



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
INGENIERÍA

INSTITUTO DE INGENIERÍA

REMOCIÓN DE MATERIA ORGÁNICA NATURAL DEL
AGUA DE LA PRESA MADÍN MEDIANTE PROCESOS
FISICOQUÍMICOS

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRO EN INGENIERÍA

AMBIENTAL

P R E S E N T A:

DANIEL RAYMUNDO ROCHA LAY



INSTITUTO
DE INGENIERÍA
UNAM

TUTOR:

DRA. ROSA MARÍA RAMÍREZ ZAMORA

2011



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

Presidente: DRA. ROSARIO ITURBE ARGÜELLES

Secretario: DRA. ALEJANDRA MARTÍN DOMÍNGUEZ

Vocal: DRA. ROSA MARÍA RAMÍREZ ZAMORA

1^{er} Suplente: DR. JESÚS GRACIA FADRIQUE

2do Suplente: DRA. GEORGINA FERNÁNDEZ VILLAGÓMEZ

Lugar donde se realizó la Tesis:

INSTITUTO DE INGENIERÍA, UNAM

TUTOR DE TESIS:

DRA. ROSA MARÍA RAMÍREZ ZAMORA

AGRADECIMIENTOS

A la UNAM, por mostrarme el espíritu universitario y acogerme dentro de esta máxima casa de estudios.

Al CONACYT, por la beca otorgada para realizar los estudios de Maestría en Ingeniería Ambiental, culminados con esta Tesis.

Al Instituto de Ingeniería, por brindarme las instalaciones y medios para llevar a cabo este proyecto, así como por la beca para poder finalizarlo.

A las Doctoras Georgina Fernández Villagómez, Alejandra Martín Domínguez y Rosario Iturbe Argüelles, así como al Dr. Jesús Gracia Fadrique, por las aportaciones, comentarios y correcciones realizados a este trabajo.

Al Dr. Dominique Wolbert, por aceptarme dentro de su grupo de trabajo en la École Nationale Supérieure de Chimie de Rennes.

A la QFB Leticia García Montes de Oca, por su apoyo y consejos en determinaciones analíticas.

A Nora Salinas por su apoyo en la cuantificación de Carbono Orgánico Disuelto.

A Bertha Mercado, Fabricio Espejel y Miriam Solís por compartir sus conocimientos.

Y de manera especial, a la Dra. Rosa María Ramírez Zamora por fungir como guía, brindándome su apoyo, comprensión, enseñanzas y consejos.

RESUMEN

La remoción de materia orgánica natural (MON) ha sido de importancia en la potabilización de agua, no sólo por razones estéticas y su asociación con problemas de olor y sabor, sino también por la consecuente formación de subproductos de la desinfección (SPD) generados por la reacción de la MON con agentes desinfectantes. Los SPD pueden ocasionar problemas a la salud humana, dado que son compuestos tóxicos y carcinogénicos. Una manera adecuada para controlar y minimizar la formación de éstos, es remover la MON antes de que reaccione con los agentes desinfectantes.

El objetivo de este estudio fue evaluar la remoción de MON mediante procesos fisicoquímicos, para lo cual se estudiaron los procesos de coagulación-floculación y adsorción en carbón activado. Con la finalidad de mejorar el proceso de coagulación-floculación para la época de lluvias, 12 combinaciones de reactivos, formadas por cuatro coagulantes (PDADMAC, Poliamina, PACl y sulfato de aluminio (SA)), y tres Poliaminas floculantes (PA1, PA2 y PA3), fueron evaluadas. Para cada combinación de reactivos, se desarrollaron pruebas de jarras siguiendo un diseño experimental central compuesto (DCC), donde los factores de diseño fueron las dosis de coagulante y floculante, y la turbiedad inicial. Para tratar el agua cruda de la presa de Madín con 477 UTN y 3757 U Pt-Co, el coagulante Poliamina (2.76 mg/L) en combinación con una Poliamina floculante (PA3) (0.36 mg/L) permitió la obtención de valores residuales de 2.43 UTN, 6 U Pt-Co y un volumen de lodos de 11 mL/L. El costo estimado para esta combinación, considerando las dosis de reactivos, fue de 0.011 USD/m³.

De igual modo, se evaluó la remoción de algas (época de estiaje) mediante coagulación-floculación en pruebas de jarras, utilizando el agua cruda de la presa Madín. Se emplearon las mejores combinaciones determinadas en las pruebas de la época de lluvias (PDADMAC-PA1, Poliamina-PA3, PACl-PA2 and AS-PA3) y aplicando un diseño experimental factorial, que tuvo como factores de diseño la concentración inicial de clorofila-a (Cl-a), y las dosis de coagulante y floculante. Para el tratamiento de agua cruda con 10 µg/L Cl-a, 43.38 UTN y 268 U Pt-Co, la combinación PDADMAC-PA1 (0.1 y 0.7 mg/L, respectivamente) presentó los valores residuales más bajos de Cl-a 0.384 µg/L, con 4.59 UTN y 18 U Pt-Co. Para dicha combinación de reactivos, el costo estimado fue de 0.006 USD/m³. Para este periodo de estiaje, los parámetros indicadores de MON fueron difíciles de remover, por lo que fue investigada la adsorción en carbón activado (CA), como etapa de pulimiento para reducir los remanentes de carbono orgánico disuelto (COD) y color.

La adsorción en CA fue principalmente estudiada mediante el uso de un DCC, que consistió en isotermas con la técnica de punto de botella. Los factores de diseño fueron la concentración inicial de COD, el pH del agua, y las dosis de CA. Los CAs que principalmente se evaluaron fueron uno mineral bituminoso y otro de cáscara de coco; el tiempo de contacto fue de 24 h, en base a pruebas de cinéticas de adsorción. El CA bituminoso, con una dosis de 15 mg/L y pH de 5.5, manifestó el mejor desempeño de remoción (atribuido al diámetro de poro y al área superficial de este carbón) de los valores iniciales de COD (3.5 mg/L) y color (23 U Pt-Co), al producir un efluente que cumple con las condiciones solicitadas por el organismo operador de ≤5 U Pt-Co y COD de 2 mg/L. Resultando en un costo estimado, en base a la dosis de CA y pH, de 0.56 USD/m³.

SUMMARY

The removal of natural organic matter (NOM) has been of such importance, not only for aesthetic reasons and relation with taste and odor compounds, but also for the formation of disinfection-by-products (DBPs) due to NOM reactions with disinfectants during water treatment. It has been proved that DBPs may cause health problems to humans, since they are toxic and carcinogenic chemicals. The NOM removal prior to reacting with disinfectants agents has been stated as the best way to control and minimize DBPs formation.

The aim of this study was to evaluate NOM removal from Madín reservoir water by physicochemical processes. Coagulation-flocculation and activated carbon adsorption were studied for this purpose. 12 coagulant-flocculant reagents combinations (during rainy season) were evaluated (PDADMAC, Polyamine, PACl, and aluminium sulfate (AS) as coagulants; and 3 polyamines flocculants (PA1, PA2, PA3). For each coagulant-flocculant combination, jar tests were carried out at the same mixing conditions and by following a central composite design (CCD), which design factors were the coagulant and flocculant doses, and initial turbidity. For treating a raw surface water with 477 NTU (nephelometric turbidity units) and 3757 CU (color units), a Polyamine coagulant (2.76 mg/L) combined with a Polyamine flocculant (PA3) (0.36 mg/L) allowed to obtain the minimum values of 2.43 NTU, 6 CU and 11 mL/L sludge volume. Based on reagents doses, a cost of 0.011 USD/m³ was estimated for this combination.

Coagulation-flocculation of algae suspensions (dry season) from Madín reservoir was also studied in jar tests by applying PDADMAC-PA1, Polyamine-PA3, PACl-PA2 and AS-PA3 combinations and using a full factorial experimental design comprising the coagulant and flocculant doses and chlorophyll-a (Cl-a) initial concentration. The measured responses were the residuals values of chlorophyll-a, turbidity and color. For treating the highest Cl-a raw water characteristics (10 µg/L Cl-a, 43.38 NTU and 268 CU), the PDADMAC-PA1 (0.1 and 0.7 mg/L, respectively) combination produced an effluent with lower values of Cl-a 0.384 µg/L, with 4.59 NTU and 18 CU, than the other three combinations. For this combination, the estimated cost was 0.006 USD/m³. Measuring NOM surrogates parameters pointed out that it was more difficult for removing them in this season than in rainy season, therefore activated carbon (AC) adsorption was investigated as polish treatment for reducing the remaining dissolved organic carbon (DOC) and color.

AC adsorption was mainly applied by using a CCD, consisting in isotherm bottle-point technique experiments. Design factors of the CCD were the DOC initial levels, AC doses and pH values. The responses variables recorded were the DOC, color, UV₂₅₄ and UV₂₇₂ residuals. Two different ACs, one bituminous and other from coconut shell, were studied. The contact time was fixed at 24 h according to experimental performed kinetics data. The bituminous AC with dose of 15 mg/L and pH 5.5, performed at the best (attributed to pore diameter and superficial area of this carbon) for removing initial DOC (3.5 mg/L), color (23 CU), and UV₂₅₄ (0.041 cm⁻¹) and UV₂₇₂ (0.071 cm⁻¹) to final values that agree with target conditions of ≤5 CU and 2 mg/L DOC. The estimated cost for applying the aforementioned AC dose and pH was 0.56 USD/m³.

ÍNDICE GENERAL

RESUMEN	I
SUMMARY	II
ABREVIATURAS.....	VII
1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. OBJETIVOS	3
2.1 <i>Objetivo General</i>	3
2.2 <i>Objetivos Específicos</i>	3
3. ANTECEDENTES	4
3.1 <i>Presa Madín</i>	4
3.2 <i>Planta Potabilizadora Madín (PPMD)</i>	5
4. MARCO TEÓRICO	7
4.1 <i>Materia orgánica</i>	7
4.1.1 <i>Materia orgánica natural</i>	7
4.1.2 <i>Compuestos orgánicos sintéticos</i>	10
4.1.3 <i>Compuestos formados en etapas de desinfección</i>	10
4.1.4 <i>Presencia de algas</i>	11
4.2 <i>Remoción de materia orgánica en potabilización de agua</i>	11
4.2.1 <i>Generalidades del proceso de coagulación-floculación</i>	16
4.2.1.1 <i>Reactivos empleados como coagulantes y floculantes</i>	17
4.2.1.2 <i>Mecanismos de acción de la coagulación-floculación</i>	18
4.2.1.3 <i>Condiciones de mezclado</i>	20
4.2.2 <i>Generalidades del proceso de adsorción en carbón activado</i>	20
4.2.2.1 <i>Carbón activado</i>	21
4.2.2.2 <i>Factores de influencia en la adsorción en carbón activado</i>	22
4.2.2.3 <i>Modelos de cinéticas de adsorción</i>	25
4.3 <i>Diseño de experimentos</i>	26
4.3.1 <i>Diseño factorial</i>	27
4.3.2 <i>Diseño central compuesto</i>	28
5. DESARROLLO EXPERIMENTAL	29
5.1 <i>Pruebas de coagulación-floculación</i>	29
5.1.1 <i>Diseño de experimentos</i>	29
5.1.1.1 <i>Época de lluvias</i>	29
5.1.1.2 <i>Época de estiaje</i>	31
5.1.2 <i>Reactivos y materiales</i>	32
5.1.2.1 <i>Agua a tratar</i>	32
5.1.2.2 <i>Coagulantes y floculantes</i>	32
5.1.3 <i>Sistemas y técnicas experimentales</i>	34
5.1.3.1 <i>Pruebas de jarras para coagulación-floculación</i>	34
5.1.4 <i>Técnicas analíticas</i>	35
5.1.4.1 <i>Parámetros fisicoquímicos del agua</i>	35
5.2 <i>Pruebas de adsorción</i>	36
5.2.1 <i>Diseño de experimentos</i>	36

5.2.2	Reactivos y materiales	37
5.2.2.1	Agua a tratar	37
5.2.2.2	Carbones activados	37
5.2.2.3	Ácidos fúlvicos	38
5.2.2.4	Ácido clorhídrico e hidróxido de sodio	38
5.2.3	Sistemas y técnicas experimentales	38
5.2.3.1	Filtración sobre arena	38
5.2.3.2	Acondicionamiento de los carbones activados	39
5.2.3.3	Cinéticas de adsorción	39
5.2.3.4	Isotermas de adsorción	39
5.2.4	Técnicas analíticas	40
5.2.4.1	Parámetros fisicoquímicos del agua	40
5.2.4.2	Área superficial y diámetro de poro	40
5.2.4.3	Potencial Z	41
6.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	42
6.1	Pruebas de coagulación-floculación	42
6.1.1	Época de lluvias	42
6.1.1.1	Pruebas de jarras	42
6.1.1.2	Análisis estadístico	45
6.1.1.3	Optimización	49
6.1.2	Época de estiaje	50
6.1.2.1	Pruebas de jarras	51
6.1.2.2	Análisis estadístico	53
6.1.2.3	Determinación del mejor tratamiento	56
6.1.2.4	Remoción de materia orgánica natural	57
6.2	Pruebas de adsorción	59
6.2.1	Caracterización de área superficial y potencial zeta de los carbones activados	59
6.2.2	Cinéticas de adsorción para MON	60
6.2.3	Diseño experimental para la adsorción de MON	66
6.2.3.1	Resultados experimentales	66
6.2.3.2	Análisis estadístico	68
6.2.3.3	Optimización	71
7.	CONCLUSIONES	74
8.	RECOMENDACIONES	75
9.	REFERENCIAS	76
	ANEXOS	82
	Anexo A. Artículo y Ponencia oral en Congreso	82
	Anexo B. Estancia de Investigación	83
	Anexo C. Información sobre la calidad del agua	93
	Anexo D. Prueba analítica de extracción de clorofila-a	96

Lista de Tablas

Tabla 3.1 Condiciones de operación de las etapas de tratamiento de la PPMD.....	6
Tabla 4.1 Resumen de opciones de procesos para la remoción de MON (COD)	12
Tabla 4.2 Principales reactivos empleados para coagulación-floculación en potabilización.....	17
Tabla 5.1 Matriz experimental codificada del DCC, para las pruebas de coagulación-floculación (época de lluvias) de agua cruda de la presa Madín	30
Tabla 5.2 Valores codificados y reales de los factores empleados en el DCC, para las pruebas de coagulación-floculación (época de lluvias) de agua cruda de la presa Madín	31
Tabla 5.3 Matriz experimental codificada del diseño factorial (época de estiaje), para las pruebas de coagulación-floculación de agua cruda de la presa Madín	31
Tabla 5.4 Valores codificados y reales de los factores empleados en el diseño factorial (época de estiaje), para las pruebas de coagulación-floculación de agua cruda de la presa Madín	32
Tabla 5.5 Reactivos coagulantes empleados en las pruebas de coagulación-floculación de agua cruda de la presa de Madín.....	33
Tabla 5.6 Reactivos floculantes empleados en las pruebas de coagulación-floculación de agua cruda de la presa de Madín.....	34
Tabla 5.7 Tiempos y velocidades de agitación empleados en las pruebas de coagulación-floculación....	34
Tabla 5.8 Métodos analíticos empleados para la determinación de los parámetros fisicoquímicos del agua.....	35
Tabla 5.9 Matriz experimental codificada del DCC, para las pruebas de adsorción en carbón activado .	36
Tabla 5.10 Valores reales y codificados de los factores del DCC, para las pruebas de adsorción en carbón activado	37
Tabla 5.11 Carbones activados empleados en las pruebas de adsorción.....	38
Tabla 5.12 Métodos analíticos empleados para la determinación de los parámetros fisicoquímicos del agua.....	40
Tabla 6.1 Matriz experimental del DCC (combinación Poliamina-PA3) con los valores reales de cada experimento, y con los resultados de las variables de respuesta.....	43
Tabla 6.2 Resultados experimentales de las variables de respuesta de las combinaciones coagulante-floculante (valores iniciales de turbiedad 130-477 UTN).....	44
Tabla 6.3 Coeficientes de correlación (R^2) y valores de <i>Falta-de-ajuste</i> para las variables de respuesta de las combinaciones de coagulante-floculante	46
Tabla 6.4 ANOVA para las combinaciones seleccionadas de coagulante-floculante, época de lluvias ...	47
Tabla 6.5 Valores óptimos de dosis para las tres combinaciones seleccionados de coagulante-floculante y SA-PA3, para tratar agua de la presa Madín (turbiedad 477 UTN), y resultados respectivos para las variables de respuesta	50
Tabla 6.6 Matriz experimental con los factores de diseño y resultados de las variables de respuesta (época de estiaje), combinación PDADMAC-PA1	51
Tabla 6.7 Resultados experimentales de las variables de respuesta y pH, de las combinaciones seleccionadas	52
Tabla 6.8 Coeficientes de correlación de las variables de respuesta de las pruebas de coagulación-floculación (época de estiaje) de las combinaciones seleccionadas.....	53
Tabla 6.9 ANOVA para las combinaciones seleccionadas de coagulante-floculante, época de estiaje....	54
Tabla 6.10 Valores de las mejores dosis de coagulante y floculante para tratar agua de la presa Madín (época de estiaje), y resultados respectivos para las variables de respuesta	56

Tabla 6.11 Resultados de remoción de materia orgánica en diferentes etapas de tratamiento.....	58
Tabla 6.12 Valores de área superficial y diámetro de poro de los tres carbones activados	59
Tabla 6.13 Valores obtenidos de los parámetros al final de las cinéticas de adsorción	62
Tabla 6.14 Valores de coeficientes de regresión (R^2) de los modelos evaluados para la adsorción de COD	63
Tabla 6.15 Valores de la capacidad de adsorción (q_e) y la constante de velocidad (k_2), calculadas del modelo de pseudo segundo orden para COD.....	64
Tabla 6.16 Resultados experimentales del DCC de adsorción, carbón CAGR-B.....	67
Tabla 6.17 Resultados experimentales del DCC de adsorción, carbón CG-700.....	67
Tabla 6.18 Intervalos de resultados experimentales de las variables de respuesta para los carbones evaluados	68
Tabla 6.19 Valores de R^2 y <i>Falta-de-ajuste</i> para los modelos de las variables de respuesta, pruebas de adsorción.....	69
Tabla 6.20 ANOVA de los modelos obtenidos para los dos carbones activados	70
Tabla 6.21 Condiciones óptimas de tratamiento por adsorción para diferentes concentraciones de materia orgánica, carbón CAGR-B.....	72
Tabla 6.22 Condiciones óptimas de tratamiento por adsorción para diferentes concentraciones de materia orgánica, carbón CG-700.....	73

Lista de Figuras

Figura 3.1 Vista satelital de la presa Madín.....	4
Figura 3.2 Vista satelital de la planta potabilizadora Madín.....	4
Figura 3.3 Tren de tratamiento de la PPMD	5
Figura 4.1 Estructura molecular hipotética de un ácido húmico.....	8
Figura 4.2 Mecanismo de remoción de partículas mediante la aplicación de coagulante y floculante.....	19
Figura 4.3 Mecanismo de adsorción sólido-líquido.....	21
Figura 4.4 Estructura microcristalina de grafito (a) y carbón activado (b)	21
Figura 4.5 Representación macroscópica de los grupos funcionales de la superficie del carbón activado	24
Figura 4.6 Representación de un DCC para un sistema de tres factores.....	28
Figura 5.1 Esquema del equipo de capacidad de 100 L para coagulación-floculación.....	35
Figura 6.1 Superficies de respuesta de la variables r_T , r_C y V_L , combinación Poliamina-PA3	49
Figura 6.2 Superficies de respuesta de las variables r_{Te} (a), r_{Ce} (b) y r_{CLa} (c), combinación PDADMAC-PA1	56
Figura 6.3 Potencial Z de los tres carbones activados	60
Figura 6.4 Cinéticas de adsorción para COD, dosis de 5 mg/L CA.....	61
Figura 6.5 Cinéticas de adsorción para COD, dosis de 40 mg/L CA.....	61
Figura 6.6 Ajuste de los datos experimentales mediante el modelo lineal de pseudo-segundo orden (pH 5.5, dosis de 5 mg/L)	64
Figura 6.7 Superficie de respuesta de las variables r_{COD} y r_{Ca} , carbón CAGR-B	70

ABREVIATURAS

APM	Alto peso molecular
BPM	Bajo peso molecular
CA	Carbón activado
CAP	Carbón activado en polvo
CAG	Carbón activado granular
Ci	Color inicial (lluvias)
CL-a	Clorofila-a
COAG	Dosis de coagulante
COD	Carbono orgánico disuelto
COT	Carbono orgánico total
CONAGUA	Comisión Nacional del Agua
DBPs	Disinfection-by-products
DCC	Diseño central compuesto
DDE	Diseño de experimentos
Dp	Diámetro de poro
Ec	Ecuación
FLOC	Dosis de floculante
HAA	Ácidos haloacéticos
HAN	Haloacetnitrilos
HK	Haloacetonas
iCa	Color inicial real para las pruebas de adsorción
iCe	Color inicial en estiaje
iCLa	Valor inicial de clorofila-a
iTe	Turbiedad inicial en estiaje
iUV ₂₅₄	Valor inicial de UV ₂₅₄
iUV ₂₇₂	Valor inicial de UV ₂₇₂
kDa	kiloDalton
MIB	Metilisoborneol
MON	Materia orgánica natural
MSR	Metodología de superficie de respuesta
mV	miliVolts
NOM	Natural organic matter
PA1	Floculante Poliamina 1, de alto peso molecular
PA2	Floculante Poliamina 2, de bajo peso molecular
PA3	Floculante Poliamina 3, de bajo peso molecular
PACl	Policloruro de aluminio
PDADMAC	Policloruro de dialildimetilamonio
POA	Procesos de oxidación avanzada
PPMD	Planta Potabilizadora Madín
qe	Capacidad de adsorción al equilibrio

qt	Capacidad de adsorción a un tiempo determinado
rC	Color residual (lluvias)
rCa	Color real residual en pruebas de adsorción
rCe	Color residual en estiaje
rCLa	Clorofila-a residual
rCOD	Residual de carbono orgánico disuelto
rT	Turbiedad residual (lluvias)
rTe	Turbiedad residual en estiaje
rUV ₂₅₄	Residual de absorbancia ultravioleta a 254 nm
rUV ₂₇₂	Residual de absorbancia ultravioleta a 272 nm
SA	Sulfato de aluminio
SPD	Subproductos de la desinfección
SUVA	Absorbancia ultravioleta específica (UV ₂₅₄ /COD)
THM	Trihalometanos
TRH	Tiempo de retención hidráulico
TURB	Nivel de turbiedad inicial
U Pt-Co	Unidades de color platino-cobalto
US EPA	Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos
USD	Dólar americano
UTN	Unidades de turbiedad nefelométricas
UV	Ultravioleta
UV ₂₅₄	Absorbancia ultravioleta a 254 nm
UV ₂₇₂	Absorbancia ultravioleta a 272 nm
VL	Volumen de lodos

1. INTRODUCCIÓN

La demanda de agua potable para la población de la Zona Metropolitana de la Ciudad de México y zonas conurbadas, ha obligado a la utilización de diversas fuentes de agua natural, tanto superficial como subterránea. En el caso de las aguas subterráneas el alto grado de la sobreexplotación del acuífero limita su utilización, ya que actualmente sobrepasa la capacidad de recarga. Por otra parte, los escurrimientos superficiales se contaminan debido a varios factores como el mezclado con aguas residuales, como consecuencia de la falta de drenaje sanitario, de disposición de basura en los cauces, la erosión en la cuenca, el pastoreo, etc. (CONAGUA y Solano Consultores, 1999; Parsons y Jefferson, 2006). Así dentro del Valle de México, las fuentes superficiales de abastecimiento de agua natural son cada vez más escasas y con mayores problemas de aprovechamiento, además de que el acelerado crecimiento urbano ha provocado, entre otros efectos, la deforestación de cuencas, el cambio del microclima y la disminución de la precipitación (National Academy of Sciences, 1995; MWH, 2005).

Una de las fuentes de abastecimiento de aguas superficiales que se identifican dentro del Valle de México es la presa Madín, la cual se localiza en la Sierra Norponiente del Valle de México en los límites de los municipios de Naucalpan y Atizapán de Zaragoza, y que controla los escurrimientos de pequeños arroyos que drenan las cuencas que se forman en la misma zona (CONAGUA y Solano Consultores, 1999). Los cuerpos de agua de tipo superficial, como la presa Madín, pueden contener diversos compuestos, tanto de origen natural, como antropogénico (Parsons y Jefferson, 2006). Dentro de estos dos tipos de compuestos se incluyen aquellos que causan olor y sabor, sustancias químicas orgánicas sintéticas, compuestos asociados a color, precursores de trihalometanos, partículas coloidales, así como materia orgánica natural (MON); buena parte de estos compuestos son tóxicos y deben ser removidos del agua a potabilizar (Tomaszewska *et al.*, 2004).

La MON se encuentra en variadas concentraciones en todas las fuentes naturales de agua. Es una compleja mezcla de compuestos formados como resultado de la degradación en el ambiente de material vegetal y animal (Newcombe y Drikas, 1997; Schreiber *et al.*, 2005). Así mismo, la MON incluye secreciones de actividad metabólica de algas, protozoarios, microorganismos y formas de vida superiores; por ejemplo, metabolitos como metilisoborneol (MIB) y geosmina, que imparten el sabor y olor terro-mohoso al agua que está densamente habitada por cianobacterias y actinomicetos. La materia orgánica natural no es volátil, es altamente soluble, contempla todos los compuestos orgánicos naturales disueltos; la mayoría de las moléculas que la componen están cargadas negativamente, carga generalmente atribuida a grupos carboxílico y fenol, lo que ocasiona que se comporte como un polielectrolito (MWH, 2005; Sharp *et al.*, 2006). Una gran variedad de

compuestos, desde estructuras pequeñas como carbohidratos y aminoácidos, hasta complejas estructuras como los ácidos húmicos y fúlvicos, constituyen la MON (Newcombe y Drikas, 1997; Matilainen *et al.*, 2010).

Debido a que el agua de la presa Madín se emplea para consumo humano, es de suma importancia tener una buena calidad del agua; sin embargo, ésta se encuentra deteriorada presentando altos valores de color (de hasta 3757 U Pt-Co) y turbiedad (hasta de 477 UTN) (CONAGUA, 2008). La Comisión Nacional del Agua opera la Planta Potabilizadora Madín (PPMD), la cual potabiliza un caudal de 600 L/s proveniente de la presa homónima y abastece una población de 280 000 habitantes. El tren de potabilización de la PPMD se constituye de los procesos de coagulación, floculación, sedimentación por gravedad, filtración rápida por arenas y desinfección con cloro (CONAGUA, 2008). El coagulante que se emplea en la PPMD es el sulfato de aluminio; sin embargo se ha demostrado que se requieren grandes dosis de este reactivo, y que no siempre se logran alcanzar las remociones deseadas de turbiedad y color, sobretudo en época de estiaje por la presencia de algas.

La coagulación-floculación es de las tecnologías mayormente aplicadas a la remoción de partículas suspendidas y MON, dado que es de los procesos que se encuentran establecidos en plantas de tratamiento de agua; siendo un proceso económicamente viable (Matilainen *et al.*, 2002; Tomaszewska *et al.*, 2004; Henderson *et al.*, 2006; Yu *et al.*, 2007; Matilainen *et al.*, 2010). La tecnología de adsorción en carbón activado ha sido efectiva para la remoción de metabolitos (metilisoborneol, geosmina y cianotoxinas) asociados a la presencia de algas, (Durán Pilotzi, 2003; Ho y Newcombe, 2005; Gutiérrez Suárez, 2008); también se ha usado como medio en filtros-adsorbedores o en adsorción posterior a una filtración en muchas plantas de tratamiento de agua (Matilainen *et al.*, 2002; Babi *et al.*, 2007); además de ser una tecnología adecuada y estudiada para la remoción de una amplia gama de compuestos orgánicos (Sontheimer *et al.*, 1988; Cook *et al.*, 2001; Tomaszewska *et al.*, 2004; MWH, 2005; Schreiber *et al.*, 2005).

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo General

Evaluar la remoción de materia orgánica natural del agua de la presa Madín mediante los procesos fisicoquímicos de coagulación-floculación y adsorción en carbón activado.

2.2 Objetivos Específicos

- Determinar la mejor combinación y dosis óptimas de coagulante-floculante para la remoción de color y turbiedad del agua cruda que alimenta a la planta potabilizadora Madín, en época de lluvia, con base en pruebas de laboratorio.
- Establecer la mejor combinación y dosis de coagulante-floculante para la remoción de clorofila-a, color y turbiedad del agua cruda de la presa Madín, en época de estiaje, con base en pruebas de laboratorio.
- Estimar las condiciones óptimas del proceso de adsorción con carbón activado para la remoción de materia orgánica residual (carbono orgánico disuelto, absorbancia 254nm y color) del mejor efluente de los procesos de coagulación-floculación obtenido en época de estiaje.
- Realizar una estimación de costos de tratamiento, en función de reactivos y dosis, de los procesos de coagulación-floculación y adsorción en carbón activado.

3. ANTECEDENTES

3.1 Presa Madín

La cuenca de la presa Madín (Figura 3.1) abarca un área de 105 km², localizándose en el estado de México, en la zona oeste de la cuenca del Valle de México, delimitada por las coordenadas geográficas: 19° 33' y 19° 29' latitud norte; 99° 33' y 99° 15' de longitud oeste. Los límites geopolíticos la ubican dentro del Estado de México, ocupando parte de los Municipios de Jilotzingo, Atizapán de Zaragoza y Naucalpan de Juárez (CONAGUA y Solano Consultores, 1999). La presa Madín, fue inaugurada en 1980; tiene una capacidad límite de 25 millones de m³, aunque solo almacena 13 millones, previendo para caudales mayores. Parte del volumen almacenado (540 a 600 L/s) se procede a potabilizar en la PPMadín, para ser distribuido a la red municipal de aguas, la cual abastece de agua potable a la zona conurbada del Estado de México, principalmente a los municipios de Atizapán de Zaragoza, Naucalpan y Tlalnepantla.



Figura 3.1 Vista satelital de la presa Madín (Google Earth, 2009)



Figura 3.2 Vista satelital de la planta potabilizadora Madín (Google Earth, 2009)

3.2 Planta Potabilizadora Madín (PPMD)

La Comisión Nacional del Agua (CONAGUA) opera la Planta Potabilizadora Madín (PPMD) (Figura 3.2), el tren de potabilización del agua superficial de la presa Madín, que se muestra en la Figura 3.3, se constituye de los procesos de coagulación-floculación, sedimentación por gravedad, filtración rápida por arenas y desinfección con cloro.

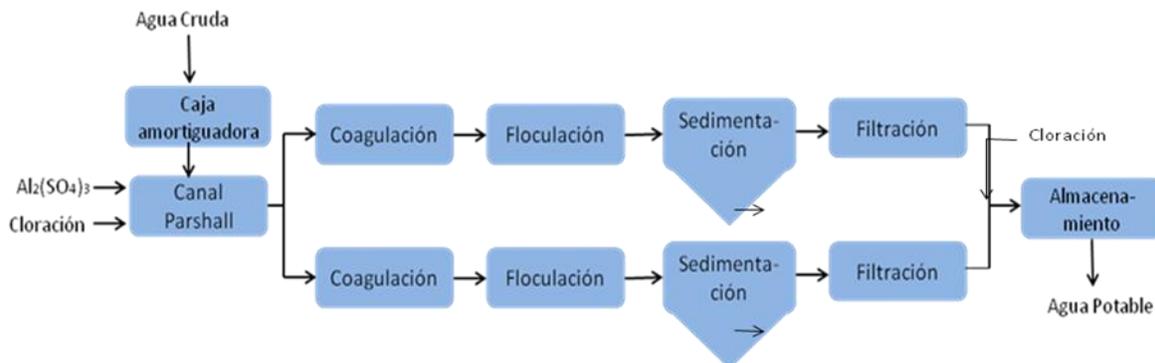


Figura 3.3 Tren de tratamiento de la PPMD (PYCORSA, 1980)

En la PPMD, el agua cruda proveniente de la presa homónima se conduce a la caja amortiguadora, donde la carga hidráulica es controlada para mantener un flujo constante en el tren de tratamiento. A continuación pasa por el canal Parshall, donde se adiciona la solución de sulfato de aluminio como coagulante, y el reactivo de cloro (NaOCl) como etapa de precloración; el canal Parshall permite medir un flujo volumétrico máximo de diseño de 720 L/s y uno mínimo de 300 L/s. Una vez medido el caudal, el agua pasa a una caja repartidora que permite dividir el flujo en dos con la finalidad de alimentar a los dos módulos de operación. El mezclado rápido (coagulación) es proporcionado por agitación mecánica, lo que permite una homogenización de las sustancias químicas adicionadas. La etapa de floculación, es donde se lleva a cabo la aglomeración de las partículas en flóculos de mayor tamaño para su posterior separación por sedimentación. En esta etapa, la sedimentación se realiza en tanques rectangulares, el agua clarificada fluye por las canaletas dispuestas a lo largo del tanque, la cual es conducida a los filtros de arena, éstos funcionan por gravedad y permiten la separación de material disuelto no floculado; el efluente obtenido pasa a la etapa de desinfección final con cloro y posteriormente es conducido por sistemas de tuberías hacia el tanque de almacenamiento para su posterior distribución.

Como ya se ha mencionado previamente, el influente de la PPMD ha llegado a presentar valores de 10-477 UTN y 45-3757 U Pt-Co, y para tratar este influente con las características mencionadas, se emplean dosis de 15-100 mg/L de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Las condiciones de operación de las principales etapas del tren de tratamiento de la PPMD se

presentan en la Tabla 3.1. Estas condiciones de operación permitieron simular el tren de tratamiento a escala laboratorio en prueba de jarras.

Tabla 3.1 Condiciones de operación de las etapas de tratamiento de la PPMD (PYCORSÁ, 1980)

Planta Potabilizadora Madín: dos módulos Capacidad máxima de diseño: 0.7 m ³ /s	
Etapa	Características
Coagulación	Tipo de coagulador: mecánico (agitador de turbina) Gradiente de velocidad (G): 500 s ⁻¹ TRH: 2 min
Floculación	Tipo de floculador: mecánico con paletas planas TRH medio total/tanque: 30 min Número total de cámaras/tanque: tres escalonadas Gradiente 1(G): 49 s ⁻¹ Gradiente 2 (G): 36.75 s ⁻¹ Gradiente 3 (G): 24.5 s ⁻¹
Sedimentación	Tipo de sedimentador: rectangular TRH: 1.0 h

4. MARCO TEÓRICO

4.1 Materia orgánica

La materia orgánica que puede presentarse en el agua potable tiene como origen las siguientes fuentes (Tomaszewska *et al.*, 2004; MWH, 2005; Chen *et al.*, 2007):

1. Materia orgánica natural.
2. Compuestos derivados de actividades humanas.
3. Compuestos que se forman en etapas de desinfección.

4.1.1 Materia orgánica natural

Materia orgánica natural (MON) es el término usado para describir la compleja matriz de compuestos químicos orgánicos que tienen origen natural y que están presentes en todos los cuerpos de agua (Parsons y Jefferson, 2006; Kristiana *et al.*, 2010; Matilainen *et al.*, 2010).

La MON se encuentra en variadas concentraciones y es una compleja mezcla de compuestos formados como resultado de interacciones entre el ciclo hidrológico y la biosfera, principalmente la degradación en el ambiente de material vegetal y animal (Newcombe y Drikas, 1997; Schreiber *et al.*, 2005; Matilainen *et al.*, 2010). También incluye secreciones de actividad metabólica de algas, protozoarios, microorganismos y formas de vida superiores; por ejemplo, metabolitos como metilisoborneol (MIB) y geosmina, que imparten el sabor y olor terro-mohoso al agua que está densamente habitada por cianobacterias y actinomicetos (MWH, 2005, Henderson *et al.*, 2008).

La materia orgánica natural no es volátil, es altamente soluble, contempla todos los compuestos orgánicos naturales disueltos (MWH, 2005); la mayoría de las moléculas que la componen están cargadas negativamente (a pH natural del agua), carga generalmente atribuida a grupos carboxílico y fenol (Sharp *et al.*, 2006; Bolto y Gregory, 2007). Una gran variedad de compuestos, desde estructuras pequeñas como carbohidratos y aminoácidos, hasta complejas estructuras como los ácidos húmicos (Figura 4.1) y fúlvicos (anillos aromáticos asociados a distintos radicales), constituyen la MON (Newcombe y Drikas, 1997; Matilainen *et al.*, 2010). La composición elemental de la MON es de 45-60 % de carbono, 4-5 % de hidrógeno, 35-40 % de oxígeno y <1-2 % de nitrógeno (Egeberg *et al.*, 1999; MWH, 2005). Una aproximación típica para caracterizar la MON es dividir la mezcla en fracciones hidrofílica e hidrofóbica. La fracción hidrofílica contempla ácidos carboxílicos, carbohidratos y proteínas; mientras que la fracción hidrofóbica incluye las sustancias húmicas (ácidos húmicos y fúlvicos) (Hua y Reckhow, 2007; Kristiana *et al.*, 2010). A su vez, la MON varía de moléculas con bajo peso molecular (BPM), como

aminoácidos, carbohidratos; a moléculas con alto peso molecular (APM), como lo son las sustancias húmicas (Egeberg *et al.*, 1999; Matilainen *et al.*, 2010).

