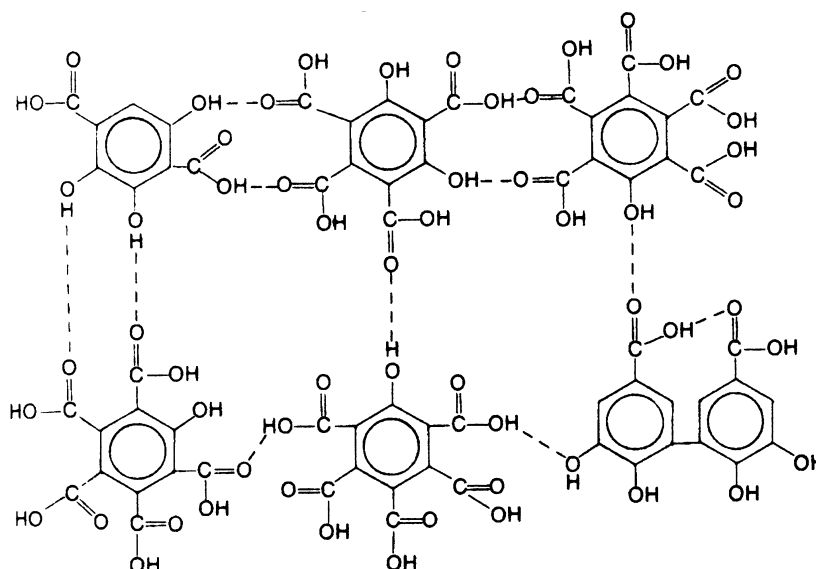
Propiedad		Ácidos húmicos	Ácidos fúlvicos
Composición elemental (% en peso)	C	50 - 60	40 - 50
	H	4 - 6	4 - 6
	O	30 - 35	44 - 50
	N	2 - 4	<1 -3
	S	1 - 2	0 - 2
Solubilidad en ácido fuerte (pH 1)		insoluble	soluble

Rango de peso molecular	unos cuantos cientos a varios millones	180-10000
-------------------------	--	-----------

Distribución de los grupos funcionales	Porcentaje de oxígeno en el grupo funcional indicado	
carboxilo	14 - 45	58 - 65
fenol	10 - 38	9 - 19
alcohol	13 - 15	11 - 16
carbonilo	4 - 23	4 - 11
metoxilo	1 - 5	1 - 2

Fuente: Snoeyink-jenkins.-Química del agua. 1996

**Tabla 1.** Propiedades físicas y químicas de los ácidos húmicos y fúlvicos



**Figura 5.** Estructura química sugerida para el ácido fúlvico

Schnitzer ha propuesto que la estructura presentada en la **Figura 5** representa una porción importante del grupo del ácido fúlvico. Las diversas estructuras aromáticas están entrelazadas entre sí por uniones de hidrógeno entre los grupos funcionales sobre anillos adyacentes.

Esta estructura no explica el contenido de N y S de las sustancias húmicas. Se ha sugerido que estos elementos se derivan de otros tipos de moléculas, por ejemplo proteínas, que están asociadas con las sustancias húmicas. Se ha propuesto que sin duda las sustancias húmicas están compuestas por un centro aromático al cual se encuentran enlazados péptidos, carbohidratos, metales y ácidos fenólicos, ya sea en forma física o química. Se puede ver en la figura anterior que la estructura es una red “abierta”. Se ha sugerido que los materiales orgánicos e inorgánicos asociados con las sustancias húmicas se encuentran atrapados dentro de estos huecos en la estructura de las mismas.

### 3.3. INTERACCIÓN DE LAS SUSTANCIAS HÚMICAS CON LOS METALES

El estudio de este tema siempre debe iniciarse especificando las dificultades asociadas con la determinación de la naturaleza de la asociación entre las sustancias húmicas con los metales. Es difícil definir el producto de una reacción química cuando se desconoce la naturaleza de los reactantes. Esto es lo que sucede aquí ya que la naturaleza de las sustancias no está bien definida y puede cambiar de un agua a otra. Por ejemplo Christman ha encontrado que varias aguas con la misma intensidad de color (medida como 100 unidades platino-cobalto) contenían concentraciones de carbono orgánico disuelto en el intervalo entre 10 y 30 mgC/l.

Sin duda las sustancias húmicas tienen la capacidad de combinarse con cantidades considerables de iones metálicos. También se ha observado que en muchas aguas naturales, el hierro férrico (Fe(III)) está asociado con el color que causa la materia orgánica. Schnitzer ha estimado que una solución que contiene 100 mg de ácido fúlvico/litro puede mantener en solución 8.4 mg de Fe(III) y 4.0 mg de Al(III)/litro. La concentración de Fe(III) es dos órdenes de magnitud mayor que lo esperado en solución en un agua a pH aproximado de 7, en equilibrio con hidróxido férrico.

Por esta razón no hay duda respecto a la capacidad de los materiales húmicos para combinarse con metales; es la naturaleza de la asociación la que es sujeto de estudio. Son dos las modalidades que aparecen más significativas. Estas son:

- La formación de complejos entre los grupos funcionales de la sustancia húmica y el metal.
- Una asociación entre las sustancias y la partícula coloidal de hidróxido metálico (posiblemente por sorción sobre la superficie de la partícula) por la cual las partículas coloidales se estabilizan en suspensión y se evita su coagulación y asentamiento.

Los complejos metálicos de las sustancias húmicas son importantes en las aguas naturales porque, como ya se vio, influyen en grado considerable sobre la distribución de metales entre los estados disueltos y particulados. Debido a esto la presencia de agentes formadores de complejos, como las sustancias húmicas pueden influir en la productividad biológica o en la cantidad de organismos como algas, plantas superiores y animales que un agua natural puede soportar o alimentar.

## 4. MEDIDA DEL COLOR

### 4.1. COLOR APARENTE Y COLOR VERDADERO

Antes de hablar de métodos de medición de color se debe definir que se entiende por color aparente y color verdadero.

El término color verdadero se asocia al color del agua cuya turbiedad ha sido eliminada.

Por otro lado, el color aparente engloba no solo el color debido a las sustancias disueltas, sino también a las materias en suspensión. El color aparente se determina en una muestra original sin filtrado ni centrifugado.

La turbiedad, incluso cuando es ligera hace que el color aparente sea más llamativo que el color real. Por lo tanto debe eliminarse la turbiedad, lo que se puede lograr ya sea por centrifugado o por filtrado.

A continuación se reseña el método de comparación visual del color, el cual es aplicable a casi todas las muestras de agua, tanto cruda como potable.

### 4.2. MÉTODO DE COMPARACIÓN VISUAL PLATINO-COBALTO

El color se determina mediante comparación visual de la muestra con concentraciones conocidas de soluciones coloreadas. La comparación también puede realizarse con discos especiales de cristal de color, adecuadamente calibrados.

El método patrón de medida del color es el de platino-cobalto, siendo la unidad de color el producido por 1 mg de platino/litro en forma de cloroplatinato.

El método de comparación visual platino-cobalto es aplicable a casi todas las muestras de agua potable o aquellas aguas cuyo color se debe a materiales naturales. La polución por algunos residuos industriales puede producir colores poco habituales que no pueden equipararse a estos patrones. En este caso debe utilizarse un método instrumental. Hay que señalar, sin embargo, que los resultados obtenidos con ellos no son directamente comparables a los obtenidos con el método estándar platino cobalto.

El valor del color del agua depende en gran medida y se incrementa invariablemente al aumentar el pH del agua. Cuando se informa sobre un registro numérico referido al color, debe especificarse el pH a que fue determinado.

Para las especificaciones de instrumental, preparación de patrones y procedimiento del método se recomienda consultar el "Standard Methods for Examination of Water and Wastewater", decimonovena edición.

### **4.3. MÉTODO DE CAMPO**

Dado que el método estándar platino-cobalto no resulta adecuado como método de campo, puede establecerse otro basado en la comparación del color con el de discos de vidrio situados en el extremo de tubos metálicos, que contienen a su vez tubos de vidrio de comparación llenos de agua destilada incolora.

Los discos de cristal proporcionan resultados sustancialmente coincidentes con los obtenidos mediante el método platino-cobalto y su uso ha sido admitido como un método estándar de campaña.

## 5. MEDIDA DE LA MATERIA ORGÁNICA

### 5.1. CARBONO ORGÁNICO TOTAL (COT)

#### 5.1.1. *Relación con Otras Medidas de la Materia Orgánica*

Como se dijo en los puntos anteriores, el carbono orgánico de las aguas limpias y residuales corresponde a una diversidad de compuestos orgánicos en varios estados de oxidación. Algunos de los compuestos del carbono pueden ser sometidos a una oxidación por procesos químicos o biológicos. La demanda química de oxígeno (DQO) y la demanda bioquímica de oxígeno (DBO) pueden utilizarse para caracterizar dichas fracciones. La presencia de carbono orgánico que no responde a las pruebas de DQO o DBO, hace a estas técnicas inadecuadas para la determinación del carbono orgánico total (COT). El COT es una expresión más conveniente y directa del contenido orgánico total que la DBO o la DQO, pero no proporciona la misma clase de información.

A diferencia de la DBO o la DQO, el COT es independiente del estado de oxidación de la materia orgánica y no mide otros elementos orgánicos, tales como el nitrógeno y el hidrógeno, o inorgánicos que puedan contribuir al requerimiento de oxígeno medido por la DBO o la DQO.

