



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
AMBIENTAL – AGUA

PROCESOS DE COAGULACIÓN-FLOCULACIÓN-ADSORCIÓN PARA LA
REMOCIÓN DE MATERIA ORGÁNICA DISUELTA RESPONSABLE DEL
ENSUCIAMIENTO IRREVERSIBLE DE MEMBRANAS DE MICROFILTRACIÓN

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTOR EN INGENIERÍA

PRESENTA:
OSWALDO CERÓN ALFARO

TUTOR PRINCIPAL
DRA. ROSA MARÍA RAMÍREZ ZAMORA, INSTITUTO DE INGENIERÍA

COMITÉ TUTOR
DRA. ALEJANDRA MARTÍN DOMÍNGUEZ, FACULTAD DE INGENIERÍA
CAMPUS MORELOS
DR. EDUARDO VEGA GONZÁLEZ, FACULTAD DE INGENIERÍA

CIUDAD DE MÉXICO, JUNIO DE 2016



Universidad Nacional
Autónoma de México



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. Alejandra Martín Domínguez

Secretario: Dr. Ignacio Monje Ramírez

Vocal: Dra. Sofía Esperanza Garrido Hoyos

1^{er.} Suplente: Dr. Eduardo Vega González

2^{do.} Suplente: Dra. Rosa María Ramírez Zamora

Lugar o lugares donde se realizó la tesis: Instituto de Ingeniería, UNAM

TUTOR DE TESIS:

Dra. Rosa María Ramírez Zamora

FIRMA

AGRADECIMIENTOS

A la Dra. **Rosa María Ramírez Zamora** por la enseñanza y apoyo otorgado a lo largo de mi formación profesional.

A los Drs. **Alejandra Martín Domínguez, Sofía Garrido Hoyos, Eduardo Vega González e Ignacio Monje Ramírez** por la revisión, observaciones y sugerencias otorgadas para la mejora de la tesis. En especial a la **Dra. Martín** por el apoyo para la publicación del artículo en una revista indizada.

Al **Instituto de Ingeniería** de la UNAM por las instalaciones, equipos y materiales disponibles.

Al **CONACYT** por la beca otorgada para la realización de este trabajo.

Al **Programa de Becas del Instituto de Ingeniería (PBII)** por el apoyo proporcionado.

A la M en C. **Leticia García Montes de Oca** por el apoyo en el laboratorio de Ingeniería Ambiental del Instituto de Ingeniería.

A la Dra. **Myriam Solís López** por el apoyo en la parte experimental, redacción de la tesis y artículo científico.

Al Ing. **José Luis Rodríguez Pérez** por el apoyo en la construcción de un equipo de coagulación-floculación para las pruebas experimentales en el laboratorio.

A mis compañeros **Claudia Montoya, Carolina Reyes, Elizabeth Isaacs, Myriam Solís, Reyna Estrada, Tania Escárcega, Brenda Alcantar, Juan Luis Sandoval, Carlos Cuando, Alberto Macias, Gustavo Van Lier y Víctor Sánchez** por la convivencia en el lugar de trabajo.

DEDICATORIAS

A DIOS:

Por permitirme vivir un día más en compañía de mis seres queridos y ser alguien en la vida.

A MIS PADRES:

Por apoyarme en todo lo relacionado a mi vida personal y profesional. Cada logro obtenido es por y para ustedes.

A MI ESPOSA:

Por ser lo mejor que me ha pasado en la vida, esto es dedicado especialmente para ti amore.

A MIS SOBRINOS:

La nueva generación de la familia: Alondra, Aranza, Ariadna, Dana, Elisa, Fátima, Naeli, Naomi, Natalia, Nelly, Paola, Ximena, Valeria, Vanessa, Alan, Alexis, Angel, Daniel, Diego, Dylan, Eduardo, Eidan, Erick, Edwin, Gabriel, Gonzalo, Héctor, Hender, Joel, Natan, Ricardo, Santiago, Victor.