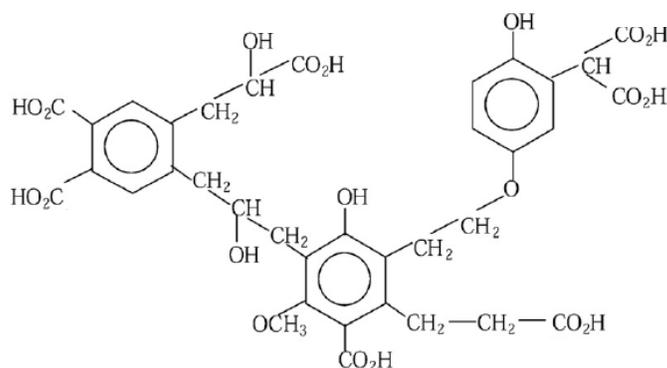


Figura 4.1 Estructura molecular hipotética de un ácido húmico (Matilainen *et al.*, 2010).

La complejidad de la MON hace impráctico medir compuestos individuales; por lo tanto, se emplean parámetros indirectos para su medición. Los parámetros más comunes para cuantificar materia orgánica son el carbono orgánico total (COT), carbono orgánico disuelto (COD), color, absorbancia UV a 254 nm (UV_{254}) y absorbancia UV específica (SUVA) (Hong *et al.*, 2008; Matilainen *et al.*, 2010). En general, mediante la medición del COD es posible determinar la concentración de todos los compuestos orgánicos presentes en el agua, por lo que se emplea frecuentemente como indicador del contenido de materia orgánica (Sontheimer *et al.*, 1988; MWH, 2005). La absorbancia UV es característica de sustancias con dobles enlaces carbono-carbono y carbono-oxígeno, por conveniencia, una sola longitud de onda es preferida para las determinaciones de absorbancia UV, siendo ésta la de 254 nm, la cual corresponde a la de máxima absorbancia del benceno; y dado que la MON contempla ácidos húmicos y fúlvicos, es posible hacer la medición indirecta mediante este parámetro (Sontheimer *et al.*, 1988; Roccaro *et al.*, 2008; Matilainen *et al.*, 2010). También se ha llegado a considerar la absorbancia UV a 272 nm (UV_{272}), la cual es asociada a la formación de compuestos halogenados en las etapas de pre y post-cloración, por lo que la remoción de este parámetro es importante en los procesos de potabilización para reducir el potencial de formación de subproductos de la desinfección (SPD) (Korshin *et al.*, 1997; Roccaro y Vagliasindi, 2009). La absorbancia ultravioleta específica (SUVA) se determina como la relación entre UV_{254}/COD y corresponde con el tipo de fracción dominante (hidrofóbica e/o hidrofílica) de la MON presente en el agua (Bekbolet *et al.*, 2005). El color del agua es un indicativo del contenido de materia orgánica, incluyendo ácidos húmicos y fúlvicos, la presencia natural de iones metálicos como hierro y manganeso, presencia de metabolitos de organismos, y turbiedad; ya que la presencia de ésta, incrementa el color aparente del agua, mientras que el color verdadero es causado por especies disueltas (MWH, 2005; Parsons y Jefferson, 2006). La turbiedad representa la materia en suspensión, la cual contempla contenido orgánico e inorgánico y es importante

su remoción, puesto que pueden reducir la claridad del agua, incrementar el color y ser acarreados de agentes infecciosos (bacterias, virus, protozoarios, etc.) y tóxicos (plaguicidas, metales pesados, etc.) (MWH, 2005; Bolto y Gregory, 2007).

Para la materia orgánica los valores típicos de absorbancia a una longitud de onda de 254 nm (UV_{254}) son: para aguas naturales de $0.025-0.125 \text{ cm}^{-1}$; para agua tratada o filtrada de $0.05-0.08 \text{ cm}^{-1}$. Para el COT, los valores típicos abarcan desde 1 hasta 20 mg/L para aguas superficiales. La concentración de COD llega a representar un 80-90% de la concentración de COT. En el caso del parámetro SUVA, valores $\geq 4 \text{ L mg}^{-1} \text{ m}^{-1}$, poseen relativamente altos contenidos de fracciones hidrofóbicas, aromáticas y de APM de la MON; mientras que agua con valores de SUVA $\leq 2 \text{ L mg}^{-1} \text{ m}^{-1}$, contienen en su mayoría fracciones de NOM hidrofílicas, menos aromáticas y de BPM (Volk *et al.*, 2000; Ates *et al.*, 2009); y para valores de SUVA entre $2-4 \text{ L mg}^{-1} \text{ m}^{-1}$, se considera una mezcla entre las dos fracciones, hidrofóbica e hidrofílica (Bekbolet *et al.*, 2005). Las fracciones hidrofóbicas y de APM son susceptibles de ser removidas por coagulación-floculación; en contraparte, las fracciones hidrofílicas y de BPM son ligeramente afectadas por dicha etapa de tratamiento (Volk *et al.*, 2000; Matilainen *et al.*, 2010). Las aguas con altos contenidos de COD y SUVA se consideran que son problemáticas desde el punto de vista de la formación de SPD, se ha demostrado que altos valores de SUVA son fuertes precursores para la formación de trihalometanos (THM) y ácidos haloacéticos (HAA) (Tan *et al.*, 2005; Ates *et al.*, 2009); sin embargo, se ha demostrado que fracciones de BPM (valores bajos de SUVA) pueden también contribuir a la formación de SPD, y especialmente de especies bromadas (Hua y Reckhow, 2007; Kristiana *et al.*, 2010).

La remoción de MON ha sido relevante en el tratamiento de agua, puesto que puede representar diversos problemas; como el proporcionar color, sabor y olor al agua; como agente acarreador de metales o de moléculas microcontaminantes; así como, aumentar la demanda de coagulante (y con ella los costos); conllevar a la formación de compuestos halogenados por desinfección (SPD); e implicar crecimiento microbiano en los sistemas de distribución (MWH, 2005; Bolto y Gregory, 2007; Chen *et al.*, 2007; Matilainen *et al.*, 2010). Por todo lo anterior, es deseable reducir la concentración de MON en el agua potable. La MON puede ser removida del agua mediante procesos de tratamiento tradicionales como coagulación/floculación, o por técnicas avanzadas como adsorción en carbón activado (MWH, 2005; Sharp *et al.*, 2006; Matilainen *et al.*, 2010).

La Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos de América (US EPA) ha reconocido, tanto a la coagulación mejorada como a la adsorción en carbón activado, como dos de las mejores tecnologías disponibles para controlar a los precursores de SPD (MON) (US EPA, 1998; Uyak *et al.*, 2007). La materia orgánica natural de APM (hidrofóbica) tiende a ser removida más fácil que la MON de BPM (hidrofílica). Un agua con fracción de

APM (5-10 kDa) es buena candidata para su tratamiento por coagulación/floculación. Las especies con BPM (fracción <0.5 kDa) se prefieren tratar por adsorción, presumiblemente porque mayor área superficial está disponible para estas sustancias (Matilainen *et al.*, 2002; Tomaszewska *et al.*, 2004; Liu y Fitzpatrick, 2010).

4.1.2 Compuestos orgánicos sintéticos

Los compuestos químicos orgánicos provenientes de la industria, la agricultura y efluentes municipales son encontrados rutinariamente en fuentes de agua para abastecimiento humano. Las aguas superficiales son especialmente vulnerables a la captación de estos contaminantes. La gran mayoría de estos compuestos son sintéticos, por lo que comprenden una amplia variedad de químicos, tales como (MWH, 2005): compuestos volátiles (benceno, tolueno, xilenos, etc.), herbicidas (atrazina, 2,4-D, metoalaclor, etc.), plaguicidas (aldrín, lindano, dieldrín, etc.) y compuestos emergentes (fármacos, hormonas, etc.). A este tipo de sustancias se les denomina como microcontaminantes por la baja concentración a la que están presentes en cuerpos superficiales de agua, 1-500 µg/L generalmente, que puede representar valores típicos de COD de 1 a 3 mg/L (MWH, 2005). Mediante un tratamiento convencional (coagulación-floculación, sedimentación, filtración) se ha demostrado que no es posible la remoción de varios de éstos microcontaminantes, y que complementando el tratamiento con una etapa de adsorción es posible removerlos a concentraciones deseables (Quinlivan *et al.*, 2005; Rossner *et al.*, 2009).

4.1.3 Compuestos formados en etapas de desinfección

Durante el tratamiento del agua, la MON, así como los iones bromuro (Br^-) y yoduro (I^-), presentes en el agua, pueden reaccionar con agentes desinfectantes, como cloro u ozono, y conllevar a la formación de subproductos de la desinfección (SPD) (MWH, 2005; Kim y Kang, 2008), aunque también los microcontaminantes pueden reaccionar con los agentes desinfectantes y producir SPD (Richardson *et al.*, 2007). Se han identificado hasta 600 diferentes SPD (Matilainen *et al.*, 2010), de los cuales, los principales grupos son aquellos formados por cloración, entre los que se incluyen a los trihalometanos (THM), ácidos haloacéticos (HAA), haloacetónitrilos (HAN), haloacetonas (HK) y clorofenoles (Bekbolet *et al.*, 2005; Parsons y Jefferson, 2006). En estudios epidemiológicos de poblaciones que consumen agua potable clorada, se ha demostrado riesgo de cáncer en tracto urinario y gastrointestinal, además de abortos espontáneos y otros efectos reproductivos, a causa de exposición a SPD (Richardson *et al.*, 2007; Kristiana *et al.*, 2010).

Uno de los métodos más efectivos para controlar a los SPD en plantas convencionales de potabilización, es la remoción de los precursores, antes de que reaccionen con los desinfectantes; por lo tanto, los tratamientos de potabilización de agua deben enfocarse a la remoción de materia orgánica natural para controlar la formación de SPD (MWH, 2005; Kim y Kang, 2008; Matilainen *et al.*, 2010).

4.1.4 Presencia de algas

Como resultado de la eutroficación, la presencia de algas es común en los cuerpos de agua (Jun *et al.*, 2001; Huang y Yeh, 2009). Las algas son organismos acuáticos fotosintéticos (fitoplancton) que poseen tamaños variados, desde 2 μm hasta formar colonias mayores que pueden verse a simple vista (Parsons y Jefferson, 2006). Existen diferentes especies de algas, pero durante los periodos de eutroficación, se ha detectado que las especies dominantes son las diatomeas, algas verdes y cianobacterias (Jun *et al.*, 2001; Parsons y Jefferson, 2006); todas las especies de algas pueden ser cuantificadas indirectamente, mediante la detección del pigmento clorofila-a (Gregor y Maršálek, 2004; OWRB, 2005).

Las algas generalmente no representan problema para los procesos de tratamiento de agua cuando se presentan en bajas concentraciones; sin embargo, puede haber crecimientos drásticos estacionales, que pueden exceder concentraciones de 10^6 células/mL, las cuales conllevan a interferir con el proceso de tratamiento de agua (Parsons y Jefferson, 2006; Henderson *et al.*, 2008). Las algas y la materia orgánica asociada a ellas, pueden tener efectos sobre la calidad del agua como problemas de sabor y olor, favorecer la formación de SPD, así como la presencia de toxinas, por cianobacterias (Henderson *et al.*, 2008; Huang y Yeh, 2009). El fitoplancton también puede ocasionar problemas durante el tratamiento del agua, como el taponamiento de los filtros y reducir el tiempo de carrera de los mismos; de igual modo, algunas especies de algas pueden atravesar los medios filtrantes y representar problemas durante la distribución del agua potabilizada (Jun *et al.*, 2001; Huang y Yeh, 2009).

Se requiere que las algas sean removidas del agua a potabilizar, preferentemente en etapas iniciales del tren de tratamiento, con la finalidad de causar menos impacto a los procesos subsecuentes (Henderson *et al.*, 2008). Las algas típicamente son removidas empleando el siguiente tren de tratamiento: coagulación-floculación, clarificación (sedimentación o flotación con aire disuelto), y filtración en medio granular. La coagulación-floculación representa la primer barrera contra las algas, por lo que mejorando esta etapa de tratamiento es posible tener remociones de 70-90% de algas presentes en el agua cruda (Parsons y Jefferson, 2006).

4.2 Remoción de materia orgánica en potabilización de agua

La remoción de MON ha sido relevante en el tratamiento de agua, puesto que puede representar diversos problemas, como el proporcionar color, sabor y olor al agua; como agente acarreador de metales o de moléculas microcontaminantes; así como, aumentar la demanda de coagulante (y con ella los costos); conllevar a la formación de compuestos halogenados por desinfección (SPD); e implicar crecimiento microbiano en los sistemas de distribución (MWH, 2005; Bolto y Gregory, 2007; Matilainen *et al.*, 2010).

Dada las características de la MON y los problemas asociados a su presencia, diversas tecnologías se han aplicado y/o estudiado para su remoción en tratamiento de agua. En la Tabla 4.1 se muestra un resumen de los procesos existentes para la remoción de MON y sus principales inconvenientes.

Tabla 4.1 Resumen de opciones de procesos para la remoción de MON (COD) (MWH, 2005; Tan *et al.*, 2005; Parsons y Jefferson, 2006; Ates *et al.*, 2009)

Procesos	Remociones típicas de MON (COD)	Inconvenientes
Coagulación-floculación	10-60	Producción de lodos. Costo de reactivos
Adsorción	60-90	Agotamiento del carbón, y necesidad de regeneración o sustitución
Intercambio iónico	30-80	Agotamiento de la resina, y necesidad de regeneración o sustitución. Mayor costo que el proceso de adsorción.
Membranas	80->90	Requiere de pretratamiento para prevenir taponamiento de membrana. Alto costo de las membranas
Ozonación	27-75	Eficiencias variables de remoción, requerimientos de equipos para generar ozono. Formación de compuestos halogenados
Procesos de oxidación avanzada	60-90	No probados en plantas potabilizadoras, sólo en laboratorio y pilotos. Alto costo de reactivos. Formación de intermediarios desconocidos

El proceso de intercambio iónico, en tratamiento de agua, se emplea principalmente para el ablandamiento y la desmineralización, removiendo constituyentes iónicos disueltos (MWH, 2005; Chen *et al.*, 2006). El proceso contempla el intercambio reversible de iones entre la fase sólida (resina) y la fase acuosa (Chen *et al.*, 2006; Cornelissen *et al.*, 2008). Los procesos de intercambio aniónico pueden representar una eficiente tecnología para la remoción de MON (COD) (Tan *et al.*, 2005; Apell y Boyer, 2010), removiendo preferencialmente la MON hidrofílica de bajo a medio peso molecular, como ácidos carboxílicos (Tan *et al.*, 2005; Humbert *et al.*, 2005). Un sistema convencional de intercambio iónico (columna empacada) puede ser empleado para la remoción de MON, la cual debe estar a bajas concentraciones puesto que puede haber problemas de obstrucción en la columna (Chen *et al.*, 2006), y otro inconveniente es que el proceso puede ser lento (MWH, 2005). Los costos de operación dependen de la concentración de MON a remover y los costos capitales están en función del flujo de operación, aunado a los costos de las resinas (Chen *et al.*, 2006).

La tecnología de membranas en los procesos de potabilización ha sido considerada como efectiva para la remoción de turbiedad, compuestos orgánicos, microorganismos y precursores de SPD (MON) (Parsons y Jefferson, 2006; Ates *et al.*, 2009). Las membranas emplean como mecanismo de separación, a la diferencia de permeabilidad de los constituyentes del agua (MWH, 2005; Lowe y Hossain, 2008). Los procesos de membrana con mayor aplicación son microfiltración, ultrafiltración, nanofiltración, y ósmosis inversa. (MWH, 2005, Parsons y Jefferson, 2006; Lowe y Hossain, 2008; Matilainen *et al.*, 2010). Típicamente, las membranas de ósmosis inversa se emplean para remover sales disueltas de agua salobre y de mar, las membranas de nanofiltración para la remoción de precursores de SPD, como la MON; generalmente, las membranas de microfiltración y ultrafiltración se usan para remover constituyentes de mayor tamaño, como turbiedad, microorganismos y partículas, dado su tamaño de poro (Parsons y Jefferson, 2006; Zularisam *et al.*, 2006). En términos generales, las membranas han reportado eficiencias de remoción de MON mayores al 90% (Parsons y Jefferson, 2006; Ates *et al.*, 2009); sin embargo, este desempeño se ve afectado por inconvenientes tales como el taponamiento y obstrucción de las membranas, el consecuente incremento de la resistencia hidráulica, altos costos de operación y mantenimiento, sustitución de membrana, entre otros (MWH, 2005; Zularisam *et al.*, 2006; Ates *et al.*, 2009).

La ozonación en tratamiento de agua puede usarse como desinfección y/o como oxidación (Parsons y Jefferson, 2006). Este proceso presenta eficiencias variables de remoción de COD, puesto que es un proceso que puede aplicarse durante diferentes etapas en un tren de tratamiento, una de las principales contribuciones de este proceso es la transformación de la MON (MWH, 2005; Klymenko *et al.*, 2010); una etapa de preoxidación con ozono puede afectar el desempeño de la coagulación, debido a la transformación de los componentes de APM en fracciones de menor peso, las cuales son más difíciles de remover por coagulación-floculación (Matilainen *et al.*, 2010). El uso de ozono previo a la adsorción en carbón activado puede contribuir a mejorar la eficiencia del proceso de adsorción, puesto que la transformación de las fracciones de APM de la MON a fracciones de BPM y de menor tamaño, favoreciendo el acceso a los poros del carbón activado (Klymenko *et al.*, 2010; Liu y Fitzpatrick, 2010). Aunado a la variación en remoción de COD, el uso de ozono requiere de equipo y mantenimiento costoso, mayor costo de energía para la producción *in situ* del ozono, conlleva a la formación de compuestos halogenados bromados, es un gas altamente corrosivo y tóxico que requiere de manejo cuidadoso (US EPA, 1999; MWH, 2005).

Los procesos de oxidación avanzada (POA) involucran la generación de radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) altamente reactivos y capaces de oxidar una amplia gama de compuestos orgánicos (Toor y Mohseni, 2007; Matilainen y Sillanpää, 2010). En el tratamiento de potabilización de agua, muchos POA han sido estudiados para la desinfección y la degradación de

compuestos orgánicos, entre los que se encuentran O_3/H_2O_2 , O_3/UV , UV/H_2O_2 , TiO_2/UV , H_2O_2 /catalizador, Fenton y foto-Fenton, ultrasonido, así como combinación y variantes de estos procesos (MWH, 2005; Parsons y Jefferson, 2006; Matilainen y Sillanpää, 2010). En lo que concierne a la MON, los POA han mostrado no siempre alcanzar degradación completa de los constituyentes de ésta, pero han manifestado reducciones importantes y mitigación del potencial de formación de SPD (Bekbolet *et al.*, 2005; Toor y Mohseni, 2007; Matilainen y Sillanpää, 2010). Las aplicaciones en gran escala de los POA en potabilización de agua, aún son limitadas, principalmente por los altos costos de reactivos, gran consumo de energía, falta de conocimientos y experiencia en su aplicación, dificultades operacionales y necesidad de pretratamientos (MWH, 2005; Toor y Mohseni, 2007; Matilainen y Sillanpää, 2010).

La coagulación-floculación es de las tecnologías mayormente aplicadas a la remoción de partículas suspendidas y MON, dado que es de los procesos que se encuentran establecidos en plantas de tratamiento de agua; siendo un proceso económicamente viable (Matilainen *et al.*, 2002; Tomaszewska *et al.*, 2004; Henderson *et al.*, 2006; Yu *et al.*, 2007; Matilainen *et al.*, 2010). Diversos estudios han sido publicados respecto al desempeño de diferentes sales metálicas y polímeros en la coagulación-floculación de agua cruda para potabilización; así como también, estudios sobre la remoción de algas mediante esta tecnología; y reportes sobre la remoción de materia orgánica natural mediante el proceso de adsorción en carbón activado. Este último proceso es de los más conocidos y aplicados para remover MON, puesto que es considerada como de las mejores tecnologías disponibles, siendo efectiva, eficiente y económica en tratamiento de agua (US EPA, 1998; Uyak *et al.*, 2007; Islam *et al.*, 2009; Klymenko *et al.*, 2010).

Lee *et al.* (2001) examinaron la eficiencia del polímero orgánico Poliamina, como floculante, en la remoción de turbiedad y materia orgánica (COT y UV_{254}). Se empleó policloruro de aluminio (PACl) (dosis de 20 mg/L), como coagulante primario, para tratar agua cruda con 289 UTN, COT 5.33 mg/L y UV_{254} de 0.765 cm^{-1} ; con la dosis que aplicaron produjeron un efluente con 84.2 UTN y 23% y 47% de remoción de COT y UV_{254} , respectivamente. En conjunto con la dosis determinada de PACl (20 mg/L), le adicionaron polímero floculante Poliamina, dosis de 2 mg/L. Con estas mejores dosis de reactivos, lograron obtener un efluente con 1.5 UTN, remover 55% de COT y 94% de UV_{254} . Concluyendo que el polímero orgánico Poliamina es adecuado para emplearse como floculante en tratamiento de agua.

Yu *et al.* (2007) evaluaron el desempeño de tres coagulantes inorgánicos $FeCl_3$, $AlCl_3$ y PACl; de manera general, el PACl mostró mejor desempeño en remoción de turbiedad y materia orgánica (UV_{254}), el PACl también permitió mantener el pH cerca del valor inicial (7.9). Asimismo, se evaluó el desempeño de coagulación de dos polímeros orgánicos,

PDADMAC y Poliacrilamida. La mejor remoción de materia orgánica (UV_{254}), la manifestó el polímero PDADMAC (de bajo peso molecular), en cuanto a la reducción de la turbiedad, ambos polímeros evaluados presentaron valores finales similares. Comparando el PACl y PDADMAC, este último mostró mejor remoción de materia orgánica.

Chow *et al.*, (2009) emplearon sulfato de aluminio para remover materia orgánica (COD) de un agua cruda con valores iniciales de turbiedad de 1.7 UTN, 10.8 mg/L de COD y 64 unidades de color. Para lo cual aplicaron una dosis de 80 mg/L de $Al_2(SO_4)_3$ pudieron reducir el contenido de turbiedad (<0.5 UTN), color (<10 unidades) y carbono orgánico disuelto (54% de remoción); la aplicación de esta dosis se efectuó sin alteración del pH natural del agua (7.6). Bajo las mismas condiciones de dosis de sulfato de aluminio y las mismas condiciones iniciales del agua, salvo disminuyendo el valor de pH natural a un pH de 6; observaron un incremento mínimo de 4% en la remoción de COD, señalando que se puede incrementar la remoción de materia orgánica por coagulación-floculación al bajar el pH del agua; sin embargo, esta incremento de remoción es mínimo por lo que recomiendan trabajar a valores de pH neutro.

Huang y Yeh (2009) evaluaron la coagulación de algas aplicando sulfato de aluminio y tres polímeros orgánicos catiónicos Poliacrilamida, PDADMAC, y Poliamina. Con una dosis de 40 mg/L de sulfato de aluminio, lograron remover un 50% de algas presentes en el agua cruda; de los tres polímeros orgánicos, el reactivo Poliamina manifestó el mejor desempeño de remoción de algas, en comparación con los otros dos polímeros, requiriendo una dosis de 1.5 mg/L de Poliamina para obtener una remoción del 90 % de las algas presentes. Lograron un 100% de remoción mediante la aplicación de sulfato de aluminio (20 mg/L), como coagulante primario, y Poliamina (0.25 mg/L), como polímero floculante. Señalando que el polímero orgánico catiónico Poliamina es adecuado a emplearse, como coagulante primario y como floculante, en la remoción de algas.

En cuanto a la aplicación de carbón activado para remover materia orgánica natural, Kim y Yu (2005) demostraron que la adsorción en carbón activado, precedida de un tratamiento convencional (coagulación-sedimentación-filtración), pudo ser más eficiente en la remoción de MON (COD y UV_{254}) que la ultrafiltración directa del agua cruda. A partir de una concentración inicial de 3.12 mg/L de COD y 0.036 cm^{-1} de UV_{254} ; y mediante el acoplamiento del tratamiento convencional con el de adsorción en carbón activado, lograron la remoción de 70% de COD y 84% de UV_{254} ; la ultrafiltración directa permitió remover solamente 35% de COD y 41% de UV_{254} . Mostrando ser la adsorción en carbón activado una tecnología factible para la remoción de MON en la potabilización del agua.

Durán Pilotzi (2003) evaluó la remoción de los parámetros COD y UV_{254} , mediante la aplicación de cuatro carbones activados, dos de origen mineral (lignítico y bituminoso), uno

de cáscara de coco y otro de madera; los cuatro carbones estudiados en un intervalo de dosis de 10-60 mg/L, en pruebas en reactor discontinuo, y a tres diferentes valores de pH (6.5, 7.5 y 8.5). A partir de una concentración inicial de COD de 3.3-3.7 mg/L y 0.03-0.042 cm⁻¹ de UV₂₅₄. El CA que manifestó mejor desempeño de remoción fue un carbón mineral bituminoso. A las dosis evaluadas de este carbón, la mayor remoción de COD (50%) se presentó a una dosis de 40 mg/L y pH de 6.5; y con esta dosis se observó una remoción de 70% de UV₂₅₄. Por lo que un carbón mineral bituminoso es efectivo para aplicarse a la remoción de MON.

En relación con el carácter de la MON, Liu y Fitzpatrick (2010) reportaron que la adsorción de materia orgánica natural es controlada por efectos de exclusión de tamaño; por tanto, las moléculas pequeñas y de bajo peso molecular de la MON, son mejor removidas que las moléculas grandes de alto peso molecular, mediante la adsorción en carbón activado. Esta mejor remoción se atribuye a la facilidad de acceso de dichas moléculas pequeñas a los poros del carbón. Señalando que el carbón activado permite remover la materia orgánica natural de BPM, la cual es difícil de remover por procesos convencionales (coagulación-filtración-sedimentación), que favorecen la remoción de compuestos de alto peso molecular.

En base a los estudios mencionados, el uso de la tecnología de coagulación-floculación y acoplada con la de adsorción en carbón activado es efectiva para aplicarse en la remoción de materia orgánica natural durante el tratamiento de agua para consumo humano.

4.2.1 Generalidades del proceso de coagulación-floculación

De manera general, la coagulación involucra la adición de un reactivo químico coagulante y mezclado rápido, con el propósito de desestabilizar la materia suspendida y disuelta para favorecer su aglomeración y formar estructuras de mayor tamaño, mediante la floculación con un mezclado lento (Tomaszewska *et al.*, 2004; MWH, 2005; Matilainen *et al.*, 2010). Puede ocurrir que el flóculo formado por la aglomeración de las partículas desestabilizadas, no sea lo suficientemente grande como para sedimentar con la rapidez deseada; por tanto es recomendable la utilización de reactivos químicos coadyuvantes de la floculación o simplemente denominados floculantes (Ho y Newcombe, 2005; Bolto y Gregory, 2007).

Los principales factores que afectan la coagulación-floculación, durante el tratamiento del agua, son (MWH, 2005; Matilainen *et al.*, 2010): características del agua cruda (partículas, turbiedad, MON, pH, etc.); dosis y tipo de reactivo coagulante y/o floculante; y condiciones de mezclado (tipo de agitación, tiempo, velocidad, etc.).

Las partículas presentes en agua pueden clasificarse como suspendidas (>1 µm) y coloidales (<0.001-1 µm), así como materia disuelta (<0.45 µm) (MWH, 2005). Las

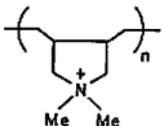
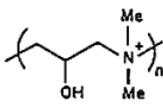
partículas pueden poseer un contenido orgánico típico de 1-20%, pero son constituidas principalmente por materia inorgánica como arcillas, sílice, aluminosilicatos, óxidos de hierro y manganeso, etc. (Bolto y Gregory, 2007). Es importante la remoción de las partículas por fines estéticos y que pueden acarrear microorganismos, protegiéndolos de la acción de agentes desinfectantes (Yan *et al.*, 2007). Las partículas poseen una carga general negativa que las mantiene estables, dificultando su sedimentación natural; siendo necesario la aplicación de reactivos coagulantes y floculantes para favorecer su remoción (MWH, 2005; Parsons y Jefferson, 2006).

4.2.1.1 Reactivos empleados como coagulantes y floculantes

Los principales reactivos empleados para coagulación-floculación en procesos de potabilización, potabilización, contemplan a las sales metálicas y a los polímeros

Tabla 4.2). Las sales metálicas de aluminio y hierro (sulfato de aluminio, cloruro de aluminio, cloruro férrico, entre otras) son de naturaleza catiónica, permitiendo interactuar con las partículas y MON presente en el agua (Duan y Gregory, 2003; Parsons y Jefferson, 2006); han sido ampliamente utilizadas en tratamiento de agua; sin embargo, presentan desventajas dada las altas dosis que se emplean para remover turbiedad (en comparación con los polímeros), una alta producción de lodos, y un decremento del pH del agua al adicionarlas (Yu *et al.*, 2007; Matilainen *et al.*, 2010).

Tabla 4.2 Principales reactivos empleados para coagulación-floculación en potabilización (Adaptado de Parsons y Jefferson, 2006; Bolto y Gregory, 2007; Matilainen *et al.*, 2010)

Coagulantes	Fórmula química
<i>Sales metálicas</i>	
Sulfato de aluminio	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$
Cloruro de aluminio	$AlCl_3$
Cloruro férrico	$FeCl_3$
Sulfato de hierro	$Fe_2(SO_4)_3$
<i>Polímeros</i>	
Policloruro de aluminio (PACl)	$(Al_2(OH)_5Cl)_n$
Policloruro de dialildimetilamonio (PDADMAC)	 <p>PDADMAC</p>
Epiclorohidrina/Dimetilamina (Poliamina)	 <p>ECH/DMA</p>

Los polímeros han sido empleados desde las últimas cuatro décadas en la potabilización de agua como coagulantes primarios, floculantes, o como espesantes de lodos (MWH, 2005); con respecto a las sales metálicas, presentan ventajas como menores dosis, y menor producción de lodos (Bolto y Gregory, 2007; Matilainen *et al.*, 2010). El PACl es un

polímero inorgánico y es producido mediante la hidrólisis de AlCl_3 , por lo que se considera como un reactivo prehidrolizado. El PDADMAC y la Poliamina se denominan polímeros orgánicos sintéticos. Entre las características más importantes de los polímeros son la naturaleza iónica (catiónicos, aniónicos y ni iónicos) y el peso molecular. Convencionalmente, los polímeros son normalmente referidos por ser de bajo, medio o alto peso molecular, los valores correspondientes son de $<10^5$, 10^5-10^6 y $>10^6$ Da (MWH, 2005; Bolto y Gregory, 2007).

4.2.1.2 Mecanismos de acción de la coagulación-floculación

Mediante la adición de sales metálicas y/o polímeros orgánicos, durante el tratamiento de agua, la etapa de coagulación-floculación puede involucrar los siguientes mecanismos de desestabilización de partículas (Duan y Gregory, 2007; MWH, 2005; Parsons y Jefferson, 2006; Bolto y Gregory, 2007; Matilainen *et al.*, 2010): adsorción, neutralización de cargas, formación de puentes entre partículas, y floculación por barrido.

Las partículas pueden ser desestabilizadas por la adsorción de iones positivos (sales metálicas) o por polímeros catiónicos, conllevando a la neutralización de cargas (Duan y Gregory, 2003; MWH, 2005). Las sales metálicas, al entrar en contacto con el agua, los respectivos iones Al^{3+} o Fe^{3+} son disociados, y comienzan a hidrolizarse formando diversos complejos de hidróxidos, denominados especies mononucleares (ej. $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ $\text{Al}(\text{OH})_2^+$) y polinucleares (ej. $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+}$), estas especies poseen cargas positivas que permiten adsorberse a las partículas negativas del agua, logrando así una neutralización de cargas (Chow *et al.*, 2009; Yan *et al.*, 2009; Matilainen *et al.*, 2010). En el caso de los polímeros sintéticos, estos contienen segmentos que son afines a la superficie de las partículas; siendo ejemplo, la atracción entre las partículas negativas del agua y los polielectrolitos (polímeros sintéticos con carga) catiónicos (MWH, 2005; Bolto y Gregory, 2007). La adsorción de las especies catiónicas sobre la superficie de las partículas permite su desestabilización neutralizando cargas, reduciendo así la carga negativa total de las partículas lo que favorece la floculación por la disminución de las fuerzas de repulsión entre ellas (Sharp *et al.*, 2006; Bolto y Gregory, 2007).

Una vez que las partículas han sido desestabilizadas por los productos de hidrólisis de las sales metálicas o por los polímeros sintéticos; la adición de un reactivo floculante puede contribuir a la formación de puentes entre partículas para favorecer su aglomeración (Yu *et al.*, 2007; Huang y Yeh, 2009). Los puentes pueden ser formados por la adsorción de segmentos de las cadenas poliméricas sobre espacios libres de las partículas previamente desestabilizadas, dichos segmentos se unen a otros espacios libres sobre otras partículas desestabilizadas, construyendo los puentes intrapartículas y favoreciendo la aglomeración de las partículas (flóculos) (Bolto y Gregory, 2007; Yu *et al.*, 2007). Se ha establecido que la formación de puentes por los polímeros orgánicos puede conducir a la formación de

flóculos más resistentes que aquellos formados por sales metálicas (MWH, 2005; Bolto y Gregory, 2007). Los polímeros orgánicos de cadena larga (medio y alto peso molecular) son efectivos para la formación de puentes entre partículas (Bolto y Gregory, 2007).

Es posible mejorar la remoción de partículas mediante la precipitación de hidróxidos amorfos insolubles ($\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$), producto de la hidrólisis de sales metálicas, este mecanismo se denomina “floculación por barrido” (MWH, 2005; Parsons y Jefferson, 2006). En la cual, las partículas son cubiertas por el hidróxido precipitado y consecuentemente “barridas” de la suspensión (Duan y Gregory, 2003; Chow *et al.*, 2009). La floculación por barrido mejora la remoción de partículas para las sales metálicas, complementando al mecanismo de neutralización de cargas; requiriendo la aplicación de altas dosis (sales metálicas) (Duan y Gregory, 2003; MWH, 2005).

En la Figura 4.2 se muestra un esquema de los mecanismos presentes en la remoción de partículas presentes en el agua, mediante la aplicación del sistema dual de polímeros orgánicos coagulante-floculante (MWH, 2005; Bolto y Gregory, 2007; Yu *et al.*, 2007); donde inicia con la adición del polímero coagulante al agua (a), los cuales entran en contacto mediante el mezclado (b), comenzando a interaccionar los segmentos de las cadenas poliméricas con la superficie de las partículas (adsorción) (c), una vez que las partículas son neutralizadas o reducida su carga neta negativa, la adición de un polímero floculante (d) contribuye a la formación de los puentes entre las partículas desestabilizadas, favoreciendo su aglomeración (e).

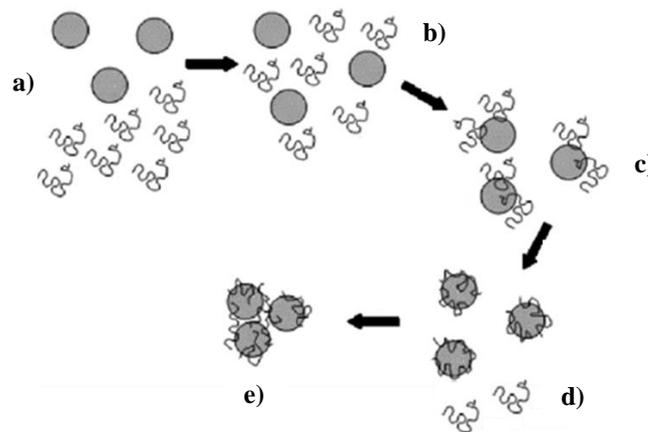


Figura 4.2 Mecanismo de remoción de partículas mediante la aplicación de coagulante y floculante
(Adaptado de MWH, 2005; Bolto y Gregory, 2007)

Para el caso de la MON, el mecanismo dominante de coagulación-floculación es la adsorción y neutralización de cargas, empleando polímeros sintéticos catiónicos (Kvinnesland y Odegaard, 2004; Bolto y Greogory, 2007). Con el uso de las sales metálicas, los mecanismos contemplan la neutralización de cargas, la adsorción sobre los

hidróxidos formados, y el cubrimiento de la MON por precipitados insolubles (floculación por barrido) (Chow *et al.*, 2009; Matilainen *et al.*, 2010).

4.2.1.3 Condiciones de mezclado

Las condiciones de mezclado también representan un factor importante en el desempeño de la coagulación-floculación, dado que afectan la distribución de los reactivos, la frecuencia de colisión, la agregación y formación de flóculos (Yan *et al.*, 2009). La coagulación con sales metálicas requiere de un mezclado rápido, dado que las reacciones de hidrólisis ocurren en segundos; mientras que los polímeros orgánicos son menos sensibles a una agitación rápida, dada la estabilidad de las especies catiónicas (MWH, 2005; Parsons y Jefferson, 2010). La floculación es estimulada por un mezclado lento que aglomera poco a poco a las partículas desestabilizadas en flóculos. Un mezclado demasiado intenso los puede romper, y uno muy lento no permite una colisión adecuada de partículas (MWH, 2005; Yan *et al.*, 2009). Varios tipos de dispositivos han sido empleados para el mezclado de los coagulantes y floculantes. Estos incluyen saltos hidráulicos, canales con baffles, impulsores o propelas, mezcladores estáticos, etc. Los mezcladores mecánicos con propelas son ampliamente usados en el tratamiento convencional de agua (MWH, 2005).