#### 5.1.2. *Determinación del COT*

Para determinar la cantidad de carbono orgánico, las moléculas orgánicas deben romperse en unidades de carbono simples y ser convertidas en una forma molecular sencilla que pueda medirse de forma cuantitativa. Los métodos de COT utilizan calor y oxígeno, radiación ultravioleta, oxidantes químicos, o combinaciones de dichos oxidantes para convertir el carbono orgánico en dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ). El  $\text{CO}_2$  puede medirse directamente en un analizador infrarrojo no dispersivo, puede ser reducido a metano y medido con un detector de ionización de llama, o puede ser titulado químicamente.

#### 5.1.3. *Fracciones del Carbono Orgánico Total*

Los métodos e instrumentos utilizados para medir el COT analizan fracciones de carbono total (CT) mediante dos o más determinaciones. Estas fracciones de carbono total se definen como:

- Carbono inorgánico (CI): carbonato, bicarbonato y  $\text{CO}_2$  disuelto.
- Carbono orgánico total (COT): son todos los átomos de carbono unidos mediante enlaces covalentes en moléculas orgánicas.
- Carbono orgánico disuelto (COD): es la fracción de COT que atraviesa un filtro de diámetro de poro de  $0.45 \mu\text{m}$ .

- Carbono orgánico no disuelto (COND): al que también se hace referencia como carbono orgánico particulado, es la fracción retenida en un filtro de diámetro de poro de 0.45  $\mu\text{m}$ .
- Carbono orgánico purgable (COP): al que se hace referencia también como carbono orgánico volátil, es la fracción del COT extraído de una solución acuosa por eliminación de gases bajo condiciones específicas.
- Carbono orgánico no purgable (CONP): es la fracción del COT no extraído por eliminación de gases.

En la mayoría de las muestras, la fracción de CI es muchas veces superior a la fracción de COT. La eliminación o compensación de las interferencias del CI requiere múltiples determinaciones para medir el COT verdadero. Las interferencias del CI pueden ser eliminadas acidificando las muestras a pH 2 o inferior para convertir las especies de CI en  $\text{CO}_2$ . Subsiguientemente, la purga de la muestra con un gas purificado elimina el  $\text{CO}_2$  por volatilización. La purga de la muestra elimina también el COP, de forma que la determinación de carbono orgánico hecha después de eliminar las interferencias del CI es en realidad una determinación de CONP; debe determinarse el COP para medir el COT verdadero. En muchas aguas superficiales y subterráneas la contribución del COP al COT es despreciable. Por lo tanto, en la práctica, la determinación del CONP es sustituida por la del COT.

#### **5.1.4. Selección del Método**

El método de combustión-infrarrojo es adecuado para las muestras con  $\text{COT} \geq 1 \text{ mg/l}$ . Para concentraciones inferiores, se deberá utilizar el método de oxidación persulfato-ultravioleta o el método de oxidación húmeda. (Ver Standard Methods, secciones 5310 B1, C1 y D1, 18 th. Edition)

##### **Método de combustión-infrarrojo**

El método de combustión-infrarrojo ha sido utilizado para una gran diversidad de muestras, pero su exactitud depende de la reducción del tamaño de la partícula porque utiliza jeringas de orificio pequeño.

Para llevar a cabo la medición se homogeneiza y diluye la muestra según sea necesario, y se inyecta una microporción en una cámara de reacción caliente rellena con un catalizador oxidante tal como el óxido de cobalto. El agua se vaporiza y el carbono orgánico se oxida hasta  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ . El  $\text{CO}_2$  de la oxidación del carbono orgánico e inorgánico es transportado en corrientes transportadoras de gas y se mide por medio de un analizador infrarrojo no dispersivo.

Puesto que lo que se está determinando es el carbono total, debe medirse el CI por separado y obtener el COT por diferencia.

La concentración mínima detectable es 1 mg de carbono/l. Puede conseguirse con la mayoría de los analizadores de combustión en el infrarrojo aunque el instrumento varíe. La concentración detectable mínima puede reducirse concentrando la muestra, o incrementando la porción tomada para el análisis.

### ***Método de oxidación persulfato-ultravioleta***

Se dispone de muchos instrumentos que utilizan la oxidación con persulfato del carbono orgánico. Dependen de la activación por calor o por irradiación ultravioleta de los reactivos. El método de oxidación persulfato-ultravioleta es un método rápido y preciso para la determinación de niveles de trazas de carbono orgánico en el agua, y es de particular interés para usos del agua en los que incluso concentraciones de traza de compuestos orgánicos pueden reducir la capacidad de intercambio iónico, servir como nutrientes para el crecimiento biológico o ser perjudiciales al proceso para el que está siendo utilizada el agua.

En esta técnica el carbono orgánico es oxidado a dióxido de carbono,  $\text{CO}_2$ , por persulfato en presencia de luz ultravioleta. El  $\text{CO}_2$  producido puede medirse directamente por un analizador infrarrojo no dispersivo, ser reducido a metano y medido por un detector de ionización de llama, o titularse químicamente.

La concentración mínima detectable es 0.05 mg de carbono orgánico/l si se presta escrupulosa atención en reducir al mínimo la contaminación de la muestra. Para concentraciones altas de COT se recomienda utilizar el método combustión-infrarrojo.

### ***Método de oxidación húmeda***

El método de oxidación húmeda es adecuado para el análisis de agua, de las mezclas de sedimentos suspendidos en el agua, de las aguas salobres y de las aguas residuales que contengan al menos 0.1 mg/l de carbono orgánico no purgable. El método no es adecuado para la determinación de los constituyentes orgánicos volátiles.

El método consiste en acidificar la muestra, purgarla para eliminar la materia orgánica, oxidarla con persulfato en un autoclave a temperaturas que oscilan entre 116 a 130 °C. El dióxido de carbono resultante se mide por espectrometría infrarroja no dispersiva.

Puede medirse hasta una concentración de 0.10 mg de carbono orgánico/l si se dispone de mucha atención en minimizar la contaminación de la muestra. Igual que en el método anterior, para concentraciones altas de COT se recomienda utilizar el método combustión-infrarrojo.

## **5.2. MÉTODO DE ABSORCIÓN ULTRAVIOLETA**

Algunos compuestos orgánicos comúnmente encontrados en el agua, como pueden ser: lignina, tanino, sustancias húmicas y varios compuestos aromáticos, absorben fuertemente la radiación ultravioleta (UV). La absorción UV es una medida útil sustitutiva de determinados constituyentes orgánicos presentes en el agua dulce, agua salada y agua residual.

Existe una fuerte correlación entre la absorbancia de UV y el contenido de carbono orgánico, color, precursores de trihalometanos y otros subproductos de la desinfección. La absorbancia de UV también ha sido usada para monitorear efluentes industriales y para evaluar la remoción orgánica mediante coagulación, adsorción por carbono activado y otros procesos de tratamiento de agua. La absorción específica, relación entre la

absorción de UV y la concentración de carbono orgánico, ha sido usada al caracterizar materia orgánica.

Aunque la absorbancia de UV puede ser usada para detectar ciertos contaminantes orgánicos individuales, el método aquí descrito no es apropiado para detectar concentraciones de compuestos o productos químicos individuales. Este método apunta a indicar la concordancia entre la concentración de constituyentes orgánicos y la absorbancia de UV. Cabe aclarar, que el énfasis en describir este punto se debe a que este es un método relativamente sencillo para estimar la cantidad de una materia orgánica de una muestra de agua frente a los métodos analíticos presentados anteriormente.

### **5.2.1. Principio**

Los constituyentes orgánicos absorbentes de UV en una muestra absorben luz ultravioleta en proporción a su concentración. Las muestras son filtradas para controlar la variación de la absorción de UV producida por la presencia de partículas. El ajuste de pH antes de la filtración es opcional. Debido a que los valores de pH de una muestra de agua potable típica no afecta la medición, se prefiere el análisis a pH ambiente.

La elección de la longitud de onda es arbitraria. Históricamente, 253.7 nm (a menudo redondeado a 254 nm) ha sido usada como la longitud de onda estándar; sin embargo se puede elegir una longitud de onda que minimice las interferencias con otros compuestos, mientras que maximice la absorción de los compuestos de interés. Si se usa otra longitud de onda que no sea 253.7nm, ésta debe ser indicada junto con los resultados.

Además la oxidación química (por ejemplo: con ozono o cloro) del material orgánico puede reducir la absorción de UV sin remoción del material orgánico y así podrían cambiar las correlaciones. Similarmente, la coagulación remueve la mayoría de los compuestos orgánicos que absorben UV. Debido a que la absorción de UV y sus correlaciones son específicas de un sitio, éstas pueden no ser comparables de una fuente de agua a otra.

## 6. PROCESOS DE REMOCIÓN DE COLOR MEDIANTE COAGULACIÓN-FLOCULACIÓN

El agua coloreada es generalmente blanda, ácida y con baja alcalinidad. El color se puede remover con coagulantes metálicos como el Al(III) y el Fe(III). Frecuentemente este último es más eficiente que el primero, pero tiene la desventaja de que si se excede la dosis óptima queda un alto contenido de hierro en el agua.

La complejidad de los procesos de coagulación es evidenciada por la diversidad de factores que afectan a ésta de diferentes formas:

- Dosis de coagulante.
- pH
- Concentración de coloides, generalmente cuantificada con la turbiedad.
- Valores de COT, o color.
- Aniones y cationes en solución.
- Potencial zeta.
- Temperatura.