AI DVO. 18:

Para todos esos grandes amigos que conforman esa hermandad:

- David Trejo
- Salvador Luna
- Isaac Trejo
- Gonzalo Trejo
- Alfonso García
- Francisco de la Parra
- Luis Trejo
- Juan Carlos Alcantar
- Jesus Moreno
- Alfonso Díaz
- Luis Diaz
- Hugo Trejo
- Nahum Villanueva
- Ismael Díaz
- Federico Garcia
- Israel Luna
- Juan Villanueva
- Juan Reyes



NOW WE ARE FREE

*Anol shalom
Anol sheh lay konnud de ne um
Flavum
Nom de leesh
Ham de nam um das
La um de
Flavne...*

*We de ze zu bu
We de sooo a ru
Un va-a pesh a lay
Un vi-I bee
Un da la pech ni sa (Aaahh)*

*Un di-I lay na day
Un ma la pech a nay
Mee di nu ku*

*La la da pa da le na da na
Ve va da pa da le na la dumda*

*Anol shalom
Anol sheh ley kon-nud de ne um.
Flavum.
Flavum.
M-ai shondol-lee
Flavu...
Lof flesh lay
Nof ne
Nom de lis
Ham de num um dass
La um de
Flavne...
Flay
Shom de nomm
Ma-lun des
Dwondí.
Dwwoondí
Alas sharum du koos
Shaley koot-tum.*

“LO QUE HAGAMOS EN VIDA, TENDRÁ ECO EN LA ETERNIDAD”

ÍNDICE

Nomenclatura	1
RESUMEN.....	3
ABSTRACT	5
INTRODUCCIÓN.....	7
HIPÓTESIS	9
OBJETIVO GENERAL	9
OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	9
CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO	10
1.1. Materia Orgánica Natural (MON)	10
1.1.1. Definición y clasificación	10
1.1.2. Parámetros fisicoquímicos como indicadores de la presencia de MON y concentraciones detectadas en diversas fuentes de abastecimiento	10
1.1.3. Problemática asociada a la presencia de la MOD en agua superficial	11
1.1.4. Normatividad nacional e internacional para los parámetros indicadores de la MON en agua potable	13
1.2. Proceso de Microfiltración (MF)	14
1.2.1. Definición.....	14
1.2.2. Componentes de un sistema de Microfiltración.....	14
1.2.3. Ventajas y desventajas del proceso de MF	15
1.2.4. Principales aplicaciones del proceso de MF	15
1.2.5. Desarrollo de la aplicación del proceso de MF en la producción de agua potable a nivel mundial	16
1.2.6. Factores de influencia del proceso de MF	17
1.2.7. Mecanismos de ensuciamiento de membranas	17
1.2.8. Métodos preventivos para el control del ensuciamiento irreversible en membranas de MF	18
1.3. Proceso de Coagulación-Floculación.....	19
1.3.1. Definición.....	19
1.3.2. Mecanismos establecidos para el proceso de coagulación con sulfato de aluminio como coagulante en el tratamiento de agua	20
1.3.3. Mecanismo establecido para el proceso de coagulación con polímeros orgánicos como coagulante en el tratamiento de agua	23
1.3.4. Influencia del proceso de coagulación en la disminución del potencial de ensuciamiento irreversible sobre membranas de MF	24
1.3.5. Remoción de MOD por el proceso de coagulación en el tratamiento de agua superficial.....	24
1.3.6. Remoción de MOD por coagulación-MF en el tratamiento de agua superficial.....	26