4.2.2 Generalidades del proceso de adsorción en carbón activado

En tratamiento de agua, el proceso de adsorción involucra la separación de una sustancia en fase líquida (adsorbato) y la concentración sobre la superficie de un material (adsorbente) (Bansal y Goyal, 2005; MWH, 2005; Parsons y Jefferson, 2006).

La adsorción puede ser de dos tipos: física o química (Bansal y Goyal, 2005). En el caso de la adsorción física, el adsorbato es retenido a la superficie por fuerzas débiles, como fuerzas de van der Waals (<40 kJ/mol), por tanto es reversible. La quimisorción comprende reacciones químicas entre el adsorbato y el adsorbente, considerándose irreversible (>40 kJ/mol) (Bansal y Goyal, 2005; MWH, 2005).

El mecanismo de la adsorción líquido-sólido se presenta en la Figura 4.3, y ocurre en cuatro etapas principales (AWWA, 1990; Parsons y Jefferson, 2006):

- 1) Transferencia del adsorbato de la fase líquida externa hacia el núcleo de la solución que rodea a la partícula de adsorbente.
- 2) Transferencia del adsorbato a través de la película líquida hacia la superficie externa del adsorbente.
- 3) Difusión del adsorbato al interior de los poros del adsorbente debido al efecto del gradiente de concentraciones.
- 4) Adsorción (interacciones entre el adsorbato y el adsorbente).

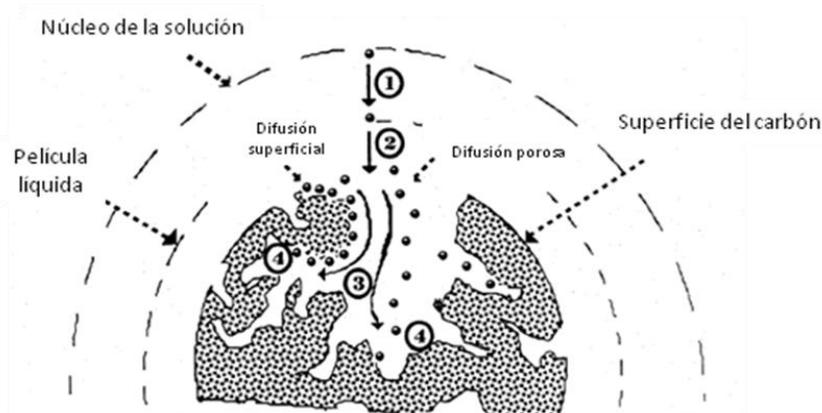


Figura 4.3 Mecanismo de adsorción sólido-líquido (AWWA, 1990)

4.2.2.1 Carbón activado

El carbón activado es el adsorbente de mayor uso a escala industrial y en el tratamiento de agua (Dąbrowski *et al.*, 2005; Afrane y Achaw, 2008), dada su capacidad de adsorber una amplia gama de compuestos, posibilidad de reutilizarse, y producción a partir de diversos materiales carbonáceos (Durán Pilotzi, 2003; MWH, 2005; Dąbrowski *et al.*, 2005).

El carbón activado está conformado por estructuras microcristalinas (Figura 4.4), la cual difiere a la del grafito en el espacio entre capas o láminas de anillos aromáticos, siendo para este último de 0.335 nm y para el carbón activado un intervalo de de 0.34-0.35 nm. La orientación de las láminas aromáticas también difiere entre ambos, siendo menos ordenadas en el carbón activado. Las láminas aromáticas poseen bordes que contienen átomos de carbono con valencias no completas, altamente reactivos (sitios activos) por lo que pueden interactuar con heteroátomos como oxígeno, nitrógeno, etc., dando lugar a diferentes grupos superficiales (Bansal y Goyal, 2005). El carbón activado posee una estructura interna desarrollada y caracterizadas por poros de diferentes tamaños y formas. En base al diámetro interno, los poros se clasifican en tres grupos: los microporos con diámetros menores de 2 nm, los mesoporos en un intervalo de 2-50 nm, y los macroporos con diámetros mayores a 50 nm (Bansal y Goyal, 2005, Parsons y Jefferson, 2006).

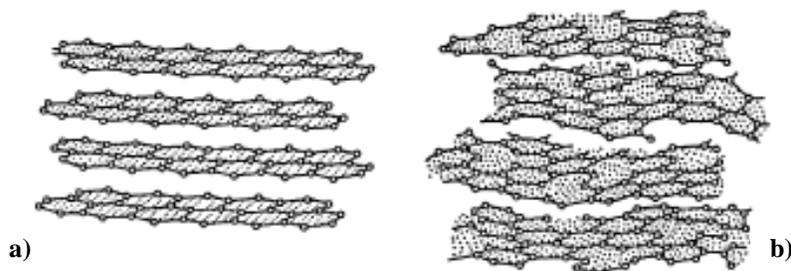


Figura 4.4 Estructura microcristalina de grafito (a) y carbón activado (b) (Bansal y Goyal, 2005)

El carbón activado es fabricado a partir de una amplia gama de materiales carbonáceos, como lo pueden ser carbón mineral, madera, cáscara de coco, huesos, residuos agroindustriales, etc. Estos materiales son sujetos al proceso de manufactura que conlleva a la formación de un área superficial alta, que puede alcanzar hasta $1500 \text{ m}^2/\text{g}$ (MWH, 2005; Parsons y Jefferson, 2006). Los principales procesos de fabricación de carbón activado son la activación física y la activación química (Dąbrowski *et al.*, 2005). La activación física comprende la carbonización del material crudo en una atmósfera inerte ($400\text{-}800 \text{ }^\circ\text{C}$), seguido de una gasificación parcial con aire, vapor de agua o dióxido de carbono ($800\text{-}1000 \text{ }^\circ\text{C}$) (Dąbrowski *et al.*, 2005; Bansal y Goyal, 2005; MWH, 2005). En la activación química, el material crudo es impregnado por agentes químicos como H_3PO_4 o ZnCl_2 , después pasa a ser pirolizado y posteriormente lavado para eliminar el agente activante; usualmente se emplea para materiales celulósicos como madera (Dąbrowski *et al.*, 2005; MWH, 2005).

Las dos principales presentaciones comerciales de carbón activado son carbón activado en polvo (CAP) y carbón activado granular (CAG) (Dąbrowski *et al.*, 2005). También existen otras presentaciones de carbón activado como lo son fibras, telas y nanotubos (Dąbrowski *et al.*, 2005; Yang y Xing, 2009). El CAP se emplea para el control de compuestos de olor y sabor, remoción de MON y microcontaminantes, generalmente para el control ocasional por incrementos inesperados de éstos. El CAP es adicionado directamente al agua y puede ser aplicado en varios puntos dentro del tren de potabilización, como al inicio del tratamiento, en el mezclado rápido de coagulantes, o en una unidad de contacto especial para CAP (Tomaszewska *et al.*, 2004; MWH, 2005; Uyak *et al.*, 2007). El CAG es empleado principalmente para la remoción de MON y contaminantes orgánicos; empleándose usualmente como medio en filtros, y como sistemas fijos en columnas para después de la filtración granular y antes de la etapa de desinfección final (MWH, 2005; Babi *et al.*, 2007; Liu y Fitzpatrick, 2010).

4.2.2.2 Factores de influencia en la adsorción en carbón activado

En tratamiento de agua, los factores que tienen influencia sobre el proceso de adsorción en carbón activado, son las características del adsorbente, las del adsorbato, y las de la solución en que se encuentran inmersos (Newcombe y Drikas, 1997; Moreno-Castilla, 2004; Bansal y Goyal, 2005).

Características del carbón (adsorbente)

Las características del carbón que afectan al proceso de adsorción incluyen el origen del carbón, tipo de activación, textura de poro (diámetro de poro, área superficial), los grupos funcionales de la superficie, y el contenido mineral del carbón (Moreno-Castilla, 2004; MWH, 2005; Bansal y Goyal, 2005).

El origen del carbón se refiere al tipo de material primario empleado para la producción del carbón activado, los cuales pueden ser carbón mineral, cáscara de coco, madera, huesos, residuos agroindustriales, etc; el origen puede influir sobre las características finales del carbón activado, por ejemplo un carbón de coco es más duro que uno de madera (MWH, 2005; Parsons y Jefferson, 2006).

El tipo de activación puede ser física o química, la activación química se usa generalmente para materiales celulósicos, obteniendo un carbón activado de baja densidad y con baja proporción de microporos; por lo que no son adecuados para la remoción de microcontaminantes y compuestos de olor y sabor (MWH, 2005). La activación física permite obtener un carbón activado con mayor proporción de microporos que los activados químicamente (Bansal y Goyal, 2005).

En cuanto, a la textura del poro, el diámetro de poro y el área superficial están relacionadas con la capacidad de adsorción del carbón activado (Moreno-Castilla, 2004), la cual depende de la accesibilidad hacia los poros internos por parte del adsorbato, en función de su tamaño molecular y el tamaño del poro del carbón activado (MWH, 2005, Bansal y Goyal, 2005). Bajo condiciones experimentales adecuadas, los microporos pueden ser alcanzados por moléculas pequeñas como el fenol, los mesoporos por la MON, y los macroporos pueden ser colonizados por bacterias (Moreno-Castilla, 2004). El área superficial está relacionada con el contenido de micro, meso y macroporos, siendo mayor la contribución de los microporos al área superficial (~95%), los mesoporos contribuyen en un 5%, y los macroporos pueden solo representar 0.5 m²/g (Bansal y Goyal, 2005). Por lo que es de esperarse que un carbón activado manifieste una alta capacidad de adsorción para una determinada molécula, si éste posee el diámetro de poro adecuado y un área superficial alta para presentar mayor número de poros.

Los grupos funcionales sobre la superficie del carbón activado dependen de los heteroátomos presentes, principalmente del contenido de oxígeno. Estos últimos influyen sobre la carga superficial, la hidrofobicidad y la densidad electrónica de las capas de grafeno (Moreno-Castilla, 2004). Cuando el carbón activado se encuentra inmerso en una solución, manifiesta una carga superficial que viene de la disociación de los grupos funcionales superficiales y/o de la adsorción de iones que pudieran estar en la solución (Bansal y Goyal, 2005). La carga superficial del carbón está en función del pH de la solución (Figura 4.5), una carga negativa resulta de la disociación de los grupos funcionales con contenido de oxígeno y de carácter ácido, como grupos carboxilos y fenólicos. La carga positiva puede provenir de grupos funcionales con nitrógeno, de complejos de oxígeno de carácter básico como pironas o cromenos, o a la existencia de regiones de electrones dislocados (π) entre las capas de grafeno y que pueden actuar como aceptores de electrones (Moreno-Castilla, 2004; MWH, 2005). Los grupos funcionales con oxígeno también

afectan la hidrofobicidad, las interacciones de este tipo corresponden a la atracción entre moléculas hidrofóbicas y superficies hidrofóbicas del carbón activado; la hidrofobicidad decrece si el contenido de oxígeno del carbón incrementa (Moreno-Castilla, 2004; Bansal y Goyal, 2005).

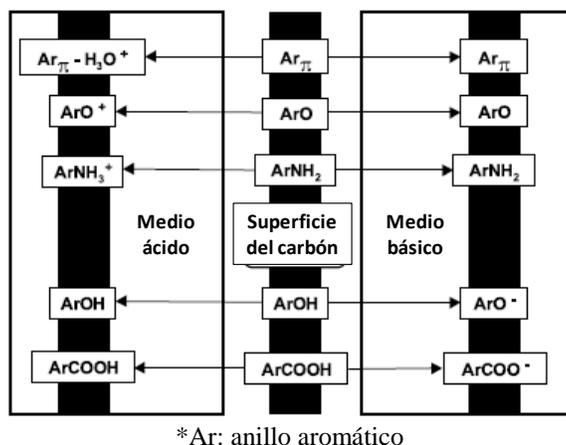


Figura 4.5 Representación macroscópica de los grupos funcionales de la superficie del carbón activado (Moreno-Castilla, 2004)

Finalmente, el contenido mineral puede disminuir la capacidad de adsorción del carbón activado, debido a que puede bloquear el acceso a los poros, así como adsorber agua y reduciendo la adsorción del adsorbato (Moreno-Castilla, 2004; Afrane y Achaw, 2008).

Características del adsorbato

Entre las características del adsorbato que influyen sobre la adsorción están el tamaño molecular, la solubilidad y la ionización (Moreno-Castilla, 2005; Dąbrowski *et al.*, 2005).

El tamaño molecular está relacionado a la estructura química del adsorbato, y controla la accesibilidad a los poros del carbón activado (Moreno-Castilla, 2004, Cheng *et al.*, 2005). La solubilidad puede emplearse como medida directa de la magnitud de la adsorción, entre más baja sea la solubilidad del adsorbato en el solvente (medio acuoso), mayor será la capacidad de adsorción, sin embargo, la solubilidad no es el único indicador de la adsorción (MWH, 2005). La ionización señala que tipo de carga (negativa, positiva o neutra) puede manifestar el adsorbato al disociarse, y está en función del pH del agua. Por lo que pueden presentarse interacciones electrostáticas e hidrofóbicas entre el adsorbato y el carbón activado (MWH, 2005, Parsons y Jefferson, 2006).

Características de la solución

Los factores de la solución que poseen mayor influencia en el proceso de adsorción son el pH, la fuerza iónica y la temperatura (Moreno-Castilla, 2004; Dąbrowski *et al.*, 2005).

El pH de la solución es un factor clave que controla el proceso de adsorción, puesto que controla las interacciones electrostáticas entre al adsorbato y el adsorbente, determinando la carga superficial del carbón activado (Figura 4.5) y la disociación o protonación del adsorbato (Moreno-Castilla, 2004; Bansal y Goyal, 2005; Dąbrowski *et al.*, 2005). La fuerza iónica también influye en la adsorción, con un incremento de este factor, se reducen las interacciones electrostáticas (ya sean de atracción o repulsión) (Bjelopavlic *et al.*, 1999; Moreno-Castilla, 2004). Si la interacción electrostática entre el adsorbato y el adsorbente es repulsiva, un incremento en la fuerza iónica favorecerá la adsorción; de manera inversa, si la interacción es de atracción, un incremento en la fuerza iónica disminuirá la adsorción (Moreno-Castilla, 2004; MWH, 2005).

Con respecto al efecto de la temperatura, la adsorción se ve favorecida al disminuir la temperatura (Moreno-Castilla, 2004; Tan *et al.*, 2008a); sin embargo se ha encontrado que la adsorción de compuestos fenólicos, incluyendo la MON, aumenta al incrementar la temperatura, atribuido a una reconfiguración en la estructura molecular de dichos compuestos (Schreiber *et al.*, 2005).

4.2.2.3 Modelos de cinéticas de adsorción

Cuando las partículas de carbón activado entran en contacto con el adsorbato, y se procede a mezclar para brindar un contacto adecuado; la concentración inicial del adsorbato comienza a disminuir hasta alcanzar una concentración de equilibrio, siempre y cuando el tiempo de contacto sea suficiente (MWH, 2005).

Las cinéticas de adsorción se emplean para determinar el tiempo de equilibrio y describen la relación entre la concentración del adsorbato en la solución (C_t) y la cantidad de soluto adsorbido por unidad de masa de carbón activado en un tiempo determinado (capacidad de adsorción al tiempo t , q_t) dada por la Ecuación 4.1.

$$q_t = \frac{(C_o - C_t)V}{m} \quad (\text{Ec. 4.1})$$

Donde:

q_t : capacidad de adsorción a un tiempo determinado [mgAdsorbato/gAdsorbente]

C_o : concentración inicial del adsorbato [mg/L]

C_t : concentración del adsorbato remanente en el medio líquido, a un tiempo determinado [mg/L]

V : volumen del medio [L]

m : masa del adsorbente [g]

Los modelos cinéticos de adsorción mayormente aplicados (Tan *et al.*, 2008; Amin, 2009) son los de pseudo primer orden (Ec. 4.2), pseudo segundo orden (Ec. 4.3), modelo de difusión intrapartícula (Ec. 4.4) y el de Elovich (Ec. 4.5).

$$\log(q_e - qt) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.303}t \quad (\text{Ec. 4.2})$$

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e}t \quad (\text{Ec. 4.3})$$

$$qt = k_1 t^{0.5} + C \quad (\text{Ec. 4.4})$$

$$qt = a + b \ln t \quad (\text{Ec. 4.5})$$

Donde:

q_e : capacidad de adsorción al equilibrio [mg/g]

qt : capacidad de adsorción al tiempo t [mg/g],

t : tiempo transcurrido [min]

k_1 : constante de velocidad de pseudo primer orden [g/ mg min]

k_2 : constante de velocidad de pseudo segundo orden [g/ mg min]

k_f : constante de difusión [mg/g min^{0.5}]

a y b: constantes propias del modelo de Elovich

C: constante propia del modelo de difusión intrapartícula

4.3 Diseño de experimentos

El diseño de experimentos (DDE) es la aplicación del método científico para generar conocimiento acerca de un sistema o proceso, mediante la planeación y realización de un conjunto de pruebas experimentales (Gutiérrez y De la Vara, 2008). Esta aplicación se ha ido consolidando como un conjunto de técnicas estadísticas y de ingeniería, que permiten entender mejor el comportamiento del proceso (Tan *et al.*, 2008c; Islam *et al.*, 2009).

Con el sistema tradicional experimental de estudiar un solo factor a la vez, se requiere de muchos experimentos y tiempo, siendo también carente de encontrar un óptimo verdadero, dado la falta de estudiar las interacciones entre los factores que describen al proceso (Gutiérrez y De la Vara, 2008; Islam *et al.*, 2009). Por lo que empleando la metodología de los DDE se pueden reducir los números de experimentos necesarios, estudiar el efecto de las interacciones entre los factores de diseño sobre una variable de respuesta, obtener un modelo matemático que describa el comportamiento de la variable de respuesta, aminorar el tiempo para la realización experimental global, disminuir los costos y los recursos materiales (Azargohar y Dalai, 2005; Gutiérrez y De la Vara, 2008; Tan *et al.*, 2008c; Islam *et al.*, 2009).

La variable de respuesta (o simplemente respuesta) permite conocer el efecto o los resultados de cada prueba experimental; por tanto, pueden ser variables de respuesta las características de la calidad de un producto y/o variables que miden el desempeño de un proceso, siendo objetivo de muchos estudios experimentales el encontrar la forma de

mejorar u optimizar la variable de respuesta (Gutiérrez y De la Vara, 2008). Los factores de diseño (o factores) son las variables que se investigan en el experimento, en relación a cómo influyen o afectan a la variable de respuesta, por lo que debe considerarse aquéllos que puedan ser controlables durante la experimentación (Gutiérrez y De la Vara, 2008).

Para estudiar la manera en que influye cada factor sobre la variable de respuesta es necesario elegir al menos dos niveles de pruebas (valores numéricos diferentes) para cada uno de los factores involucrados; así, las posibles combinaciones de los niveles de los factores que pueden formarse se denomina matriz de diseño o experimental, representando a los puntos experimentales, pruebas o tratamientos a realizar (Gutiérrez y De la Vara, 2008).

La representación gráfica del modelo obtenido mediante un DDE se denomina superficie de respuesta, la cual describe el comportamiento de la variable respuesta en cada punto de la región experimental estudiada (Gutiérrez y De la Vara, 2008). La metodología de superficie de respuesta (MSR) ha sido una herramienta útil para modelar y analizar problemas en la que una respuesta de interés está influenciada por múltiples variables (Azargohar y Dalai, 2005; Tan *et al.*, 2008c).

La optimización de las condiciones experimentales mediante el DDE y la MSR, ha sido ampliamente utilizada en diversos procesos de ingeniería ambiental como en biorremediación (Rigas *et al.*, 2007), tratamiento de aguas residuales (Tir y Moulai-Mostefa, 2008), potabilización de agua (Annadurai *et al.*, 2004), tratamiento de aire (Vildoza *et al.*, 2010), entre otras. De los diseños experimentales mayor estudiados y aplicados están los diseños factoriales y los diseños centrales compuestos (Gutiérrez y De la Vara, 2008).

4.3.1 Diseño factorial

Un diseño factorial sirve para estudiar el efecto individual y de interacción de varios factores sobre una o varias respuestas, generalmente se desea encontrar una combinación de niveles de los factores en la que el desempeño del proceso sea mejor, expresado mediante la variable de respuesta (Gutiérrez y De la Vara, 2008).

La familia de diseño experimentales 2^k consiste en k factores, todos con dos niveles de pruebas (-1 y 1). Son útiles cuando el número de factores a estudiar está entre dos y cinco ($2 \leq k \leq 5$) (Gutiérrez y De la Vara, 2008). El número de experimentos a efectuarse con este tipo de DDE se define por la ecuación 4.6.

$$N = 2^k + n_0 \quad (\text{Ec. 4.6})$$

Donde:

N : número de experimentos

k : número de factores de diseño a estudiar

n_0 : puntos centrales

Los puntos centrales son empleados para determinar el error experimental y la reproducibilidad de los datos (Tan *et al.*, 2008c). Este tipo de diseños permite obtener un modelo matemático estadístico de primer orden que permite describir una aproximación del comportamiento de la variable de respuesta en relación a los factores de diseño (Gutiérrez y De la Vara, 2008).

4.3.2 Diseño central compuesto

Un diseño de MSR estándar es el Diseño Central Compuesto (DCC), este diseño es adecuado para ajustar superficies cuadráticas y ayuda a optimizar las variables de respuesta con un número mínimo de experimentos, así como analizar la interacción entre parámetros (Azargohar y Dalai, 2005, Tan *et al.*, 2008c). Generalmente, el DCC consiste en complementar un diseño factorial 2^k , con $2k$ puntos axiales y n_0 puntos centrales, por lo que el número de experimentos se determina con la Ec. 4.7 (Azargohar y Dalai, 2005; Gutiérrez y De la Vara, 2008).

$$N = 2^k + 2k + n_0 \quad (\text{Ec. 4.7})$$

En este tipo de DDE, los factores de diseño son codificados (representación de los valores reales o naturales) en el intervalo $(-1, 1)$, en el cual el valor bajo se representa como -1 , y el valor alto como 1 . Los puntos axiales se localizan en $(\pm\alpha, 0, 0)$, $(0, \pm\alpha, 0)$ y $(0, 0, \pm\alpha)$, donde α es la distancia del centro a los puntos axiales. En la Figura 4.6 se muestra la representación de un DCC, donde el cubo simboliza la región experimental a estudiar delimitada por los factores de diseño; los puntos estrella o alfa (α) son los puntos axiales que permiten extender la región experimental, de esta manera se pueda evaluar a la variable de respuesta con un mayor alcance (Azargohar y Dalai, 2005; Gutiérrez y De la Vara, 2008).

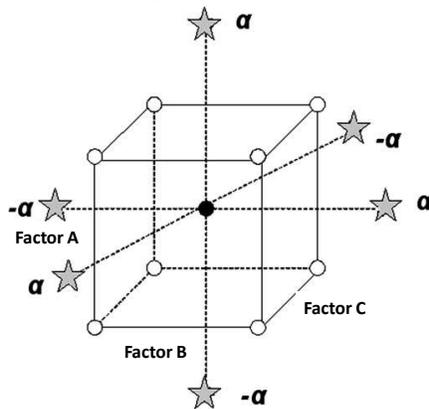


Figura 4.6 Representación de un DCC para un sistema de tres factores
(Adaptado de Azargohar y Dalai, 2005).

5. DESARROLLO EXPERIMENTAL

El desarrollo de la parte experimental de este estudio se efectuó en dos etapas: 1) pruebas de coagulación-floculación-sedimentación, y 2) pruebas de adsorción en carbón activado. La primera etapa consistió en realizar pruebas de jarras de coagulación-floculación del agua cruda de la presa Madín, evaluando 12 combinaciones coagulante-floculante, a partir de cuatro coagulantes y tres floculantes para la época de lluvias (caracterizada por altos valores de turbiedad); para la época de estiaje (presencia de algas), se evaluaron las cuatro mejores combinaciones coagulante-floculante resultantes de la época de lluvias; estas dos sub-etapas de la etapa principal de coagulación-floculación se realizaron siguiendo la metodología de los diseños de experimentos.

La etapa de adsorción en carbón activado se efectuó con el mejor efluente obtenido en las pruebas de coagulación-floculación-sedimentación-filtración de la época de estiaje, se realizaron cinéticas de adsorción con tres carbones activados. De igual modo, se efectuaron pruebas de isotermas de adsorción, estas últimas siguiendo un diseño experimental con los dos mejores carbones que resultaron de las cinéticas de adsorción.

A continuación se describen los diseños de experimentos; los materiales y reactivos; los sistemas y técnicas experimentales; y las técnicas analíticas que se emplearon para desarrollar la parte experimental.

5.1 Pruebas de coagulación-floculación

Los experimentos de coagulación-floculación se llevaron a cabo mediante pruebas de jarras para el periodo de lluvias (caracterizado por altos valores de turbiedad), y para la época de estiaje (caracterizado por la presencia de algas).

5.1.1 Diseño de experimentos

Se emplearon dos diseños experimentales para desarrollar las pruebas experimentales de coagulación-floculación, un diseño para la época de lluvias, y otro para la época de estiaje.

5.1.1.1 Época de lluvias

La realización de las pruebas de jarras para época de lluvias se basó en un diseño de experimentos del tipo central compuesto (DCC). Los factores de diseño que se emplearon para el diseño experimental fueron la dosis de coagulante (COAG), la dosis de floculante (FLOC), y el valor inicial de turbiedad (TURB). Las dosis de coagulante y floculante fueron seleccionados como factores de diseño, por ser los agentes que permiten la desestabilización y aglomeración de la materia suspendida del agua (Lee *et al.*, 2001; Bolto y Gregory, 2007); y la turbiedad se seleccionó por ser el parámetro principal objetivo a

remover por la coagulación-floculación (Annadurai *et al.*, 2004; MWH, 2005). El número de experimentos que comprende la matriz experimental se determinó mediante la Ecuación 4.7, resultando en 16 experimentos o tratamientos.

Para cada una de las 12 combinaciones evaluadas de coagulante-floculante se empleó el diseño mostrado en la Tabla 5.1, donde se muestran las diferentes combinaciones de valores codificados de los tres factores evaluados en los 16 experimentos a realizar: dosis de coagulante (COAG), dosis de floculante (FLOC), y nivel de turbiedad (TURB); los valores de estos factores se representan de manera codificada (-1.29, -1, 0, 1, 1.29), lo que permite simplicidad para efectuar los cálculos en el análisis estadístico (Gutiérrez y De la Vara, 2008).

Tabla 5.1 Matriz experimental codificada del DCC, para las pruebas de coagulación-floculación (época de lluvias) de agua cruda de la presa Madín

Tratamiento	Factores de diseño		
	COAG	FLOC	TURB
1	0	-1.29	0
2	0	0	-1.29
3	0	0	0
4	0	0	0
5	-1	1	1
6	-1	-1	-1
7	0	0	1.29
8	-1	1	-1
9	0	1.29	0
10	1.29	0	0
11	-1.29	0	0
12	-1	-1	1
13	1	-1	-1
14	1	1	1
15	1	-1	1
16	1	1	-1

Los valores reales o naturales correspondientes a la matriz codificada para los factores de diseño se presentan en la Tabla 5.2. Las dosis de los coagulantes y de los floculantes fueron seleccionadas tomando en consideración las especificaciones proporcionadas por las empresas fabricantes. Los valores de turbiedad se seleccionaron en base a los datos más altos de turbiedad registrados en la PPMD durante la época de lluvias (Anexo C.1).

Las variables de respuesta que se cuantificaron para estas pruebas fueron la turbiedad residual (rT), el color residual (rC), y el volumen de lodos (VL). Los resultados experimentales fueron introducidos al paquete informático StatGraphics XV Centurion para realizar el análisis estadístico y la obtención de los modelos matemáticos para el cálculo de los valores óptimos de los factores de diseño que permitan la máxima remoción de las variables de respuesta seleccionados en este estudio.

Tabla 5.2 Valores codificados y reales de los factores empleados en el DCC, para las pruebas de coagulación-floculación (época de lluvias) de agua cruda de la presa Madín

Factores	Niveles				
	-1.29	-1	0	1	1.29
COAG [mg/L]					
PDADMAC	0.7	1.4	3.9	6.3	7
Poliamina	0.5	1	2.8	4.5	5
PACl	2	4	11	18	20
SA	15	29.8	82.5	135.2	150
FLOC [mg/L]					
Poliamina 1	7.0×10^{-5}	0.08	0.35	0.62	0.7
Poliamina 2	7.0×10^{-5}	0.08	0.35	0.62	0.7
Poliamina 3	7.0×10^{-5}	0.08	0.35	0.62	0.7
TURB [UTN]	130	168	303	439	477

5.1.1.2 Época de estiaje

Para este período se evaluó principalmente la remoción de algas (clorofila-a) mediante coagulación-floculación y sedimentación, variando las dosis de las mejores combinaciones de reactivos coagulantes-floculantes resultantes de la época de lluvias. Para tal fin se empleó un diseño experimental del tipo factorial (Ecuación 4.6), la matriz codificada de este diseño se muestra en la Tabla 5.3.

Tabla 5.3 Matriz experimental codificada del diseño factorial (época de estiaje), para las pruebas de coagulación-floculación de agua cruda de la presa Madín

Tratamiento	Factores de diseño		
	CL-a	COAG	FLOC
1	1	-1	-1
2	-1	1	1
3	1	1	-1
4	0	0	0
5	-1	-1	-1
6	1	-1	1
7	1	1	1
8	-1	1	-1
9	0	0	0
10	-1	-1	1
11	1	-1	-1
12	-1	1	1
13	1	1	-1
14	-1	-1	-1
15	1	-1	1
16	1	1	1
17	-1	1	-1
18	-1	-1	1

Los valores que se manejaron de concentración inicial de clorofila-a (CL-a), dosis de coagulante (COAG), y dosis de floculante (FLOC) se observan en la Tabla 5.4. Las dosis empleadas de los reactivos fueron determinadas en base a las recomendaciones de los

fabricantes, los valores de clorofila-a fueron fijados considerando datos de mediciones realizadas en el embalse de la presa Madín (Anexo C.2) (CONAGUA y Solano Consultores, 1999). Las variables de respuesta que se midieron para esta etapa fueron clorofila-a residual (Cl-a), turbiedad residual (rTe) y color residual (rCe). Los resultados fueron analizados con el programa estadístico StatGraphics XV Centurion.

Tabla 5.4 Valores codificados y reales de los factores empleados en el diseño factorial (época de estiaje), para las pruebas de coagulación-floculación de agua cruda de la presa Madín

Factores	Niveles		
	-1	0	1
CL-a [$\mu\text{g/L}$]	1.5	5.75	10
COAG [mg/L]			
PDADMAC	1	3	5
Poliamina	1	3	5
PACl	1	10.5	20
SA	15	82.5	150
FLOC [mg/L]			
Poliamina 1	0.1	0.4	0.7
Poliamina 2	0.1	0.4	0.7
Poliamina 3	0.1	0.4	0.7

5.1.2 Reactivos y materiales

A continuación se detallan los reactivos y materiales que fueron empleados para las pruebas de coagulación-floculación, para ambas épocas evaluadas.

5.1.2.1 Agua a tratar

Las pruebas experimentales de coagulación-floculación se efectuaron con el agua colectada en el tanque de amortiguamiento de la PPMD. Con la finalidad de obtener un agua a tratar con las características propias del influente de las épocas de lluvias y de estiaje, se efectuaron distintos muestreos (en el transcurso de dichas épocas), tanto en la Planta Potabilizadora, así como en el embalse de la presa Madín. Para alcanzar diferentes niveles de turbiedad, fue necesario dejar sedimentar el agua, para posteriormente trabajar con mezclas de agua concentrada y clarificada.

5.1.2.2 Coagulantes y floculantes

Para las pruebas de coagulación-floculación, los reactivos que se decidieron evaluar fueron polímeros, debido a que estos han sido utilizados como productos novedosos, en las últimas décadas, en los procesos de coagulación-floculación para la potabilización de agua; además de que los polímeros presentan ventajas en comparación con sales metálicas como el sulfato de aluminio o el cloruro de hierro (MWH, 2005; Bolto y Gregory, 2007).

Los reactivos coagulantes y floculantes que fueron seleccionados para efectuar las pruebas de jarras, cumplieron con los cuatro criterios técnicos primarios establecidos como requisito por parte del organismo operador. Los criterios de selección fueron los siguientes:

- 1) Alta disponibilidad del producto (de los principales fabricantes y proveedores a nivel nacional y mundial), para asegurar el abastecimiento del mismo.
- 2) Reactivo que no presentara hierro en su formulación o en su composición, debido a que se asocia con problemas de sabor, color y de precipitación en tuberías y tanques.
- 3) Presentación líquida, ya que el actual sistema de dosificación de coagulante, en la PPMD, es de este tipo.
- 4) Certificación nacional (normas NMX) o internacional (NSF) para su uso en agua potable.

Además de los criterios previos, también se consideró que los reactivos seleccionados representaran diferentes tipos de sustancias activas y que los fabricantes/proveedores tuvieran la disposición de proporcionar información técnica que les fuera solicitada.

De un total de 33 reactivos coagulantes y floculantes, los reactivos escogidos como coagulantes se muestran en la Tabla 5.5, los cuales fueron policloruro de dialildimetilamonio (PDADMAC), epiclorhidrina/dimetilamina (Poliamina), y policloruro de aluminio (PACI), éstos han sido utilizados tanto como coagulantes primarios o como floculantes (Lee *et al.*, 2001; Annadurai *et al.*, 2004; Bolto y Gregory, 2007; Uyak *et al.*, 2008). Cabe mencionar que también se incluyó al sulfato de aluminio libre de hierro (usado actualmente en la PPMD) como coagulante, para poder comparar su desempeño y el de los polímeros. Dada sus características, que cumplieron con los criterios establecidos, tres poliaminas fueron seleccionados como reactivos floculantes y que se listan en la Tabla 5.6; ambos tipos de reactivos coagulantes y floculantes se presentan junto con las especificaciones proporcionadas por los fabricantes.

Tabla 5.5 Reactivos coagulantes empleados en las pruebas de coagulación-floculación de agua cruda de la presa de Madín

Proveedor	Nombre muestra	Sustancia activa	Carga/PM ^a	NSF (Uso Máx.)	Clave Experimental
ENPA-SERVICES	Enpa-370	Clorhidrato -Al poliDADMAC ^b	Catiónica/>10 ⁶	36 mg/L	PDADMAC
SNF-FLOERGER	FL 2949	Poliamina ^c	Catiónica/10 ⁵ -10 ⁶	20 mg/L	Poliamina
SNF-FLOERGER	Apak	Policloruro de aluminio (PACI)	Catiónica/<10 ⁵	150 mg/L	PACI
SIDESA	Sulfato de Aluminio Libre de Fe	Al ₂ (SO ₄) ₃	Catiónica/342.15g/mol	150 mg/L	SA

^a Peso molecular

^b Policloruro de dialildimetilamonio

^c EPI/DMA (Epiclorhidrina/dimetilamina)

Tabla 5.6 Reactivos floculantes empleados en las pruebas de coagulación-floculación de agua cruda de la presa de Madín

Proveedor	Nombre muestra	Sustancia activa	Carga /PM	NSF (Uso Máx.)	Clave Experimental
KEMIRA	Superfloc 581	Poliamina	Catiónica/ $>10^6$	20 mg/L	PA1
KEMIRA	C573	Poliamina	Catiónica/ $<10^5$	20 mg/L	PA2
KEMIRA	C577	Poliamina	Catiónica/ $<10^5$	20 mg/L	PA3

5.1.3 Sistemas y técnicas experimentales

Los sistemas y las técnicas experimentales que se emplearon para llevar a cabo las pruebas de coagulación-floculación se mencionan a continuación.

5.1.3.1 Pruebas de jarras para coagulación-floculación

Los experimentos de coagulación-floculación para ambas épocas de lluvias y estiaje, se realizaron en un equipo de prueba de jarras (*Stirrer Model 7790-400, Phipps and Bird*) y siguiendo el método descrito por la Organización Mundial de la Salud (WHO, 2001), la cual fue seleccionada dado que comprende diferentes etapas y tiempos de coagulación-floculación, tal y como ocurre en la PPM. Los tiempos y velocidades de agitación utilizados en los procesos de coagulación y de floculación se pueden observar en la Tabla 5.7. El reactivo coagulante se adicionó durante el mezclado rápido (300 rpm), y el reactivo floculante se añadió antes de la última etapa agitación lenta (50 rpm). Los valores de turbiedad, color y pH fueron cuantificados antes y después de las pruebas de jarras. El volumen de lodos producidos fue medido al finalizar la etapa de sedimentación.

Las pruebas de coagulación-floculación-sedimentación para producir influente de las pruebas de adsorción consiguientes, se hizo en un tanque con capacidad de 100 L, dotado con una paleta de agitación que se encuentra acoplado a un rotor y a un sistema de regulación de la velocidad de mezclado (*Siemens Micromaster 410*) (Figura 5.1). Los valores de duración y velocidades de agitación de las etapas de coagulación y floculación fueron los mismos utilizados en las pruebas de jarras (Tabla 5.7). Todas las pruebas experimentales de coagulación-floculación (época de lluvias y estiaje) se realizaron sin modificación del pH natural del agua, y a temperatura ambiente 20.2 ± 2.3 °C.