Como se indica más adelante, el pH para remover color es más bajo que el que se necesita para remover turbiedad. Por eso la mezcla de color y turbiedad (especialmente si viene acompañada de alto contenido de hierro) puede dificultar, más bien que ayudar en el proceso de coagulación. En este caso se necesita decidir si se requiere o no agregar alcalinidad adicional y cuál es el pH óptimo, lo cual solo se puede hallar por medio de experimentación.

Por otra parte, debido a su naturaleza el flóculo de color es sumamente liviano y quebradizo y la presencia de turbiedad puede darle más peso y resistencia lo que resulta beneficioso en el proceso de sedimentación.

El pH óptimo debe ajustarse con mayor precisión a medida que el color inicial es mayor.

Los iones de  $\text{Ca}^{++}$  y  $\text{Mg}^{++}$ , facilitan la coagulación del color, ampliando la zona de pH en la cual se puede obtener su máxima remoción. Los iones de  $\text{SO}_4^{2-}$ , disminuyen la proporción de color que puede ser removido.

### 6.1. PRINCIPALES MECANISMOS DE COAGULACIÓN DE LA MATERIA ORGÁNICA NATURAL

La coagulación con sales metálicas (de aluminio o de hierro), además de la remoción tradicional de turbiedad, produce también alguna remoción del COT (carbono orgánico total) y por tanto del color. Los principales mecanismos que contribuyen a la remoción de la MON pueden resumirse en:

- Coprecipitación por adsorción sobre el hidróxido metálico

- Neutralización de cargas de la MON coloidal
- Precipitación de complejos insolubles

Por medio de la coprecipitación la materia orgánica soluble es adsorbida sobre los cristales en crecimiento del hidróxido metálico, incorporándose así al flóculo para ser removida, junto con éste, en las etapas de sedimentación y filtración.

El proceso de neutralización de cargas de la materia orgánica coloidal es similar al que se desarrolla con la turbiedad coloidal y que da origen y crecimiento al flóculo.

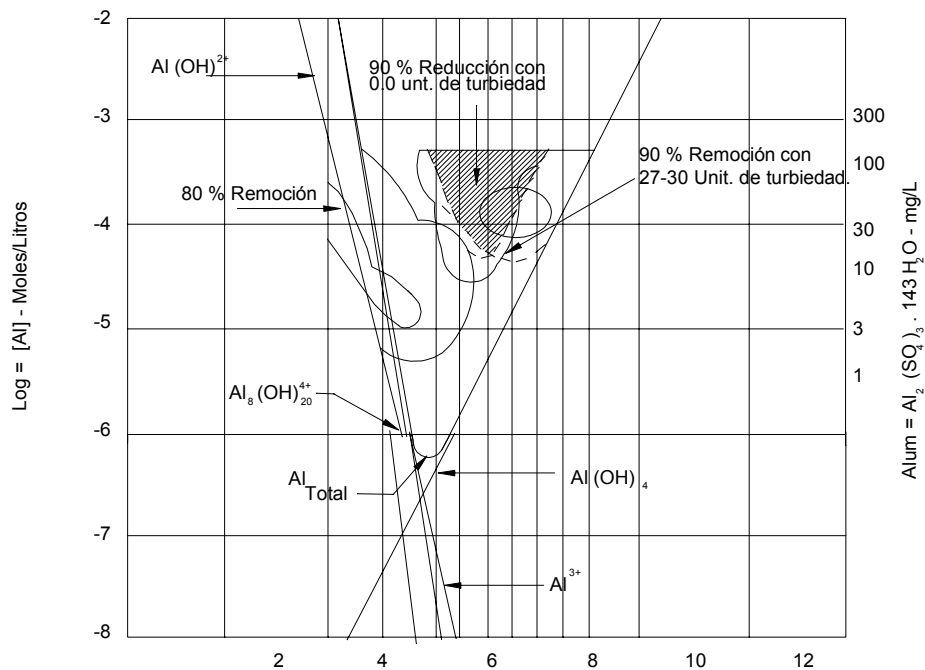
El tercer proceso consiste en la reacción de la materia orgánica disuelta con las sales metálicas formando complejos húmicos y fúlvicos de baja solubilidad, que pueden ser removidos por sedimentación.

Para bajas concentraciones iniciales de materia orgánica, dos regiones de coagulación pueden ser asociadas con dos mecanismos de remoción. En el rango de pH de 6 a 8, existen condiciones para una rápida formación de precipitados amorfos  $\text{Al}(\text{OH})_3$  y la remoción ocurre probablemente mediante la absorción de los ácidos húmicos en dichos precipitados. En el rango de pH de 4 a 5.5 los ácidos húmicos pueden precipitar por mecanismos de neutralización de cargas o por la formación de incipientes especies hidrolizadas de aluminio, conduciendo a la formación de humatos de aluminio los cuales precipitan. Por otro lado, a altas concentraciones iniciales de materia orgánicas, las dos regiones de coagulación anteriores se unen en una región simple, entre los pH 5.5 a 6, donde la remoción de color es satisfactoria.

Distintos investigadores sugieren que los dominios de remoción de color mencionados se aplican a fracciones de ácidos húmicos de alto peso molecular ( $>50000$ ). Para sustancias húmicas naturales, las fracciones de bajo peso molecular ( $<10000$ ) no son removidas con el mismo grado de eficiencia mediante procesos de coagulación. En estos casos se deberán tener en cuenta otros procesos de remoción alternativos como la adsorción por carbón activado, por ejemplo.

Se puede concluir entonces que la eficiencia en la remoción de color se ve favorecida a pH más bajos que los correspondientes a una eficiente remoción de turbiedad. Para coagulantes férricos, la remoción es mejor a pH ácidos, alrededor de 4.5 a 5.5, mientras que para coagulantes de aluminio, dicho rango de pH se ubica entre 5 y 6. Se encontró una relación estequiométrica directa entre la concentración de color en el agua a ser tratada y la concentración de coagulante necesaria para una efectiva remoción.

Cuando simultáneamente con el color está presente la turbiedad, la superficie de los coloides se hace mayor y esto estimula la adsorción de las moléculas de color, lo que se traduce en una menor dosis de coagulantes. En el diagrama de coagulación de la **Figura 6**, elaborado para un agua con color de 100 UC, se puede ver que es posible removerlo en un 90% en presencia de 27-30 UNT de turbiedad con dosis entre 10 y 20 mg/l de sulfato de aluminio. Con cero de turbiedad, en cambio, las dosis son superiores a 20 mg/l dependiendo del pH.



**Figura 6.** Regiones de remoción de color en un diagrama de coagulación mediante aluminio para 4mg/l (color 100 UC) de ácido húmico

Las sustancias húmicas también pueden ser precipitadas mediante polielectrolitos catiónicos orgánicos sintéticos, usados solos como coagulantes. Estos al coagular las sustancias húmicas producen flóculos de poco peso, muy factibles de ser separados mediante procesos de filtración directa.

El tratamiento de aguas conteniendo bajas concentraciones de sustancias húmicas (bajo color) y baja turbiedad puede ser realizado mediante el agregado de polímeros orgánicos y la utilización de filtración directa. Por otro lado altas concentraciones de sustancias húmicas (alto color), permiten un tratamiento convencional de mezcla rápida-floculación-sedimentación y filtración.

## 6.2. COAGULACIÓN MEJORADA O “ENHANCED COAGULATION”

Los operadores prácticos conocen desde siempre los problemas que presentan la coagulación y sedimentación de aguas de baja turbiedad y elevado color, para obtener una calidad final aceptable. La solución práctica consiste generalmente en agregar sulfato de Al en exceso (comparado con el requerido para remover turbiedad coloidal), coagulando a un pH menor que 6 y obteniendo un flóculo liviano y muy difícil de sedimentar. No es común la dosificación previa de ácido para reducir el pH de coagulación y ahorrar sulfato de Al (evitando además el riesgo de incorporar excesos de Al residual en el agua potable y en los barros decantados).

Como sucede muchas veces, las prácticas operativas impuestas por las necesidades se incorporan como nuevas técnicas, cuando se avanza en los conocimientos de los procesos y cuando los riesgos sanitarios imponen mayores exigencias en las regulaciones. Tal ocurre con la denominada “coagulación mejorada” o “enhanced coagulation” recomendada actualmente como la tecnología más conveniente para la reducción de materia orgánica natural (MON) a los niveles necesarios para permitir una desinfección con cloro con formación de subproductos de la desinfección (como THM's) por debajo de los valores de riesgo.

### 6.2.1. En qué Consiste la Coagulación Mejorada?

El grado de remoción de la MON depende del tipo y dosis de coagulante utilizado y del pH el cual se desarrolla el proceso. Con valores bajos de pH se favorece la remoción de MON con menores dosis de coagulante debido a que mejora la eficiencia de los mecanismos de adsorción y neutralización de cargas (sí bien se reduce la formación de complejos insolubles).

La coagulación mejorada no es otra cosa que una coagulación a bajo pH, que aprovecha el mejoramiento de los procesos de remoción de MON en esas condiciones. El bajo pH puede obtenerse por un exceso de coagulante o por una preacidificación del agua cruda. En esta forma pueden utilizarse para tratar estas aguas procesos tradicionales de coagulación-floculación-sedimentación-filtración (plantas existentes, en la mayoría de los casos) seguidos de la clásica desinfección con cloro, sin sobrepasar los límites de concentración de los subproductos de la desinfección como THM's.

La coagulación mejorada ha sido recomendada por la USEPA como “la mejor tecnología disponible” para el control de los subproductos derivados de la desinfección de aguas con contenido apreciable de materia orgánica. Esta agencia norteamericana estableció criterios para el porcentaje de COT que debe ser removido en función del contenido de COT del agua cruda y de la alcalinidad de la misma (ver **Tabla 2**) para aceptar un proceso continuo de desinfección.