1.4. Adsorción de MOD con flóculos producidos en el proceso de coagulación-floculación	27
1.4.1. Definición.....	27
1.4.2. Adsorción de MON mediante flóculos producidos en el proceso de coagulación-floculación.....	27
1.4.3. Influencia de los flóculos producidos en el proceso de coagulación-floculación sobre el desempeño del proceso de la membrana	28
1.4.4. Influencia de la dureza, fuerza iónica e iones sobre la remoción de MOD por adsorción con flóculos producidos	30
CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	32
2.1. Materiales y reactivos	32
2.1.1. Compuestos modelo de la MOD	32
2.1.2. Preparación del agua a tratar en el proceso de coagulación-floculación.....	33
2.1.3. Establecimiento y montaje de técnicas analíticas y experimentales para la determinación y cuantificación de los compuestos modelo de la MOD fraccionada ..	35
2.1.4. Pruebas de coagulación-floculación	35
2.1.5. Pruebas del Índice de Densidad de Ensuciamiento (IDE).....	35
2.1.6. Pruebas de coagulación-floculación-adsorción con flóculos producidos	35
2.2. Diseños experimentales de las pruebas de coagulación-floculación.....	35
2.2.1. Diseño experimental factorial fraccionado (DFF) para la determinación de los factores de influencia en el proceso de coagulación-floculación para la remoción de MOD.....	35
2.2.2. Diseño experimental central compuesto (DCC) para la optimización de la remoción de MOD por el proceso de coagulación-floculación.....	38
2.3. Sistemas y técnicas experimentales	38
2.3.1. Pruebas de Extracción en Fase Sólida (EFS).....	38
2.3.2. Pruebas de coagulación-floculación	39
2.3.3. Pruebas del Índice de Densidad de Ensuciamiento (IDE).....	40
2.3.4. Pruebas de coagulación-floculación y adsorción de MOD HPOA e HPIN con flóculos producidos	40
2.4. Técnicas analíticas	43
CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	45
3.1. Determinación de los factores de influencia significativa en el proceso de coagulación-floculación para la remoción de MOD.....	45
3.2. Determinación de las condiciones óptimas de operación en cada mecanismo de coagulación para la máxima remoción de MOD mediante un diseño central compuesto.....	54
3.3. Comparación de los mecanismos de coagulación en la remoción de MOD	63
3.4. Remoción de MOD fraccionada para cada mecanismo de coagulación-floculación y relación HPO:HPI evaluada	65

3.4.1. Concentración final de la MOD fraccionada y determinación de la relación HPO:HPI en efluentes producidos por los mecanismos de coagulación-floculación..	69
3.4.2. Potencial de ensuciamiento de aguas crudas y tratadas sobre membranas	75
3.5. Pruebas de coagulación-floculación y adsorción de MOD HPOA e HPIN con flóculos producidos.....	77
3.6. Estimación de costos para mecanismos de coagulación en la remoción de MOD.....	82
CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES	84
REFERENCIAS	87
ANEXO A	94
ANEXO B	96
ANEXO C	111
ANEXO D	112
ANEXO E	117
ANEXO F.....	122
ANEXO G	127
ANEXO H	131
ANEXO I.....	133

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. 1. Concentración promedio y compuestos representativos de cada fracción de la Materia Orgánica Disuelta (MOD) hidrofóbica (HPO) e hidrofílica (HPI) en agua superficial	10
Tabla 1. 2. Disminución de flujo de membranas de MF/UF producida por MOD y la recuperación de este parámetro mediante lavado con agua y reactivos químicos	12
Tabla 1. 3. Normatividad nacional e internacional sobre parámetros relacionados con la presencia de MOD en agua potable.....	13
Tabla 1. 4. Mecanismos de ensuciamiento de membranas	18
Tabla 1. 5. Disminución de flujo obtenida en un sistema de MF empleando el proceso híbrido coagulación-MF al agua superficial	24
Tabla 1. 6. Remoción de MON, como Carbono Orgánico Disuelto (COD), mediante el proceso de coagulación	25
Tabla 1. 7. Remoción de materia orgánica disuelta mediante coagulación-MF.....	27
Tabla 1. 8. Estudios de adsorción de MON con flóculos producidos en el proceso de coagulación-floculación.....	28
Tabla 1. 9. Influencia de flóculos en el proceso de coagulación-floculación-membrana para la remoción de MON	29
Tabla 1. 10. Influencia de la dureza, fuerza iónica e iones sobre la adsorción de MOD con flóculos producidos	31
Tabla 2. 1. Composición porcentual promedio de las fracciones de la MOD en agua superficial	33
Tabla 2. 2. Concentraciones máxicas iniciales y aportación de COD de cada compuesto modelo en las diferentes composiciones de agua (HPO:HPI) evaluadas	34
Tabla 2. 3. Factores e intervalos evaluados para MNC con un DFF	36
Tabla 2. 4. Factores e intervalos evaluados para MB con un DFF	37
Tabla 2. 5. Factores e intervalos evaluados para MP con un DFF	37
Tabla 2. 6. Indicaciones establecidas con base en valores de la prueba de IDE	40
Tabla 2. 7. Valores cualitativos para calificar la formación de flóculos	44
Tabla 3. 1. Reacciones de hidrólisis y constantes de equilibrio del aluminio	47
Tabla 3. 2. Disociación de los compuestos modelo de la MOD a diferentes valores de pH	49
Tabla 3. 3. Complejos y constantes de formación entre el aluminio y el ácido cítrico	50
Tabla 3. 4. Factores e intervalos evaluados en el DCC para los mecanismos de coagulación-floculación.....	54
Tabla 3. 5. Modelos estadísticos para la optimización de los mecanismos de coagulación-floculación en la remoción de MOD	57
Tabla 3. 6. Condiciones óptimas de operación para la máxima remoción de MOD utilizando los tres mecanismos de coagulación-floculación.....	57
Tabla 3. 7. Resultados de la remoción de MOD teórica y experimental para cada composición del agua usando cada mecanismo de coagulación bajo condiciones óptimas de operación, $n=5$	58
Tabla 3. 8. Valores promedio residuales de pH, color y turbiedad obtenidos de las diferentes relaciones en peso HPO:HPI para los mecanismos de coagulación evaluados y su comparación con la NOM-127-SSA1-1994	63
Tabla 3. 9. Resultados de remoción de MOD fraccionada	69
Tabla 3. 10. Resultados de IDE para aguas crudas y tratadas por los MNC y MB.....	75
Tabla 3. 11. Condiciones óptimas de operación de mecanismos de coagulación-floculación en pruebas de adsorción con flóculos producidos	78