Tabla 5.7 Tiempos y velocidades de agitación empleados en las pruebas de coagulación-floculación

Etapas	Tiempo [min' s'']	Velocidad de agitación [rpm]	
Coagulación	10''	300	Adición de coagulante
	6' 20''	88	-
Floculación	7' 00''	67	-
	8' 15''	50	Adición de floculante
Sedimentación	60' 00''	0	-

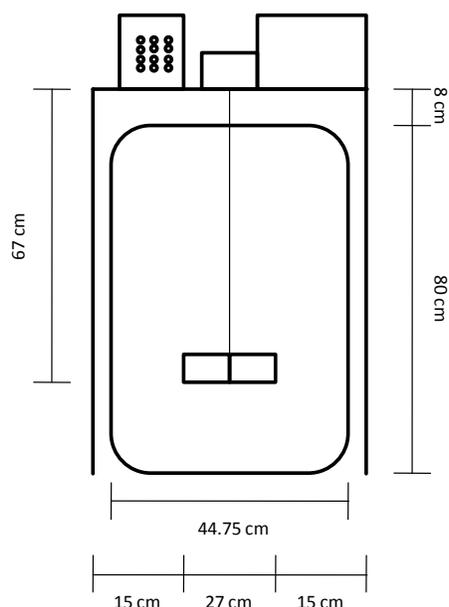


Figura 5.1 Esquema del equipo de capacidad de 100 L para coagulación-floculación

5.1.4 Técnicas analíticas

En esta sección, se describen brevemente las técnicas analíticas que permitieron la determinación de parámetros fisicoquímicos del agua, para las pruebas de coagulación-floculación-sedimentación.

5.1.4.1 Parámetros fisicoquímicos del agua

En la Tabla 5.8 se muestran los parámetros fisicoquímicos del agua, con su respectivo método, que se cuantificaron durante las pruebas experimentales de los procesos de coagulación-floculación-sedimentación.

Tabla 5.8 Métodos analíticos empleados para la determinación de los parámetros fisicoquímicos del agua

Parámetro	Método	Equipo
Color	8025 (HACH Company, 2008)	Espectrofotómetro (<i>DR/5000 HACH</i>)
Turbiedad	2130B (APHA <i>et al.</i> , 1998)	Turbidímetro (<i>Turbiquant 1000 IR Merck</i>)
pH	4500-H+B (APHA <i>et al.</i> , 1998)	Medidor de multiparámetros (<i>Thermo Orion 555A</i>)
Volumen de lodos	2540F (APHA <i>et al.</i> , 1998)	Conos Imhoff (<i>Nalgene</i>)
Clorofila-a	446 (US EPA, 1997)	Anexo 10.D

La lectura de los parámetros de color aparente, turbiedad y pH, se efectuaron directamente a partir de las muestras tomadas de cada experimento. Para la cuantificación del lodo producido por efecto de la coagulación-floculación, se emplearon conos *Imhoff* (*Nalgene*). Una vez terminada la etapa de sedimentación, se procedió a vaciar el contenido de los vasos de precipitados de las pruebas de jarras, a los conos donde se pudo determinar el volumen

de lodos producidos (APHA *et al.*, 1998). Para la cuantificación de clorofila-a, en época de estiaje, se siguió la metodología estandarizada descrita por la US EPA (1997). Este método consiste en extraer la clorofila-a del concentrado planctónico con acetona acuosa al 90%. La cantidad de clorofila-a presente se determina espectrofotométricamente, a diferentes longitudes de onda, a partir del extracto obtenido. La técnica detallada se incluye en el Anexo D.

5.2 Pruebas de adsorción

En esta etapa se evaluó la remoción de materia orgánica disuelta proveniente del efluente de coagulación-floculación-sedimentación y filtración en época de estiaje, mediante la adsorción en carbón activado, evaluando cinéticas e isothermas de adsorción, estas últimas mediante un diseño experimental.

5.2.1 Diseño de experimentos

Para evaluar dicha remoción de materia orgánica disuelta, se hizo uso de un diseño experimental del tipo central compuesto (DCC) en los que se variaron los niveles de materia orgánica, determinada como carbono orgánico disuelto (COD), el valor de pH experimental, y las dosis de dos diferentes carbones activados. En la Tabla 5.9 se presenta la matriz codificada del DCC que se utilizó para las pruebas de adsorción y en la Tabla 5.10 se muestran los valores naturales o reales de los factores de diseño estudiados en las pruebas de adsorción.

Tabla 5.9 Matriz experimental codificada del DCC, para las pruebas de adsorción en carbón activado

Tratamiento	Niveles		
	COD	pH	Dosis
1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1
3	-1	1	-1
4	1	1	-1
5	-1	-1	1
6	1	-1	1
7	-1	1	1
8	1	1	1
9	-1.68	0	0
10	1.68	0	0
11	0	-1.68	0
12	0	1.68	0
13	0	0	-1.68
14	0	0	1.68
15	0	0	0
16	0	0	0
17	0	0	0
18	0	0	0
19	0	0	0
20	0	0	0

Tabla 5.10 Valores reales y codificados de los factores del DCC, para las pruebas de adsorción en carbón activado

Factores	Niveles				
	-1.28719	-1	0	1	1.28719
COD [mg/L]	2.5	2.9	3.5	4.1	4.5
pH	5.5	6.1	7.0	7.9	8.5
Dosis [mg/L]	5	12.1	22.5	32.9	40

Puesto que la adsorción se empleó como etapa de pulimiento, los valores de los niveles de COD fueron seleccionados en base a la concentración remanente de COD obtenida de la etapa de coagulación-floculación-sedimentación-filtración en época de estiaje, la cual se tomó como valor central (0) del DCC. El intervalo de pH se determinó considerando los valores reportados en bibliografía como mejores para la adsorción de materia orgánica disuelta (Moreno-Castilla, 2004; Bansal y Goyal, 2005; Dąbrowski *et al.*, 2005); de igual modo que las dosis de carbón activado (Bansal y Goyal, 2005; Uyak *et al.*, 2007). Las variables de respuesta que se cuantificaron en estas pruebas de adsorción, fueron el COD residual, el color residual, y las absorbancias residuales UV a 254 y 272 nm. Los resultados experimentales fueron analizados con StatGraphics XV Centurion.

5.2.2 Reactivos y materiales

En esta sección se detallan los materiales y reactivos utilizados para las pruebas de adsorción en carbón activado.

5.2.2.1 Agua a tratar

En el caso de las pruebas de adsorción, se empleó el efluente producido por la mejor combinación de reactivos y dosis durante la etapa de coagulación-floculación en época de estiaje, dado que en este periodo se observó poca remoción de color, en comparación con la época de lluvias.

5.2.2.2 Carbones activados

Se solicitó información a distintos proveedores sobre diferentes carbones activados, obteniéndose la información técnica correspondiente a ocho carbones activados. De los cuales fueron seleccionados tres carbones en base a los siguientes criterios:

- 1) Disponibilidad del producto.
- 2) Prioridad a productos elaborados en México.
- 3) Material de origen diferente a la madera o materiales celulósicos, puesto que este tipo de carbón es de baja dureza.
- 4) Se contara con reportes del desempeño de los carbones activados para la remoción de materia orgánica.

Los tres carbones activados seleccionados se presentan en la Tabla 5.11, los cuales fueron un carbón mineral lignítico (LQ-1000), un carbón de cáscara de coco (CG-700) y uno

mineral bituminoso (CAGR-B); en la misma se incluyen algunas características técnicas que fueron proporcionadas por las empresas fabricantes.

Tabla 5.11 Carbones activados empleados en las pruebas de adsorción
(Durán Pilotzi, 2003; Gutiérrez Suárez, 2008)

Características	LQ-1000	CG-700	CAGR-B
Fabricante	CARBOCHEM	NOBRAC	CLARIMEX
País	USA	México	México
Origen	Mineral lignítico	Cáscara de coco	Mineral bituminoso
Activación	Física	Física	Física
Densidad aparente [g/mL]	0.47	0.55	0.47
Número de dureza	75	98	80
Superficie específica [m ² /g]	1100	800	1050
Índice de yodo [mg/g]	1000	900	900
Volumen de poros [mL/g]	0.9	-	0.8

5.2.2.3 Ácidos fúlvicos

En las pruebas de adsorción, para alcanzar los niveles deseados de materia orgánica disuelta (COD), se utilizó el reactivo “Ácidos Fúlvicos al 75%” (Química Foliar, S.A. de C.V.), del cual se preparó una solución de 500 mg/L de ácidos fúlvicos, la cual se adicionó al agua tratada en laboratorio por coagulación-floculación-sedimentación-filtración; mediante un balance de materia se determinó la cantidad necesaria para alcanzar las concentraciones deseadas de materia orgánica disuelta.

5.2.2.4 Ácido clorhídrico e hidróxido de sodio

Para acondicionar a los diferentes valores de pH requeridos, se utilizaron soluciones de ácido clorhídrico (HCl, 36.9%, Baker) a 0.1 N, así como una solución de hidróxido de sodio a 0.01 N (NaOH, sólido, 98.6%, Baker).

5.2.3 Sistemas y técnicas experimentales

A continuación se mencionan los sistemas y las técnicas experimentales que fueron usados para efectuar las pruebas de adsorción en carbón activado.

5.2.3.1 Filtración sobre arena

Esta etapa de filtración se empleó para eliminar materia suspendida que pudiera interferir con el proceso de adsorción, por lo que el efluente producido por la mejor combinación de reactivos y dosis durante la etapa de coagulación-floculación-sedimentación en época de estiaje, se sometió a un sistema de filtración al vacío con un filtro Whatman 40 (tamaño de poro >8 µm), el cual permite simular una filtración en medio granular (WHO, 2004), que es el tipo de filtración que opera en la PPMD. El sistema experimental consistió en tres embudos de filtración interconectados (*Manifold de Filtración, Pall Corporation*) por la parte inferior a un matraz Kitasato.

5.2.3.2 Acondicionamiento de los carbones activados

Antes de ser utilizados en las pruebas experimentales, cada uno de los tres carbones activados fueron acondicionados de la siguiente manera (Cook *et al.*, 2001; ASTM, 2003):

1. Pulverización de cada carbón activado, con mortero y pistilo de porcelana.
2. Tamizado de 100 g carbón pulverizado, colectando la fracción que atravesó la malla 325, que representa un tamaño de partícula de aproximadamente 40 μm .
3. Tres lavados consecutivos del carbón con 300 mL agua bidestilada y agitación a 210 rpm, durante 4 horas.
4. Secado del carbón, a 105°C en una mufla durante 24 h; posteriormente se dejó enfriar por 2 h y finalmente almacenado en viales de vidrio.

El pre-tratamiento térmico que se realizó tiene como objetivo la eliminación de gas o agua que pudieran estar presentes en la muestra de carbón activado.

5.2.3.3 Cinéticas de adsorción

Las cinéticas de adsorción se realizaron en reactor discontinuo (batch), con el efluente final obtenido en los procesos de coagulación-floculación, sedimentación y filtración. Para el proceso de adsorción y para cada uno de los tres tipos de carbón activado en polvo (CAP), las variables evaluadas fueron: dosis de CAP (5 y 40 mg/L) y pH (5.5 y 8.5), siendo un total de 12 cinéticas de adsorción para estas dos variables y tres tipos de CAP, que se efectuaron por duplicado dando así 24 experimentos. Cada experimento consistió en adicionar 500 mL de agua a tratar, con sus respectivas combinaciones de tipo de carbón, dosis y pH. Las mezclas carbón-agua a tratar se sometieron a agitación a 210 rpm (*Agitador Lab-Line*) para favorecer el contacto del carbón activado con las moléculas por adsorber. Las pruebas se realizaron en un reactor cerrado para evitar evaporación de la fase líquida. Se colectaron muestras a intervalos de tiempo hasta que ya no se observó disminución en la concentración de compuestos orgánicos medidos como COD, color real, y absorbancias UV a 254 y 272 nm.

5.2.3.4 Isotermas de adsorción

Con base en los resultados de las cinéticas de adsorción, se seleccionaron los mejores dos carbones activados, en términos de remoción de COD, para efectuar las pruebas de isotermas. Dichas pruebas se efectuaron siguiendo el diseño experimental descrito previamente (Tabla 5.9). Cada experimento del DCC consistió en la agitación (210 rpm), durante 24 h de tiempo de contacto, de 250 mL totales de solución de agua del efluente de coagulación-floculación-sedimentación-filtración (época de estiaje) con la cantidad necesaria de ácidos fúlvicos, para alcanzar las concentraciones correspondientes de COD; y cumplir con las características de los factores de diseño de COD, pH y dosis del carbón

activado para cada tratamiento del diseño experimental planteado; por tanto, se efectuaron 20 experimentos por duplicado para cada carbón evaluado, dando un total de 80 experimentos realizados para esta etapa.

5.2.4 Técnicas analíticas

En esta sección, se describen brevemente las técnicas analíticas que se emplearon durante las pruebas de adsorción en carbón activado.

5.2.4.1 Parámetros fisicoquímicos del agua

En la Tabla 5.12 se muestran los parámetros fisicoquímicos del agua, con su respectivo método, que se cuantificaron durante las pruebas experimentales de adsorción en carbón activado. Los parámetros de COD, color real, y absorbancias UV (254 y 272 nm) se midieron después de ser filtradas con membrana de 0.45 μm de diámetro de poro (*Millipore*), para la correcta determinación de materia orgánica disuelta (MWH, 2005; Parsons y Jefferson, 2006).

Tabla 5.12 Métodos analíticos empleados para la determinación de los parámetros fisicoquímicos del agua

Parámetro	Método	Equipo
COD	5310 (APHA <i>et al.</i> , 1998)	Analizador de carbono orgánico total (<i>TOC-Vcsn Shimadzu</i>)
Color	8025 (HACH Company, 2008)	Espectrofotómetro (<i>DR/5000 HACH</i>)
UV ₂₅₄ y UV ₂₇₂	10054 (HACH Company, 2008)	Espectrofotómetro (<i>DR/5000 HACH</i>)
pH	4500-H+B (APHA <i>et al.</i> , 1998)	Medidor de multiparámetros (<i>Thermo Orion 555A</i>)

5.2.4.2 Área superficial y diámetro de poro

El diámetro de poro y el área superficial están relacionadas a la capacidad de adsorción del carbón activado (Moreno-Castilla, 2004; Bansal y Goyal, 2005), la cual depende de la accesibilidad hacia los poros internos por parte del adsorbato, en función de su tamaño molecular y el tamaño del poro del carbón activado; así como de la cantidad de poros en función del área superficial (MWH, 2005, Bansal y Goyal, 2005). Por lo que se determinó el área superficial, así como el diámetro de poro de los carbones activados evaluados. Para tal fin, se empleó el equipo de adsorción *Belsorp-miniII* (*Bel Japan, Inc.*) que realiza isotermas de adsorción física de nitrógeno. Para las pruebas se empleó 0.2 g de carbón activado, por duplicado. La muestra se coloca en un cilindro hermético y sometido a un flujo de gas nitrógeno de 13 psi, a 80 °C durante 18 horas. La presión de vapor dentro del cilindro hermético es medida a lo largo del tiempo. Los datos obtenidos de la adsorción y desorción del nitrógeno, se grafican y se ajustan al modelo de la isoterma de BET para determinar el área superficial (Huanosta Gutiérrez, 2009).

5.2.4.3 Potencial Z

El potencial zeta (ζ) es una técnica efectiva para la caracterización de las propiedades químicas superficiales de los carbones activados (Wu *et al.*, 2001; MWH, 2005). La carga electrostática superficial de los carbones activados evaluados fue determinada mediante la medición del potencial zeta. Dicho potencial es cuantificado en el plano de corte, asumiendo la teoría de la doble capa para una partícula en suspensión, y consiste en el movimiento de electroforesis de las partículas de carbón activado en función del campo eléctrico inducido al sistema por un cátodo y un ánodo (Parsons y Jefferson, 2006). La medición del potencial Z, se efectuó haciendo uso del equipo *Zeta-Meter System 3.0+* (*Zeta-Meter Inc.*). Para lo cual 0.1 g de carbón activado se adicionaron a 450 mL de agua destilada, la cual se agitó magnéticamente, posteriormente la suspensión se distribuyó en volúmenes de 50 mL con la finalidad de poder realizar la determinación del potencial Z a diferentes valores de pH (Wu *et al.*, 2001).

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1 Pruebas de coagulación-floculación

Las pruebas de coagulación-floculación se dividieron en dos épocas, lluvias y estiaje, dada las características particulares del agua para dichas épocas. Estas pruebas se enfocaron a la remoción de materia orgánica suspendida, dado que la turbiedad es el parámetro más importante a remover en estas etapas de tratamiento (Annadurai *et al.*, 2004).

6.1.1 Época de lluvias

Esta época se caracterizó por los altos valores de turbiedad y color que presenta el agua de la presa Madín. Para la realización de las pruebas experimentales, primero fue necesario realizar un análisis de la información disponible sobre la calidad del agua para identificar los valores más altos de turbiedad que representan un problema durante su tratamiento en la PPM (Anexo C.1). Posteriormente, se llevó a cabo la selección de los reactivos coagulantes y floculantes que fueron empleados en las pruebas de jarras. Una vez seleccionados los valores de turbiedad a evaluar, así como los reactivos coagulantes y floculantes, con sus respectivas dosis; se procedió a efectuar las pruebas de coagulación-floculación para la época de lluvias.

6.1.1.1 Pruebas de jarras

Se realizaron las pruebas de jarras para evaluar el desempeño, en cuanto a remoción de turbiedad, color, y del volumen de lodos producidos, de las 12 combinaciones resultantes de los cuatro reactivos coagulantes y los tres reactivos floculantes seleccionados. Cada una de las 12 combinaciones representó un diseño experimental central compuesto (Tabla 5.1), con sus respectivas condiciones de valores de turbiedad inicial, dosis de coagulante y dosis de floculante que se muestran en la Tabla 5.2, por lo que se llevaron a cabo 192 experimentos totales (pruebas de jarras). Cabe mencionar que el color inicial del agua correlacionó linealmente ($R^2=0.969$) con el parámetro de turbiedad, mostrado por la Ecuación 6.1; esto señala que la materia orgánica en suspensión proporciona color al agua como ha sido reportado (MWH, 2005; Matilainen *et al.*, 2010). Para el caso del pH, todas las muestras de agua cruda (antes de coagulación-floculación) presentaron un valor de 6.93 ± 0.35 .

$$Ci = (8.1059 * TURB) - 109.11 \quad (\text{Ec. 6.1})$$

Donde:

Ci: color inicial [U Pt-Co]

TURB: turbiedad inicial [UTN]

La matriz experimental de la combinación de coagulante Poliamina con el reactivo floculante Poliamina3 (PA3) se presenta en la Tabla 6.1, la cual contiene los valores reales o no codificados de los factores de optimización: dosis de coagulante (COAG), dosis de floculante

(FLOC) y valor inicial de turbiedad (TURB). También se incluye los resultados experimentales de las variables de respuesta turbiedad residual (rT), color residual (rC) y volumen de lodos (VL), cuantificados al final de las pruebas de jarras.

Tabla 6.1 Matriz experimental del DCC (combinación Poliamina-PA3) con los valores reales de cada experimento, y con los resultados de las variables de respuesta

No Exp	Factores de diseño no codificados			Variables de respuesta		
	COAG [mg/L]	FLOC [mg/L]	TURB [UTN]	rT [UTN]	rC [U Pt-Co]	VL [mL/L]
1	2.8	7×10^{-5}	303	3.59	30	8
2	2.8	0.35	130	5.36	37	4.5
3	2.8	0.35	303	8.14	46	8
4	2.8	0.35	303	6.54	32	6
5	1	0.62	439	8.11	110	8
6	1	0.08	168	7.42	48	3.5
7	2.8	0.35	477	5.91	32	13
8	1	0.62	168	52.27	440	1.5
9	2.8	0.7	303	7.08	41	9
10	5	0.35	303	4.36	49	9
11	0.5	0.35	303	30.23	266	5
12	1	0.08	439	24.69	204	6
13	4.5	0.08	168	5.45	49	5
14	4.5	0.62	439	5.19	30	11
15	4.5	0.08	439	4.58	31	11
16	4.5	0.62	168	14.73	140	5.5

Dado el número de matrices experimentales realizadas, en la Tabla 6.2 se presenta un resumen de las 12 combinaciones evaluadas, junto con los intervalos de valores resultantes para las variables de respuesta rT, rC y VL. De manera preliminar, fue posible observar que en la mayoría de los casos el tipo de floculante no mostró una influencia importante sobre los resultados de remoción de turbiedad y color; sin embargo, para el caso de los lodos producidos, el floculante PA3 tuvo un mejor desempeño para los cuatro coagulantes evaluados, en comparación con los otros dos floculantes, al manifestar valores menores y menor variación en el volumen de lodos. Los menores valores de turbiedad residual y color residual fueron manifestados por las combinaciones de PACl y las de sulfato de aluminio (AS); sin embargo, las primeras presentaron mayor variación tanto para rT como para rC. Las combinaciones de sulfato de aluminio mostraron menor variación en la turbiedad residual, así como en el color; sin embargo, el volumen de lodos producidos es mayor para estas combinaciones, las cuales a su vez resultaron en los menores valores de pH.

Las combinaciones de los polímeros coagulantes orgánicos PDADMAC, y Poliamina no presentan una diferencia aparente entre resultados de remoción de turbiedad y color, siendo

ligeramente mayores que los resultados obtenidos por las combinaciones de coagulantes a base de aluminio (PACl y SA); en el caso del volumen de lodos, los menores valores fueron observados con estos coagulantes Poliamina y PDADMAC.

Tabla 6.2 Resultados experimentales de las variables de respuesta de las combinaciones coagulante-floculante (valores iniciales de turbiedad 130-477 UTN)

COAG	FLOC	rT [UTN]	rC [U Pt-Co]	VL [mL/L]	pH final
PDADMAC	PA1	2.65-19.62	13-238	4.5-19	6.52-7.41
PDADMAC	PA2	3.64-37.74	21-257	3.5-13	6.37-7.35
PDADMAC	PA3	3.74-41.98	19-293	3-12	6.36-7.36
Poliamina	PA1	3.18-32.81	22-279	2-13	6.31-7.28
Poliamina	PA2	3.99-34.99	18-285	3-12	6.42-7.31
Poliamina	PA3	3.59-42.27	30-440	1.5-13	6.51-7.31
PACl	PA1	0.01-40.24	0-287	5-27	6.01-7.20
PACl	PA2	1.83-40.2	9-284	6-25	6.16-7.05
PACl	PA3	0.37-38.78	0-268	5-21	6.21-7.17
SA	PA1	1.37-10.59	1-67	4-40	3.43-4.87
SA	PA2	1.77-14.75	2-96	4-30	3.44-5.67
SA	PA3	1.4-14.76	0-95	5-19	3.45-4.85

El sulfato de aluminio en combinación con un polímero floculante permitió remover adecuadamente turbiedad y color, lo cual se atribuye a que los iones aluminio (Al^{3+}) liberados son hidrolizados para formar complejos de hidróxidos insolubles de carga positiva, los cuales permiten desestabilizar las partículas suspendidas mediante neutralización de cargas, de igual modo ocurre una adsorción de materia orgánica sobre la superficie de los hidróxidos; siendo el principal mecanismo la neutralización de cargas (Duan y Gregory, 2003; Parsons y Jefferson, 2006; Chow *et al.*, 2009). Con la adición del polímero floculante se favorece la colisión de partículas al fomentar la formación de puentes o uniones entre las partículas desestabilizadas, asimismo la precipitación de los hidróxidos formados y unidos en puentes permite también una remoción de partículas por el mecanismo de barrido (Chang *et al.*, 2005; Yu *et al.*, 2007). Con respecto a los lodos producidos, el SA presentó la más alta producción, como ha sido reportado previamente (Bolto *et al.*, 2001), dicha producción se atribuye a que en este estudio se manejaron dosis altas de sal metálica (15-150 mg/L) y, principalmente, a que los flocs formados por sales metálicas poseen baja velocidad sedimentación, son poco estables y son de menor tamaño que aquellos producidos por polímeros orgánicos (Zhao, 2003; Turchiulli y Fargues, 2004). Otra desventaja del uso del sulfato de aluminio es que los residuales de iones sulfato (SO_4^{-2}) ocasionan que el agua se vuelva corrosiva por la subsecuente formación de H_2SO_4 (MWH, 2005; Matilainen *et al.*, 2010); demostrado por los bajos valores de pH obtenidos (Tabla 6.2). Se ha reportado hasta un 97% de remoción de turbiedad empleando sulfato de aluminio en dosis de 5-100 mg/L pero con un ajuste de pH (Matilainen *et al.*, 2010).

Las combinaciones de PACl con los tres floculantes permitieron obtener los valores más bajos de turbiedad y valores bajos de color, lo cual se puede atribuir a que este polímero se encuentra ya hidrolizado, por lo que se considera que contiene un alto número de especies catiónicas Al_{13} , dado el mayor peso molecular que el SA (Duan y Gregory, 2003). Estas especies altamente catiónicas favorecen el mecanismo de neutralización de cargas de las partículas suspendidas (Yu *et al.*, 2007), así como una posible adsorción de MON en los hidróxidos de aluminio formados, como ha sido observado por Wu *et al.* (2007) y Lin *et al.* (2008). La adición de polímeros orgánicos floculantes contribuye a una mayor remoción de materia orgánica suspendida al formar puentes entre las partículas ya desestabilizadas, así como contribuir al mecanismo de neutralización de cargas, por contener cargas positivas en su estructura (Bolto y Gregory, 2007). La variación en los valores de turbiedad y color posiblemente se deba al empleo de dosis menores de PACl (2-20 mg/L), en comparación con las aplicadas para el SA. Para el caso del volumen de lodos, el PACl manifestó menor producción de lodos que el SA, dado la mayor carga catiónica del PACl, los lodos son más estables y de mayor tamaño que los producidos por el SA (Matilainen *et al.*, 2010).

El uso de polímero orgánico coagulante (PDADMAC o Poliamina) en combinación con un polímero orgánico floculante (PA1, PA2, PA3) permitió obtener un buen desempeño, considerando las bajas dosis de coagulante y floculante, al obtener valores mínimos de turbiedad por debajo del límite de 5 UTN establecido por la NOM-129-SSA1-1994; de igual modo, el volumen de lodos producido fue menor en comparación con las combinaciones correspondientes de PACl o SA. Dicho desempeño se atribuye al mecanismo de acción de los coagulantes orgánicos, ya que los polímeros orgánicos evaluados poseen un mayor peso molecular (en comparación con el SA y el PACl), lo cual les confiere un alto contenido de cargas positivas; las cuales permiten neutralizar y desestabilizar a las partículas suspendidas de carga negativa presentes en el agua (Chang *et al.*, 2005). Los polímeros conforman cadenas que se adsorben sobre la superficie de las partículas, contribuyendo a la neutralización de cargas; así como a la formación de puentes poliméricos entre las partículas (Bolto y Gregory, 2007). La adición del polímero floculante contribuye a una mejor formación de los puentes entre las partículas desestabilizadas (Yu *et al.*, 2007) por lo que los lodos obtenidos son de mayor tamaño, más estables y densos (Matilainen *et al.*, 2010), reflejado por el volumen de lodos cuantificados para las combinaciones de polímeros orgánicos, el cual es menor que los lodos obtenidos con las combinaciones de coagulantes SA y PACl.

6.1.1.2 Análisis estadístico

Con los resultados experimentales obtenidos, y dado el número de éstos, se procedió a realizar el análisis estadístico (con el paquete informático StatGraphics) para determinar los factores significativos de los tres evaluados (dosis de coagulante, dosis de floculante, y valor inicial de turbiedad) que inciden sobre las variables de respuesta (rT, rC y VL), así como obtener los

modelos matemáticos que describen el comportamiento de las variables de respuesta, y evaluar estos modelos mediante las pruebas estadísticas correspondientes de análisis de varianza (ANOVA), coeficiente de correlación (R^2) y *Falta-de-ajuste* (Gutiérrez y De la Vara, 2008). Finalmente, con dichos modelos se calcularon las dosis óptimas de coagulante y floculante para la máxima remoción de turbiedad y color.

Al ser 12 combinaciones diferentes con tres variables de respuesta, se desarrollaron 36 modelos matemáticos de regresión (Ec. 6.2-6.10) y los valores de las pruebas de R^2 y de *Falta-de-ajuste* se muestran en la Tabla 6.3. El valor de R^2 señala la variación en la variable de respuesta atribuida a los factores de optimización. Siendo mejor conforme el valor se acerca a la unidad. La prueba de *Falta-de-ajuste* debe poseer un valor mayor a 0.05, con lo cual indicaría si el modelo matemático es adecuado para describir el comportamiento de la variable de respuesta (Azargohar y Dalai, 2005; Rigas *et al.*, 2007).

Tabla 6.3 Coeficientes de correlación (R^2) y valores de *Falta-de-ajuste* para las variables de respuesta de las - combinaciones de coagulante-floculante

Coagulante	Floculante	rT		rC		VL	
		R^2	<i>Falta-de-ajuste</i>	R^2	<i>Falta-de-ajuste</i>	R^2	<i>Falta-de-ajuste</i>
PDADMAC	PA1	0.867	0.054	0.889	0.053	0.888	0.061
PDADMAC	PA2	0.792	0.027	0.774	0.188	0.902	0.661
PDADMAC	PA3	0.831	0.018	0.821	0.099	0.888	0.871
Poliamina	PA1	0.727	0.005	0.823	0.043	0.923	0.839
Poliamina	PA2	0.821	0.069	0.892	0.171	0.937	0.807
Poliamina	PA3	0.821	0.088	0.857	0.098	0.911	0.617
PACl	PA1	0.693	0.048	0.702	0.008	0.534	0.164
PACl	PA2	0.749	0.062	0.729	0.113	0.498	0.169
PACl	PA3	0.673	0.052	0.725	0.199	0.453	0.170
SA	PA1	0.522	0.005	0.397	0.237	0.717	0.132
SA	PA2	0.531	0.141	0.353	0.130	0.647	0.138
SA	PA3	0.592	0.875	0.443	0.868	0.635	0.122

Aunque los 36 modelos fueron desarrollados, las seis combinaciones de PACl y sulfato de aluminio fueron descartadas para continuar con la optimización, debido a que los valores de R^2 son menores a 0.8, aunado a que se requirieron de dosis mayores de reactivo coagulante, así mismo produjeron un mayor volumen de lodos, y una disminución importante en el pH del agua tratada, para el caso del SA. Los modelos matemáticos de las combinaciones de PDADMAC-PA1, Poliamina-PA2 y Paoliamina-PA3 presentaron valores adecuados de R^2 (>0.82) para todas las variables de respuesta (rT, rC y VL). De igual modo, estas combinaciones manifestaron valores mayores a 0.05 para las tres variables de respuesta en la prueba de *Falta-de-ajuste*; por lo tanto, son adecuadas para proseguir con la optimización.

Se llevó a cabo el análisis de varianza para determinar los factores de diseño y las interacciones entre factores que fueron significativos para el proceso de coagulación-floculación para tratar el agua de la presa Madín en época de lluvias. En la Tabla 6.4 se muestran los términos significativos (*valor-p*<0.05) de los modelos matemáticos de las tres variables de respuesta de las combinaciones coagulante-floculante que fueron seleccionadas. La dosis de coagulante (COAG) fue significativa para las tres combinaciones en las tres variables de respuesta, el término $COAG^2$ también resultó significativo para el color residual (rC) para las tres combinaciones coagulante-floculante y significativo para la turbiedad residual (rT) de la combinación PDADMAC-PA1. La turbiedad inicial (TURB) fue significativa para la variable de respuesta del volumen de lodos (VL) para las tres combinaciones coagulante-floculante, así como parte de las interacciones con la dosis de coagulante (COAG*TURB) de la combinación de PDADMAC-PA1, para la turbiedad residual y el color residual. De igual modo, TURB fue significativa en la interacción con la dosis de floculante (FLOC*TURB) para rT y rC en las dos combinaciones del coagulante Poliamina.

Tabla 6.4 ANOVA para las combinaciones seleccionadas de coagulante-floculante, época de lluvias

Combinaciones	Modelos matemáticos	Términos significativos
PDADMAC-PA1	rT= Ec. 6.2	COAG (0.0139)
		COAG ² (0.0102)
		COAG*TURB (0.0008)
	rC= Ec. 6.3	COAG (0.0127)
		COAG ² (0.0028)
		COAG*TURB (0.0005)
VL= Ec. 6.4	COAG (0.0167)	
	TURB (0.0008)	
Poliamina-PA2	rT= Ec. 6.5	COAG (0.0016)
		COAG ² (0.0156)
		FLOC*TURB (0.0059)
	rC= Ec. 6.6	COAG (0.0006)
		COAG ² (0.0032)
		FLOC*TURB (0.0084)
	VL= Ec. 6.7	COAG (0.0012)
		TURB (0.0001)
Poliamina-PA3	rT= Ec. 6.8	COAG (0.0031)
		FLOC*TURB (0.0072)
		COAG ² (0.0325)
	rC= Ec. 6.9	COAG (0.0019)
		COAG ² (0.0081)
		FLOC*TURB (0.0060)
	VL= Ec. 6.10	COAG (0.0006)
		TURB (0.0001)

Ecuaciones

PDADMAC-PA1

$$rT = 3.85 + 2.18COAG + 0.93FLOC - 1.55TURB + 3.33COAG^2 - 4.2(COAG)(TURB) + 1.99TURB^2 \quad (\text{Ec. 6.2})$$

$$rC = 22.94 + 16.68COAG + 4.94FLOC - 12.66TURB + 31.41COAG^2 - 34.13(COAG)(TURB) + 12.7TURB^2 \quad (\text{Ec. 6.3})$$

$$VL = 8.41 + 1.56COAG - 1.17FLOC + 2.7TURB - 1.19(COAG)(FLOC) + 1.56(COAG)(TURB) - 0.8FLOC^2 - 1.56(FLOC)(TURB) \quad (\text{Ec. 6.4})$$

Poliamina-PA2

$$rT = 6.21 - 6.12COAG + 2.13FLOC - 1.7TURB + 5.94COAG^2 - 5.89(FLOC)(TURB) \quad (\text{Ec. 6.5})$$

$$rC = 36.04 - 57.76COAG + 23.7FLOC - 13.42TURB + 64.38COAG^2 - 12.63(COAG)(FLOC) - 44.88(FLOC)(TURB) \quad (\text{Ec. 6.6})$$

$$VL = 7.55 + 1.33COAG + 0.31FLOC + 2.46TURB - 0.42COAG^2 - 0.06(COAG)(FLOC) + 0.44(COAG)(TURB) + 0.56(FLOC)(TURB) \quad (\text{Ec. 6.7})$$

Poliamina-PA3

$$rT = 6.59 - 8.47COAG + 3.77FLOC - 3.23TURB + 7.8COAG^2 - 8.76(FLOC)(TURB) \quad (\text{Ec. 6.8})$$

$$rC = 40.7 - 73.48COAG + 35.55FLOC - 27.26TURB + 82.53COAG^2 - 26(COAG)(FLOC) - 72.25(FLOC)(TURB) \quad (\text{Ec. 6.9})$$

$$VL = 7.89 + 1.65COAG + 2.78TURB - 1.08COAG^2 + 0.31(COAG)(TURB) + 0.44(FLOC)(TURB) \quad (\text{Ec. 6.10})$$

Donde:

rT: turbiedad residual [UTN]

rC: color residual [U Pt-Co]

VL: volumen de lodos [mL/L]

COAG: dosis codificada (de -1.28 a 1.28) de coagulante

FLOC: dosis codificada (de -1.28 a 1.28) de floculante

TURB: turbiedad inicial codificada (de -1.28 a 1.28)

Para ejemplificar el comportamiento de la combinación de polímero coagulante y polímero floculante, en la Figura 6.1 se muestran las superficies de respuesta de las variables de respuesta turbiedad residual (a), color residual (b) y volumen de lodos (VL), para la combinación Poliamina-PA3. En el caso de rT (a), a un valor inicial de 303 UTN, ésta puede reducirse al incrementar la dosis de coagulante (COAG) y usando preferencialmente bajas dosis de floculante (FLOC). Esto era esperado, dado que el reactivo coagulante inicia la formación del floc por la desestabilización de las partículas y mediante la adición del reactivo floculante en dosis baja, el tamaño del floc se incrementa por la formación de puentes partícula-polímero-partícula (Lee *et al.*, 2001). Altas dosis de floculante en combinación con

bajas dosis de coagulante representan una baja remoción de turbiedad, atribuido a la cantidad baja de coagulante empleado. La sobredosificación de ambos coagulante y floculante conllevan a un incremento de la turbiedad residual, dado que las partículas desestabilizadas sufren una re-dispersión de las partículas (Bolto y Gregory, 2007). El color residual (b) manifestó una tendencia similar a la de la turbiedad residual, señalando la relación entre estos dos parámetros. El volumen de lodos (c) incrementa conforme a la turbiedad inicial, requiriendo mayor dosis de reactivo coagulante, como es frecuente en la práctica (Annadurai *et al.*, 2004).