COT Agua Cruda (mg/l)	Porcentajes de Remoción de COT		
	Alcalinidad del Agua Cruda		
	0-60 mg/l	>60-120 mg/l	> 120 mg/l
< 2.0	N.A.	N.A.	N.A.
>2.0 - 4.0	40%	30%	20%
>4.0 - 8.0	45%	35%	25%
> 8.0	50%	40%	30%

N.A.: no se requiere acción.

**Tabla 2.** Requerimientos de la USEPA para la remoción de COT

Las regulaciones de la USEPA establecen que si en una planta existente el tratamiento convencional no permite las reducciones de COT indicadas en la **Tabla 1**, deberá adoptarse un proceso de coagulación mejorada. Este proceso deberá asegurar una remoción de COT de 0.3 mg/l o mayor, por cada incremento de 10 mg/l en la dosis de coagulante.

### 6.2.2. Presentación de Casos

#### **Estudio a escala real, Planta Potabilizadora de Weymouth, California, Estados Unidos:**

Esta planta contaba con una línea de tratamiento convencional, con una capacidad de 25 m<sup>3</sup>/h. La unidad era provista desde dos fuentes: agua proveniente del sistema estatal de California (AEC) y agua del río Colorado (RC). La calidad del agua cruda puede verse en la **Tabla 3**.

Parámetro	Unidad	Fuente AEC	Fuente RC
Temperatura	°C	21.70 ± 1.90	24.6 ± 0.2
pH		7.82 ± 0.12	8.11 ± 0.07
Alcalinidad	mg/l	84.90 ± 2.41	132.0 ± 0.5
Turbiedad	NTU	1.5 ± 0.2	0.65 ± 0.10
Sólidos Suspendidos Totales	mg/l	1.15 ± 0.28	0.94 ± 0.22
COT	mg/l	3.54 ± 0.25	2.44 ± 0.04
UV <sub>254nm</sub>	cm <sup>-1</sup>	0.106 ± 0.010	0.034 ± 0.003

**Tabla 3.** Calidad del agua cruda en la planta en estudio Weymouth

Se observa que se trata de aguas con muy baja turbiedad y con carga orgánica no demasiado alta.

Como coagulante se utilizó sulfato de aluminio más un polímero catiónico con dosis de 2 mg/l para AEC y 3mg/l para RC. El rango de dosis a ensayar se eligió entre 10 y 40 mg/l. La dosis mínima de 10 mg/l se eligió debido a que la bibliografía sobre el tema informa sobre remoción de THM's con dosis de 10 mg/l y menores. El tope fue fijado en 40 mg/l debido a que los ensayos de laboratorio indicaron que no se lograba una reducción significativa de COT y de la absorbancia UV por arriba de ese valor.

Los rangos de pH elegidos para los ensayos fueron el pH natural del agua cruda; 7.0; 6.3 y 5.5. El pH natural representaba el escenario básico de operación, sin coagulación mejorada. El pH de 7 se seleccionó por representar la alternativa de mínimo cambio. El pH de 6.3 se seleccionó por representar un balance razonable entre el pH 5.5 (indicado en la bibliografía como el entorno más adecuado para una eficiente remoción de precursores) y el pH de 7 (de menor cambio operativo).

Antes de la incorporación de coagulante se instaló un sistema de dosificación de ácido sulfúrico (al 93%). Éste se adicionó y mezcló antes de la incorporación del sulfato y del polímero. El pH de coagulación se midió en la entrada del floculador, cuando el agua ya había sido dosificada con los productos (este pH es el resultado de la acción combinada del ácido y el sulfato).

En la **Tabla 4** se indican los porcentajes de remoción de COT alcanzados en la planta en estudio para las distintas combinaciones de sulfato de Al y pH de coagulación, mientras que en la **Tabla 5** se muestran los porcentajes de remoción de la absorbancia UV<sub>254</sub> en el mismo proceso.

Dosis de Sulfato de Al(mg/l)	AEC*				RC**			
	pH de coagulación				pH de coagulación			
	s.a.	7.0	6.3	5.5	s.a.	7.0	6.3	5.5
10	5%	10%	13%	22%	-	-	-	15%
20	9%	14%	25%	36%	11%	20%	24%	25%
30	25%	23%	29%	37%	-	-	-	-
40	-	25%	37%	46%	-	20%	-	28%

\* dosis de polímero: 2 mg/l

\*\* dosis de polímero: 3 mg/l

**Tabla 4.** Porcentajes de COT removido en la Planta de Weymouth

Dosis de Sulfato de Al(mg/l)	AEC*				RC**			
	pH de coagulación				pH de coagulación			
	s.a.	7.0	6.3	5.5	s.a.	7.0	6.3	5.5
10	14%	23%	36%	37%	-	-	-	18%
20	26%	36%	48%	56%	7%	29%	38%	33%
30	41%	40%	53%	58%	-	-	-	-
40	-	46%	58%	63%	-	35%	-	39%

\* dosis de polímero: 2 mg/l

\*\* dosis de polímero: 3 mg/l

**Tabla 5.** Porcentajes de Absorbancia UV<sub>254nm</sub> removida en la Planta de Weymouth

### **Estudio a escala laboratorio (G Grozes y colab.)**

Estos estudios se llevaron a cabo con 6 aguas naturales, con concentraciones de COT entre 2 y 11 mg/l, provenientes de las fuentes indicadas en la **Tabla 6**.

Fuente	COT (mg/l)	Turbiedad (NTU)	Alcalinidad (como mg/l de CaCO <sub>3</sub> )	pH	Remoción de COT requerida (%)
Río Trinity y Lago Houston	6.2	25	90	8.0	35
Río Missouri	3.8	10.25	220	8.1	25
Río Sacramento	2.0	6.0	40	7.5	40
Río Big Sioux	11.0	24	240	8.15	30
Río Weiser	8.4	14.5	150	8.0	30
Río Mississippi	8.3	2.5	-	10.9	n.a.

n.a. no aplicable

**Tabla 6.** Calidad de las aguas naturales ensayadas por Crozes y colab.

Se observa que se trata de aguas con mayores valores de turbiedad y de alcalinidad que en el informe de la planta de California.

Se ensayaron tres tipos de coagulantes: un polímero catiónico sintético, de mediano peso molecular, sulfato de aluminio y cloruro férrico. Los ensayos de coagulación, floculación y sedimentación se efectuaron con un equipo standard de jar-test con 6 vasos rectangulares de 2 litros. El ajuste del pH de coagulación se efectuó con ácido sulfúrico, agregado antes de la incorporación del coagulante.

La coagulación con el polímero catiónico brindó niveles significativos de remoción de COT. Los autores consideran que la fracción removida corresponde sólo a la MON particulada y a la coloidal, que pueden ser coaguladas por neutralización de cargas. El polímero no mostró aptitud para generar un flóculo con capacidad de adsorción de la MON disuelta ni una participación efectiva en la precipitación de ácidos húmicos y fúlvicos.

Las sales metálicas de hierro y aluminio en cambio, además de la desestabilización de la MON coloidal, brindan una superficie de adsorción en los flóculos de hidróxido que puede además capturar otros compuestos orgánicos coloidales y también disueltos, además de favorecer la formación de humatos y fulvatos. Los resultados de los ensayos corroboraron estos razonamientos ya que se obtuvieron importantes remociones de MON coagulando con sulfato de aluminio o con cloruro férrico, lo que demuestra que los mecanismos de adsorción de la MON sobre la superficie del flóculo juegan un rol significativo en la eficiencia del proceso.

A dosis iguales de coagulante (expresada como peso seco de éste por unidad de volumen de agua cruda) el cloruro férrico demostró mayores remociones de COT que el sulfato de Aluminio. Además dicho coagulante brinda una mayor acidificación y una menor producción de barros en la decantación.

Además de lo indicado, la investigación que se describe aportó las siguientes conclusiones:

- El pH de coagulación en todos los casos, fue un factor determinante de la eficiencia de remoción de la MON presente en el agua.
- Con bajos pH de coagulación pudieron obtenerse similares remociones de MON con menores dosis de coagulantes.
- Los seis casos estudiados demostraron que la coagulación mejorada es un proceso adecuado para controlar la formación de subproductos de la desinfección sin necesidad de efectuar inversiones significativas
- La coagulación mejorada incrementa los costos operativos respecto de los de un proceso convencional optimizado para remoción de turbiedad, así como el costo de la postalcalinización (ya que debe partir de un pH más bajo). Sin embargo esta solución resulta mucho más económica que el agregado de etapas de pulido final con carbón activado, por ejemplo.

## 7. PROCESOS DE REMOCIÓN DE COLOR EMPLEANDO FLOTACIÓN POR AIRE DISUELTO (FAD)

Las aguas crudas de los diferentes suministros de agua en general se pueden dividir en:

- Aguas coloreadas o conteniendo sustancias húmicas.
- Aguas turbias conteniendo altas cantidades de limos o arcillas u otros sólidos suspendidos.
- Aguas de lagos eutróficos con contenidos de algas.

Las aguas turbias no pueden ser tratadas mediante flotación por aire disuelto (FAD). Malley y Edzwald (1991) consideran que para aguas conteniendo turbiedades superiores a 100 UNT ya no es aplicable el tratamiento por FAD y Tambo (1984) sostiene que 50 mg/l de sólidos suspendidos es el punto en el cual el tratamiento por FAD y la sedimentación ofrecen los mismos resultados. Por encima de esas concentraciones la sedimentación es más favorable. El tratamiento por FAD es muy apropiado para el tratamiento de aguas con contenidos de algas.