Tabla 3. 12. Remoción y capacidad de adsorción de MOD HPOA con flóculos “puros” producidos en cada mecanismo de coagulación.....	79
Tabla 3. 13. Remoción y capacidad de adsorción de MOD HPIN con flóculos puros producidos en cada mecanismo de coagulación.....	80
Tabla 3. 14. Capacidad de adsorción de MOD HPOA e HPIN con flóculos producidos en cada mecanismo de coagulación.....	80
Tabla 3. 15. Comparación de resultados de adsorción de MOD con flóculos producidos	81
Tabla 3. 16. Estimación de costos para mecanismos de coagulación usando aluminio...	83
Tabla A 1. Matriz experimental establecida por el DFF y resultados de remoción de MOD en MNC	94
Tabla A 2. Matriz experimental establecida por el DFF y resultados de remoción de MOD en MB	94
Tabla A 3. Matriz experimental establecida por el DFF y resultados de remoción de MOD en MP	95
Tabla B 1. Condiciones de extracción y elución en EFS para la recuperación de AF y AH	96
Tabla B 2. Características y condiciones de operación del equipo HPLC-DAD para determinar y cuantificar AG.....	98
Tabla B 3. Condiciones de extracción y elución en EFS para la recuperación de AG.....	98
Tabla B 4. Condiciones de extracción y elución de AN.....	100
Tabla B 5. Características y condiciones de operación del equipo HPLC-DAD para determinar y cuantificar AC.....	101
Tabla B 6. Condiciones de extracción y elución del AC	101
Tabla B 7. Condiciones de extracción y elución de PS.....	103
Tabla B 8. Condiciones de extracción y elución de GL.....	104
Tabla B 9. Comparación de resultados de recuperación de compuestos modelo de la MOD obtenidos en este estudio con respecto a lo reportado en literatura	109
Tabla D 1. Sistema agua hidrofóbica y turbiedad baja en el MNC	112
Tabla D 2. Análisis de varianza para la remoción de MOD HPO con turbiedad baja en MNC	112
Tabla D 3. Análisis de varianza para la remoción de MOD HPO, expresada como COD DCF vs COD DS, en un sistema con turbiedad baja	112
Tabla D 4. Sistema agua hidrofóbica y turbiedad alta en el MNC	113
Tabla D 5. Análisis de varianza para la remoción de MOD HPO con turbiedad alta en MNC	113
Tabla D 6. Análisis de varianza para la remoción de MOD HPO, expresada como COD DCF vs COD DS, en un sistema con turbiedad alta	113
Tabla D 7. Sistema agua hidrofílica y turbiedad baja en el MNC	114
Tabla D 8. Análisis de varianza para la remoción de MOD HPI con turbiedad baja en MNC	114
Tabla D 9. Análisis de varianza para la remoción de MOD HPI, expresada como COD DCF vs COD DS, en un sistema con turbiedad baja	114
Tabla D 10. Sistema agua hidrofílica y turbiedad alta en el MNC	115
Tabla D 11. Análisis de varianza para la remoción de MOD HPI con turbiedad alta en MNC	115
Tabla D 12. Análisis de varianza para la remoción de MOD HPI, expresada como COD DCF vs COD DS, en un sistema con turbiedad alta	115
Tabla D 13. Análisis del punto central en el MNC.....	116
Tabla E 1. Sistema agua hidrofóbica y turbiedad baja en el MB	117
Tabla E 2. Análisis de varianza para la remoción de MOD HPO con turbiedad baja en MB	117