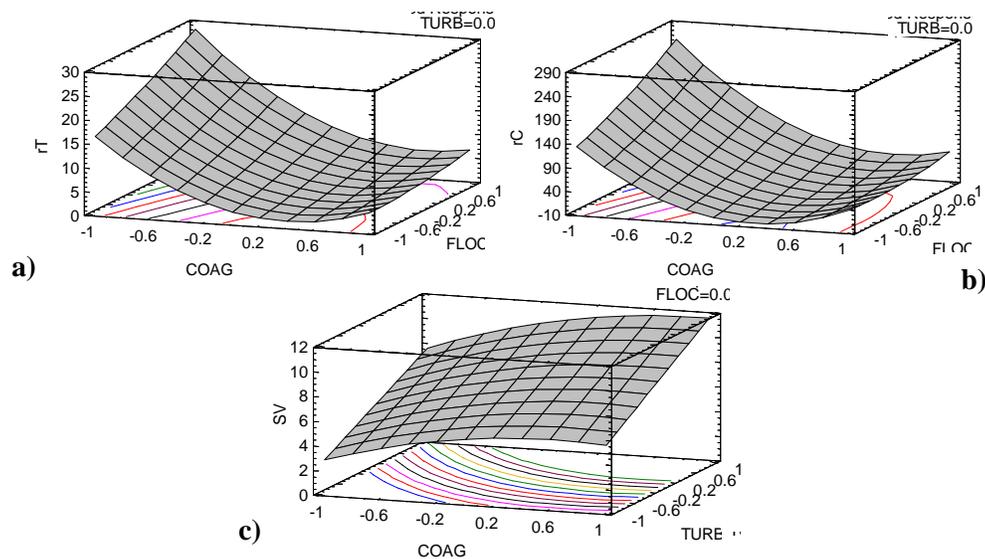


Figura 6.1 Superficies de respuesta de las variables rT, rC y VL, combinación Poliamina-PA3

6.1.1.3 Optimización

Con los modelos estadísticos obtenidos (Ec. 6.2-6.10) de las variables de respuesta para las tres combinaciones de coagulante-floculante (se incluyó también la combinación de SA-PA3 para fines comparativos), se procedió a calcular los valores óptimos de dosis de coagulante (COAG) y dosis de floculante (FLOC) para tratar el nivel más alto de turbiedad de 477 UTN (Tabla 6.5), este valor se seleccionó dado que para la PPMD representa un mayor uso de coagulante y una fuerte producción de lodos. Asimismo, se incluyeron los valores de las variables de respuesta obtenidos bajo las condiciones óptimas y también el costo estimado de las combinaciones de coagulante-floculante.

La combinación de SA-PA3 requirió la mayor dosis de coagulante y presentó el mayor volumen de lodos, así como una importante reducción en el pH del agua tratada; este valor final se encuentra por debajo del intervalo de 6.5-8.5 (NOM-127-SSA1-1994). El color residual (rC) resultó 1.7 veces mayor que el límite establecido por la misma Norma; aunado a que el costo estimado (considerando los reactivos, su pureza y las dosis aplicadas), es mayor

que el de las otras combinaciones de polímeros orgánicos. Los menores valores de los residuales de turbiedad y color fueron obtenidos con la combinación de Poliamina-PA3, para la cual una dosis de 2.76 mg/L de coagulante Poliamina fue necesaria, siendo ésta la dosis más baja de las combinaciones optimizadas. Las dosis de reactivo floculante fueron similares para todas las combinaciones. El volumen de lodos fue similar para las combinaciones, exceptuando la combinación de SA-PA3. Está reportado que el tratamiento de lodos por deshidratación puede representar hasta un 30-50 % de los costos anuales de operación de una planta de tratamiento (Mikkelsen y Keiding, 2002), por lo que es importante minimizar el volumen de lodos.

Tabla 6.5 Valores óptimos de dosis para las tres combinaciones seleccionados de coagulante-floculante y SA-PA3, para tratar agua de la presa Madín (turbiedad 477 UTN), y resultados respectivos para las variables de respuesta

Parámetros	PDADMAC-PA1	Poliamina-PA2	Poliamina-PA3	AS-PA3
Dosis de coagulante [mg/L]	3.9	2.8	2.76	83.85
Dosis de floculante [mg/L]	0.35	0.35	0.36	0.35
rT [UTN]	5.18	4.02	2.43	4.88
rC [U Pt-Co]	20	19	6	34
VL [mL/L]	12	11	11	17
pH final	6.83	6.89	6.77	3.45
Costo estimado [USD/m ³]	0.016	0.011	0.011	0.113

Finalmente, considerando criterios técnicos (menores residuales de turbiedad y color, y menor volumen de lodos) y aspectos económicos, la mejor combinación para tratar agua cruda de la presa Madín en época de lluvias (477 UTN y 3757 U Pt-Co), es el polímero coagulante catiónico Poliamina de APM en conjunto con el polímero floculante catiónico Poliamina de BPM (PA3).

6.1.2 Época de estiaje

Las pruebas de coagulación-floculación para esta época consistieron en la remoción de fitoplancton (algas), cuantificados como clorofila-a (por ser el pigmento fotosintético presente en todos los organismos fitoplanctónicos) (Gregor y Maršálek, 2004), así como en la remoción de turbiedad y color. Para lo cual fue necesario analizar la información existente sobre los niveles de clorofila-a en la presa Madín (Anexo C.2). Las pruebas de jarras se llevaron a cabo empleando las combinaciones coagulante-floculante Poliamina-PA3, PDADMAC-Poliamina1, PACI-PA2 y SA-PA3; que representaron las mejores combinaciones de coagulante-floculante obtenidas de las pruebas en época de lluvias, y que fuera una diferente sustancia activa como coagulante.

6.1.2.1 Pruebas de jarras

Se realizaron las pruebas de jarras de coagulación-floculación para evaluar la remoción de clorofila-a, turbiedad y color, aplicando cuatro combinaciones de reactivos coagulante-floculante, las que tuvieron mejor desempeño en la época de lluvias y que hayan representado diferentes sustancias activas; siendo éstas la de Poliamina-PA3, PDADMAC-PA1, PACl-PA2 y SA-PA3. Se hizo uso de la metodología de diseño de experimentos, empleando un diseño factorial con punto central (Tabla 5.3), para identificar el mejor tratamiento para remover algas. Los valores de las dosis de los coagulantes y floculantes empleados, así como de los valores iniciales de clorofila-a, se presentan en la Tabla 5.4.

Para ejemplificar el uso de la matriz experimental del diseño factorial, en la Tabla 6.6 se muestra la matriz de la combinación PDADMAC-PA3, con los valores reales de los factores de diseño: clorofila-a inicial (CL-a), dosis de coagulante (COAG), y dosis de floculante (FLOC); así como los resultados de las variables de respuesta: turbiedad residual (rTe), color residual (rCe), y clorofila-a residual (rCLa).

Tabla 6.6 Matriz experimental con los factores de diseño y resultados de las variables de respuesta (época de estiaje), combinación PDADMAC-PA1

No Exp	Factores de diseño no codificados			Variables de respuesta		
	CL-a [$\mu\text{g/L}$]	COAG [mg/L]	FLOC [mg/L]	rTe [UTN]	rCe [U Pt-Co]	rCLa [$\mu\text{g/L}$]
1	10	1	0.1	4.09	25	0.409
2	1.5	5	0.7	7.07	34	0.435
3	10	5	0.1	37.0	217	0.822
4	5.75	3	0.4	4.36	13	0.358
5	1.5	1	0.1	4.97	17	0.358
6	10	1	0.1	8.81	39	0.307
7	10	5	0.7	17.43	114	0.247
8	1.5	5	0.7	8.5	42	0
9	5.75	3	0.4	5.39	15	0
10	1.5	1	0.7	6.67	31	0
11	10	1	0.1	5.49	32	0.409
12	1.5	5	0.7	7.35	36	0.409
13	10	5	0.1	37.5	221	0.828
14	1.5	1	0.1	3.56	15	0.358
15	10	1	0.7	7.05	31	0.384
16	10	5	0.7	17.07	114	0.322
17	1.5	5	0.1	6.65	31	0.361
18	1.5	1	0.7	5.87	32	0

Los valores iniciales de turbiedad y color, en época de estiaje, correlacionaron linealmente (ambos con $R^2=0.999$) con el valor de clorofila-a inicial, la Ecuación 6.11 y Ecuación 6.12

describen dichas correlaciones respectivamente. El valor inicial de pH del agua fue de 6.98 ± 0.32 para todas las pruebas realizadas en época de estiaje.

$$iTe = 3.3(iCLa) + 10.883 \quad (\text{Ec. 6.11})$$

$$iCe = 19.65(iCLa) + 70.279 \quad (\text{Ec. 6.12})$$

Donde:

iTe : turbiedad inicial [UTN]

iCe : color inicial [U Pt-Co]

$iCLa$: valor inicial de clorofila-a [$\mu\text{g/L}$]

A manera de resumen, los intervalos de resultados experimentales obtenidos por las cuatro combinaciones de coagulante-floculante evaluadas, se presentan en la Tabla 6.7. La combinación de sulfato de aluminio con Poliamina3 manifestó los valores más bajos de turbiedad residual (rTe) y de color residual (rCe), así como valores residuales de clorofila-a ($rCL-a$) menores a $0.9 \mu\text{g/L}$; lo cual se puede atribuir a que se emplearon dosis altas de sulfato de aluminio ($15-150 \text{ mg/L}$) que contribuyeron con cargas positivas que permiten efectuar el mecanismo de neutralización de partículas, y formación de precipitados (coagulación por barrido), y con la adición del floculante PA3, favorecer la formación de puentes entre las partículas desestabilizadas, favoreciendo en consecuencia una mayor remoción de las partículas (Huang y Yeh, 2009). Sin embargo, las altas dosis de SA aplicadas conllevaron a la disminución del pH del agua clarificada. Por lo que la combinación de SA-PA3 fue descartada para subsecuentes optimizaciones.

Tabla 6.7 Resultados experimentales de las variables de respuesta y pH, de las combinaciones seleccionadas

COAG	FLOC	rTe [UTN]	rCe [U Pt-Co]	$rCL-a$ [$\mu\text{g/L}$]	pH final
Poliamina	PA3	6.1-41.06	42-261	0.203-1.243	6.68-7.63
PDADMAC	PA1	3.56-37.5	13-221	0-0.828	6.76-7.99
PACI	PA2	2.21-45.2	15-264	0-1.341	6.31-7.48
SA	PA3	0.72-20.8	7-136	0.205-0.887	3.42-6.03

Con respecto a las otras tres combinaciones, éstas obtuvieron a primera vista, valores residuales similares para las tres variables de respuesta. Estos polímeros contribuyen con mayor cantidad de cargas positivas, en comparación con el SA, lo que permite llevar a cabo la neutralización de las cargas negativas superficiales tanto de las algas como de las partículas (Henderson *et al.*, 2008). Con la adición del polímero floculante PA, se favorece la aglomeración de las partículas desestabilizadas, por el mecanismo de formación de puentes; el floculante poliamina ha sido reportado que tiene el mejor desempeño para la remoción de algas, como ayudante en la formación de puentes entre las partículas (Huang y Yeh, 2009). Para poder determinar las mejores dosis de coagulante y floculante para tratar agua en época de estiaje, la remoción adecuada de los parámetros correspondientes, se prosiguió a realizar el análisis estadístico de dichas combinaciones.

6.1.2.2 Análisis estadístico

Con los resultados experimentales de los residuales de turbiedad, color y clorofila-a (Tabla 6.7), se procedió a efectuar el análisis estadístico y la obtención de los modelos que describan el comportamiento de dichas variables de respuesta, mediante el paquete informático (StatGraphics XV).

En la Tabla 6.8 se muestran los valores de los coeficientes de correlación calculados para los modelos matemáticos de las variables de respuesta para las combinaciones Poliamina-PA3, PDADMAC-PA2 y PACI-PA2 (Ec 6.13-6.21). Para la turbiedad residual y el color residual los valores obtenidos de R^2 son mayores a 0.89, por lo que los modelos son adecuados para determinar las mejores condiciones de remoción. En el caso de los modelos de clorofila-a (rCLa) residual, los valores de R^2 son menores a 0.63, que son menores a un valor aceptable de 0.7 (Gutiérrez y De la Vara, 2008); por lo tanto, no son adecuados para calcular las mejores condiciones; sin embargo, las remociones alcanzadas los residuales de este parámetros obtenidos experimentalmente (Tabla 6.7) se encuentran por debajo del valor guía de 7 $\mu\text{g/L}$, dado que se ha reportado que valores mayores de clorofila-a pueden llegar a representar problemas de tratamiento en plantas potabilizadoras, una fuerte presencia de olor y sabor, y conllevar a una alta producción de SPDs, como los trihalometanos (Carlson y Simpson, 1996; OWRB, 2005). Asimismo, Jun *et al.*, (2001) reportaron que valores de clorofila-a, en el intervalo de 3.6-4.5 $\mu\text{g/L}$, pueden representar reducción en los tiempos de carrera de filtración, debido a la obstrucción por las algas; por lo que valores menores de clorofila-a son deseables.

Tabla 6.8 Coeficientes de correlación de las variables de respuesta de las pruebas de coagulación-floculación (época de estiaje) de las combinaciones seleccionadas

Coagulante	Floculante	rTe	rCe	rCLa
		R^2	R^2	R^2
Poliamina	PA3	0.963	0.935	0.529
PDADMAC	PA1	0.894	0.904	0.503
PACI	PA2	0.945	0.941	0.626

En la Tabla 6.9 se muestra el ANOVA de las tres combinaciones de coagulante-floculante, junto con los términos significativos ($p < 0.05$). El valor inicial de clorofila-a (CLa) fue significativo para las tres combinaciones de reactivos coagulante-floculante y para las tres variables de respuesta rTe, rCe y rCLa, exceptuando para esta última la combinación PACI-PA2. Lo cual se atribuye a que el valor de clorofila-a (presencia de algas) correlacionó con los valores iniciales de turbiedad y color, al considerarse a las algas partículas en suspensión (Henderson *et al.*, 2006). La dosis de coagulante (COAG) resultó significativa para las variables rTe y rCe de las tres combinaciones Poliamina-PA3, PDADMAC-PA1 y PACI-PA2, dado que el coagulante es el reactivo que inicia la reacción de desestabilización de las

partículas (Lee *et al.*, 2001). Asimismo, resultó significativa para rCLa de la combinación PACI-PA2. De igual modo, la interacción entre la dosis de coagulante y la clorofila-a (CLa*COAG) está presente como significativa en las variables de respuesta rTe y rCe de las tres combinaciones, señalando el efecto del coagulante sobre la remoción de algas (clorofila-a). La dosis de floculante (FLOC) fue significativa para la turbiedad residual (rTe) de la combinación Poliamina-PA3, y como parte de la interacción con la dosis de coagulante (COAG*FLOC) en las variables de los residuales de turbiedad y color (rTe y rCe) para la combinación de PDADMAC-PA1; lo anterior se atribuye a que el floculante favorece la formación de puentes partícula-polímero-partícula lo que permite una mejor aglomeración de partículas, y una mejor remoción de las mismas (Jun *et al.*, 2001; Huang y Yeh, 2009).

Tabla 6.9 ANOVA para las combinaciones seleccionadas de coagulante-floculante, época de estiaje

Combinaciones	Modelos matemáticos	Términos significativos
PDADMAC-PA1	rTe= Ec. 6.13	CLa (0.0008)
		COAG (0.0004)
		CLa*COAG (0.0016)
	rCe= Ec. 6.14	COAG*FLOC (0.0158)
		CLa (0.0004)
		COAG (0.0002)
		CLa*COAG (0.0009)
	rCLa= Ec. 6.15	COAG*FLOC (0.0343)
		CLa (0.0442)
Poliamina-PA3	rTe= Ec. 6.16	CLa (0.0001)
		COAG (0.0001)
		FLOC (0.0447)
		CLa*COAG (0.0001)
	rCe= Ec. 6.17	CLa (0.0001)
		COAG (0.0001)
		CLa*COAG (0.0001)
	rCLa= Ec. 6.18	CLa (0.0495)
	PACI-PA2	rTe= Ec. 6.19
COAG (0.0000)		
CLa*COAG (0.0000)		
rCe= Ec. 6.20		CLa (0.0001)
		COAG (0.0000)
		CLa*COAG (0.0000)
rCLa= Ec. 6.21		COAG (0.0231)

Ecuaciones

PDADMAC-PA1

$$rTe = 10.82 + 5.24CLa + 5.75COAG - 1.9FLOC + 4.69(CLa)(COAG) - 2.31(CLa)(FLOC) - 3.19(COAG)(FLOC) \quad (\text{Ec. 6.13})$$

$$rCe = 58.83 + 34.69CLa + 36.69COAG - 10.56FLOC + 30.69(CLa)(COAG) - 14.06(CLa)(FLOC) - 16.06(COAG)(FLOC) \quad (\text{Ec. 6.14})$$

$$rCLa = 0.33 + 0.11CLa + 0.07COAG - 0.09FLOC - 0.06(CLa)(FLOC) \quad (\text{Ec. 6.15})$$

Poliamina-PA3

$$rTe = 16.06 + 7.46CLa + 7.24COAG + 1.7FLOC + 7.07(CLa)(COAG) - 0.64(COAG)(FLOC) \quad (\text{Ec. 6.16})$$

$$rCe = 100.83 + 46.06CLa + 46.56COAG + 6.69FLOC + 46.94(CLa)(COAG) - 3.44(COAG)(FLOC) \quad (\text{Ec. 6.17})$$

$$rCLa = 0.49 + 0.1CLa - 0.07COAG + 0.05FLOC - 0.07(CLa)(COAG) - 0.04(COAG)(FLOC) \quad (\text{Ec. 6.18})$$

PACI-PA2

$$rTe = 13.78 + 11.23CLa + 8.69COAG + 0.42FLOC + 9.74(CLa)(COAG) - 0.75(COAG)(FLOC) \quad (\text{Ec. 6.19})$$

$$rCe = 81.83 + 61.94CLa + 47.94COAG + 1.94FLOC + 58.69(CLa)(COAG) - 3.06(COAG)(FLOC) \quad (\text{Ec. 6.20})$$

$$rCLa = 0.49 + 0.17CLa - 0.22COAG + 0.06FLOC + 0.11(CLa)(COAG) + 0.11(COAG)(FLOC) \quad (\text{Ec. 6.21})$$

Donde:

rTe: turbiedad residual (época estiaje) [UTN]

rCe: color residual (época de estiaje) [U Pt-Co]

rCLa: valor residual de clorofila-a [$\mu\text{g/L}$]

CLa: valor codificado (-1 a 1) inicial de clorofila-a

COAG: dosis codificada (-1 a 1) de coagulante

FLOC: dosis codificada (-1 a 1) de floculante

En la Figura 6.2 se muestran las superficies de respuesta que describen el comportamiento de cada una de las tres variables de respuesta, turbiedad residual (a), color residual (b) y clorofila-a residual (c). Es posible observar que cuando se tiene un alto valor de clorofila-a, es posible reducir la turbiedad aplicando la menor dosis de coagulante (-1), una mayor dosis aumenta la turbiedad, ya que puede favorecer la re-dispersión de las partículas (Bolto y Gregory, 2007). El color residual mantiene una tendencia similar con respecto a la turbiedad residual. Para el caso de la clorofila-a (c), cuando se tiene la mayor concentración de clorofila-a inicial, se muestra que aplicando bajas dosis de coagulante se obtiene una mayor reducción en comparación con la aplicación de una mayor dosis de coagulante, este comportamiento es similar a los de la turbiedad residual y color residual, dado que las algas tienden a considerarse como partículas, y para lograr una adecuada remoción se deben aplicar dosis suficientes para alcanzar la neutralización o dosis que permitan la remoción por barrido (Jun *et al.*, 2001).

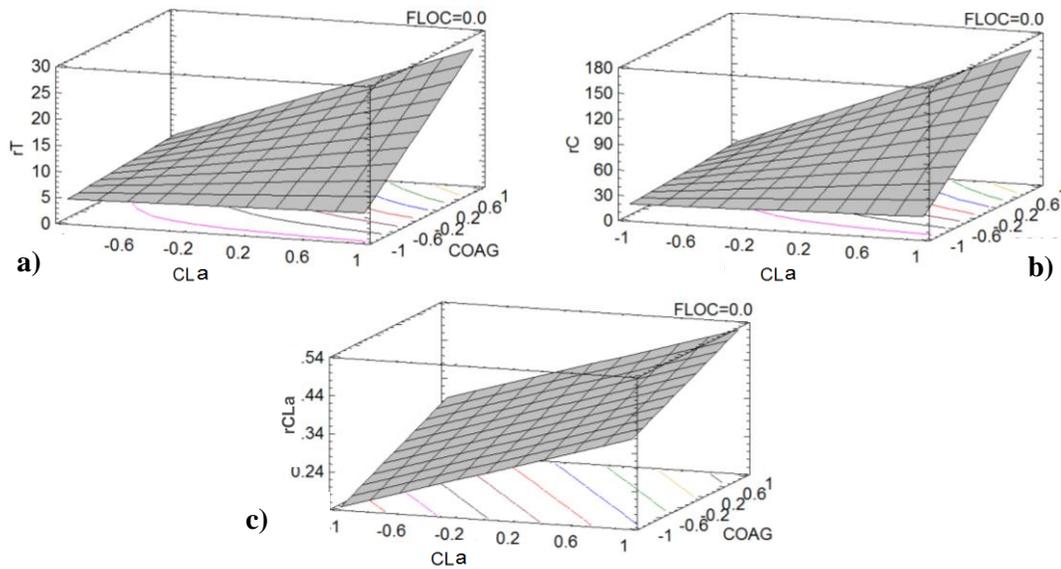


Figura 6.2 Superficies de respuesta de las variables rTe (a), rCe (b) y rCLa (c), combinación PDADMAC-PA1

6.1.2.3 Determinación del mejor tratamiento

Con los modelos matemáticos (Ec. 6.13-6.21), se calcularon las mejores dosis de coagulante (CAOG) y floculante (FLOC) para el tratamiento del agua de la presa Madín con las condiciones de mayor concentración de algas (10 µg/L clorofila-a, 43.38 UTN y 268 U Pt-Co). Con las mejores dosis calculadas, se obtuvieron los residuales de turbiedad (rTe), de color (rCe) y de clorofila-a (rCLa). Se incluyó adicionalmente la combinación de coagulante sulfato de aluminio y floculante PA3 para fines comparativos. En la Tabla 6.10 se presenta la información previa, junto con el costo estimado de las combinaciones, en función de los reactivos y dosis aplicadas.

Tabla 6.10 Valores de las mejores dosis de coagulante y floculante para tratar agua de la presa Madín (época de estiaje), y resultados respectivos para las variables de respuesta

Parámetros	PDADMAC-PA1	Poliamina-PA3	PACI-PA2	SA-PA3
Dosis de coagulante [mg/L]	1	1	1	15
Dosis de floculante [mg/L]	0.7	0.1	0.7	0.1
rTe [UTN]	4.59	6.87	7.76	2.47
rCe [U Pt-Co]	18	43	42	19
rCLa [µg/L]	0.384	0.757	0.82	0.23
pH final	7.09	6.99	6.74	5.49
Costo estimado [USD/m ³]	0.006	0.006	0.012	0.023

La combinación de SA-PA3 permitió obtener los menores valores de turbiedad residual y de clorofila-a residual; sin embargo, esta combinación requirió la mayor cantidad de coagulante (15 mg/L SA) que contribuyó a una disminución de pH (valor de 5.95). El costo estimado de esta combinación resultó mayor en comparación con las otras combinaciones de coagulante-

floculante. Para el caso de PAC1-PA2, una dosis de 0.1 y 0.7 mg/L, respectivamente, produjeron un efluente con un valor de turbiedad de 7.76 UTN y 42 U Pt-Co de color, valores que sobrepasan los límites establecidos por la NOM-127-SSA1-1994, de igual modo, con esta combinación se obtuvo un valor residual de clorofila-a de 0.82 µg/L. El costo estimado de esta combinación es el doble que las combinaciones coagulante-floculante de polímeros orgánicos. Comparando estas últimas combinaciones, la formada por PDADMAC-PA1 representó una mayor disminución de turbiedad, color y clorofila-a iniciales que la combinación Poliamina-PA3, cuyos valores residuales de turbiedad y color no cumplieron con los límites máximos de 5 UTN y 20 U Pt-Co (NOM-127-SSA1-1994). En relación al costo, las dos combinaciones de polímeros orgánicos presentaron el mismo costo (0.006 USD/m³).

Por lo que, considerando criterios técnicos (menores residuales de turbiedad, color y clorofila-a) y aspectos económicos, la mejor combinación para tratar agua cruda de la presa Madín en época de estiaje (10 µg/L de clorofila-a, 43.38 UTN y 268 U Pt-Co), es el polímero coagulante catiónico PDADMAC de APM, en conjunto con el polímero floculante catiónico Poliamina de APM (PA1).

6.1.2.4 Remoción de materia orgánica natural

Se pudo observar que en época de estiaje no fue posible remover eficientemente el parámetro de color por coagulación-floculación. Esta deficiencia de remoción se atribuye a la producción de metabolitos por parte de las algas, los cuales pueden ser reservados en el interior de las células o ser excretados al medio (Fedorak y Huck, 1989; Henderson *et al.*, 2008). Muchos de estos metabolitos pueden ser también liberados al medio por muerte celular natural o lisis a causa del tratamiento del agua (Peter *et al.*, 2009), lo cual puede impactar en el incremento del carbono orgánico disuelto (COD) (Cheng y Chi, 2003; Henderson *et al.*, 2010), mayor potencial de formación de compuestos halogenados por desinfección, liberación de toxinas así como problemas asociados a olor y sabor (Henderson *et al.*, 2006; Huan y Yeh, 2009). Entre los metabolitos que pueden dar coloración al agua se encuentran los carotenoides, los cuales también incrementan el contenido de COD (Cardozo *et al.*, 2007), este parámetro contempla compuestos que son difíciles de remover por los procesos de coagulación-floculación (Cheng y Chi, 2003; Ates *et al.*, 2009). Por lo tanto, se evaluó la remoción de materia orgánica natural (suspendida y disuelta) por las dos mejores combinaciones de coagulante-floculante, PDADMAC-PA1 y Poliamina-PA3. Para tal fin, se cuantificaron los contenidos de carbono orgánico disuelto (COD), color real, absorbancia UV a 254 nm y 272 nm, entre otros. Se realizaron pruebas de jarras, aplicando las dos mejores combinaciones coagulante-floculante PDADMAC-PA1 y Poliamina-PA3 con dosis de 1 mg/L y 0.1 mg/L, respectivamente, y para ambas combinaciones, para el periodo de estiaje (presencia de fitoplancton). Asimismo, se efectuó la medición de dichos parámetros posterior a una filtración con Whatman 40 (tamaño

de poro $>8 \mu\text{m}$), para simular la etapa filtración en medio granular (WHO, 2004), que se lleva a cabo en el tren de tratamiento de la PPMD.

Tabla 6.11 Resultados de remoción de materia orgánica en diferentes etapas de tratamiento

Parámetro	Agua cruda	Coagulación-Floculación		Filtración	
		PDADMAC-PA1	Poliamina-PA3	PDADMAC-PA1	Poliamina-PA3
COD [mg/L]	3.983	3.382	3.626	3.351	3.595
Color aparente [U Pt-Co]	165	22	49	19	42
Color real [U Pt-Co]	25	17	23	14	19
UV ₂₅₄ [cm ⁻¹]	0.038	0.036	0.037	0.034	0.036
UV ₂₇₂ [cm ⁻¹]	0.047	0.040	0.044	0.039	0.042
SUVA [L mg ⁻¹ m ⁻¹]	0.954	1.064	1.020	1.015	1.001
Turbiedad [UTN]	25.71	1.71	7.48	0.88	3.85
Clorofila-a [µg/L]	4.67	0.492	0.832	0	0
pH	7.62	7.54	7.56	7.52	7.57

En la Tabla 6.11 se observan los valores de los parámetros que se midieron para cada etapa de tratamiento. El agua cruda presentó un valor de COD igual a 3.983 mg/L, contenidos mayores a 3 mg/L se consideran relativamente altos, dado el peligro potencial que representan para la formación de subproductos de desinfección (SPD) (Ates *et al.*, 2009). El valor obtenido de absorbancia UV específica (SUVA), para el agua cruda, fue de 0.954 L mg⁻¹ m⁻¹. Se ha reportado que valores de SUVA $<2 \text{ L mg}^{-1} \text{ m}^{-1}$ son característicos de materia orgánica de tipo hidrofílica, con baja aromaticidad, y de bajo peso molecular (BPM), la cual no es susceptible a ser removida por coagulación-floculación (Volk *et al.*, 2000; Sharp *et al.*, 2006; Ates *et al.*, 2009). Mediante la coagulación-floculación se pudo reducir el contenido de color aparente en 86.7% y 70.3%, para PDADMAC-PA1 y Poliamina-PA3, respectivamente; así como el contenido de turbiedad en 93.3% y 70.9%, para las combinaciones respectivas; estos dos parámetros se asocian al contenido de materia suspendida. En cuanto a los parámetros asociados a materia orgánica disuelta (COD, color real, UV₂₅₄, UV₂₇₂), no se observan remociones significativas por coagulación-floculación, dada la naturaleza misma de la materia orgánica denotada por los valores de SUVA. Con respecto a la clorofila-a, se observó una mayor remoción con la combinación de PDADMAC-PA1, pero los valores residuales obtenidos con la combinación de Poliamina-PA3 se encuentran por debajo de los considerados como problema ($<3.6 \mu\text{g/L}$); con la filtración se redujo el contenido de clorofila-a para ambas combinaciones de reactivos. Cabe señalar que la combinación de coagulante PDADMAC manifestó mejores remociones de los parámetros evaluados que la combinación de coagulante Poliamina, lo cual concuerda con lo reportado en literatura, en donde el uso de un polímero catiónico de alto peso molecular permite remover mejor la MON, mediante el mecanismo de neutralización de cargas (Lee *et al.*, 2001; Kvinnesland y Odegaard, 2004; Bolto y Gregory, 2007); y en este caso el polímero coagulante Poliamina presentó menores remociones por ser

de menor peso molecular que el polímero PDADMAC. La filtración permitió reducir el contenido de materia orgánica suspendida (turbiedad y color aparente); no así para la materia orgánica disuelta, donde su remoción fue mínima.

El efluente obtenido después de la filtración, con la combinación PDADMAC-PA1, cumple con los valores normados de color real, turbiedad y pH (NOM-127-SSA1-1994); sin embargo, el color real remanente no cumple con el criterio que el Organismo Operador de la PPMD desea entregar, siendo de ≤ 5 U Pt-Co. Asimismo, está reportado que bajos valores de SUVA también son precursores importantes para la formación de subproductos de desinfección (SPD) (Tan *et al.*, 2005); y contribuye a la formación de SPD bromados, y también al crecimiento biológico en los sistemas de distribución de agua, al ser moléculas con mayor disponibilidad que las de alto peso molecular (Kristiana *et al.*, 2010). Por tanto mediante el acoplamiento del proceso de adsorción en carbón activado se desea disminuir el contenido de color real, así como la remoción de los componentes disueltos (COD y absorbancias UV).

6.2 Pruebas de adsorción

Las pruebas de adsorción en carbón activado se hicieron con la finalidad de evaluar la remoción de los compuestos disueltos remanentes del proceso de coagulación-floculación-sedimentación, y poder determinar el mejor carbón activado, la mejor dosis, y mejor pH. Para lo cual se efectuaron cinéticas de adsorción para determinar tiempos de contacto, y pruebas de isothermas de adsorción, siguiendo un DCC. Con este diseño se procedió a determinar las condiciones óptimas de remoción de materia orgánica (COD) con los modelos matemáticos determinados.

6.2.1 Caracterización de área superficial y potencial zeta de los carbones activados

Se procedió a realizar la caracterización de los tres carbones activados en términos de área superficial, diámetro de poro y potencial Z; con la finalidad de poder explicar la adsorción de materia orgánica natural en estos materiales. En la

Tabla 6.12 se muestran los valores de área superficial y diámetro de poro promedio (Dp) para los tres carbones activados seleccionados.

Tabla 6.12 Valores de área superficial y diámetro de poro de los tres carbones activados

Carbón	Área [m ² /g]	Dp [nm]
CG-700	319.55	3.082
CAGR-B	725.30	2.898
LQ-1000	824.40	2.574

El carbón mineral LQ-1000 presentó la mayor área superficial, pero el menor tamaño de poro. La menor área superficial fue cuantificada en el carbón de coco (CG-700), que a su vez

presenta el mayor diámetro de poro. En el caso del carbón mineral CAGR-B, su área superficial se sitúa casi $100 \text{ m}^2/\text{g}$ menor que el área del carbón LQ-100, y su diámetro de poro muy próximo al del carbón CG-700. En base a los diámetros de poro, los tres carbones activados son de tipo mesoporosos (2-50 nm) (Jung *et al.*, 2001; MWH, 2005), siendo recomendados para la adsorción de MON (Moreno-Castilla, 2004).

Los valores de potencial Z (mV) de los carbones activados, en función del pH se muestran en la Figura 6.3. Los tres carbones manifestaron una tendencia similar, siendo su carga superficial negativa entre valores de pH de 4 a 10 unidades. El punto isoeléctrico del carbón CG-700 se encuentra alrededor de pH 4; alrededor de 3.8 unidades de pH para el carbón CAGR-B; y aproximadamente en pH de 2.8 para el carbón LQ-1000. La carga negativa predominante de los carbones activados son atribuidas principalmente a grupos hidroxilos, carboxílicos y fenoles presentes en la superficie (Jung *et al.*, 2001; Moreno-Castillo, 2004), que en condiciones básicas de pH, se encuentran disociados manifestando la carga negativa; conforme el pH disminuye, los sitios disociados se van protonando, y grupos presentes en la superficie como pirenos o cromenos, que pueden aceptar protones, manifestando así una carga positiva (Moreno-Castillo, 2004; Bansal y Goyal, 2005).

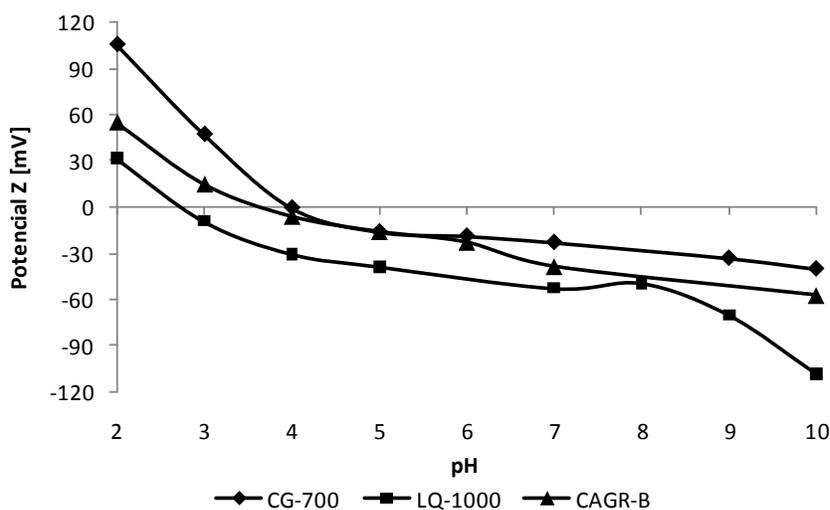


Figura 6.3 Potencial Z de los tres carbones activados

6.2.2 Cinéticas de adsorción para MON

En primera instancia, se evaluaron los tres carbones seleccionados mediante cinéticas de adsorción, cada uno bajo cuatro condiciones distintas (dosis de 5 y 40 mg/L, pH 5.5 y 8.5, en combinación), y con el efluente obtenido al final de la etapa de filtración, precedida por la etapa de coagulación-floculación con la combinación PDADMAC-PA1 (Tabla 6.11). Las cinéticas se realizaron con la finalidad de determinar el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio del proceso de adsorción de los parámetros indirectos de materia orgánica, al estar

en contacto con el carbón activado (CA). Los parámetros de COD, color real, UV_{254} y UV_{272} , fueron monitoreados durante las cinéticas. En la Figura 6.4 y Figura 6.5 se presentan los resultados promedio (dos réplicas) de las cinéticas de adsorción para el COD, a distintas condiciones y para los tres carbones activados.