Muchas investigaciones demuestran que para el tratamiento de aguas con sustancias húmicas es más aplicable el tratamiento por FAD que una sedimentación. Rees et al. (1980) desarrolló una serie de investigaciones en aguas con contenidos moderados de sustancias húmicas (color 10-60 mgPt/l). Los resultados fueron muy satisfactorios, los valores de color y turbiedad luego de la flotación y antes de la filtración fueron de 2 mgPt/l y 0.7 NTU, respectivamente. No obstante, el barro acumulado causó algunas dificultades debido a que éste tendía romperse luego de 30 min de retención.

Investigaciones desarrolladas en Escocia con aguas muy coloreadas, con valores mayores de 7000 mgPt/l, arrojaron que luego del FAD el color bajó a 10-30 mgPt/l y luego de la filtración a 6 mgPt/l.

### 7.1. CONCEPTOS TEÓRICOS DEL TRATAMIENTO DE AGUAS HÚMICAS POR FAD

Uno de los requisitos básicos para una flotación satisfactoria es que los flóculos deben ser hidrofóbicos. Esto ha sido observado por muchos investigadores. Los hidróxidos de hierro y aluminio son de hecho hidrofílicos, pero, sin embargo, ellos pueden trabajar bien en la desestabilización de sustancias húmicas y otros coloides naturales, lográndose con la incorporación de burbujas de aire flóculos muy apropiados para la flotación.

La desestabilización es tan importante para la flotación como para la sedimentación. El tamaño del flóculo debe ser pequeño, y consecuentemente, también la dosis de coagulante. El coagulante que se requiere es el necesario para la desestabilización, no para incrementar el tamaño del flóculo (ver Capítulo sobre Flotación por Aire Disuelto).

La desestabilización significa la compensación de la carga negativa de los coloides, por lo tanto actúa sobre el Potencial Zeta. Las burbujas de aire tienen carga negativa. Por lo tanto, los flóculos con carga positiva o próxima a cero pueden ser mejor atraídos por las burbujas de aire que los flóculos cargados negativamente. Pero en la práctica, no

obstante, no es necesario esforzarse en lograr una completa neutralización de la carga debido a que el proceso de flotación trabaja suficientemente bien aún si el potencial Zeta es levemente negativo. El proceso FAD trabaja satisfactoriamente en la situación anterior, para valores de potencial Zeta entre 0 y -10mV.

## **7.2. EFECTO DE LA TEMPERATURA EN LOS TRATAMIENTOS DE AGUAS HÚMICAS POR FAD**

Debido a que la velocidad de ascenso de los aglomerados flóculos+burbujas es determinada mediante la ley de Stokes, y esta es inversamente proporcional a la viscosidad del agua, lo es en consecuencia de la temperatura.

Altas velocidades de ascenso resultan usualmente en una mayor eficiencia en los procesos FAD; esto implica que bajas temperaturas pueden tener un efecto negativo en dicha eficiencia.

## **7.3. PRESENTACIÓN DE CASOS: EXPERIENCIA FINLANDESA EN EL TRATAMIENTO DE AGUAS COLOREADAS MEDIANTE FAD**

Existen 36 plantas de tratamiento en Finlandia que utilizan FAD como parte de su proceso de tratamiento. La primer planta fue construida en 1965 y la más reciente en 1992. La producción total de agua de estas plantas es de 263552 m<sup>3</sup>/día; se abastece con ella a aproximadamente 1 millón de personas, el 20% de la población total del país. La mayoría de las plantas tienen gran parte de su capacidad como reserva.

En 1992 el 46% de la producción de las plantas de tratamiento en Finlandia se abastecían de fuentes superficiales, como fuente lagos y ríos (este porcentaje incluye a la totalidad de las plantas con proceso FAD). El resto se abastece de aguas subterráneas. La tendencia es cambiar a abastecimientos cuya fuente sea agua subterránea, pero el cambio de pasar de un sistema a otro es lento y muchas comunidades no tienen otra opción para tratar las aguas superficiales.

Dos grandes plantas de tratamiento, que sirven el área de la ciudad de Helsinki, y algunas otras plantas más pequeñas aún utilizan la sedimentación como sistema de clarificación, pero la construcción de nuevas plantas y ampliaciones de las existentes, están basadas en procesos FAD.

### **7.3.1. Productos Químicos y Coagulación**

Los principales productos químicos usados en Finlandia para la coagulación son citados en la **Tabla 7**

Todas las plantas cuentan con mezcla rápida, coagulación y floculación como procesos unitarios antes del FAD, pero en la práctica las distintas plantas difieren mucho entre sí. La floculación puede ser mecánica o hidráulica y no se encontraron diferencias significativas entre ambos sistemas.

Nombre comercial	Nombre químico	Concentración	Relación Al/Sulfato (mol/mol)
Al-sulph	Sulfato de Aluminio	17,0%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1
Kempac	Policloruro de Aluminio	10,0%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.7
Finnferri	Cloruro Férrico	12,3%Fe	1.5

**Tabla 7.** Principales productos químicos usados para la coagulación en Finlandia

El pH de coagulación varía entre 5.4 y 6.3 cuando son usadas sales de aluminio; y entre 4.8 y 5.2 cuando son usadas sales de hierro como coagulantes. Por lo general el pH es más bajo en verano y más alto en invierno. La dosis de coagulante está en relación a la cantidad de materia orgánica presente en el agua cruda.

### 7.3.2. Dimensionamiento de las Unidades de Flotación

El principal criterio para el dimensionamiento de las unidades de flotación es la carga superficial y el tiempo de retención. En las plantas basadas en FAD en Finlandia dichos valores varían mucho entre ellas, como lo muestra las **Tabla 8**, **Tabla 9** y **Tabla 10**:

Tiempo(min.)	0-10	10-20	20-30	30-40	40-50	50-60	60-70	70-80	80-90	90-100
Nro. Plantas	1	5	6	4	3	1	2	1	1	0

**Tabla 8.** Tiempo de retención con los caudales actuales

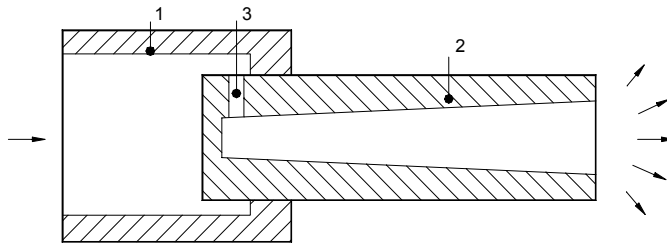
Tiempo(min)	0-10	10-20	20-30	30-40	40-50	50-60	60-70	70-80	80-90	90-100
Nro. Plantas	3	6	6	4	2	2	2	0	0	1

**Tabla 9.** Tiempo de retención con los caudales actuales

Carga (m/h)	3	4	5	6	7	8
Nro. Plantas	3	4	6	6	4	1

**Tabla 10.** Carga superficial con los caudales actuales

En los procesos FAD citados, la tobera más usada es la llamada Modelo Rictor, y es mostrada en la **Figura 7**. Dichas toberas están construidas de PVC.



Ref:1. Tubo de entrada; (2) boquilla; (3) orificio de comunicación entre el tubo de entrada y la boquilla

**Figura 7.** Tobera modelo Rictor

El PVC es conveniente por su resistencia a la corrosión. Estas boquillas usualmente operan con muy buenos resultados y son aceptadas por parte de los operadores. Su desventaja es que no son ajustables. El único camino para regular el caudal de recirculación es ajustar la presión o alterar el número de toberas.

Casi tan comunes como el Modelo Rictor, son las válvulas tipo aguja. Estas si se pueden ajustar y son de menor costo.

La cantidad de agua reciclada varía de planta a planta pero en la mayoría de los casos la relación de recirculación está entre el 8 y 12%. Los valores de presión están usualmente entre 580 y 650 Kpa.

El método más común de remover el barro es aumentar el nivel de agua en el tanque de flotación causando que el barro sea desagotado. Generalmente esta operación es programada para que ocurra automáticamente cada aproximadamente 3 horas. El caudal de barros se transporta hasta la planta de tratamiento de barros en la cual es tratado.

Once plantas tienen sistemas combinados de flotación-filtración. Las demás cuentan con tanques de flotación separados de los filtros.

La gran mayoría de las plantas en la que se introdujo el proceso FAD (21 plantas), contaban con procesos de sedimentación convencional. El objetivo de transformarlas en plantas de FAD era el de aumentar la capacidad y/o mejorar la calidad del agua producida. En muchas de ellas se optó por rediseñarlas aprovechando los tanques existentes por el menor costo de inversión que esto implicaba, frente a la construcción de plantas nuevas.

A continuación se muestran algunos ejemplos de lo expuesto.

### 7.3.3. Descripción de la Planta FAD de la Ciudad de Vammala

La planta de la ciudad de Vammala fue previamente operada en dos líneas constituidas por sedimentación y a continuación una filtración por arena. En 1987 una de esas líneas fue reemplazada por un proceso combinado de flotación-filtración. La vieja unidad de sedimentación se convirtió en cisterna de reserva. Los parámetros críticos en el diseño son los siguientes:

- Caudal de diseño = 262 m<sup>3</sup>/h
- Volumen de la unidad de floculación: 90 m<sup>3</sup>, tiempo de retención: 20 min.
- Unidad FAD, área superficial 30 m<sup>2</sup>, carga superficial 8.7 m/h, volumen 36 m<sup>3</sup>, tiempo de retención 8 min.
- Unidad de filtración: área superficial y carga superficial, idéntica a la de flotación.