Tabla E 3. Análisis de varianza para la remoción de MOD HPO, expresada como COD DCF vs COD DS, en un sistema con turbiedad baja	117
Tabla E 4. Sistema agua hidrofóbica y turbiedad alta en el MB	118
Tabla E 5. Análisis de varianza para la remoción de MOD HPO con turbiedad alta en MB	118
Tabla E 6. Análisis de varianza para la remoción de MOD HPO, expresada como COD DCF vs COD DS, en un sistema con turbiedad alta	118
Tabla E 7. Sistema agua hidrofílica y turbiedad baja en el MB	119
Tabla E 8. Análisis de varianza para la remoción de MOD HPI con turbiedad baja en MB	119
Tabla E 9. Análisis de varianza para la remoción de MOD HPI, expresada como COD DCF vs COD DS, en un sistema con turbiedad baja	119
Tabla E 10. Sistema agua hidrofílica y turbiedad alta en el MB	120
Tabla E 11. Análisis de varianza para la remoción de MOD HPI con turbiedad alta en MB	120
Tabla E 12. Análisis de varianza para la remoción de MOD HPI, expresada como COD DCF vs COD DS, en un sistema con turbiedad alta	120
Tabla E 13. Análisis del punto central en el MB	121
Tabla F 1. Sistema agua hidrofóbica y turbiedad baja en el MP	122
Tabla F 2. Análisis de varianza para la remoción de MOD HPO con turbiedad baja en MP	122
Tabla F 3. Análisis de varianza para la remoción de MOD HPO, expresada como COD DCF vs COD DS, en un sistema con turbiedad baja	122
Tabla F 4. Sistema agua hidrofóbica y turbiedad alta en el MP	123
Tabla F 5. Análisis de varianza para la remoción de MOD HPO con turbiedad alta en MP	123
Tabla F 6. Análisis de varianza para la remoción de MOD HPO, expresada como COD DCF vs COD DS, en un sistema con turbiedad alta	123
Tabla F 7. Sistema agua hidrofílica y turbiedad baja en el MP	124
Tabla F 8. Análisis de varianza para la remoción de MOD HPI con turbiedad baja en MP	124
Tabla F 9. Análisis de varianza para la remoción de MOD HPI, expresada como COD DCF vs COD DS, en un sistema con turbiedad baja	124
Tabla F 10. Sistema agua hidrofílica y turbiedad alta en el MP	125
Tabla F 11. Análisis de varianza para la remoción de MOD HPI con turbiedad alta en MP	125
Tabla F 12. Análisis de varianza para la remoción de MOD HPI, expresada como COD DCF vs COD DS, en un sistema con turbiedad alta	125
Tabla F 13. Análisis del punto central en el MP	126
Tabla H 1. Matriz experimental establecida por el DCC y resultados de remoción de MOD en MNC	131
Tabla H 2. Matriz experimental establecida por el DCC y resultados de remoción de MOD en MB	131
Tabla H 3. Matriz experimental establecida por el DCC y resultados de remoción de MOD en MP	132
Tabla I 1. Resultados de parámetros fisicoquímicos para las diferentes composiciones de agua empleando el MNC	133
Tabla I 2. Resultados de parámetros fisicoquímicos para las diferentes composiciones de agua empleando el MB	134
Tabla I 3. Resultados de parámetros fisicoquímicos para las diferentes composiciones de agua empleando el MP	135