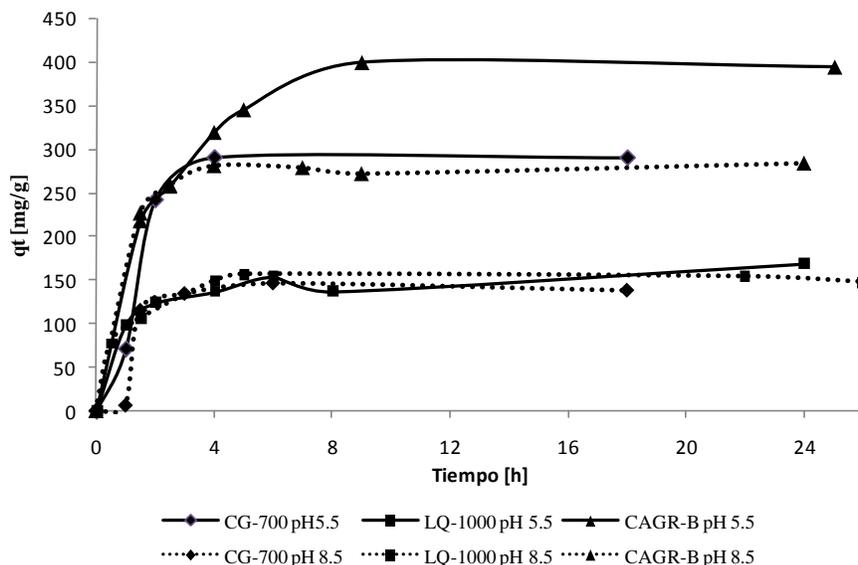


Figura 6.4 Cinéticas de adsorción para COD, dosis de 5 mg/L CA

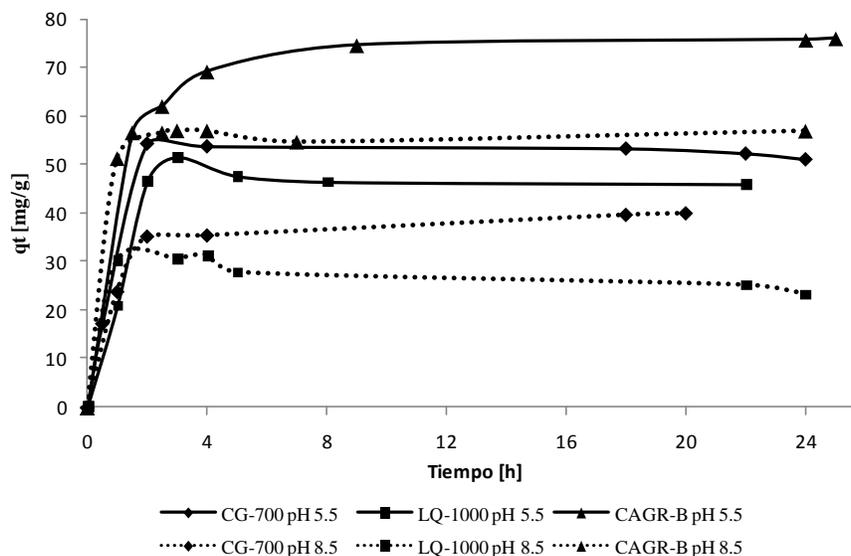


Figura 6.5 Cinéticas de adsorción para COD, dosis de 40 mg/L CA

Para las cuatro condiciones evaluadas, el carbón CAGR-B mostró una mayor capacidad de adsorción para COD. Los tres carbones activados presentaron una mayor capacidad de adsorción a una dosis de 5 mg/L y pH de 5.5; sin embargo, considerando las dosis de CA

aplicadas, la dosis de 40 mg/L y pH de 5.5 fue la condición que favoreció una mayor remoción de COD, para los tres carbones activados. En cuanto al tiempo de contacto, para las condiciones evaluadas, puede generalizarse (Figura 6.4 y Figura 6.5) que el carbón LQ-1000 y el carbón CG-700 alcanzan un estado de equilibrio a las cuatro horas de contacto, el carbón CARG-B alcanzó dicho estado en un tiempo estimado de ocho horas a pH de 5.5, para las dos dosis evaluadas; y un tiempo de cuatro horas a pH de 8.5 para ambas dosis. En la adsorción de MON en carbón activado, diferentes tiempos de contacto para alcanzar el equilibrio han sido reportados, siendo tiempos de siete días (McCreary y Snoeyink, 1980), intervalos de 3-5 d (Cook *et al.*, 2001), de 72 h (Chen *et al.*, 1996), de 48 h (Yang y Xing, 2009). Uyak *et al.* (2007) reportaron que la materia orgánica de naturaleza hidrofílica y de BPM ($SUVA < 2 \text{ L mg}^{-1} \text{ m}^{-1}$), se adsorbe de manera rápida dado que son moléculas pequeñas que se pueden difundir fácilmente a través de los poros del carbón activado. Bajo las condiciones experimentales que se reportan, todos los estudios mencionados determinaron que a menor valor de pH se tiene una mayor adsorción de MON.

En la Tabla 6.13 se muestran los valores obtenidos para los diferentes parámetros medidos al término de las cinéticas de adsorción, para los tres carbones activados y a las cuatro condiciones evaluadas. Todos los carbones y todas las condiciones experimentales evaluadas, permiten obtener efluentes con un color real final que cumple con la restricción de $\leq 5 \text{ U Pt-Co}$ obteniendo mejor desempeño el carbón CG-700. En términos generales, se obtuvieron mejores remociones de COD y de absorbancia UV, con la dosis de 40 mg/L, para los tres carbones; sin embargo, para las absorbancias UV no hay una diferencia notoria con la dosis de 5 mg/L. Bajo las condiciones evaluadas, el carbón CAGR-B presentó mejores disminuciones de COD y absorbancias UV, y cumpliendo con la restricción deseada de color real. Respecto a SUVA, los valores finales se mantienen por debajo de $2 \text{ L mg}^{-1} \text{ m}^{-1}$, indicando que las moléculas remanentes son de naturaleza hidrofílica y de BPM, como ya se mencionó previamente.

Tabla 6.13 Valores obtenidos de los parámetros al final de las cinéticas de adsorción

Carbón	Dosis [mg/L]	pH	COD [mg/L]	Color real [U Pt-Co]	UV ₂₅₄ [cm ⁻¹]	UV ₂₇₂ [cm ⁻¹]	SUVA [L mg ⁻¹ m ⁻¹]
CAGR-B	5	5.5	1.378	3	0.009	0.024	0.653
	5	8.5	1.933	4	0.004	0.022	0.207
	40	5.5	0.310	4	0.006	0.017	1.935
	40	8.5	1.070	1	0.001	0.020	0.093
CG-700	5	5.5	2.394	1	0.017	0.020	0.592
	5	8.5	2.869	1	0.023	0.024	0.961
	40	5.5	1.312	2	0.015	0.027	0.690
	40	8.5	2.173	1	0.015	0.025	1.143
LQ-1000	5	5.5	2.505	4	0.022	0.031	0.878
	5	8.5	2.613	4	0.017	0.027	0.651
	40	5.5	1.513	4	0.022	0.022	1.454
	40	8.5	2.421	4	0.020	0.029	0.826

Para evaluar la capacidad de adsorción de los carbones activados a las diferentes condiciones, se aplicaron cuatro modelos matemáticos de cinéticas de adsorción, pseudo-primer orden (Ecuación 4.2), de pseudo-segundo orden (Ecuación 4.3), de difusión intrapartícula (Ecuación 4.4), y de Elovich (Ecuación 4.5); mismos que son de los más aplicados a la adsorción de moléculas orgánicas (Tan *et al.*, 2008a; Amin, 2009).

En la Tabla 6.14 se presentan los valores del coeficiente de regresión (R^2) de los cuatro modelos cinéticos evaluados, para los tres carbones activados y condiciones; en cuanto a COD. Para este parámetro, los datos experimentales se ajustaron mejor al modelo matemático cinético de pseudo-segundo orden. Debido a que este modelo fue desarrollado para describir una adsorción química y los resultados son adecuadamente descritos por dicho modelo, se puede considerar que la adsorción de materia orgánica disuelta presente en el agua clarificada de la presa de Madín, fue de tipo químico. Este resultado concuerda con la adsorción de diversas moléculas orgánicas (Ho y McKay, 1999; Tan *et al.*, 2008b).

Tabla 6.14 Valores de coeficientes de regresión (R^2) de los modelos evaluados para la adsorción de COD

Carbón	Dosis [mg/L]	pH	Pseudo 1° Orden	Pseudo 2° Orden	Intra-difusión	Elovich
CAGR-B	5	5.5	0.5689	0.9994	0.7108	0.8401
	5	8.5	0.0795	0.9980	0.5005	0.4602
	40	5.5	0.7424	0.9999	0.5799	0.8837
	40	8.5	0.1377	0.9998	0.3631	0.3256
CG-700	5	5.5	0.0469	0.9697	0.4453	0.3257
	5	8.5	0.0003	0.9566	0.0351	0.1173
	40	5.5	0.8035	0.9998	0.5693	0.9072
	40	8.5	0.0328	0.9990	0.3815	0.2904
LQ-1000	5	5.5	0.1891	0.9922	0.6829	0.7635
	5	8.5	0.2807	0.9083	0.3713	0.1446
	40	5.5	0.0319	0.9320	0.1898	0.1384
	40	8.5	0.4109	0.9963	0.0861	0.5102

En la Figura 6.6 se muestra la representación lineal del modelo de pseudo-segundo orden (t vs t/qt), para COD a 5 mg/L de dosis y pH de 8.5. Con el ajuste lineal de dicho modelo es posible calcular los valores de la capacidad de adsorción al equilibrio (q_e), a partir de la pendiente de la recta; así como el valor de la constante de velocidad (k_2), obtenida por la intersección con el eje de las ordenadas. Dado que todos los carbones activados permitieron producir efluentes que cumplieron con el límite de color real ≤ 5 U Pt-Co (Tabla 6.13), que debe cumplir el organismo operador para la entrega de esta agua; y que en general, la concentración de todos los compuestos orgánicos puede ser mejor determinada mediante la concentración de COD, (Sontheimer *et al.*, 1988; Schreiber *et al.*, 2005); en la Tabla 6.15 se presentan los valores

obtenidos de q_e y k_2 , del parámetro COD; para los tres carbones activados, a las condiciones experimentales evaluadas.

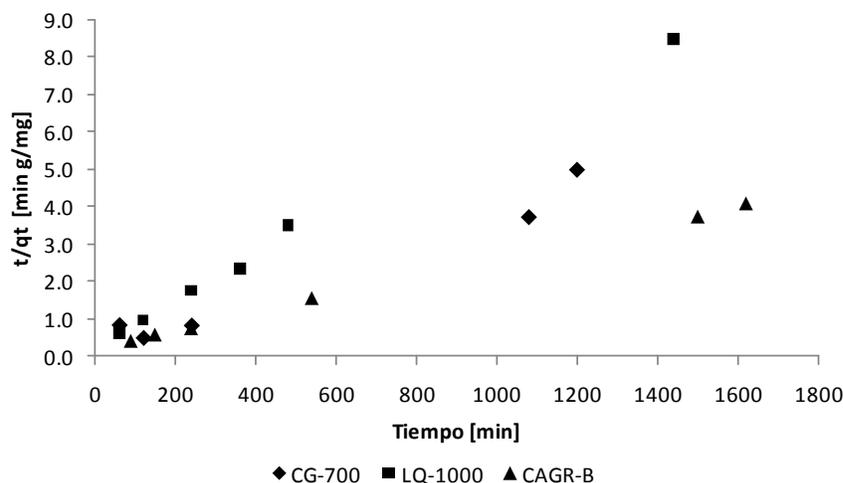


Figura 6.6 Ajuste de los datos experimentales mediante el modelo lineal de pseudo-segundo orden (pH 5.5, dosis de 5 mg/L)

Tabla 6.15 Valores de la capacidad de adsorción (q_e) y la constante de velocidad (k_2), calculadas del modelo de pseudo segundo orden para COD

Carbón	Dosis [mg/L]	pH	q_e [mg/g]	k_2 [g/mg h]
CAGR-B	5	5.5	416.667	0.0016
	5	8.5	285.714	0.0142
	40	5.5	77.519	0.0249
	40	8.5	57.143	0.2172
CG-700	5	5.5	256.410	0.0079
	5	8.5	129.870	0.0944
	40	5.5	54.054	0.0254
	40	8.5	40.650	0.0597
LQ-1000	5	5.5	169.492	0.0130
	5	8.5	151.515	0.0246
	40	5.5	42.769	0.0961
	40	8.5	34.014	0.5241

El carbón activado que presentó una mejor capacidad de adsorción (q_e) para COD fue el CAGR-B, seguido del carbón CG-700, y por último el carbón LQ-1000. Estos resultados se pueden explicar en función de las propiedades de los carbones activados. El carbón LQ-1000 manifestó menor capacidad de adsorción para MON (COD), a pesar de contar con mayor área superficial, y posee un diámetro promedio de poro de aproximadamente 2.6 nm (

Tabla 6.12). Está reportado (Ebie *et al.*, 2001; Bansal y Goyal, 2005) que diferentes fracciones de la materia orgánica natural poseen un diámetro molecular promedio de 3 nm; por lo tanto, es de esperarse que diámetros de poros cercanos a este valor permitan un acceso adecuado a las moléculas presentes de MON, las cuales son moléculas pequeñas y de BPM, como se estima con base en los bajos valores obtenidos de absorbancias UV y de SUVA (Tabla 6.11). En comparación con el carbón LQ-1000, los carbones CAGR-B y CG-700 presentaron mayor capacidad de adsorción de COD, atribuido al diámetro promedio de poro (aproximadamente 2.9 y 3.1 nm, respectivamente) cercano al diámetro molecular de 3 nm de la MON. El área superficial del carbón CAGR-B fue mayor que la del CG-700, por lo que el primero tendría más cantidad de poros que el segundo carbón, y en consecuencia manifestar mayor adsorción de MON, comprobado por los resultados experimentales obtenidos en las cinéticas.

Con respecto a los valores de pH evaluados, y comparando dosis similares, se observa que *qe* es mayor a pH menor; concordando con estudios de adsorción de materia orgánica natural como se mencionó previamente. Esta mayor capacidad de adsorción a menor pH se atribuye a que las sustancias húmicas se adsorben mejor a valores bajo de pH que a valores altos, debido al incremento de iones H^+ , que favorece que las sustancias húmicas se encuentran en forma molecular, es decir, no iónica o menos solubles (McCreary y Snoeyink, 1980; Najm *et al.*, 1991; Yang y Xing, 2009). De igual modo, el incremento de iones hidronio permite disminuir la carga negativa de los carbones activados, denotado por el potencial Z (Figura 6.3), permitiendo la adsorción por interacciones hidrofóbicas, entre la MON en estado no iónico y los grupos funcionales no iónicos del carbón activado (Moreno-Castilla, 2004; Bansal y Goyal, 2005). Sin embargo, a los pHs experimentales evaluados, no toda la MON llegó a estar en forma no iónica, puesto que el punto isoeléctrico de ésta se encuentra entre pH de 2-3, y a valores de pH mayores que dicho intervalo, la carga dominante de la MON es negativa (Bjelopavlic *et al.*, 1999; Parsons y Jefferson, 2006). En el caso del carbón activado, los tres mantuvieron una carga negativa principalmente, pero no se descartan sitios sobre la superficie con cargas positivas, por lo que también se puede considerarse la presencia de interacciones electrostáticas (fuerzas de Van der Waals y puentes de hidrógeno) en la adsorción de MON en carbón activado (Newcombe y Drikas, 1997; Moreno-Castilla, 2004).

En base a las cinéticas de adsorción realizadas, se deduce que para la adsorción de COD, el mejor carbón es el CAGR-B, empleando un menor pH. Sin embargo, dado el amplio intervalo de sustancias que componen la MON, es difícil describir matemáticamente la adsorción de ésta en carbón activado, debido a que los modelos cinéticos de adsorción asumen implícitamente una sola molécula presente en el medio, por tanto se esperan variaciones cuando estos modelos son usados para describir la adsorción de sustancias húmicas en carbón activado. De igual modo, la información obtenida al equilibrio no puede ser descrita por isotermas tradicionales de un solo componente, cuando se emplea el COD como parámetro de

concentración de MON. Esto último se debe a que la adsorción de MON al equilibrio varía por la gran complejidad y diversidad molecular presente (Najm *et al.*, 1991; Li *et al.*, 2002). Dada la complejidad de la MON, se propone evaluar la remoción de MON con el proceso de adsorción mediante el uso de la herramienta de diseño de experimentos. Este método ayuda a optimizar los parámetros seleccionados de influencia, con un número mínimo de experimentos, así como analizar la interacción entre los parámetros (Tan *et al.*, 2008c; Islam *et al.*, 2009).

6.2.3 Diseño experimental para la adsorción de MON

Se decidió evaluar el proceso de adsorción mediante la MSR, aplicando un DCC para determinar la mejor dosis de carbón activado y el mejor pH de tratamiento. Se estudiaron los dos mejores carbones que resultaron de las pruebas experimentales de las cinéticas de adsorción, CAGR-B y CG-700. El agua que se empleó para estas pruebas, fue la obtenida después de la etapa de filtración, del efluente clarificado de coagulación-floculación producido por la combinación PDADMAC-PA1.

El diseño experimental central compuesto utilizó tres factores de diseño: concentración de MON (COD), pH del agua, y dosis de CA. En la Tabla 5.9 se presenta la matriz codificada del DCC empleado para estas pruebas de adsorción; y los valores reales o no codificados de los factores de diseño se muestran en la Tabla 5.10. Los niveles de COD se seleccionaron en base al resultado obtenido en el agua después de filtración, considerando un valor de 3.5 mg/L de COD como punto central; y moviéndose una unidad arriba y una unidad abajo, para el nivel superior (4.5 mg/L COD) e inferior (2.5 mg/L). Para alcanzar dichos niveles de COD, al agua a tratar se le adicionó solución de ácidos fúlvicos. Las dosis de carbón activado se seleccionaron en base a reportes en literatura, para la adsorción de MON; así como el intervalo de pH. Las variables de respuesta fueron COD residual (rCOD), color residual (rCa), y los residuales de absorbancia UV a 254 y 272 nm (rUV₂₅₄ y rUV₂₇₂).

6.2.3.1 Resultados experimentales

En la Tabla 6.16 y Tabla 6.17 se muestran los valores reales de los factores de diseño (COD, pH y dosis de CA) de la matriz experimental empleada; así como los resultados experimentales obtenidos para las variables de respuesta (rCOD, rCa, rUV₂₅₄ y rUV₂₇₂), para los carbones CAGR-B y CG-700, respectivamente. Los valores iniciales de color real, y absorbancias UV (254 y 272 nm) correlacionaron con el valor inicial de carbono orgánico disuelto, denotadas por las Ecuaciones 6.22 ($R^2=0.994$), 6.23 ($R^2=0.998$) y 6.24 ($R^2=0.998$), respectivamente.

$$iCa = 20.147COD - 46.315 \quad (\text{Ec. 6.22})$$

$$iUV_{254} = 0.0187COD - 0.0232 \quad (\text{Ec. 6.23})$$

$$iUV_{272} = 0.0446COD - 0.0808 \quad (\text{Ec. 6.24})$$

Donde:

COD: valor inicial de carbono orgánico disuelto [mg/L]

iCa: color real inicial en pruebas de adsorción [U Pt-Co]

iUV₂₅₄: absorbancia ultravioleta inicial, a 254 nm [cm⁻¹]

iUV₂₇₂: absorbancia ultravioleta inicial, a 272 nm [cm⁻¹]

Tabla 6.16 Resultados experimentales del DCC de adsorción, carbón CAGR-B

Experimento	Factores de diseño			Variables de respuesta			
	COD [mg/L]	pH	Dosis [mg/L]	rCOD [mg/L]	rCa [U Pt-Co]	rUV ₂₅₄ [cm ⁻¹]	rUV ₂₇₂ [cm ⁻¹]
1	2.9	6.1	12.1	1.812	3	0.009	0.041
2	4.1	6.1	12.1	2.710	17	0.025	0.071
3	2.9	7.9	12.1	2.068	4	0.023	0.043
4	4.1	7.9	12.1	2.756	22	0.033	0.078
5	2.9	6.1	32.9	1.346	4	0.025	0.020
6	4.1	6.1	32.9	2.518	22	0.024	0.069
7	2.9	7.9	32.9	1.475	6	0.026	0.041
8	4.1	7.9	32.9	1.709	24	0.023	0.069
9	2.5	7	22.5	1.229	2	0.016	0.016
10	4.5	7	22.5	1.916	34	0.049	0.086
11	3.5	5.5	22.5	1.419	6	0.025	0.035
12	3.5	8.5	22.5	1.564	7	0.026	0.042
13	3.5	7	5	2.817	12	0.038	0.036
14	3.5	7	40	1.275	7	0.011	0.027
15	3.5	7	22.5	2.265	14	0.010	0.044
16	3.5	7	22.5	2.268	13	0.007	0.045
17	3.5	7	22.5	1.981	13	0.011	0.046
18	3.5	7	22.5	2.304	17	0.010	0.041
19	3.5	7	22.5	2.022	14	0.012	0.043
20	3.5	7	22.5	2.144	14	0.01	0.044

Tabla 6.17 Resultados experimentales del DCC de adsorción, carbón CG-700

Experimento	Factores de diseño			Variables de respuesta			
	COD [mg/L]	pH	Dosis [mg/L]	rCOD [mg/L]	rCa [U Pt-Co]	rUV ₂₅₄ [cm ⁻¹]	rUV ₂₇₂ [cm ⁻¹]
1	2.9	6.1	12.1	2.321	8	0.012	0.042
2	4.1	6.1	12.1	2.780	27	0.048	0.093
3	2.9	7.9	12.1	2.644	7	0.017	0.038
4	4.1	7.9	12.1	2.815	27	0.051	0.097
5	2.9	6.1	32.9	2.586	6	0.013	0.041
6	4.1	6.1	32.9	2.678	23	0.041	0.091
7	2.9	7.9	32.9	2.679	10	0.025	0.044
8	4.1	7.9	32.9	2.803	27	0.047	0.086
9	2.5	7	22.5	2.368	3	0.010	0.026
10	4.5	7	22.5	4.185	43	0.040	0.095
11	3.5	5.5	22.5	2.596	9	0.033	0.039
12	3.5	8.5	22.5	3.404	12	0.038	0.040
13	3.5	7	5	3.191	10	0.033	0.036
14	3.5	7	40	2.257	14	0.026	0.038
15	3.5	7	22.5	3.071	18	0.017	0.061
16	3.5	7	22.5	3.407	17	0.014	0.062
17	3.5	7	22.5	3.412	18	0.014	0.062

18	3.5	7	22.5	3.405	16	0.016	0.063
19	3.5	7	22.5	2.712	21	0.023	0.057
20	3.5	7	22.5	2.993	18	0.017	0.610

Los valores mínimos y máximos de las pruebas experimentales siguiendo el diseño central compuesto por duplicado, se muestran en la Tabla 6.18. Puede observarse que el carbón mineral CAGR-B mostró un mejor desempeño de remoción de MON, puesto que los intervalos de los valores residuales resultantes fueron menores que los producidos por el carbón de cáscara de coco CG-700. Estas mejores remociones son atribuidas principalmente al diámetro de poro del carbón y al área superficial, como ya se mencionó previamente.

Tabla 6.18 Intervalos de resultados experimentales de las variables de respuesta para los carbones evaluados

Carbón activado	rCOD [mg/L]	rCa [U Pt-Co]	rUV ₂₅₄ [cm ⁻¹]	rUV ₂₇₂ [cm ⁻¹]
CAGR-B	1.18-3.388	2-38	0.006-0.049	0.016-0.086
CG-700	1.912-4.185	3-43	0.010-0.051	0.024-0.610

6.2.3.2 Análisis estadístico

Con los resultados experimentales obtenidos se procedió a realizar el análisis estadístico (con StatGraphics), que permitió determinar los factores de diseño (concentración de COD, pH y dosis de carbón activado) e interacciones entre éstos que afectan al proceso de adsorción; así como la obtención de modelos matemáticos estadísticos para describir el comportamiento de las variables de respuesta (rCOD, rCa, rUV₂₅₄ y rUV₂₇₂), los cuales permitieron la optimización del proceso de adsorción en términos de dosis y pH.

Se desarrollaron ocho modelos matemáticos de regresión (Ec. 6.25-6.32), los cuales fueron evaluados mediante las pruebas de R^2 y de *Falta-de-ajuste*, valores que se muestran en la Tabla 6.19. R^2 señala que tan adecuado es el modelo estadístico para describir los datos experimentales; un modelo se considera válido y adecuado para realizar una predicción a partir de 0.7, siendo mejor conforme se aproxime al 100% (Rigas *et al.*, 2007; Gutiérrez y De la Vara, 2008). La prueba *Falta-de-ajuste* indica si el orden matemático del modelo desarrollado es adecuado para describir el comportamiento de los datos experimentales, para lo cual es necesario obtener un valor ≥ 0.05 (Azargohar y Dalai, 2005; Gutiérrez y De la Vara, 2008).

Ecuaciones

CAGR-B

$$rCa = 14.6 + 8.98COD + 1.33pH - 0.21Dosis + 1.94COD^2 - 2.66pH^2 - 1.6Dosis^2 \quad (\text{Ec. 6.25})$$

$$rCOD = 2.26 + 0.28COD + 0.12pH - 0.31Dosis - 0.2COD^2 - 0.17pH^2 + 0.09(pH)(Dosis) + 0.07Dosis^2 \quad (\text{Ec. 6.26})$$

$$rUV_{254} = 0.012 + 0.007COD + 0.002pH - 0.004Dosis + 0.006COD^2 - 0.001(COD)(pH) - 0.004(COD)(Dosis) + 0.004pH^2 - 0.002(pH)(Dosis) + 0.003Dosis^2 \quad (\text{Ec. 6.27})$$

$$rUV_{272} = 0.042 + 0.019COD + 0.003pH - 0.005Dosis + 0.006COD^2 - 0.001(COD)(pH) - 0.002Dosis^2 \quad (\text{Ec. 6.28})$$

CG-700

$$rCa = 17.64 + 10.44COD + 0.99pH - 0.49Dosis + 2.08COD^2 - 2.07pH^2 - 1.27Dosis^2 \quad (\text{Ec. 6.29})$$

$$rCOD = 3.04 + 0.29COD + 0.17pH - 0.04Dosis - 0.06COD^2 - 0.08pH^2 - 0.09Dosis^2 \quad (\text{Ec. 6.30})$$

$$rUV_{254} = 0.020 + 0.012COD + 0.002pH - 0.002Dosis + 0.003COD^2 + 0.006pH^2 + 0.004Dosis^2 \quad (\text{Ec. 6.31})$$

$$rUV_{272} = 0.061 + 0.023COD + 0.001pH - 0.001Dosis + 0.004COD^2 - 0.002(COD)(Dosis) - 0.004pH^2 - 0.004Dosis^2 \quad (\text{Ec. 6.32})$$

Tabla 6.19 Valores de R^2 y *Falta-de-ajuste* para los modelos de las variables de respuesta, pruebas de adsorción

Variables de respuesta	CG-700		CAGR-B	
	R^2	<i>Falta-de-ajuste</i>	R^2	<i>Falta-de-ajuste</i>
rCa	0.947	0.7983	0.950	0.1023
rCOD	0.584	0.0777	0.811	0.0570
rUV ₂₅₄	0.880	0.4285	0.787	0.0004
rUV ₂₇₂	0.823	0.0001	0.841	0.0001

Los valores de R^2 para el carbón CAGR-B (Tabla 6.19) se pueden considerar adecuados siendo éstos mayores a 0.78. Los modelos de rCa y rCOD, para este carbón, cumplen también con la prueba *Falta-de-ajuste*, siendo adecuados para efectuar la optimización con estas variables. El carbón CG-700 obtuvo valores adecuados de R^2 para las variables de respuesta; excepto para rCOD, cuyo valor fue de 0.584, por lo que pueden esperarse variaciones en el cálculo de esta variable. En cuanto a la prueba *Falta-de-ajuste*, el modelo de la variable rUV₂₇₂ no cumplió esta condición; la cual fue favorable para las otras tres variables.

En la Tabla 6.20 se encuentra el análisis de varianza (ANOVA) de los modelos matemáticos obtenidos de las variables de respuesta (rCa, rCOD, rUV₂₅₄ y rUV₂₇₂) para los carbones activados CG-700 y CAGR-B. El contenido inicial de carbono orgánico disuelto (COD) resultó significativo ($p < 0.05$) para los ocho modelos matemáticos, puesto que la materia orgánica a remover está determinada por este parámetro principalmente. De igual modo el término COD² mostró ser significativo para todos los modelos, excepto para la variable rCOD del carbón CG-700. El término COD se presentó como parte de la interacción con la Dosis en la variable rUV₂₅₄ del carbón CAGR-B. El término pH fue significativo para las variables rCa y rCOD, para ambos carbones activados; así como para la variable rUV₂₇₄ del carbón CAGR-B. También en algunos casos, aparece como pH² en casi todas las variables de respuesta; señalando así la importancia que tiene el pH en el proceso de adsorción con carbón activado. La Dosis de carbón activado también resultó ser significativa para las variables de respuesta,

apareciendo como término individual, como Dosis² o como parte de una interacción con otros factores. Dado que es la dosis de carbón activado la que permite remover por adsorción el contenido de materia orgánica presente.

Tabla 6.20 ANOVA de los modelos obtenidos para los dos carbonos activados

Modelos	CG-700		CAGR-B	
	Ecuación	Términos significativos (p<0.05)	Ecuación	Términos significativos (p<0.05)
rCa	6.28	COD (0.0000) pH (0.0370) COD ² (0.0000) pH ² (0.0001) Dosis ² (0.0072)	6.32	COD (0.0000) pH (0.0008) COD ² (0.0000) pH ² (0.0000) Dosis ² (0.0001)
rCOD	6.29	COD (0.0001) pH (0.0119)	6.33	COD (0.0000) pH (0.0130) COD ² (0.0000) pH ² (0.0001) pH*Dosis (0.0005)
rUV ₂₅₄	6.30	COD (0.0000) Dosis (0.0478) COD ² (0.0020) pH ² (0.0000) Dosis ² (0.0001)	6.34	COD (0.0000) Dosis (0.0007) COD ² (0.0000) COD*Dosis (0.0062) pH ² (0.0013) Dosis ² (0.0058)
rUV ₂₇₂	6.31	COD (0.0000) COD ² (0.0424)	6.35	COD (0.0000) pH (0.0466) Dosis (0.0017) COD ² (0.0006)

En la Figura 6.7 se presentan las superficies de respuesta obtenidas para las variables rCOD (a) y rCa (b) del carbón activado CAGR-B, puesto que estas dos variables cumplieron con las pruebas de R² y Falta-de-ajuste.

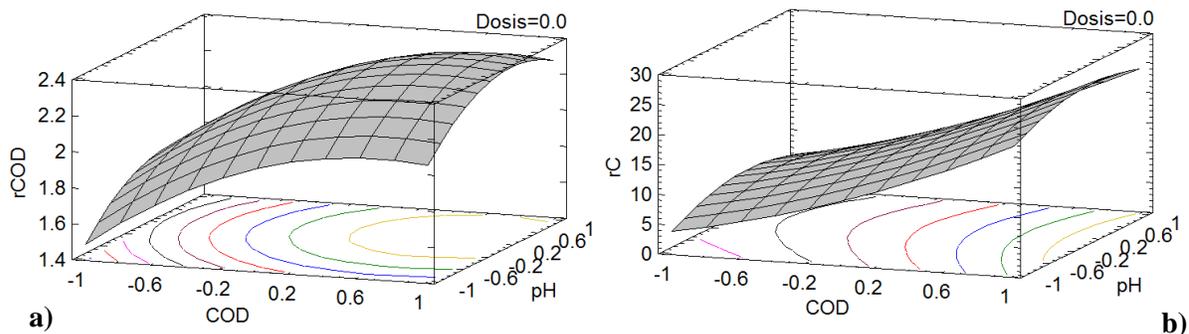


Figura 6.7 Superficie de respuesta de las variables rCOD y rCa, carbón CAGR-B

Los valores residuales de cada parámetro (carbono orgánico disuelto y color real) están representados en función de la concentración inicial de COD y del valor de pH evaluados experimentalmente, así como a una dosis constante de carbón activado; dichos factores están

expresados en términos codificados. Para la variable rCOD (a) se puede observar que a menor pH, es posible tener una mayor reducción en la concentración residual de COD que a mayor valor de pH; comportamiento que aplica a todos los niveles de concentraciones iniciales de carbono orgánico disuelto (COD). De manera general, el comportamiento del color real residual (rCa) (b) presentó una tendencia similar a la de rCOD, donde hay una mayor remoción de color a valores menores de pH; indicando la relación que existe entre el contenido de materia orgánica (COD) y el color (Matilainen *et al.*, 2010).

6.2.3.3 Optimización

Con los modelos estadísticos obtenidos (Ec. 6.28-6.35) de las variables de respuesta (rCa, rCOD, rUV₂₅₄ y rUV₂₇₂), para los dos carbones activados CAGR-B y CG-700, se procedió a calcular los valores óptimos de dosis de carbón activado (Dosis) (Tabla 6.21 y Tabla 6.22), para tratar agua con diferentes concentraciones iniciales de materia orgánica (COD) y a tres valores de pH: pH natural del agua (7.52), valor mínimo aceptable por la NOM-127-SSA1-1994 (6.5), y valor mínimo experimental (5.5); Se consideró la disminución del valor de pH, dado que la adsorción de materia orgánica se favoreció de esta manera, señalado por los resultados experimentales obtenidos, y como ha sido reportado previamente (Moreno-Castilla, 2004). Asimismo, se incluyeron los valores estimados de las variables de respuesta rCa y rCOD, obtenidos bajo las condiciones óptimas, y remoción (%) de las absorbancias UV. Se incluyó también el costo estimado total en función del costo de la cantidad necesaria de HCl para disminuir el pH y del costo de la dosis aplicada de carbón activado.

La Tabla 6.21 muestra la optimización del proceso de adsorción para el carbón activado CAGR-B. Para la concentración más alta evaluada de materia orgánica (4.5 mg/L COD), y a los tres valores de pH determinados, es posible remover el carbono orgánico disuelto a valores de 2.0 mg/L; el cual es el valor de referencia establecido por la Comunidad Europea, para entregar agua a los usuarios (Humbert *et al.*, 2005), se tomó esta criterios puesto que para este parámetro no hay normatividad mexicana que lo regule. El color real no pudo ser removido al valor criterio establecido para entrega de agua potable por el organismo operador de la PPMD (≤ 5 U Pt-Co); esta deficiencia de remoción se puede atribuir, a que el contenido de color real inicial es muy alto (46 U Pt-Co) a causa del reactivo de ácidos fúlvicos empleado para incrementar el contenido de materia orgánica. Para este nivel de materia orgánica, se recomienda mantener el pH natural de 7.52, y adicionar una dosis de 32.2 mg/L de CAGR-B; para obtener un efluente con 2.0 mg/L COD, 33 U Pt-Co y remociones de 44.3 y 28.6 % para UV₂₅₄ y UV₂₇₂, respectivamente. Para tratar un agua con un valor de 4.1 mg/L COD, se recomienda reducir el pH a 5.5 y aplicar una dosis de CA de 15.1 mg/L, con la que se puede reducir el COD a un valor de 2.0 mg/L, el color real a 15 U Pt-Co y mostrar remociones respectivas de UV₂₅₄ y UV₂₇₂, de 59.3 y 61.2 %. Para el nivel de 3.5 mg/L de COD, el cual es próximo al valor producido después de coagulación-floculación-sedimentación-filtración, con

la combinación PDADMAC-PA1 (Tabla 6.11); es posible cumplir con los criterios establecidos de color real (≤ 5 U Pt-Co) y COD (2 mg/L), mediante la adición de una dosis de CA de 15 mg/L, a un pH de 5.5. En cuanto al costo total estimado, puede observarse que se incrementa con el consumo de HCl para disminuir el pH del agua; sin embargo, es necesario hacer esta reducción para obtener un efluente que cumpla con las características y criterios establecidos.

Tabla 6.21 Condiciones óptimas de tratamiento por adsorción para diferentes concentraciones de materia orgánica, carbón CAGR-B

Parámetros	Niveles de materia orgánica								
	0	0	0	1	1	1	1.68	1.68	1.68
iCa [U Pt-Co]	23	23	23	35	35	35	46	46	46
iCOD [mg/L]	3.5	3.5	3.5	4.1	4.1	4.1	4.5	4.5	4.5
iUV ₂₅₄ [cm ⁻¹]	0.041	0.041	0.041	0.054	0.054	0.054	0.061	0.061	0.061
iUV ₂₇₂ [cm ⁻¹]	0.076	0.076	0.076	0.103	0.103	0.103	0.119	0.119	0.119
pH	5.5	6.5	7.52	5.5	6.5	7.52	5.5	6.5	7.52
Dosis [mg/L]	15	27	40	15.1	40	40	40	24	32.2
rCa[U Pt-Co]	5	13	10	15	19	20	20	33	33
rCOD [mg/L]	2.0	2.0	2.0	2.0	1.8	2.0	0.9	2.0	2.0
%RemUV ₂₅₄	46.3	73.2	65.9	59.3	70.4	25.9	21.3	32.8	44.3
%RemUV ₂₇₂	47.4	50.0	60.5	61.2	74.8	56.3	35.3	25.2	28.6
HCl 36.5% [mL/m ³]	35.4	18.5	0	35.4	18.5	0	35.4	18.5	0
Costo HCl [USD/m ³]	0.468	0.244	0	0.468	0.244	0	0.468	0.244	0
Costo carbón [USD/m ³]	0.09	0.161	0.239	0.09	0.239	0.239	0.239	0.143	0.192
Costo total estimado [USD/m ³]	0.558	0.405	0.239	0.558	0.483	0.239	0.707	0.387	0.192

La Tabla 6.22 presenta las condiciones óptimas del tratamiento por adsorción empleando el carbón CG-700. De manera general, se puede observar que el costo total estimado es mayor para los tratamientos que requieren la adición de HCl, que aquellos a valor de pH natural (7.52); los tratamientos del carbón CG-700 representan un menor costo total estimado que los del carbón CAGR-B. Sin embargo, las dosis aplicadas del carbón activado CG-700 (todas de 40 mg/L) no fueron suficientes para disminuir el contenido de color real y carbono orgánico disuelto, resultando en valores mayores a los criterios de calidad establecidos (≤ 5 U Pt-Co y 2 mg/L COD), para todos los niveles de materia orgánica y pH evaluados. La dosis que permitió obtener valores cercanos a los criterios de color real y carbono orgánico, fue de 40 mg/L para un agua con 3.5 mg/L COD, y 5.5 unidades de pH; bajo estas condiciones se produjo un efluente con COD de 2.2 mg/L, 6 U Pt-Co.