Con el objetivo de solucionar problemas de olor y sabor, los filtros están constituidos por un lecho de 20 cm de arena y 80 cm de carbón activado.

### 7.3.4. Comparación Entre el Proceso de FAD y Sedimentación

La planta de tratamiento de la ciudad de Rusko está constituida por dos líneas, una con el proceso de FAD y la otra de sedimentación, trabajando paralelamente. El dosaje de productos químicos es igual en ambas líneas, siendo la diferencia entre ellas el proceso de clarificación. La sedimentación trabaja con un caudal constante de 600 m<sup>3</sup>/h y la carga superficial es de 0.5 m/h. Por otro lado, para el proceso FAD, los valores son: caudal 800-1200 m<sup>3</sup>/h y carga superficial de 5-7 m/h. Ha sido observado que es más fácil regular el caudal en función de la demanda en el proceso FAD que en el de sedimentación. Como muestra la **Tabla 11**, la calidad del agua es igual en ambas líneas.

Antes que fuera instalado en 1990 el tanque de FAD, la capacidad total de la planta era de solo 1100 m<sup>3</sup>/h y la carga superficial de 0.9 m/h. Además de esto la calidad del agua que se producía con el antiguo diseño no era tan satisfactoria como la que se produce en la actualidad.

		FAD		Sedimentación	
		enero	agosto	enero	agosto
COD <sub>Mn</sub> , mgO <sub>2</sub> /l	agua cruda	3.7	3.9	3.7	3.9
	filtrada	1.7	1.8	1.7	1.9
Aluminio, mg Al/l	agua cruda	<0.02	0.04	<0.02	0.04
	clarificada	0.24	0.18	0.24	0.18
Turbiedad, UNT	filtrada	0.04	0.07	0.06	0.06
	agua cruda	0.51	1.46	0.51	1.46
	clarificada	0.56	0.32	0.55	0.37
	filtrada	0.08	0.10	0.07	0.09

**Tabla 11.** Calidad del agua en la planta de tratamiento de agua potable de la ciudad de Rusko (enero y agosto de 1992)

Como conclusión final puede decirse que la experiencia finlandesa en los procesos de FAD es un ejemplo de la conveniencia de este método en el tratamiento de aguas coloreadas, presentándose como una buena alternativa de clarificación para este tipo de aguas.

## 8. OXIDACIÓN DE LA MATERIA ORGÁNICA NATURAL

En la reducción de la materia orgánica natural frecuentemente es usada la oxidación química seguida de procesos de adsorción, por ejemplo en filtros de carbón activado, como complemento de los procesos convencionales de tratamiento. Dicha oxidación química puede ser realizada mediante la adición de:

- Cloro.
- Cloraminas.
- Dióxido de cloro.
- Permanganato de potasio.
- Ozono.

Como desventaja, la adición de productos químicos en una planta de tratamiento trae aparejada la formación de subproductos indeseables, cuyo tipo y concentración depende del oxidante utilizado, de la calidad del agua cruda y del punto de aplicación en una línea de tratamiento del agua. Mayor información sobre este tema puede encontrarse en el Capítulo VIII – Tratamientos Especiales, Numeral 13 Oxidación Química.

## 9. REMOCIÓN DE MON COMBINANDO OZONIZACIÓN Y ADSORCIÓN EN CARBÓN ACTIVADO GRANULAR. EXPERIENCIA NORUEGA.

Aguas superficiales con alto color originado por la presencia de sustancias húmicas son comúnmente usadas como fuente de agua potable en Noruega. Tales aguas son consideradas inofensivas, y su color pardusco era considerado como un inconveniente estético. El descubrimiento de la posible amenaza para la salud causada por la formación de THM's y complejos de metales pesados ha conducido a requerimientos de tratamiento más restrictivos y una investigación extensiva de alternativas de tratamiento.

Resulta dificultoso encontrar métodos de tratamiento apropiado debido a la extensa variedad de compuestos en tales aguas. Kaastrup E. y Halmo T. del Departamento de Ingeniería Civil del Instituto de Tecnología de Noruega, investigaron el tratamiento combinado de ozonización seguido de adsorción por carbón activado. Ninguno de estos dos métodos ha sido exitoso en la remoción de materiales húmicos cuando son usados por separado. Los objetivos del estudio citado fueron:

- Estudiar la absorción de materia orgánica para diferentes fuentes de aguas húmicas en carbón activado.
- Determinar cómo la ozonización afecta a las propiedades de la solución como: distribución de pesos moleculares, color, absorbancia UV, y carbono orgánico disuelto (COD).
- Determinar si la adsorbabilidad de la materia orgánica es incrementada (o cambiada) como resultado de la preozonización.

### 9.1. LA ADSORCIÓN DE SUSTANCIAS HÚMICAS EN CARBÓN ACTIVADO (CA)

La mayoría de los compuestos orgánicos son removidos del agua mediante adsorción por CA. La adsorbabilidad de los compuestos individuales depende de una cantidad de factores, como la polaridad, propiedades hidrofóbicas, solubilidad, tamaño y estructura molecular y pH.

Generalmente, compuestos relativamente insolubles y no polares son más fácilmente absorbidos. El tamaño y la estructura pueden ser factores limitantes para moléculas que son demasiado grandes para acceder a los pequeños poros del carbón activado, que son los que constituyen la mayor parte del área superficial. El área superficial de la mayoría de los carbones usados en el tratamiento de aguas es de 700-1000 m<sup>2</sup>/g, correspondiendo la mayor parte de ésta a poros pequeños. Bajos pH son más convenientes para la adsorción si las formas ionizadas del adsorbato son aniónicas.

La distribución en el tamaño de poros es el factor más importante en la adsorbabilidad de las sustancias húmicas en carbón activado. Carbones con altos porcentajes de macroporos tienen una alta capacidad de adsorción de sustancias húmicas.

Distintos estudios demostraron que los ácidos húmicos y fúlvicos de bajo peso molecular son más fácilmente adsorbidos. La distribución del tamaño de poros del carbón es el

factor más importante para determinar la capacidad de adsorción: altas capacidades de adsorción fueron observadas para carbones con altas fracciones de poros grandes.

Debido a que las aguas naturales son mezclas heterogéneas de compuestos orgánicos e inorgánicos desconocidos, deben ser usados varios parámetros colectivos para caracterizar las soluciones.

Este enfoque hace que sea posible modelar el equilibrio de adsorción mediante una pseudo-isoterma. Los parámetros más comúnmente usados para caracterizar las sustancias húmicas son COD,  $UV_{254nm}$ , y color según el estándar platino/cobalto, como se vio anteriormente.

Para modelar la adsorción de sustancias orgánicas de mezclas desconocidas de materia orgánica natural, se usa comúnmente la ecuación de Freundlich o modificaciones de ésta. Distintas investigaciones proponen que la MON en aguas húmicas, pueden ser consideradas como constituidas de fracciones de variada adsorbabilidad, generalmente incluyendo fracciones no adsorbibles. El modelo de Freundlich puede ser modificado para tener en cuenta la fracción no adsorbible de la MON. Mediante el uso de un término de sustitución para dicha fracción, la ecuación toma la siguiente forma:

$$q_e = K_F (C_e - C_n)^{1/n}$$

donde:

$q_e$  : es la cantidad adsorbida por unidad de peso del carbón activado en el equilibrio (o más comúnmente pseudoequilibrio),

$C_e$  : es la concentración de equilibrio de las sustancias orgánicas,

$C_n$  : es la concentración de la materia orgánica no adsorbible,

$K_F$  : es el coeficiente de Freundlich, y

$1/n$  : es el exponente de Freundlich.

## 9.2. OZONIZACIÓN DE AGUAS CONTENIENDO SUSTANCIAS HÚMICAS

El ozono es uno de los más fuertes oxidantes químicos conocidos. Este es usado en el tratamiento de aguas, tanto potable como residuales, para la desinfección, para decoloración, y como pretratamiento para la filtración o procesos de adsorción. Los productos de la ozonización son generalmente pequeños, más polares e hidrofílicos que sus precursores. Por lo tanto, estos son considerados menos adsorbibles y más fácilmente biodegradables.

La decoloración de las aguas húmicas ocurre debido a que el ozono reacciona con las dobles uniones en las cadenas largas conjugadas de las moléculas que imparten el color, reduciendo de esta forma el tamaño de las moléculas y por consiguiente el color. Se ha demostrado en distintos estudios la eficiente y satisfactoria disminución del color mediante la ozonización.

La ozonización rompe las moléculas en unidades pequeñas, pero no remueve la materia orgánica en gran medida. La oxidación completa a dióxido de carbono es demasiado lenta para ser significativa en el tratamiento del agua, y sólo se observó una muy baja reducción en el contenido de MON. Por consiguiente el tratamiento con ozono no es suficiente como método de remoción de MON.

### **9.3. LA OZONIZACIÓN Y ADSORCIÓN DE SUSTANCIAS HÚMICAS EN CARBÓN ACTIVADO GRANULAR (CAG)**

La ozonización es comúnmente usada como pretratamiento para la adsorción en carbón activado granular (CAG). Debido a la formación de moléculas más polares, generalmente se reduce la adsorbabilidad, entonces la intención de tal pretratamiento es usualmente mejorar la actividad biológica en el filtro y de esta manera incrementar la eficiencia de remoción total.