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. 1. Sistemas de Microfiltración.....	14
Figura 1. 2. Desarrollo de plantas de MF/UF a nivel mundial entre 1989-2006.	16
Figura 1. 3. Localización geográfica de plantas de MF/UF por zona continental.	16
Figura 1. 4. Tratamientos previos al agua superficial para el proceso de MF.	19
Figura 1. 5. Zonas de pH y dosis de aluminio para los mecanismos de coagulación aplicando aluminio como coagulante.	20
Figura 1. 6. Desestabilización de partículas y MOD mediante el MNC.	21
Figura 1. 7. Desestabilización de partículas y MOD mediante el MB.....	21
Figura 1. 8. Ubicación de los estudios reportados en literatura para la remoción de MOD con aluminio.	22
Figura 1. 9. Mecanismo de formación de puentes para la desestabilización de partículas por polímeros orgánicos.	23
Figura 1. 10. Mecanismo de remoción de MOD por flóculos producidos, que permite la prevención de ensuciamiento por el proceso de coagulación-floculación para la membrana	30
Figura 2. 1. Metodología experimental empleada en este estudio.....	32
Figura 2. 2. Equipo de jarras JARTESTER PB 700 PHIPPS & BIRD.	40
Figura 2. 3. Sistema de filtración empleado en las pruebas de adsorción de MOD HPOA e HPIN mediante flóculos puros producidos e cada mecanismo de coagulación	41
Figura 2. 4. Diámetros típicos de referencia para la evaluación de flóculos.	44
Figura 3. 1. Gráficos de Pareto para la determinación de los factores de influencia significativa en la remoción de MOD por los procesos de coagulación-floculación: a) MNC, b) MB y c) MP.....	45
Figura 3. 2. Estructura química y constante de disociación de los compuestos modelo de la MOD.	49
Figura 3. 3. Diagramas de Pareto y efectos de los factores sobre la remoción de MOD empleando los mecanismos de coagulación: a-b) MNC, c-d) MB y e-f) MP.	56
Figura 3. 4. Superficies de respuesta para cada relación HPO:HPI evaluada en el MNC.	60
Figura 3. 5. Superficies de respuesta para cada relación HPO:HPI evaluada en el MB. .	61
Figura 3. 6. Superficies de respuesta para cada relación HPO:HPI evaluada en el MP. .	62
Figura 3. 7. Comparación de los mecanismos de coagulación en (a) la remoción de MOD y (b) valores residuales de MOD.....	64
Figura 3. 8. Remoción de MOD a nivel fracción: a) HPOA, b) HPOB, c) HPON, d) HPIA, e) HPIB y f) HPIN.....	66
Figura 3. 9. Comportamiento de la MOD fraccionada en cada relación HPO:HPI evaluada empleando el MNC.	71
Figura 3. 10. Comportamiento de la MOD fraccionada en cada relación HPO:HPI evaluada empleando el MB.....	73
Figura 3. 11. Comportamiento de la MOD fraccionada en cada relación HPO:HPI evaluada empleando el MP.....	75
Figura 3. 12. Correlaciones entre relación HPO:HPI vs IDE para a) MNC, b) MB.	77
Figura 3. 13. Adsorción de la fracción HPOA mediante flóculos “puros” producidos en los mecanismos de coagulación estudiados bajo condiciones óptimas de operación.	78
Figura 3. 14. Adsorción de la fracción HPIN mediante flóculos “puros” producidos en los mecanismos de coagulación estudiados bajo condiciones óptimas de operación.	79
Figura 3. 15. Filtrabilidad de flóculos producidos en cada mecanismo de coagulación. ..	82
Figura B 1. Curvas de calibración de AF y AH.	96
Figura B 2. Curva de calibración de AG.	98

Figura B 3. Cromatograma y espectro de absorción del AG.	99
Figura B 4. Curva de calibración de AN.	99
Figura B 5. Cromatograma y espectro de absorción de AN.	100
Figura B 6. Curva de calibración del AC.	101
Figura B 7. Cromatograma y espectro de absorción de AC.	102
Figura B 8. Curva de calibración de PS.	102
Figura B 9. Curva de calibración de GL.	104
Figura B 10. Cromatograma y espectro de absorción del GL.	105
Figura B 11. Curva de calibración de SH.	105
Figura C 1. Arreglo experimental para la prueba del IDE.	111
Figura G 1. Curvas de predominio de especies para la anilina.	127
Figura G 2. Curvas de predominio de especies para el ácido gálico.	127
Figura G 3. Curvas de predominio de especies para el ácido cítrico.	128
Figura G 4. Curvas de predominio de especies para el glutatión.	129
Figura G 5. Curvas de predominio de especies para: a) Glucosa y b) Fructosa.	130