Tabla 6.22 Condiciones óptimas de tratamiento por adsorción para diferentes concentraciones de materia orgánica, carbón CG-700

Parámetros	Niveles de materia orgánica								
	0	0	0	1	1	1	1.68	1.68	1.68
iCa [U Pt-Co]	23	23	23	35	35	35	46	46	46
iCOD [mg/L]	3.5	3.5	3.5	4.1	4.1	4.1	4.5	4.5	4.5
iUV ₂₅₄ [cm ⁻¹]	0.041	0.041	0.041	0.054	0.054	0.054	0.061	0.061	0.061
iUV ₂₇₂ [cm ⁻¹]	0.076	0.076	0.076	0.103	0.103	0.103	0.119	0.119	0.119
pH	5.5	6.5	7.52	5.5	6.5	7.52	5.5	6.5	7.52
Dosis [mg/L]	40	40	40	40	40	40	40	40	40
rCa[U Pt-Co]	6	12	13	18	25	26	29	35	37
rCOD [mg/L]	2.2	2.6	2.8	2.2	2.6	2.8	2.1	2.5	2.7
%RemUV ₂₅₄	7.3	29.3	24.4	13.0	18.5	13.0	1.6	6.6	1.6
%RemUV ₂₇₂	53.9	39.5	38.2	42.7	32.0	31.1	33.6	24.4	23.5
HCl 36.5% [mL/m ³]	35.4	18.5	0	35.4	18.5	0	35.4	18.5	0
Costo HCl [USD/m ³]	0.468	0.244	0	0.468	0.244	0	0.468	0.244	0
Costo carbón [USD/m ³]	0.099	0.099	0.099	0.099	0.099	0.099	0.099	0.099	0.099
Costo total estimado [USD/m ³]	0.567	0.343	0.099	0.567	0.343	0.099	0.567	0.343	0.099

Comparando la remoción de materia orgánica, bajo las condiciones iniciales de 3.5 mg/L COD, 23 U Pt-Co, 0.041 cm⁻¹ y 0.076 cm⁻¹, de UV₂₅₄ y UV₂₇₂, respectivamente. Aplicando una dosis de 15 mg/L CAGR-B y 40 mg/L CG-700, a un valor de pH de 5.5, se pueden obtener las mejores remociones de COD y color real, para ambos carbones activados. Bajo estas condiciones y dosis, el carbón CAGR-B representó un menor costo total que el carbón CG-700; por lo que para tratar el efluente producido al final de las etapas de coagulación-floculación-sedimentación-filtración, empleando los reactivos PDADMAC-PA1, se recomienda aplicar el carbón CAGR-B a una dosis de 15 mg/L, que implica un costo de 0.558 USD/m³.

7. CONCLUSIONES

Mediante la aplicación de los procesos fisicoquímicos de coagulación-floculación y adsorción en carbón activado, fue posible remover eficientemente materia orgánica natural (cuantificada en términos de parámetros globales indirectos) del agua de la presa Madín.

Se determinó que para tratar agua de la presa Madín en época de lluvias (477 UTN y 3757 U Pt-Co), la mejor combinación técnica-económica fue la del reactivo coagulante Poliamina con reactivo floculante Poliamina de bajo peso molecular (PA3), y aplicando las dosis óptimas obtenidas en este estudio, de 2.76 mg/L y 0.36 mg/L, respectivamente. Con dicha combinación fue posible la remoción de materia orgánica suspendida, obteniendo al final de esta etapa de coagulación-floculación, un efluente con 2.43 UTN, 6 U Pt-Co y un volumen de lodos de 11 mL/L.

Con las mejores dosis obtenidas en este estudio de 1 mg/L de PDADMAC y 0.1 mg/L de Poliamina1, para tratar agua de la presa Madín en época de estiaje (presencia de algas, 4.67 µg/L clorofila-a, 3.983 mg/L carbono orgánico disuelto, 165 U Pt-Co color aparente, 25 U Pt-Co color real y 25.71 UTN), fue posible remover eficientemente materia orgánica suspendida por coagulación-floculación-sedimentación-filtración (efluente: 0 µg/L clorofila-a, 0.88 UTN y 19 U Pt-Co color aparente); no así para materia orgánica disuelta (3.351 mg/L COD y 14 U Pt-Co), que no cumplió con los criterios de calidad establecidos (≤ 5 U Pt-Co color real y 2 mg/L COD, puesto que valores de COD mayores a 3 mg/L representan un peligro potencial para la formación de subproductos de la desinfección).

En base a pruebas de cinéticas de adsorción y pruebas con la metodología de superficie de respuesta, el mejor carbón activado evaluado para la remoción de la materia orgánica natural remanente de los procesos de coagulación-floculación-sedimentación-filtración, fue uno mineral bituminoso CAGR-B. Siendo necesario aplicar una dosis de CA de 15 mg/L y reduciendo el pH del agua a un valor de 5.5, para tratar un efluente con las características de 3.5 mg/L COD. Al término de la etapa de adsorción se logró producir un agua que cumple con los criterios establecidos de ≤ 5 U Pt-Co color real y 2 mg/L COD.

Aplicando los procesos de coagulación-floculación (época de estiaje) y adsorción en carbón activado para tratar agua cruda de la presa Madín, bajo las mejores condiciones determinadas, el costo total estimado de tratamiento global fue de 0.58 USD/m³.

8. RECOMENDACIONES

En este estudio se evaluó el mejoramiento de la coagulación-floculación, a escala laboratorio, de un proceso de potabilización, mediante la aplicación de diferentes reactivos coagulantes y floculantes en dosis variadas. Sin embargo, también es necesario, estudiar las condiciones de mezclado (por ejemplo, tiempo y potencia), dado que son factores que tienen influencia sobre la eficiencia de tratamiento de estos procesos.

Se recomienda realizar pruebas de coagulación-floculación en planta piloto, tanto para la época de lluvias (altos valores de turbiedad y color) como para la época de estiaje (presencia de fitoplancton y bajos valores de turbiedad y color), aplicando las combinaciones y dosis de reactivos coagulante y floculante, determinadas en este estudio.

Con el mejor carbón activado (uno mineral bituminoso CAGR-B) determinado en esta investigación, para la remoción de materia orgánica natural remanente, efectuar pruebas de adsorción en columna, para determinar la cantidad y granulometría necesaria para remover eficientemente MON, así como determinar los tiempos de saturación del carbón activado seleccionado.

Bajo las condiciones evaluadas en este trabajo, se logró obtener un efluente que cumple las características deseadas de calidad de agua (COD y color); pero es recomendable llevar a cabo pruebas de formación de subproductos de la desinfección con el agua producida después de la etapa de adsorción en carbón activado, puesto que una etapa de desinfección al final del tratamiento es aplicada en la PPM. Las pruebas de formación de SPD se realizarían con la finalidad de asegurar que se puede obtener un agua para consumo humano que cumpla con los criterios y normas establecidas para este tipo de compuestos.

Considerando el incremento de la población, se debe tener en cuenta la posible presencia de compuestos emergentes, como fármacos y hormonas, y contaminantes de origen antropogénico, en el agua cruda de la presa Madín; por lo que se recomienda estudiar la remoción de este tipo de sustancias por los procesos evaluados de coagulación-floculación y adsorción en carbón activado.

9. REFERENCIAS

- Afrane, G., Achaw, O.-W. (2008). Effect of the concentration of inherent mineral elements on the adsorption capacity of coconut shell-based activated carbons. *Bioresource Technology*, 99 (14): 6678-6682.
- American Society for Testing Materials (ASTM, 2003). Standard practice for determination of adsorptive capacity of activated carbon by aqueous phase isotherm technique. D 3860-98. Annual book of ASTM Standards, 15.01.
- Amin, N. K. (2009). Removal of direct blue-106 dye from aqueous solution using new activated carbons developed from pomegranate peel: Adsorption equilibrium and kinetics. *Journal of Hazardous Materials*, 165 (1-3): 52-62.
- Annadurai, G., Sung, S. S., Lee, D.-J. (2004). Simultaneous removal of turbidity and humic acid from high turbidity stormwater. *Advances in Environmental Research*, 8 (3-4): 713-725.
- Apell, J. N., Boyer, T. H. (2010). Combined ion exchange treatment for removal of dissolved organic matter and hardness. *Water Research*, 44 (8): 2419-2430.
- APHA, AWWA y WPCF (1998). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20^o ed., American Public Health Association, EUA.
- Ates, N., Yilmaz, L., Kitis, M., Yetis, U. (2009). Removal of disinfection by-product precursors by UF and NF membranes in low-SUVA waters. *Journal of Membrane Science*, 328 (1-2): 104-112.
- AWWA (1990). Water Quality and Treatment, 4 ed., McGraw Hill, American Water Works Association USA.
- Azargohar, R., Dalai, A. K. (2005). Production of activated carbon from Luscar char: Experimental and modeling studies. *Microporous and Mesoporous Materials*, 85 (3): 219-225.
- Babi, K. G., Koumenides, K. M., Nikolaou, A. D., Makri, C. A., Tzoumerkas, F. K., Lekkas, T. D. (2007). Pilot study of the removal of THMs, HAAs and DOC from drinking water by GAC adsorption. *Desalination*, 210 (1-3): 215-224.
- Bansal, R. C., Goyal, M. (2005). Activated Carbon Adsorption. 1^o Ed., Taylor & Francis Group, Boca Raton, EUA.
- Bekbolet, M., Uyguner, C. S., Selcuk, H., Rizzo, L., Nikolaou, A. D., Meriç, S., Belgiorno, V. (2005). Application of oxidative removal of NOM to drinking water and formation of disinfection by-products. *Desalination*, 176 (1-3): 155-166.
- Bjelopavlic, M., Newcombe, G., Hayes, R. (1999). Adsorption of NOM onto Activated Carbon: Effect of Surface Charge, Ionic Strength, and Pore Volume Distribution. *Journal of Colloid and Interface Science*, 210 (2): 271-280.
- Bolto, B., Dixon, D., Eldridge, R., King, S., (2001). Cationic polymer and clay or metal oxide combinations for natural organic matter removal. *Water Research*, 35 (11): 2669-2676.
- Bolto, B., Gregory, J. (2007). Organic polyelectrolytes in water treatment. *Water Research*, 41 (11): 2301-2324.
- Cardona Gallo, S. A. (2006). Reutilización y activación del coque de petróleo para remover metales en agua. *Gestión y Ambiente*, 9 (1).
- Cardozo, K. H. M., Guaratini, T., Barros, M. P., Falcão, V. R., Tonon, A. P., Lopes, N. P. Campos, S., Torres, M. A., Souza, A. O., Colepicolo, P., Pinto, E. (2007). Metabolites from algae with economical impact. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology*, 146 (1-2): 60-78.

- Carlson, R. E., Simpson, J. (1996). A Coordinator's Guide to Volunteer Lake Monitoring Methods. North American Lake Management Society. Obtenido el 20 de marzo de 2010 en <http://dipin.kent.edu/tsi.htm>
- Chang, E.-E., Chiang, P.-C., Tang, W.-Y., Chao, S.-H., Hsing, H.-J. (2005). Effects of polyelectrolytes on reduction of model compounds via coagulation. *Chemosphere*, 58 (8): 1141-1150.
- Chen, P. H., Jenq, C. H., Chen, K. M. (1996). Evaluation of granular activated carbon for removal of trace organic compounds in drinking water. *Environment International*, 22 (3): 343-359.
- Chen, J. P., Yang, L., Ng, W.-J., Wang, L. K., Thong, S.-L. (2006). Ion Exchange. En Wang, L. K., Hung, Y.-T. Shammass, N. K. (Editores). *Advanced Physicochemical Treatment Processes. Handbook of Environmental Engineering*, Vol. 4: 261-292. Humana Press. Nueva Jersey, EUA.
- Chen, C., Zhang, X., He, W., Lu, W., Han, H. (2007). Comparison of seven kinds of drinking water treatment processes to enhance organic material removal: A pilot test. *Science of the Total Environment* 382 (1): 93-102.
- Cheng, W.P, Chi, F.-H. (2003). Influence of eutrophication on the coagulation efficiency in reservoir water. *Chemosphere*, 53 (7): 773-778.
- Chow, C. W. K., van Leeuwen, J. A., Fabris, R., Drikas, M. (2009). Optimised coagulation using aluminium sulfate for the removal of dissolved organic carbon. *Desalination*, 245 (1-3): 120-134.
- CONAGUA (2008). Comisión Nacional del Agua. Reporte de parámetros de calidad del agua de la planta potabilizadora Madín. Laboratorio de Pruebas de PPMD.
- CONAGUA (2010). Comisión Nacional del Agua. Servicio Meteorológico Nacional. Comunicado de Prensa No. 110-10. Obtenido el 30 de mayo de 2010 en <http://smn.cna.gob.mx/noticias/2010/boletin110-10.pdf>
- CONAGUA y Solano Consultores, S.A. de C.V. (1999). Estudio limnológico de la presa Madín. Informe Final para Comisión Nacional del Agua. Versión electrónica. Contrato: GT-303-GAVM-98.
- Cook, D., Newcombe, G., Sztajnbock, P. (2001). The application of powdered activated carbon for MIB and geosmin removal: predicting PAC doses in four raw waters. *Water Research*, 35(5): 1325-1333.
- Cornelissen, E. R., Moreau, N., Siegers, W. G., Abrahamse, A. J., Rietveld, L. C., Grefte, A., Dignum, M., Amy, G., Wessels, L. P. (2008). Selection of anionic exchange resins for removal of natural organic matter (NOM) fractions. *Water Research*, 42 (1-2): 413-423.
- Dąbrowski, A., Podkościelny, P., Hubicki, Z., Barczak M. (2005). Adsorption of phenolic compounds by activated carbon-a critical review. *Chemosphere*, 58 (8): 1049-1070.
- Duan, J., Gregory, J. (2003). Coagulation by hydrolysing metal salts. *Advances in Colloid and Interface Science*, 100-102: 475-502.
- Durán Pilotzi, A. (2003). Evaluación del proceso de adsorción con minicolumnas de carbón activado (Métodos RSSCT) para remover el 2-metilisoborneol (MIB) en aguas naturales. Tesis Maestría, Ingeniería Ambiental, Instituto de Ingeniería, UNAM.
- Ebie, K., Li, F., Azuma, Y., Yuasa, A., Hagishita, T. (2001). Pore distribution effect of activated carbon in adsorbing organic micropollutants from natural water. *Water Research*, 33 (1): 167-179.
- Egeberg, P. K., Eikenes, M., Gjessing, E. T. (1999). Organic nitrogen distribution in NOM size classes. *Environment International*, 25 (2): 225-236.
- Fedorak, P. M., Huck, P. M. (1988). Microbial metabolism of cyanobacterial products: batch culture studies with applications to drinking water treatment. *Water Research*, 22 (10): 1267-1277.
- Foo, K. Y., Hameed, B. H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, 156 (1): 2-10.

- Google Earth (2009). Versión 4.3. Software gratuito para ver imágenes de satélite. Consultado el 8 de diciembre de 2009. Obtenido en <http://earth.google.es/>
- Gregor, J., Maršálek B. (2004). Freshwater phytoplankton quantification by chlorophyll a: a comparative study of in vitro, in vivo and in situ methods. *Water Research*, 38 (3): 517-522.
- Gutiérrez Pulido, H., De la Vara Salazar, R. (2008). Análisis y Diseño de Experimentos. 2ª Ed, McGraw-Hill, México, 545 pp.
- Gutiérrez Suárez, K. E. (2008). Remoción de cianotoxinas en agua clarificada por medio de adsorción en carbón activado. Tesis Licenciatura, Ingeniería Química, Facultad de Química, UNAM.
- Henderson, R., Sharp, E., Jarvis, P., Parsons, S., Jefferson, B. (2006). Identifying the linkage between particle characteristics and understanding coagulation performance. *Water Science and Technology: Water Supply*, 6 (1): 31-38.
- Henderson, R., Parsons, S. A., Jefferson, B. (2008). The impact of algal properties and pre-oxidation on solid-liquid separation of algae. *Water Research*, 42 (8-9): 1827-1845.
- Henderson, R. K., Parsons, S. A., Jefferson, B. (2010). The impact of differing cell and algogenic organic matter (AOM) characteristics on the coagulation and flotation of algae. *Water Research*, 44 (12): 3617-3624.
- Ho, Y.S., McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34 (5): 451-465.
- Ho, L., Newcombe, G. (2005). Effect of NOM, turbidity and floc size on the PAC adsorption of MIB during alum coagulation. *Water Research*, 39 (15): 3668-3674.
- Hong, H. C., Wong, M. H., Mazumder, A., Liang, Y. (2008). Trophic state, natural organic matter content, and disinfection by-product formation potential of six drinking water reservoirs in the Pearl River Delta, China. *Journal of Hydrology*, 359 (1-2): 164-173.
- Hua, G., Reckhow, D. A. (2007). Characterisation of disinfection byproduct precursors based on hydrophobicity and molecular size. *Environmental Science and Technology*, 41 (9): 3309-3315.
- Huang, C.-F., Yeh, H.-H. (2009). Study on algae coagulation removal. *Water Science and Technology: Water Supply*, 9 (2): 167-172.
- Huanosta Gutiérrez, T. (2009). Aprovechamiento de escorias como adsorbentes y catalizadores para remover fenol. Tesis Maestría, Ingeniería Ambiental, Instituto de Ingeniería, UNAM.
- Humbert, H. Gallard, H., Suty, H., Croué, J.-P. (2005). Performance of selected anion exchange resins for the treatment of a high DOC content surface water. *Water Research*, 39 (9): 1699-1708.
- Islam, M. A., Sakkas, V., Albanis T. A. (2009). Application of statistical design of experiment with desirability function for the removal of organophosphorus pesticide from aqueous solution by low-cost material. *Journal of Hazardous Materials*, 170 (1): 230-238.
- Jun, H.-B., Lee, Y.-J., Lee, B.-D., Knappe, D. R. U. (2001). Effectiveness of coagulants and coagulant aids for the removal of filter-clogging *Synedra*. *Journal of Water Supply: Research and Technology-AQUA*. 50 (3): 135-148.
- Jung, M.-W., Ahn, K.-H., Lee, Y., Kim, K.-P., Rhee, J.-S., Park, J. T., Paeng, K.-J. (2001). Adsorption characteristics of phenol and chlorophenols on granular activated carbons (GAC). *Microchemical Journal*, 70 (2): 123-131.
- Klymenko, N. A., Kozyatnyk, I. P., Savchyna, L. A. (2010). Removing of fulvic acids by ozonation and biological active carbon filtration. *Water Research*, Volume 44 (18): 5316-5322.
- Korshin, G. V., Li, C.-W., Benjamin, M. M. (1997). The decrease of UV absorbance as an indicator of TOX formation. *Water Research*, 31 (4): 946-949.
- Kristiana, I., Alipike, B. P., Joli, C. A., Heitz, A., Trolio, R. (2010). Understanding the behavior of molecular weight fractions of natural organic matter to improve water treatment processes. *Water Science and Technology: Water Supply*, 10 (1): 59-68.

- Kvinnesland, T., Odegaard, H. (2004). The effects of polymer characteristics on nano particle separation in humic substances removal by cationic polymer coagulation. *Water Science and Technology*, 50 (12): 185-191.
- Lee, S. H., Shin, W. S., Shin M. C., Choi, S. J., Park, L. S. (2001). Improvement of water treatment performance by using Polyamine flocculants. *Environmental Technology*, 22 (6), 653-659.
- Li, F., Yuasa, A., Ebie, K. Azuma, Y., Hagishita, T., Matsui, Y. (2002). Factors affecting the adsorption capacity of dissolved organic matter onto activated carbon: modified isotherm analysis. *Water Research*, 36 (18): 4592-4604.
- Lin, Jr.-L., Huang, C., Ruhsing Pan, J., Wang, D. (2008). Effect of Al (III) speciation on coagulation of highly turbid water. *Chemosphere*, 72 (2): 189-196.
- Liu, X., Fitzpatrick, C. S. B. (2010). Removal of humic substances using solar irradiation followed by granular activated carbon adsorption. *Water Science and Technology: Water Supply*, 10 (1): 15-22.
- Lowe, J., Hossain, Md. M. (2008). Application of ultrafiltration membranes for removal of humic acid from drinking water. *Desalination*, 218 (1-3): 343-354.
- Matilainen, A., Lindqvist, A., Korhonen, S., Tuhkanen, T. (2002). Removal of NOM in the different stages of the water treatment process. *Environment International*, 28 (6): 457- 465.
- Matilainen A., Sillanpää, M. (2010). Removal of natural organic matter from drinking water by advanced oxidation processes. *Chemosphere*, 80 (4): 351-365.
- Matilainen, A., Vepsäläinen, M., Sillanpää, M. (2010). Natural organic matter removal by coagulation during drinking water treatment: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 159 (2): 189-197.
- McCreary, J. J., Snoeyink, V. L. (1980). Characterization and activated carbon adsorption of several humic substances. *Water Research*, 14 (2): 151- 160.
- Mikkelsen, L. H., Keiding K. (2002). Physico-chemical characteristics of full scale sewage sludges with implications to dewatering. *Water Research*, 36 (10): 2451-2462.
- Moreno-Castilla, C. (2004). Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon*, 42 (1): 83-94.
- MWH (2005). *Water Treatment: Principles and Design*. 2a edición, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, EUA, 1948 pp.
- Najm, I. N., Snoeyink, V. L., Galvin, T. L., Degremont, Y. R. (1991). *Control of Organic Compounds with Powdered Activated Carbon*. AWWA Research Foundation, E.U.A., pp. 201.
- National Academy of Sciences (1995). *El suministro de agua de la ciudad de México. Mejorando la sustentabilidad*. Libro electrónico. Obtenido el 30 de abril de 2008 en <http://www1.lanic.utexas.edu/la/Mexico/water/libro.html>
- Newcombe, G., Drikas, M. (1997). Adsorption of NOM onto activated carbon: electrostatic and non-electrostatic effects. *Carbon*, 35 (9): 1239-1250.
- NOM-127-SSA1-1994, (Modificación, 2000), “Salud ambiental. Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización”, Secretaría de Salud.
- Oklahoma Water Resources Board (OWRB, 2005). Justification for chlorophyll-a criteria to protect the public and private water supply beneficial use of sensitive water supplies. Obtenido el 12 de agosto de 2009 en www.owrb.ok.gov/util/rules/pdf_rul/ nutrient_criteria_sws_jd.pdf
- Parsons, S. A., Jefferson, B. (2006). *Introduction to Potable Water Treatment Processes*. 1° Ed., Blackwell Publishing Ltd., Oxford, Reino Unido, 179 pp.
- Peter, A., Köster, O., Schildknecht, A., von Gunten, U. (2009). Occurrence of dissolved and particle-bound taste and odor compounds in Swiss lake waters. *Water Research*, 43 (8): 2191-2200.

- PYCORSÁ (1980). Proyectos e Ingeniería PYCOR, S.A. de C.V. y Comisión de Aguas del Valle de México. Arranque Planta Potabilizadora Madín. Resumen de partes. Proyecto CAVM-79-13, pp 127.
- Quinlivan P. A., Li, L., Knappe, D. R. U. (2005). Effects of activated carbon characteristics on the simultaneous adsorption of aqueous organic micropollutants and natural organic matter. *Water Research*, 39 (8): 1663-1673.
- Richardson, S. D., Plewa, M. J., Wagner, E. D., Schoeny, R., DeMarini, D. M. (2007). Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by-products in drinking water: A review and roadmap for research. *Mutation Research/Reviews in Mutation Research*, 636 (1-3): 178-242.
- Rigas, F., Papadopoulou, K., Dritsa, V., Doulia, D. (2007). Bioremediation of a soil contaminated by lindane utilizing the fungus *Ganoderma australe* via response surface methodology. *Journal of Hazardous Materials*, 140 (1-2): 325-332.
- Roccaro, P., Vagliasindi, F. G. A. (2009). Differential vs. absolute UV absorbance approaches in studying NOM reactivity in DBPs formation: Comparison and applicability. *Water Research*, 43 (3): 744-750.
- Rossner, A., Snyder, S. A., Knappe, D. R. U. (2009). Removal of emerging contaminants of concern by alternative adsorbents. *Water Research*, 43 (15): 3787-3796.
- Schreiber, B., Brinkmann, T., Schmalz, V., Worch, E. (2005). Adsorption of dissolved organic matter onto activated carbon—the influence of temperature, absorption wavelength, and molecular size. *Water Research*, 39 (15): 3449-3456.
- Sharp, E. L., Parsons, S. A., Jefferson, B. (2006). Seasonal variations in natural organic matter and its impact on coagulation in water treatment. *Science of the Total Environment*, 363 (1-3): 183-194.
- Sontheimer, H., Crittenden, J. C., Summers, R. S. (1988). Activated Carbon for Water Treatment. DVGW-Forschungsstelle, 2da. Edición, República Federal de Alemania, 722 pp.
- Tan, I. A. W., Ahmad, A. L., Hameed, B. H. (2008a). Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Hazardous Materials*, 154 (1-3): 337-346.
- Tan, I. A. W., Ahmad, A. L., Hameed, B. H. (2008b). Enhancement of basic dye adsorption uptake from aqueous solutions using chemically modified oil palm shell activated carbon. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 318 (1-3): 88-96.
- Tan, I. A. W., Ahmad, A.L., Hameed B.H. (2008c). Optimization of preparation conditions for activated carbons from coconut husk using response surface methodology. *Chemical Engineering Journal*, 137 (3), 462-470.
- Tan, Y., Kilduff, J. E., Kitis, M., Karanfil, T. (2005). Dissolved organic matter removal and disinfection byproduct formation control using ion exchange. *Desalination*, 176 (1-3): 189-200.
- Tir, M., Moulai-Mostefa, N. (2008). Optimization of oil removal from oily wastewater by electrocoagulation using response surface method. *Journal of Hazardous Materials*, 158 (1): 107-115.
- Tomaszewska, M., Mozia, S., Morawski, A. W. (2004). Removal of organic matter by coagulation enhanced with adsorption on PAC. *Desalination*, 161 (1), 79-87.
- Toor, R., Mohseni, M. (2007). UV-H₂O₂ based AOP and its integration with biological activated carbon treatment for DBP reduction in drinking water. *Chemosphere*, 66 (11): 2087-2095.
- Turchiuli, C., Fargues, C. (2004). Influence of structural properties of alum and ferric flocs on sludge dewaterability. *Chemical Engineering Journal*, 103 (1-3): 123-131.
- US EPA (1997). Arar, E. J. In Vitro Determination of Chlorophylls a, b, c1 + c2 and Pheopigments in Marine And Freshwater Algae by Visible Spectrophotometry. Method 446.0.

- US EPA (1998). National primary drinking water regulations: disinfectants and disinfection byproducts (D/DBP), Final rule. Federal Register 63. Obtenido el 13 de noviembre de 2009 en <http://www.epa.gov/SAFEWATER/mdbp/dbpfr.html>
- US EPA (1999). Guidance Manual, Alternative Disinfectants and Oxidants. Ozone. Obtenido el 2de mayo de 2010 en http://water.epa.gov/lawsregs/rulesregs/sdwa/mdbp/upload/2001_01_12_mdbp_alter_chapt_3.pdf
- US EPA (2000). Nutrient Criteria, Technical Guidance Manual, Lakes and Reservoirs. EPA-822-B00-001. Obtenido el 28 de septiembre de 2009 en <http://www.epa.gov/waterscience/criteria/nutrient/guidance/lakes/lakes.pdf>
- Uyak, V., Yavuz, S., Toroz, I., Ozaydin, S., Genceli, E. A. (2007). Disinfection by-products precursors removal by enhanced coagulation and PAC adsorption. *Desalination*, 216 (1-3):334-344.
- Uyak, V., Ozdemir, K., Toroz, I. (2008). Seasonal variations of disinfection by-product precursors profile and their removal through surface water treatment plants. *Science of The Total Environment*, 390 (2-3): 417-424.
- Vildoza, D., Ferronato, C., Sleiman, M., Chovelon, J.-M. (2010). Photocatalytic treatment of indoor air: Optimization of 2-propanol removal using a response surface methodology (RSM). *Applied Catalysis B: Environmental*, 94 (3-4): 303-310.
- Volk, C., Bell, K., Ibrahim, E., Verges, D., Amy, G., Lechevallier, M. (2000). Impact of enhanced and optimized coagulation on removal of organic matter and its biodegradable fraction in drinking water. *Water Research*, 34 (12): 3247-3257.
- WHO (2001). Upgrading water treatment plants. 1ª Ed, Spon Press, New York, EUA.
- WHO (2004). Water Treatment and Pathogen Control: Process Efficiency in Achieving Safe Drinking Water. Obtenido el 26 de agosto de 2008 en http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/en/watreatpath.pdf
- Wu, S. F., Yanagisawa, K., Nishizawa, T. (2001). ζ -potential on carbons and carbides. *Carbon*, 39 (10): 1537-1541.
- Wu, X., Ge, X., Wang, D., Tang, H. (2007). Distinct coagulation mechanism and model between alum and high Al_{13} -PACl. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 305 (1-3): 89-96.
- Yan, M., Wang, D., Shi, B., Wei, Q., Qu, J., Tang, H. (2007). Transformations of particles, metal elements and natural organic matter in different water treatment processes. *Journal of Environmental Sciences*, 19 (3): 271-277.
- Yan, M., Liu, H., Wang, D., Ni, J. Qu, J. (2009). Natural organic matter removal by coagulation: effect of kinetics and hydraulic power. *Water Science and Technology: Water Supply*, 9 (1): 21-30.
- Yang, K., Xing, B. (2009). Adsorption of fulvic acid by carbon nanotubes from water. *Environmental Pollution*, 157 (4): 1095-1100.
- Yu, J., Wang, D., Yan, M., Ye, C., Yang, M., Ge, X., (2007). Optimized coagulation of high alkalinity, low temperature and particle water: pH adjustment and polyelectrolytes as coagulant aids. *Environmental Monitoring Assessment*, 131 (1-3): 377-386.
- Zhao, Y. Q. (2003). Correlations between floc physical properties and optimum polymer dosage in alum sludge conditioning and dewatering. *Chemical Engineering Journal*, 92 (1-3): 227-235.
- Zularisam, A. W., Ismail, A. F., Salim, R. (2006). Behaviours of natural organic matter in membrane filtration for surface water treatment - a review. *Desalination*, 194 (1-3): 211-231.

ANEXOS

Anexo A. Artículo y Ponencia oral en Congreso

A statistical experiment design approach for upgrading the performance of the coagulation-flocculation process of raw surface water with high contents of turbidity and color

Rocha Lay, D.R.^a, Durán Moreno A. ^b, Ramírez Zamora, R.M.^{a*}

^a Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Ingeniería, Environmental Engineering Department, Ciudad Universitaria, México, D.F.

^b Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, Chemical Engineering Department, Ciudad Universitaria, México, D.F.

Abstract

A central composite design was used to investigate the performance of 12 combinations of coagulant-flocculant (four coagulants and three flocculants) for treating raw surface water with high contents of turbidity and color. Among the evaluated coagulants, aluminium sulfate (iron free) was selected as reference since it is used in most of the Mexican drinking water treatment facilities. Based on the experimental design of each reagents combination, jar tests were carried out at the same operating conditions. Results were used to develop mathematical models for calculating the values of factors such as sludge production and residual contents of color and turbidity, as a function of initial turbidity content, and reagents doses. From all the evaluated reagents, a high molecular weight Polyamine combined with a low molecular weight Polyamine (No. 3) showed the best results due to empirical model was statically adequate, and this combination allowed to obtain the minimum values for three optimizing factors (sludge production and residual contents of turbidity and color). The factors having a significant influence ($p < 0.05$) over the residual values of turbidity and color were the coagulant dose and the interaction flocculant dose-turbidity. In case of the sludge production, turbidity was also a significant factor. Comparing the performance of AS (aluminium sulfate)-Polyamine3 and Polyamine-Polyamine3 combination to treat a raw water with 477 NTU, the AS presented higher sludge volume production and significantly pH reduction, requiring higher coagulant dose than the one estimated for Polyamine.

Presentado en:

IWA conference: Sustainable Solutions for Small Water and Wastewater
Treatment Systems (S2Small2010)
Girona, España

Anexo B. Estancia de Investigación

Remoción de atrazina y MON evaluando una zeolita sintética y carbón activado Estancia de investigación- École Nationale Supérieur de Chimie de Rennes, Francia.

B.1 Introducción

La demanda de agua para consumo humano conlleva a la utilización y explotación de diferentes fuentes de abastecimiento, como pueden ser los cuerpos de agua superficiales, así como agua subterránea (MWH, 2005). Dichas fuentes de abastecimiento pueden contener materia orgánica natural (MON), producto de la interacción natural entre los sistemas biótico y abiótico; pero también contener compuestos orgánicos contaminantes de origen antropológico, como los plaguicidas (Matilainen *et al.*, 2010). La MON en su mayoría está compuesta por ácidos húmicos y ácidos fúlvicos, los cuales pueden impactar en la calidad del agua, al proporcionar color; interactuar con metales pesados y compuestos sintéticos, facilitando su difusión en el agua; así como conllevar a la formación de compuestos de potencial toxicidad para los humanos, al reaccionar la MON con agentes desinfectantes durante el tratamiento de potabilización (Matilainen *et al.*, 2010). Por lo anterior es importante la remoción de la MON antes de que reaccionen con los agentes desinfectantes durante su tratamiento. Por otra parte, la continua contaminación de las fuentes de abastecimiento de agua, por parte de las actividades humanas, trae como consecuencia, la presencia de contaminantes tóxicos persistentes, como son los plaguicidas (MWH, 2005). De entre los plaguicidas mayormente presentes y difundidos mundialmente se tiene a la atrazina (2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triazina), siendo un herbicida aplicado para el control de malezas (Chingombe *et al.*, 2006; Chen *et al.*, 2009). Dado su uso abundante, su alta persistencia en suelos, su solubilidad en agua y potencial de lixiviación, la atrazina ha sido detectada en agua subterránea, superficial y potable alrededor del mundo (WHO, 2003; Chen *et al.*, 2009); adicionalmente, el descubrimiento de efectos potenciales sobre la salud, tales como disrupción hormonal e inmunológica, afectaciones al sistema nervioso y propiedades carcinogénicas (Besse-Hogan, *et al.*, 2009; Chen *et al.*, 2009), muestran la importancia de atender la presencia de este herbicida en el medio.

Los procesos de adsorción en el tratamiento de agua han demostrado ser capaces de remover diversos tipos de plaguicidas, siendo el carbón activado (CA), de los adsorbentes más aplicados y eficaces (Ahmaruzzaman, 2008; Foo y Hameed, 2010). A pesar de su desempeño, el costo del CA es una limitante importante para su uso; por lo que nuevos adsorbentes están siendo considerados para el tratamiento de agua (Peng y Meng, 2007; Ahmaruzzaman, 2008; Gupta *et al.*, 2009). De entre los cuales las zeolitas han sido estudiadas recientemente para la remoción de MON y plaguicidas (Capasso *et al.*, 2007; Sprynskyy *et al.*, 2008, Wang y Peng, 2010). Las zeolitas son minerales hidratados de aluminosilicatos de estructura porosa que poseen diversas propiedades fisicoquímicas, tales como intercambio iónico, catálisis y

adsorción (Peng y Meng, 2007; Wang y Peng, 2010). Las zeolitas se pueden obtener de manera natural, ser modificadas o ser manufacturadas sintéticamente (Sánchez Salgado, 2010). La obtención de zeolitas sintéticas es posible a partir diversos materiales como jales mineros (Gaitán Lastras, 2008), cenizas volantes (Somerset *et al.*, 2008), residuos volcánicos (Novembre *et al.*, 2004), entre otros. Los lodos producidos en las plantas potabilizadores también han sido utilizados para la síntesis de materiales adsorbentes o catalíticos, dado el alto contenido de silicatos y de aluminosilicatos que pueden llegar a presentar (Yuo *et al.*, 2007; Sánchez Salgado, 2010).

Por lo que en esta investigación se evaluó la remoción de MON y atrazina, en sistemas separados, mediante el uso de una zeolita sintética (ZS) producida a partir de los lodos floculados de una planta potabilizadora que emplea sulfato de aluminio; evaluando su capacidad de adsorción de MON y atrazina, comparándolas con un carbón activado.

B.2 Metodología experimental

El desarrollo experimental se efectuó en dos partes, la primera consistió en evaluar la remoción de MON aplicando la zeolita sintética (empleando un diseño factorial) y comparando su desempeño con el que se obtuvo anteriormente para el carbón activado CAGR-B. En la segunda parte, se evaluó la remoción del plaguicida atrazina por parte de la zeolita sintética y el carbón activado, mediante la técnica de cinéticas e isotermas punto por punto.

B.2.1 Remoción de MON mediante la zeolita sintética

B.2.1.1 Diseño experimental

El diseño experimental que se empleó para evaluar la remoción de MON (determinada como carbono orgánico disuelto (COD)) con la zeolita sintética fue un factorial 2^k con punto central, el diseño se efectuó por duplicado dando un total de 18 experimentos. Los factores de diseño fueron la concentración inicial de carbono orgánico disuelto, la dosis de zeolita, y el pH del medio. Las variables de respuesta cuantificadas fueron los residuales de COD, color, UV₂₅₄ y UV₂₇₂. La matriz codificada y con los valores reales iniciales del diseño factorial se muestra en la Tabla B.1.

B.2.1.2 Materiales y reactivos

Agua a tratar

Para las pruebas de remoción de COD, se empleó agua bidestilada y mediante un balance de materia se determinó la cantidad necesaria de ácidos fúlvicos para alcanzar las concentraciones deseadas carbono orgánico disuelto.