Distintos estudios demostraron el incremento en la remoción de la MON en los filtros de adsorción como resultado de la preozonización. No obstante en la mayoría de los casos el ozono tiene un efecto adverso en la adsorción, y la mejora en la remoción resulta de un incremento en el crecimiento biológico que produce un aumento en la biodegradabilidad de los compuestos. Dichos resultados que han sido publicados en varios estudios, muestran que los mismos dependen del tipo de materia orgánica que se quiere remover. En la mayoría de los estudios mencionados se trabajó con materia orgánica que era relativamente fácil de adsorber ya antes de la ozonización porque sus moléculas eran de tamaño pequeño o intermedio. La situación es diferente con las sustancias húmicas debida a que sus moléculas son de gran tamaño y difíciles de adsorber.

En base a estas observaciones, Kaastrup y Halmo realizaron un estudio proponiendo las siguientes hipótesis:

- El ozono reacciona con las moléculas grandes causantes del color y de esta manera se reduce el color y el tamaño molecular.
- La capacidad de adsorción de la materia orgánica de las soluciones húmicas se ve incrementada como resultado de la reducción del tamaño molecular, pero a la vez está limitada por el aumento de la polaridad resultante de esta reducción de tamaño.
- La velocidad de adsorción se incrementa como resultado de la reducción de las restricciones en la difusión.
- Se espera un incremento en la actividad biológica, juntamente al incremento en la adsorbabilidad, en estudios a largo plazo.

Se decidió el uso de tres parámetros para caracterizar las soluciones: color, adsorción UV y COD. La adsorbancia de UV es comúnmente usada como una medida del contenido de MON en el agua. Las moléculas más chicas y fácilmente biodegradables no son detectadas por este parámetro. Los valores de COD representan una medida colectiva de toda la materia orgánica en solución.

En este estudio se utilizó materia orgánica de diferentes orígenes: un producto comercial que frecuentemente es usado en estudios sobre adsorción, y dos aguas naturales conteniendo sustancias húmicas de diferentes fuentes.

El énfasis de este trabajo fue estudiar la capacidad de adsorción de las diferentes sustancias húmicas y los cambios causados en ellas por la preozonización. Debido a que la degradación biológica puede interferir cuando son usados largos tiempos de contacto, el efecto de la preozonización en las propiedades adsorptivas fue estudiado a escala laboratorio, tomando las precauciones necesarias sobre la biodegradación.

La capacidad de adsorción antes y después de la ozonización fueron determinadas mediante isotermas en experimentos diferentes. Se utilizó en este estudio el modelo de Freundlich modificado.

El equilibrio absoluto para las grandes moléculas no fue alcanzado para los tiempos elegidos en este estudio. Se encontró que, para el ácido húmico comercial, el equilibrio no es alcanzado sino hasta llegar a 50 días de tiempo de contacto. No obstante, para este estudio se adoptó un tiempo de 5 días, debido a que en este lapso puede alcanzarse el pseudo-equilibrio.

Finalmente, para corroborar los resultados obtenidos en laboratorio, se diseñó una planta piloto cuyo objetivo fue comparar la remoción de agua no ozonizada y ozonizada. Las condiciones experimentales fueron elegidas para permitir el crecimiento biológico, y de esta manera, determinar la importancia de la remoción biológica comparada con la remoción por adsorción.

### 9.3.1. Resultados

Los resultados de aplicar una dosis de 1 mg de ozono por mg de COD para las tres soluciones húmicas son indicados en la **Tabla 12**.

Fuente de solución húmica	k (m <sup>-1</sup> / mg)	COD (mg/l)	UV (m <sup>-1</sup> )			color (mg de Pt/l)		
	inicial	inicial	inicial	final	% reduc.	inicial	final	% reduc.
Ác. Húmico Comercial	20.0	5.4	44.4	31.4	29.3	-	-	-
	19.1	14.2	125.4	91.0	27.4	-	-	-
Agua natural Nro.1	10.0	13.8	63.7	35.1	44.9	84.0	23.5	72
Agua natural Nro.2	9.6	5.1	21.2	12.4	41.3	56.5	21.0	62.8
	11.3	14.9	75.5	42.2	44.1	-	-	-

Nota 1:  $k = 2.303 \text{ UV/COD}$  es el coeficiente de adsorción espectral en m<sup>-1</sup>/ mg

Nota 2: Agua natural Nro.1 corresponde a la ciudad noruega de Hellerudmyra

Nota 3: Agua natural Nro.2 corresponde a la ciudad noruega de Heimdalsmyra

**Tabla 12.** Resultados de la ozonización

En esta tabla se puede observar que el coeficiente de adsorción espectral ( $k$ ), que representada la relación UV/COD, es significativamente más alto para el ácido húmico comercial que para las otras dos soluciones. La reducción UV medida por unidad de peso de ozono adicionado fue levemente mayor, (2.3 m<sup>-1</sup> por mg ozono) para el material comercial que para las aguas naturales (2.0 m<sup>-1</sup> por mg ozono). La reducción del color para el agua Nro.1 fue del 72%, mientras que para el agua Nro.2, cerca del 63%. Estos

valores corresponden a remociones específicas de 4.3 y 7.9 mg Pt por mg de ozono, respectivamente.

La influencia de la ozonización en las soluciones húmicas fue evaluada a través del tamaño molecular determinado por análisis de ultrafiltración, color, UV y COD. La **Tabla 13** muestra la distribución de tamaño molecular para el ácido húmico comercial, el contenido en el agua natural Nro.1 y Nro.2 antes y después de la ozonización.

La fracción de más alto peso molecular del ácido húmico comercial fue reducida de 91.3 a 58.4 % con una dosis de ozono de 1 mg/mg de COD aplicado. El agua ozonizada aún poseía un color marrón oscuro. Para el agua natural Nro.1 se obtuvieron significativas reducciones en la fracción de alto peso molecular luego de la ozonización, con valores de reducción 60 a 5% aplicando 1mg de ozono por mg de COD. Esto implicó una muy buena reducción de color. Similares resultados se obtuvieron para el agua natural Nro.2.

Fuente	COD inicial	O <sub>3</sub> aplicado	Rangos de pesos moleculares como % del total de COD				
	(mg/l)	(mg/mgC OD)	>50000	10000-50000	1000-10000	<1000	pérdidas
Comercial	13.09	0	91.3	4.4	1.4	5.6	-2.7
	13.28	1.0	58.4	2.5	6.8	15.4	16.9
Agua Nro.1	12.74	0	-	54.0	1.5	23.5	12.5
	12.74	0	61.0	7.0	17.5	9.5	5.0
	12.57	0.5	28.0	12.0	32.5	13.0	15.5
	12.57	0.5	30.0	9.0	-	-	-
	11.49	1.0	5.0	8.0	46.5	29.0	11.5
Agua Nro.2	14.94	0	84.1	-1.0	6.7	10.4	-0.2
	14.53	1.0	34.6	6.8	18.9	25.5	14.2
	13.10	1.0	24.6	9.9	20.8	25.0	19.7

**Tabla 13.** Distribución de tamaños moleculares para diferentes fuentes de aguas húmicas

Los parámetros correspondientes al modelo de Freundlich, con y sin el término de sustitución para la fracción no adsorbible son mostrados en la **Tabla 14**.

La ozonización con valores de 0.5 a 1 mg de ozono por mg de COD resultó en un incremento en la capacidad de adsorción debido a que la mayor parte del material de alto peso molecular fue destruido a dichas dosis. Valores mayores de la dosis de ozono cercanas a 2 mg resultaron en bajas capacidades de adsorción y desfavorable comportamiento de este proceso debido a una pérdida de COD indicada por una pérdida de CO<sub>2</sub>.

Fuente	Ozono aplicado (mg/mg COD)	COD inicial (mg/l)	COD no adsorbible (mg/l)	K <sub>F</sub>	1/n	r <sup>2</sup>
ácido húmico comercial	0	14.2	0	0.19	1.93	0.85
	0.5	13.69-13.09	0	0.48	1.71	0.84
	1.0	13.29-13.77	0	0.57	1.97	0.92
agua natural Nro.1	0	13.80	0	5.43	1.02	0.94
	0.5	12.89-13.04	0	14.72	0.69	0.96
			0.70	24.66	0.42	0.96
	1.0	12.37	0	15.70	0.88	0.85
			0.75	81.33	0.43	0.90
	2.0	9.09-9.60	0	7.29	1.20	0.85
			0.5	8.48	1.00	0.81
agua natural Nro2	0	15.81	0	9.35	0.61	0.95
	1.0	14.01	0	18.65	0.52	0.96
	2.0	13.05	0	15.19	0.57	0.96

**Tabla 14.** Parámetros de Freundlich

### 9.3.2. Discusión

De las tres fuentes de aguas húmicas estudiadas, sólo las dos fuentes naturales pueden ser consideradas como representativas de los problemas que aparecen en el tratamiento para la obtención de agua potable. El ácido húmico comercial sirve, no obstante, como una comparación interesante debido a que en su composición está presente una importante fracción de compuestos de altos pesos moleculares. La **Tabla 12** muestra muy bajos porcentajes de reducción en adsorción UV para el ácido húmico comercial en relación a las aguas de fuentes naturales. Estos resultados, combinados con la distribución molecular de la **Tabla 13**, indican que significativas cantidades de materia orgánica de altos pesos moleculares y fácilmente oxidables están aun remanentes luego de la aplicación de 1mg de ozono por mg de COD para el ácido húmico comercial.