Nomenclatura

AF	Ácidos Fúlvicos
AG	Ácido Gálico
AH	Ácidos Húmicos
Al	Aluminio
Al₂(SO₄)₃	Sulfato de aluminio
APHA	American Public Health Association
ASTM	American Society for Testing Materials
CEPIS	Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente
COD	Carbono Orgánico Disuelto
COO	Condiciones Óptimas de Operación
COT	Carbono Orgánico Total
DBO	Demanda Bioquímica de Oxígeno
DCC	Diseño Central Compuesto
DFE	Diseño Factorial Fraccionado
DQO	Demanda Química de Oxígeno
EFS	Extracción en Fase Sólida
GC	Gradiente de velocidad en coagulación
GF	Gradiente de velocidad en floculación
GL	Glutación
HPI	Hidrofílica
HPO	Hidrofóbica
HPIA	Hidrofílica ácida
HPIB	Hidrofílica básica
HPIC	Hidrofílica cargada
HPIN	Hidrofílica neutra
HPLC	High-Performance Liquid Chromatography
HPOA	Hidrofóbica ácida
HPOB	Hidrofóbica básica
HPOC	Hidrofóbica cargada
HPON	Hidrofóbica neutra
IDE	Índice de Densidad de Ensuciamiento
IW	Índice de Willcomb
MB	Mecanismo de Barrido
meq	Miliequivalentes
mg/L	Miligramos por litro
MF	Microfiltración
MNC	Mecanismo de Neutralización de Carga
MOD	Materia Orgánica Disuelta
MON	Materia Orgánica Natural
MOP	Materia Orgánica Particulada
MP	Mecanismo de Puente
NOM	Norma Oficial Mexicana
PDADMAC	Polidialildimetilamonio cloruro
P	Presión
PACI	Policloruro de aluminio
pH	Potencial de Hidrógeno
POC	Polímero Orgánico Catiónico



PS	Polisucrosa
SH	Sustancias Húmicas
SPD	Sub-Productos de la Desinfección
SUVA	Specific Ultraviolet Absorption
TC	Tiempo de Coagulación
TF	Tiempo de Floculación
TPI	Transfílica
UF	Ultrafiltración
UNT	Unidades Nefelométricas de Turbiedad
US EPA	United States Environmental Protection Agency
UV	Ultravioleta



RESUMEN

El presente estudio tuvo como objetivo general, estudiar y optimizar los procesos de coagulación-floculación y adsorción para la remoción de Materia Orgánica Disuelta (MOD) responsable del ensuciamiento irreversible sobre membranas de microfiltración.

Valores similares de remoción de MOD en aguas superficiales han sido reportados en literatura, utilizando condiciones de operación de los mecanismos de neutralización de carga (MNC) y de barrido (MB), lo que ha generado gran controversia por definir el mejor mecanismo de coagulación en la remoción de MOD. Por otra parte es necesario evaluar polímeros orgánicos catiónicos, como coagulantes primarios mediante el mecanismo de puente (MP), ya que pueden tener más ventajas sobre los convencionales como incrementar la remoción de MOD, disminuir la cantidad y mejorar las propiedades de los flóculos producidos. La remoción de MOD es comúnmente expresada como carbono orgánico disuelto (COD) o total (COT); por lo que, existe mínima información en literatura sobre la remoción de las diferentes fracciones que componen la MOD. Finalmente, Chen *et al.* (2007) determinaron que los flóculos producidos en el proceso de coagulación todavía tienen la capacidad de adsorber MOD HPIN, posterior al proceso de coagulación-floculación, pero no cuantificaron la cantidad removida de esta fracción.

Con base en lo expuesto en el párrafo anterior, se puede considerar que las principales aportaciones científicas de este estudio son: 1) la determinación de los factores de influencia significativa (FIS) en el proceso de coagulación-floculación para los tres mecanismos de coagulación de MOD, utilizando diseños experimentales. 2) el establecimiento de las condiciones óptimas de operación (COO) de los tres mecanismos de coagulación para la máxima remoción de MOD, utilizando diseños experimentales. 3) el establecimiento de la remoción de las diferentes fracciones de la MOD, prioritariamente las fracciones hidrofóbica ácida (HPOA) e hidrofílica neutra (HPIN) causantes del ensuciamiento irreversible en membranas; lo anterior para los tres mecanismos de coagulación operados en condiciones óptimas y todas las relaciones HPO:HPI evaluadas. 4) la cuantificación de la eficiencia de remoción de las fracciones HPOA e HPIN, por adsorción sobre los flóculos producidos en cada mecanismo de coagulación en COO.