Tabla B.1 Matriz experimental con valores codificados y reales para evaluar la remoción de MON con la aplicación de la ZS

N exp	Codificados			Valores reales		
	COD	pH	Dosis	COD [mg/L]	pH	Dosis [mg/L]
1	1	-1	-1	4.5	5.5	5
2	-1	1	-1	2.5	8.5	5
3	-1	-1	1	2.5	5.5	40
4	-1	-1	-1	2.5	5.5	5
5	1	1	1	4.5	8.5	40
6	1	-1	1	4.5	5.5	40
7	0	0	0	3.5	7	22.5
8	-1	1	1	2.5	8.5	40
9	1	1	-1	4.5	8.5	5
10	1	-1	-1	4.5	5.5	5
11	-1	1	-1	2.5	8.5	5
12	-1	-1	1	2.5	5.5	40
13	-1	-1	-1	2.5	5.5	5
14	1	1	1	4.5	8.5	40
15	1	-1	1	4.5	5.5	40
16	0	0	0	3.5	7	22.5
17	-1	1	1	2.5	8.5	40
18	1	1	-1	4.5	8.5	5

Zeolita sintética

La zeolita empleada en este estudio fue producida a partir de los lodos fisicoquímicos provenientes del proceso de coagulación-floculación-sedimentación de una planta potabilizadora que emplea sulfato de aluminio como coagulante. La zeolita fue sintetizada mediante el proceso hidrotermal-alkalino, las condiciones de síntesis se reportan en Sánchez Salgado (2010).

Ácidos fúlvicos

Para alcanzar los niveles deseados de materia orgánica disuelta (COD) en las pruebas de remoción con la zeolita sintética, se utilizó el reactivo “Ácidos Fúlvicos al 75%” (*Química Foliar, S.A. de C.V.*), del cual se preparó una solución de 500 mg/L de ácidos fúlvicos, y que se adicionaron al agua bidestilada.

Ácido clorhídrico e hidróxido de sodio

Para acondicionar a los diferentes valores de pH, se utilizaron soluciones de ácido clorhídrico (HCl, 36.9%, *Baker*) a 0.1 N, así como una solución de hidróxido de sodio a 0.01 N (NaOH, sólido, 98.6%, *Baker*).

B.2.1.3 Sistemas y técnicas experimentales

Las pruebas de adsorción de COD en la zeolita sintética se realizaron en reactor discontinuo (batch) y siguiendo el diseño experimental factorial (Tabla B.1). Cada experimento del diseño factorial consistió en la agitación (210 rpm, *Agitador Lab-Line*), durante 24 h de tiempo de contacto, de 250 mL totales de solución de agua bidestilada con la cantidad necesaria de

ácidos fúlvicos, para alcanzar las concentraciones correspondientes de COD; y cumplir con las características de los factores de diseño de COD (2.5, 3.5 y 4.5 mg/L), pH (5.5, 7 y 8.5), y dosis ZS (5, 22.5 y 40 mg/L) para cada tratamiento del diseño experimental planteado. La medición de parámetros fisicoquímicos se efectuó al inicio y al final de la agitación.

B.2.1.4 Técnicas analíticas

En la Tabla B.2 se muestran los parámetros fisicoquímicos del agua que se cuantificaron durante las pruebas experimentales de adsorción de MON con la zeolita sintética. Los parámetros de COD, color real, y absorbancias UV (254 y 272 nm) se midieron después de ser filtradas las muestras con membrana de 0.45 µm de diámetro de poro (*Millipore*).

Tabla B.2 Parámetros, métodos y equipos analíticos empleados para la determinación de los parámetros fisicoquímicos del agua

Parámetro	Método	Equipo
COD	5310 (APHA <i>et al.</i> , 1998)	Analizador de carbono orgánico total (<i>TOC-Vcsn Shimadzu</i>)
Color	8025 (HACH Company, 2008)	Espectrofotómetro (<i>DR/5000 HACH</i>)
UV ₂₅₄ y UV ₂₇₂	10054 (HACH Company, 2008)	Espectrofotómetro (<i>DR/5000 HACH</i>)
pH	4500-H+B (APHA <i>et al.</i> , 1998)	Medidor de multiparámetros (<i>Thermo Orion 555A</i>)

B.2.2 Remoción de atrazina con carbón activado y con la zeolita sintética

B.2.2.1 Materiales y reactivos

Carbón activado

El carbón activado que se manejó para las pruebas de remoción de atrazina, fue uno mineral CAGR-B (*Clarimex*), el cual resultó adecuado para la remoción de MON en las pruebas principales de este estudio.

Atrazina

La atrazina que se empleó para las pruebas de adsorción con la zeolita sintética y con el carbón activado, fue obtenida de *Merck* (98%). Las soluciones de atrazina empleadas en las pruebas de isotermas se prepararon a partir de una solución madre de 10 mg/L de atrazina, la cual fue elaborada con agua bidestilada y bajo agitación en oscuridad durante 48 h.

B.2.2.2 Sistemas y técnicas experimentales

Cinéticas de adsorción de atrazina

Se llevaron a cabo cinéticas de adsorción para determinar el tiempo de contacto necesario para las pruebas posteriores de isotermas punto por punto. Para el carbón activado, se manejaron dos dosis de 5 mg/L como dosis mínima y una de 15 mg/L, la cual fue la mejor dosis de CA en las pruebas de remoción de MON; y una concentración inicial de 500 µg/L de atrazina para ambas dosis. Para la ZS, se empleó una dosis mínima de 5 mg/L para compararla con la dosis mínima de carbón activado; la concentración inicial de atrazina fue igual que para las cinéticas del CA. Para ambos adsorbentes, se emplearon matraces Erlenmeyer con 250 mL de volumen

de solución de atrazina, y puestos en agitación magnética (200 rpm) con los adsorbentes correspondientes, se tomaron alícuotas (0.5 mL) a diferentes tiempos para ser analizadas con el HPLC. El pH del medio para las cinéticas de los dos adsorbentes fue de 6.8, valor correspondiente al agua bidestilada.

Isotermas punto por punto

Las pruebas de isotermas punto por punto se efectuaron para los dos adsorbentes: carbón activado, y zeolita sintética. En el caso del CA, se utilizó la dosis de 15 mg/L y se manejaron concentraciones crecientes de atrazina de 10, 50, 100, 300, 400, 500 y 600 µg/L. Para la zeolita sintética se ocuparon dosis crecientes de adsorbente de 5, 15, 25, 40, 60 y 100 mg/L, y una concentración fija del herbicida atrazina de 600 µg/L. Las condiciones experimentales fueron similares a las empleadas en las cinéticas de adsorción.

B.2.2.3 Técnicas analíticas

Cuantificación de atrazina con HPLC

La determinación de la cantidad de atrazina presente en las soluciones acuosas se efectuaron mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC, *Waters*), la fase móvil consistió en acetonitrilo/agua bidestilada (55/45), a un flujo de 0.8 mL/min, columna C18 (*Symmetry*) y detector UV a longitud de onda de 220 nm. Las muestras fueron filtradas antes de ser inyectadas al HPLC y posterior a ser filtradas con membranas (*Sartorius*) de 0.2 µm (Dudamel, 2005). Se efectuó una curva de calibración de atrazina con concentraciones conocidas de 2, 5, 10, 25, 50, 100, 300, 500, 1000 µg/L.

B.3 Resultados y Discusión

B.3.1 Remoción de MON con la zeolita sintética

Mediante el uso del diseño experimental factorial se evaluó el desempeño de la zeolita sintética para la remoción de los parámetros indirectos de MON. En la Tabla B.3 se muestran los resultados experimentales obtenidos siguiendo las condiciones del diseño factorial. A primera instancia, los menores valores de los parámetros COD, color real, y absorbancias UV, se presentaron en el tratamiento 17, que emplearon una dosis de 40 mg/L, pH de 8.5, y COD inicial de 2.5. Para un mejor análisis de los resultados, estos datos experimentales fueron introducidos en el paquete informático StatGraphics Centurion XV para realizar el análisis estadístico y encontrar las mejores condiciones de remoción de MON (COD, color real, UV₂₅₄ y UV₂₇₂).

En la Tabla B.4 se muestran los modelos matemáticos de regresión para las variables de respuesta del diseño factorial (z_{COD} , z_C , $z_{UV_{254}}$ y $z_{UV_{272}}$), así como los coeficientes de correlación (R^2), y los factores de diseño del modelo que resultaron significativos para una determinada variable de respuesta. Los modelos de regresión obtenidos poseen valores de R^2 mayores a 0.9 para las cuatro variables de respuesta estudiadas; por tanto, los modelos se

consideran adecuados ($R^2 > 0.75$, Gutiérrez y De La Vara, 2008) para describir el fenómeno de remoción de MON con la zeolita sintética. El factor COD manifestó significancia para las cuatro variables de respuesta; el término pH resultó significativo para el color residual (zC), y las absorbancias UV (zUV_{254} y zUV_{272}); finalmente, la interacción (COD*pH) también fue significativa para la variable zC .

Tabla B.3 Resultados experimentales del diseño factorial para la remoción de MON con la ZS

N exp	COD [mg/L]	pH	Dosis [mg/L]	COD [mg/L]	Color real [U Pt-Co]	UV ₂₅₄ [cm-1]	UV ₂₇₂ [cm-1]
1	4.5	5.5	5	3.781	80	0.090	0.093
2	2.5	8.5	5	2.034	45	0.043	0.044
3	2.5	5.5	40	2.310	46	0.046	0.048
4	2.5	5.5	5	1.863	60	0.048	0.052
5	4.5	8.5	40	3.804	75	0.053	0.054
6	4.5	5.5	40	3.866	84	0.090	0.091
7	3.5	7.0	22.5	3.470	59	0.071	0.072
8	2.5	8.5	40	2.491	41	0.047	0.048
9	4.5	8.5	5	3.926	73	0.087	0.089
10	4.5	5.5	5	3.991	80	0.100	0.103
11	2.5	8.5	5	2.339	41	0.045	0.047
12	2.5	5.5	40	2.236	49	0.050	0.051
13	2.5	5.5	5	1.486	52	0.049	0.050
14	4.5	8.5	40	4.182	71	0.085	0.087
15	4.5	5.5	40	4.031	82	0.095	0.097
16	3.5	7.0	22.5	3.407	57	0.067	0.069
17	2.5	8.5	40	1.894	37	0.046	0.046
18	4.5	8.5	5	3.990	67	0.085	0.086

Tabla B.4 Modelos, R^2 , y ANOVA de las variables de respuesta del diseño experimental factorial para la remoción de MON aplicando la ZS

Variables	Modelo	R^2	ANOVA ($p < 0.5$)
$zCOD$	$zCOD = 3.12 + 0.87COD + 0.01pH + 0.15Dosis + 0.02(COD)(pH) - 0.13(COD)(Dosis) - 0.14(pH)(Dosis)$	0.90	COD (0.0000)
zC	$zC = 61.06 + 15.06COD - 5.19pH - 0.81Dosis + 0.19(COD)(pH) + 2.31(COD)(Dosis) + 0.56(pH)(Dosis)$	0.99	COD (0.0000) pH (0.0000) (COD)(Dosis) (0.0018)
zUV_{254}	$zUV_{254} = 0.067 + 0.019COD - 0.005pH - 0.002Dosis - 0.003(COD)(pH) - 0.003(COD)(Dosis) - 0.001(pH)(Dosis)$	0.92	COD (0.0000) pH (0.0324)
zUV_{272}	$zUV_{272} = 0.068 + 0.020COD - 0.005pH - 0.003Dosis - 0.003(COD)(pH) - 0.003(COD)(Dosis) - 0.001(pH)(Dosis)$	0.92	COD (0.0000) pH (0.0242)

A partir de los modelos matemáticos de regresión, se realizó el cálculo de las mejores condiciones para la remoción de MON (parámetros indirectos) aplicando la zeolita sintética como adsorbente. En la Tabla B.5 podemos observar que para las tres diferentes condiciones iniciales de los parámetros indirectos de MON, y a pesar de manejar la mayor dosis evaluada (40 mg/L) y un pH de 8.5, no fue posible reducir los niveles de COD y color, a los valores

deseados de 2 mg/L y 5 U Pt-Co. Comparando la zeolita sintética y el carbón activado, a la condición inicial de 3.5 mgCOD/L, el carbón activado presentó una capacidad de adsorción (q_e) de 100 mgCOD/gCA y la zeolita sintética manifestó una q_e de 10 mgCOD/gZS, siendo diez veces menor que la capacidad de adsorción del CA.

Comparando el carbón activado, a un valor inicial de COD de 3.5 mg/L, se logró alcanzar los niveles de 2 mg/L de COD y 5 U Pt-Co, aplicando una dosis de 15 mg/L y un pH de 5.5, mostrando una capacidad de adsorción (q_e) de 100 mgCOD/gCA y para la zeolita sintética. Esta menor capacidad de adsorción puede ser atribuida al tamaño de las cavidades de la zeolita sintética, la cual es del tipo P (Sánchez Salgado, 2010) y posee un tamaño máximo de poro de 4.5 Å (Baerlocher *et al.*, 2001), y dado que las fracciones de la MON se consideran de un tamaño de 3 nm (Bansal y Goyal, 2005), es de esperarse un impedimento estérico.

Tabla B.5 Cálculo de las mejores condiciones de tratamiento (dosis de ZS y pH) para la remoción de MON a diferentes condiciones iniciales

Parámetros	Condición 1	Condición 2	Condición 3
COD inicial [mg/L]	2.5	3.5	4.5
Color inicial [U Pt-Co]	43	56	74
UV ₂₅₄ inicial [cm ⁻¹]	0.043	0.062	0.090
UV ₂₇₂ inicial [cm ⁻¹]	0.045	0.065	0.093
pH	8.5	8.5	8.5
Dosis zeolita [mg/L]	40	40	40
Residuales			
zCOD [mg/L]	2.4	3.1	3.9
zC [U Pt-Co]	38	55	73
zUV ₂₅₄ [cm ⁻¹]	0.042	0.058	0.072
zUV ₂₇₂ [cm ⁻¹]	0.044	0.059	0.073

B.3.2 Cinéticas de adsorción

Las cinéticas de adsorción se efectuaron para determinar el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio. Para la ZS se empleó una dosis mínima de 5 mg/L, y para el CA se manejaron una dosis de 5 mg/L y de 15 mg/L; con una concentración inicial de 500 µg/L. En la Figura B.1 se muestran las cinéticas de adsorción realizadas, donde se observa que el CA manifestó mejor capacidad de adsorción para la atrazina a dosis similares (5 mgAdsorbente/L) que para la ZS. Con la dosis de 15 mgCA/L, fue posible obtener una importante reducción ($C/C_0 < 0.1$) de la concentración inicial de atrazina. Para el tiempo de equilibrio, a las 10 h de tiempo de contacto, se puede contemplar que las tres condiciones de pruebas experimentales alcanzan un estado de equilibrio, que se mantiene a las 24 h de contacto. Por lo que se decidió llevar a cabo las pruebas de isotermas punto por punto a éste último tiempo de contacto.

B.3.3 Isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción se efectuaron para la zeolita sintética y para el carbón activado. En el caso de la zeolita sintética, se evaluaron dosis de adsorbente de 5, 15, 25, 40, 60 y 100 mg/L

y una concentración inicial del herbicida atrazina de 600 µg/L, para todas las dosis de ZS evaluadas. Para el caso del carbón activado, se manejó una dosis de 15 mg/L de adsorbente, y concentraciones de atrazina de 10, 50, 100, 300, 400, 500 y 600 µg/L. Para ambos tipos de pruebas experimentales que se realizaron, se aplicaron los modelos de Langmuir y de Freundlich, para estudiar el fenómeno de adsorción en la ZS y el CA.

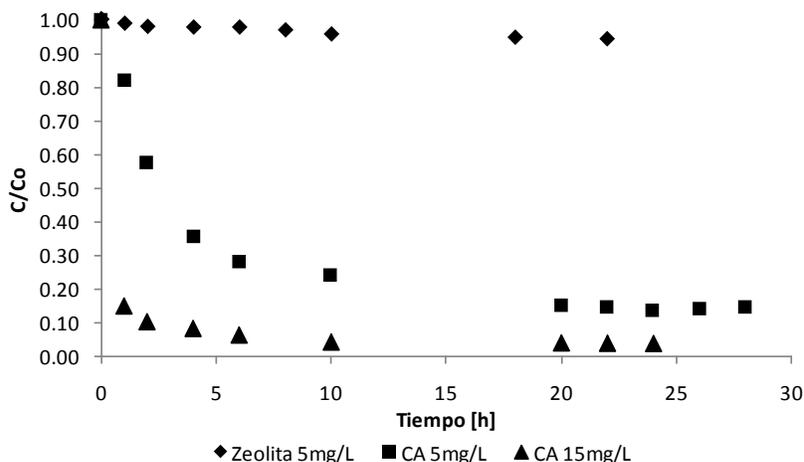


Figura B.1 Cinéticas de adsorción para la ZS (5 mg/L) y para los CA (5 y 15 mg/L)

En la Tabla B.6 se presentan los valores de los coeficientes de correlación (R^2) de los modelos de isotermas de adsorción de Langmuir y Freundlich, para la zeolita sintética y el carbón activado. Podemos observar que los datos experimentales tuvieron mayor ajuste al modelo de Freundlich; tanto para la ZS, como para el CA. Aunque para el CA, con el modelo de Langmuir también se obtuvo un buen ajuste de los datos experimentales ($R^2=0.975$). Por lo que la adsorción de atrazina en carbón activado y en zeolita sintética, se puede considerar una adsorción física por interacciones electrostáticas como fuerzas de van der Waals. La molécula de atrazina al ser una base débil, posee electrones no apareados en el anillo nitrogenado y se ha establecido que puede formar puentes de hidrógeno con los que puede interaccionar con los grupos superficiales con contenido de oxígeno presentes en ambos adsorbentes (Chingombe *et al.*, 2006; Kovaivos *et al.*, 2006; Jain *et al.*, 2009). De igual modo, la conformación molecular de la atrazina, le confiere un diámetro máximo molecular de 1.12 nm (Chingombe *et al.*, 2006), por lo que puede acceder a los poros del carbón activado CAGR-B de 2.9 nm de diámetro y para la zeolita sintética su acceso se encontraría más restringido dado el tamaño de poro de este adsorbente.

Finalmente, comparando el desempeño de remoción de MON y atrazina por parte de los dos adsorbentes, el CA resulta mejor adsorbente que la ZS, atribuido principalmente al tamaño de poro; sin embargo, estudios recientes han demostrado que es posible aumentar la capacidad de adsorción de las zeolitas al adicionarles grupos ácidos en la superficie, las cuales se han denominado órgano-zeolitas (Salvestrini *et al.*, 2010), pero antes de poder alterar la superficie

de las zeolitas es necesario tener conocimiento sobre la capacidad de adsorción de las zeolitas en un estado sin modificaciones.

Tabla B.6 Valores de las constantes de los modelos de isothermas de adsorción para los dos adsorbentes estudiados

Modelos	Parámetros	Zeolita sintética	Carbón activado
Langmuir	$R^2=$	0.773	0.975
	$Q_{\text{máx}}[\text{mgAtz/gZS}] =$	-0.27	2.52
	$K_L[\text{L/mg}] =$	-1.9×10^{-3}	0.0113
Freundlich	$R^2=$	0.975	0.983
	$K_F [\text{L/mg}] =$	9.14×10^{-50}	0.123
	$1/n =$	18.6	0.47

B.4 Conclusiones

Mediante la aplicación de la zeolita sintética y el carbón activado fue posible la remoción de MON y del plaguicida atrazina; sin embargo, el carbón activado manifestó mayor reducción de ambos compuestos, atribuido principalmente al tamaño de poro de este adsorbente. Aún así, la zeolita sintética debe seguir evaluándose en estudios de remoción, puesto que representa la utilización de un residuo (los lodos fisicoquímicos de una planta potabilizadora) para la obtención de beneficios. Finalmente, el carbón activado mineral CAGR-B es un adsorbente adecuado para aplicarse en los tratamientos de agua para la reducción de MON y atrazina.

B.5 Referencias

- Ahmaruzzaman, Md. (2008). Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 143 (1-2): 48-67.
- Baerlocher, Ch., Meier, W.M., Olson, D.H. (2001). Atlas of zeolite framework types. 5° Ed., ELSEVIER, 308 pp.
- Bansal, R. C., Goyal, M. (2005). Activated Carbon Adsorption. 1° Ed., Taylor & Francis Group, Boca Raton, EUA.
- Besse-Hoggan, P., Alekseeva, T., Sancelme, M., Delort, A.-M., Forano, C. (2009). Atrazine biodegradation modulated by clays and clay/humic acid complexes. *Environmental Pollution*, 157 (10): 2837-2844.
- Capasso, S., Coppola, E., Iovino, P., Salvestrini, S., Colella, C. (2007). Sorption of humic acids on zeolitic tuffs. *Microporous and Mesoporous Materials*, 105 (3): 324-328.
- Chen, G.-C., Shan, X.-Q., Zhou, Y.-Q., Shen, X.-e, Huang, H.-L., Khan, S.U. (2009). Adsorption kinetics, isotherms and thermodynamics of atrazine on surface oxidized multiwalled carbon nanotubes. *Journal of Hazardous Materials*, 169 (1-3): 912-918.
- Chingombe, P., Saha, B., Wakeman, R.J. (2006). Sorption of atrazine on conventional and surface modified activated carbons. *Journal of Colloid and Interface Science*, 302 (2): 408-416.
- Dudamel, W. (2005). Modelisation et simulation de l'influence de la temperature lors de l'adsorption de micropollutants organiques par du charbon actif dans les eaux naturelles. *Tesis de Doctorado*. École Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, Université de Rennes I, Francia.
- Foo, K.Y., Hameed, B.H. (2010). Detoxification of pesticide waste via activated carbon adsorption process. *Journal of Hazardous Materials*, 175 (1-3): 1-11.

- Gaitán Lastras, A. (2008). Remoción de cobre y amonio en agua mediante materiales de intercambio iónico preparados con un jal minero de cobre. *Tesis de Licenciatura*. Facultad de Química, UNAM. México.
- Gupta, V.K., Carrott, P.J.M., Ribeiro Carrott, M.M.L., Suhas (2009). Low-Cost Adsorbents: Growing Approach to Wastewater Treatment- a Review, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 39 (10): 783-842.
- Matilainen, A., Vepsäläinen, M., Sillanpää, M. (2010). Natural organic matter removal by coagulation during drinking water treatment: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 159 (2): 189-197.
- MWH (2005). *Water Treatment: Principles and Design*. 2a edición, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, EUA, 1948 pp.
- Novembre, D., Di Sabatino, B., Gimeno, D., García Valle, M., Martínez Manent, S. (2007). Synthesis of Na-X zeolites from tripolaceous deposits (Crotone, Italy) and volcanic zeolitised rocks (Vico volcano, Italy). *Microporous and Mesoporous Materials*, 75 (1-2): 1-11.
- Peng, C., Meng, H. (2007). Application of activated zeolite in the advanced treatment of potable water. *Journal of Water Supply: Research and Technology-AQUA*, 56 (4): 257-262.
- Salvestrini, S., Sagliano, P., Iovino, P., Capasso, S., Colella, C. (2010). Atrazine adsorption by acid-activated zeolite-rich tuffs. *Applied Clay Science*, 49 (3): 330-335.
- Sánchez Salgado, Y.J. (2010). Aplicación de lodos de una planta potabilizadora en la producción de zeolitas sintetizadas para la remoción de metales. *Tesis de Licenciatura*, Facultad de Química, UNAM. México.
- Somerset, V., Petrik, L., Iwuoha, E. (2008). Alkaline hydrothermal conversion of fly ash precipitates into zeolites 3: The removal of mercury and lead ions from wastewater. *Journal of Environmental Management*, 87 (1): 125-131.
- Sprynsky, M., Ligor, T., Buszewski, B. (2008). Clinoptilolite in study of lindane and aldrin sorption processes from water solution. *Journal of Hazardous Materials*, 151 (2-3): 570-577.
- Wang, S., Peng, Y. (2010). Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*, 156 (1): 11-24.
- World Health Organization (WHO, 2003). Atrazine in Drinking-water. Background document for development of WHO *Guidelines for Drinking-water Quality*. Pp10.
- Yuo, K.-S., Han, G.-C., Cho, H.-C., & Ahn, J.-W. (2007). Characteristics of Zeolite Manufactured with Sludge Generated from Water Purification Plant. *Recycling and Waste Processing: Materials Recovery from Wastes*, 37-41.

Anexo C. Información sobre la calidad del agua

C.1 Información sobre la calidad del agua en época de lluvias

Se analizó la información (2005-2007) sobre la calidad del agua del influente y efluente de la PPMD (CONAGUA, 2008) para identificar los períodos y valores que pueden representar un problema durante el tratamiento del agua.

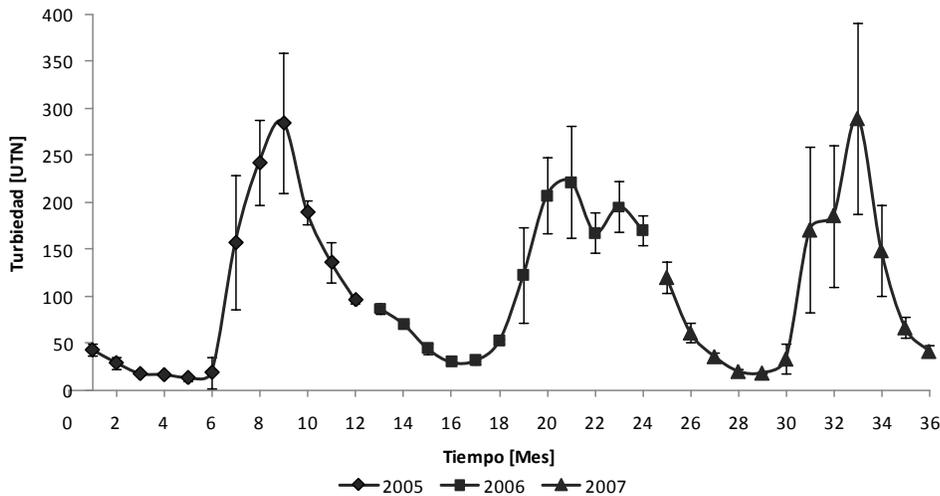


Figura C.1 Valores de turbiedad promedio mensual registrados en el influente de la PPMD durante 2005-2007

En la Figura C.1 se muestra el comportamiento de la turbiedad (promedios mensuales) en el influente de la planta potabilizadora Madín, se puede observar que para los tres años estudiados se tiene una tendencia marcada de valores de mayor turbiedad de julio a diciembre, con mayor turbiedad en el mes de septiembre, este periodo coincide con la temporada de lluvias en la región (CONAGUA, 2010). Los valores de turbiedad en el efluente de la PPMD se muestran en la Figura C.2, de la cual se puede observar que, con el tratamiento con sulfato de aluminio y las dosis aplicadas en la PPMD, no es posible cumplir en todos los meses con el valor de turbiedad límite establecido en la NOM-127-SSA1-1994 de 5 UTN.

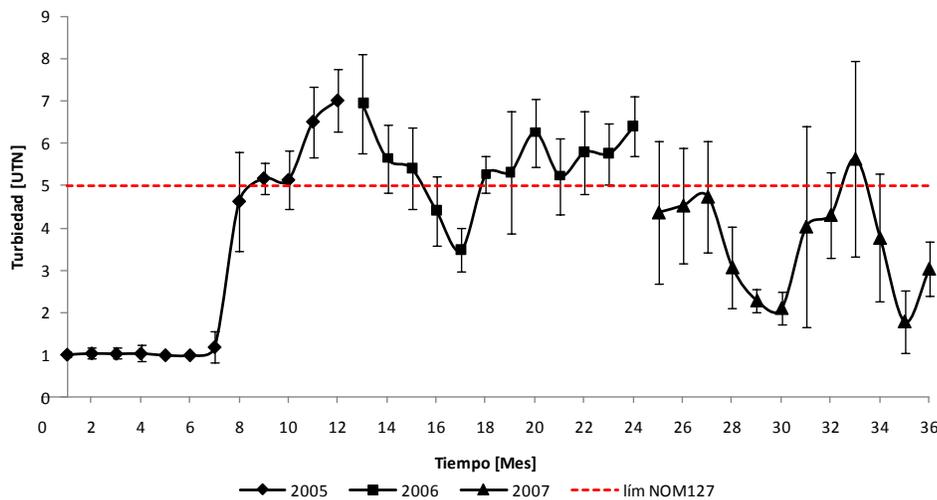


Figura C.2 Valores de turbiedad promedio mensual registrados en el efluente de la PPMD durante 2005-2007

En la Figura C.3 se muestran las clases obtenidas de los datos, la frecuencia acumulada y absoluta, así como la dosis promedio de sulfato de aluminio que emplean en la PPMD. Para tratar turbiedades en un intervalo de 80 a 119.7 UTN, se emplean aproximadamente 80 mg/L de $Al_2(SO_4)_3$; y para turbiedades de 397.6-477 UTN aplican una dosis de 95 mg/L de $Al_2(SO_4)_3$ aproximadamente. Los valores de turbiedad con mayor incidencia son los comprendidos entre 80 y 238.8 de UTN, y los de menor incidencia de 238.8 a 477 UTN. Con los datos de turbiedad se establecieron 5 subintervalos entre los valores de 80 a 477 UTN, y de ellos los primeros cuatro puntos corresponden al promedio de cada uno de los intervalos y, como punto superior se toma el valor más alto correspondiente a 477 UTN. En la Tabla C.1 se presentan los valores promedio de los subintervalos mencionados.

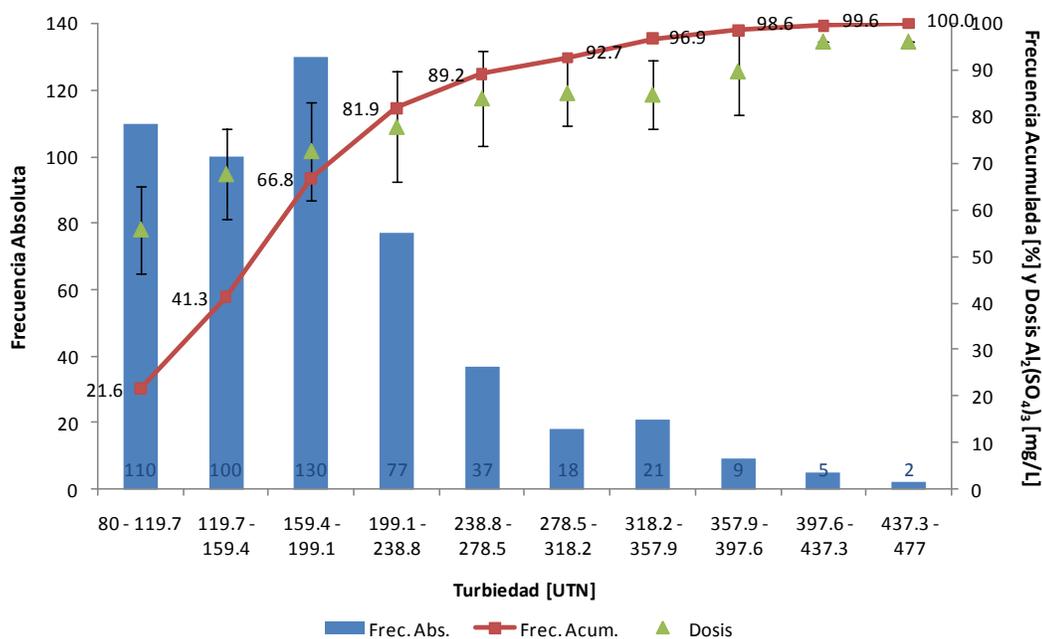


Figura C.3 Frecuencia absoluta y acumulada de los intervalos de turbiedad de mayor valor en época de lluvias en la PPMD; y dosis de sulfato de aluminio aplicada para su tratamiento

Tabla C.1 Subintervalos de turbiedad en que se dividió el intervalo problema de 80-477 UTN

Intervalo	Inicial	Final	Promedio
1	80	179.25	130
2	179.25	278.5	229
3	278.5	377.75	328
4	377.75	477	427
5	--	--	477

Contemplando los puntos mínimo de 129.6 UTN y máximo de 477 UTN, se llevó a cabo un ajuste de regresión lineal, con la finalidad de ajustar los valores de turbiedad de manera equidistante al diseño experimental central compuesto para las pruebas de coagulación floculación (Tabla 5.1).

C.2 Información sobre la calidad del agua en época de estiaje

Se efectuó un análisis sobre la información existente de clorofila-a observados en el embalse de la presa Madín, con la finalidad de determinar los niveles de este parámetro a ser removido mediante coagulación-floculación. En la Tabla C.2 se presentan los valores cuantificados de clorofila-a en la presa Madín (CONAGUA y Solano Consultores, 1999). En base a los datos presentados, se seleccionó 1.5 $\mu\text{g/L}$ de clorofila-a como valor mínimo a remover en las pruebas de coagulación-floculación, y como valor máximo 10 $\mu\text{g/L}$ de clorofila-a, estos valores pueden considerarse adecuados para cuerpos de agua similares a la presa Madín (OWRB, 2005).

Tabla C.2 Valores de clorofila-a cuantificados en el embalse de la presa Madín
(CONAGUA y Solano Consultores, 1999)

Fecha	Clorofila-a [$\mu\text{g/L}$]
jun-98	>6
jul-98	<3
sep-oct 98	<3
nov-98	1.02
dic-98	NR
ene-99	NR
feb-99	9.2
mar-99	>3
abr-may 99	>3
jun-99	NR

NR: No reportado

Anexo D. Prueba analítica de extracción de clorofila-a

Este método consiste en extraer la clorofila-a del concentrado planctónico con acetona acuosa al 90%, debido a la eficiencia de este solvente para extraer la clorofila-a de la mayoría de los tipos de algas. Para asegurar la extracción del pigmento, la muestra se deja macerar durante un tiempo mínimo de 2 horas y que no exceda las 24 (US EPA, 1997). Este procedimiento se describe detalladamente en el siguiente punto.

Procedimiento de extracción de clorofila-a

El agua a analizar se recolecta en un recipiente que permita proteger la muestra de la luz y se recomienda realizar el análisis en un lapso de 24 horas (o bien, almacenar el líquido en refrigeración a una temperatura de 4°C). La preparación de las muestras a analizar se describe a continuación:

- 1) Homogeneizar la muestra, mediante agitación.
- 2) Verificar que los volúmenes a filtrar, de agua cruda y del efluente, sean de 100 mL y 200 mL, respectivamente.
- 3) Pasar la muestra a través de filtros Whatman GF/F 55 mm. Agitar la muestra constantemente mientras se vierte en el filtro, debido a la gran capacidad de flotación que poseen las algas.
- 4) Recortar del filtro el área con el concentrado y ésta a su vez en trozos pequeños, de tal manera que, puedan ser colocados dentro de un tubo de vidrio que previamente fue envuelto con papel aluminio.
- 5) Agregar al tubo de vidrio con el filtro dentro, 3.5 mL de una solución acuosa concentrada (90% v/v) de acetona marca Sigma, medidos con pipeta graduada.
- 6) Con una varilla de vidrio triturar el filtro, hasta deshacer el filtro lo mejor posible y formar una mezcla con la solución de acetona.
- 7) Agregar otro volumen de 3.5 mL de solución de acetona al tubo y agitar la muestra en vórtex durante 1 minuto.
- 8) Lavar el tubo de vidrio usado para la trituration con 3.5 mL de solución de acetona y agitar nuevamente la muestra en vórtex por 1 min.
- 9) Guardar el tubo con muestra por un lapso que puede ir de 2 h como mínimo hasta un máximo de 24 h, en oscuridad a 4 °C y agitar de 2 a 3 veces durante este periodo.
- 10) Centrifugar la muestra durante 20 minutos a 2500 rpm (centrifugadora *modelo J-600, marca SOL-BAT*).

Cuantificación de clorofila-a

- 11) Permitir acondicionar el espectrofotómetro (se sugiere que sea por al menos 30 minutos).

- 12) Transferir el sobrenadante obtenido después de la centrifugación de la muestra, donde se contiene la clorofila-a, a una celda de 1 cm de trayectoria óptica.
- 13) Usar la solución de acetona al 90% como punto de referencia cero del instrumento para todas las longitudes de onda seleccionadas.
- 14) Para calcular la concentración de clorofila-a se lee la absorbancia (Abs) del sobrenadante a 664, 647 y 630 nm, y para corregir el cálculo por efecto de la turbiedad se lee a 750 nm.
- 15) Medir el volumen del sobrenadante utilizado para la lectura del paso anterior, volumen del extracto.

Cálculo de la concentración de clorofila-a

La concentración de la clorofila-a se determina mediante la ecuación siguiente:

$$Ca = 11.85(Abs_{664}) - 1.54(Abs_{647}) - 0.08(Abs_{630}) \quad (\text{Ec. D.1})$$

Donde:

Ca: concentración parcial de clorofila-a (mg/L)

Abs₆₆₄: absorbancia a 664 nm menos la absorbancia a 750 nm.

Abs₆₄₇: absorbancia a 647 nm menos la absorbancia a 750 nm.

Abs₆₃₀: absorbancia a 630 nm menos la absorbancia a 750 nm.

La concentración real del pigmento en el extracto, se calcula con la siguiente expresión:

$$\text{Clorofila } a = \frac{Ca \cdot VE \cdot FD}{VMF \cdot LC} \quad (\text{Ec. D.2})$$

Donde:

Ca: concentración de clorofila-a en el extracto [mg/L]

VE: volumen del extracto o sobrenadante, antes de cualquier dilución [mL]

VMF: volumen de toda la muestra que fue filtrada [mL]

LC: longitud de la celda [cm]

FD: factor de dilución.