En contraste, en el agua natural Nro2, la mayor parte del material de alto peso molecular fue oxidado a dosis de 1mg de ozono por mg de COD. Se observó en los ensayos una significativa caída en los valores de COD para esta misma agua luego de una completa decoloración a una dosis de ozono de 2 mg por mg de COD. Esta disminución indica que las moléculas grandes responsables del color son más fácilmente oxidables, y que la oxidación de las moléculas más pequeñas no tiene lugar antes que todas las moléculas grandes sean oxidadas.

Las isotermas estudiadas demostraron que la preozonización a las dosis normalmente usadas en el tratamiento para la obtención de agua potable, mejora la adsorbabilidad de la materia orgánica de las aguas húmicas altamente coloreadas. Los resultados indican que la dosis óptima de ozono depende del coeficiente k inicial y de la distribución de pesos moleculares; altas dosis de ozono deberían ser aplicadas a soluciones de altos coeficientes y altas fracciones de moléculas grandes.

Una dosis de 2 mg por mg de COD tuvo un efecto adverso en la adsorción de MON del agua natural Nro.1 lo que puede explicarse debido a que se produjo una completa remoción de moléculas grandes dando lugar a productos polares menos adsorbibles. Para el agua natural Nro.2, la diferencia entre isothermas para la dosis de ozono de 1 y 2 mg/mg COD fue insignificante.

Se observó una buena correlación entre los datos experimentales y los parámetros de Freundlich en la **Tabla 14** para el agua natural Nro.1, a pesar de que los datos correspondientes a dosis de ozono entre 0.5 y 1 indican la presencia de materia orgánica no adsorbible. El modelo modificado arroja una buena correlación en el caso en que la dosis de ozono fue de 1, con altos valores de  $K_F$  y bajos valores de  $1/n$ . Lo mismo sucede para el agua natural Nro.2.

Los resultados obtenidos en la planta piloto confirman la tendencia del incremento en la adsorbabilidad de las sustancias orgánicas como resultado de la preozonización, como se observó previamente en laboratorio.

Los estudios en planta piloto no dejaron dudas que el aumento en la eficiencia de remoción como resultado de la ozonización es causada principalmente por el mejoramiento de las propiedades adsorptivas. No fue detectada ninguna actividad biológica hasta 3 semanas después de la puesta en marcha de la planta. La caída en la concentración de COD luego de este tiempo, no se correspondió con una disminución en la adsorbancia UV o de color, y esto demostraría que los microorganismos prefieren oxidar productos que no son detectados por las dos técnicas mencionadas. Las sustancias responsables del color deben ser no obstante eliminadas por los procesos de adsorción normal.

El agua en movimiento es un buen medio para la actividad biológica si los requerimientos en nutrientes son satisfechos, y probablemente es por esto que la actividad biológica frecuentemente ocurre en los sistemas de transporte entre los distintos procesos. La remoción biológica en el lecho de carbón activado puede ser, no obstante, importante en sistemas que tratan agua con una alta fracción de materia fácilmente biodegradable.

Los estudios en planta piloto mostraron que la ozonización de sustancias húmicas antes de un filtro de carbón activado es ventajoso no solo debido a la mejora en la capacidad de adsorción, sino también debido a la formación de materia orgánica biodegradable.

### 9.3.3. Conclusiones

- Altos valores de color corresponden a grandes fracciones de moléculas de altos pesos moleculares. Altas dosis de ozono pueden ser aplicadas para romper dichas moléculas en unidades pequeñas para las cuales es accesible una mayor superficie del carbón activado.
- La ozonización de agua con un alto contenido de sustancias responsables de impartir color resulta en una significativa reducción en el contenido de material de alto peso molecular, color y adsorción de UV. No obstante, el COD no fue casi afectado por las dosis de ozono que normalmente se usan en el tratamiento de aguas para consumo.

- La preozonización incrementó la adsorción de materia orgánica para las tres soluciones estudiadas. Una dosis de ozono de 1mg/mg COD surgió como óptima para la adsorción de materia orgánica proveniente de las dos aguas naturales estudiadas. En ambos casos, la capacidad de adsorción fue reducida cuando se aplicaron dosis de 2 mg/mg COD .
- Los estudios en planta piloto para el agua natural Nro.2, confirmaron el incremento en la adsorbabilidad, anteriormente observados en los estudios de laboratorio. Además de esto, fue observado un crecimiento biológico en el sistema de agua ozonizada. La fracción biodegradable fue estimada en 10 % al aplicar una dosis de ozono de 1mg/mg COD.

## 10. REMOCIÓN DE SUSTANCIAS HÚMICAS A TRAVÉS DE FILTRACIÓN POR MEMBRANAS

Odegaard y Thorsen realizaron experiencias de laboratorio y a escala piloto con el uso de membranas para la remoción de sustancias húmicas. La idea en que se basó la investigación fue que dado el gran tamaño de las moléculas de las sustancias húmicas, podrían removerse utilizando membranas trabajando a bajas presiones. Los objetivos fueron los siguientes:

- Evaluar el proceso.
- Recomendar parámetros de diseño para los casos típicos de las aguas superficiales de Noruega que poseen alto color y bajas turbiedades.
- Elaborar recomendaciones operacionales.

El agua cruda utilizada en los ensayos poseía valores de color de 60-70 mgPt/l, conductividad de 45-55 $\mu$ S/cm y una concentración de hierro de 0,08 a 0,12 mg/l.

Se probaron distintas membranas de acetato de celulosa y se concluyó que pueden utilizarse membranas con un tamaño molecular de corte entre 800 y 1000 con presiones entre 7 y 100 bar. Para efectuar la limpieza pueden utilizarse soluciones de ácido cítrico o de nitrato de sodio. La máxima capacidad de las membranas fue estimada en 25 l/m<sup>2</sup>.h cuando la operación de limpieza es óptima. Se pudo comprobar que el film que se forma sobre las membranas consiste de una capa que se puede remover fácilmente mediante la limpieza y de otra capa no removible que causa la reducción de la capacidad de la membrana aún cuando se realice una limpieza óptima. La vida útil de la membrana fue estimada en 4 años.

## 11. REFERENCIAS

- Argaman Y., Shelby S.E Jr., Davis J., Betts S. and Hufft R.J.Jr.- Preventing Haloform Formation in Treated Surface Water: A Case Study.- Journal AWWA (april 1984).
- Bache D.H. and Hossain M.D. - Optimun Coagulation Conditions for Coloured Water in Terms of Floc Properties.- Journal of Water Supply Research and Technology-Aqua Vol 40, No 3 (june 1993).
- Cathalifaud G, Wais Mossa M and Mazet M.- Preformed Ferric Hydroxide Floccs as Adsorbents of Humic Substances.- IAWQ/IWSA Joint Specialised Conference "Control of Organic Material by Coagulation and Floc Separation Processes", Geneve, Switzerland (september 1992).
- Dempsey Brian A., Ganho Rui M. and O'Melia Charles R.- The Coagulation of Humic Substances by Means of Aluminum Salts. - Journal AWWA (april 1984).
- Di Bernardo, Luiz, Tratamento de Aguas de Abastecimento de Cor Elevada.- Revista DAE (junho 1983).
- Eaton, Andrew, Measuring UV-absorbing Organics: a Standar Method. - Journal AWWA (february 1995).
- Ebie K., Amam S.- Fundamental Behavior of Humic Acid and Kaolin in Direct Sand Filtration of Simulated Natural Surface Water.- IAWQ/IWSA Joint Specialised Conference "Control of Organic Material by Coagulation and Floc Separation Processes", Geneve, Switzerland (september 1992).
- Edwards M.- Predicting DOC Removal During Enhaced Coagulation, Journal AWWA (may 1997).
- Edzwald J. M., Becker W.C. and Wattier K.L. Surrogate Parameters for Monitoring Organic Matter and THM precursors., Journal AWWA (april 1985).
- Edzwald, J.K.- Coagulation in drinking Water Treatment: Particles, Orgánics and Coagulants.- IAWQ/IWSA Joint Specialised Conference "Control of Organic Material by Coagulation and Floc Separation Processes", Geneve, Switzerland (september 1992).
- Jekel M.R.- Particle Stability in The Presence of Preozoanted Humic Acids.- IWSA/IAWPRC Joint Specialised Conference "Coagulation, Flocculation, Filtration, Sedimentation and Flotation", Jönköping (1990).
- Montgomery, James M., Consulting Engineers, Inc. Water Treatment Principles and Design, Cap.16- Organics.
- Odegaard,H , Thorse T.- Removal of Humic Substances by Membrane Process Aquatic Humic Substances,ed. Suffet I.H, Mac Carthy, P, American Chemical Society, Washington ,D.C, (1989).
- Pérez Gattorna, Eduardo L., Calidad Final del Agua Potable. Microcontaminantes, Materia Orgánica y Estabilidad Biológica. - Revista Ing. Sanitaria y Ambiental Nro. 19 (abril 1995).

- Pérez Gattorna, Eduardo L., Potabilización de Aguas con Altos Contenidos de Materia Orgánica Natural, La Coagulación Mejorada es una Buena Solución?. - Revista Ing. Sanitaria y Ambiental Nro. 24 (febrero 1996).
- Reckhow D.A. and Singer P.C.- The Removal of Organic Halide Precursors by Preozonation and Alum Coagulation.- Journal AWWA (april 1984).
- Snoeyink-Jenkins.-Libro Química del agua. Editorial Limusa. (1996).
- Standard Methods.AWWA,WEF,APHA. 19 th. Edition (1995).
- Szpyrkowicz, Wasowski J., and Zilio Grandi, F.- Color and COD Removal During Ozonation of Water Containing Humic Substances and Iron. Journal of Water Supply Research and Technology-Aqua Vol 41, Nro 6 (december 1992).