Los resultados obtenidos en este estudio mostraron que el pH, la dosis de coagulante y la relación HPO:HPI fueron los FIS en la remoción de MOD para los MNC y MP, además del tiempo de coagulación para el MB. Con base en las COO obtenidas en cada mecanismo de coagulación, se obtuvieron los siguientes intervalos de máxima remoción de MOD independientemente de la calidad del agua en estudio: MNC: 2.21-3.1 mg COD/L (40.2-57.4%), MB: 2.95-3.82 mg COD/L (54.8-69.8%) y MP: 1.96-2.23 mg COD/L (36.3-41.3%).

Con respecto a la remoción de MOD fraccionada, los MB y MP obtuvieron mayor remoción de la fracción HPOA e HPIN con respecto al MNC en los intervalos de 0.27-0.67 mg SH/L y 0.16-0.64 mg PS/L, respectivamente, independientemente de la composición del agua en estudio. Todos los influentes de los MNC y MB presentaron un valor del índice de densidad de ensuciamiento (IDE_5) en el intervalo de 7.6-14.1%/min, lo que los hace inaceptables para considerarlos en un sistema de membranas; por lo tanto se requiere un tratamiento previo. Por el contrario, todos sus efluentes producidos cumplen con el valor recomendado por proveedores ($IDE_{15} < 5\%/min$) para su tratamiento en un sistema de membrana.



Los flóculos producidos en los MNC, MB y MP, para una relación HPO:HPI 50:50% COD, tuvieron la capacidad de remover el 50.1, 61.5 y 29.7% de la concentración residual de la fracción HPOA y el 65.2, 64.5 y 46.4% de la concentración residual de la fracción HPIN presente después del proceso de coagulación-floculación. Es importante mencionar que bajo COO, la producción de flóculo promedio del MP fue de 27.7 mg/L; para el MNC fue de 42 mg/L y en el MB fue de 60.4 mg/L. Finalmente, se realizó la estimación de costos para los reactivos utilizados en cada mecanismo de coagulación, en la cual el MNC obtuvo mayor costo (43%) en comparación con el MB.

Finalmente, se establece que el mejor mecanismo de coagulación-floculación en la remoción de MOD independientemente de la calidad del agua cruda evaluada fue el MB. Lo anterior debido a que: 1) el MB obtuvo un mayor intervalo de remoción de MOD en comparación con los MNC y MP independientemente de la calidad del agua en estudio. 2) El MB fue el mejor mecanismo de coagulación en las remociones de las fracciones HPOA, HPOB, HPON e HPIN; en el caso de las fracciones HPIA e HPIB, los MNC y MB fueron igual de eficientes en la remoción de estas fracciones, 3) los valores del IDE_{15} en aguas tratadas con MB fueron menores con respecto al MNC, lo que implica que el lavado de membranas sea en períodos de tiempo prolongados (meses) con respecto al MNC; esto permite minimizar el costo por operación y mantenimiento. 4) los flóculos producidos en el MB removieron mayor cantidad de MOD HPOA residual presente después del proceso de coagulación-floculación que los MNC y MP. Mientras que, los flóculos de los MNC y MB removieron similar cantidad porcentual de MOD HPIN residual. 5) el MB fue 43% más económico por reactivos que el MNC empleando COO para la máxima remoción de MOD.



ABSTRACT

The general objective for this work was to study and optimize the coagulation-flocculation and adsorption processes for removing dissolved organic matter (DOM) responsible for irreversible fouling on microfiltration membranes.

Similar results about DOM removal in surface waters were published in literature using operating conditions of the charge neutralization mechanism (CNM) and sweep mechanism (SM). This has generated great controversy for determining the best coagulation mechanism in the DOM removal. On the other hand, it is necessary to evaluate cationic organic polymers, as primary coagulants through the bridge mechanism (BM), because they may have more advantages, in comparison with conventional coagulants, as increasing DOM removal, decreasing the quantity and improving the properties of the flocs produced. The DOM removal is commonly expressed as dissolved organic carbon (DOC) or total (TOC); for this reason, exist minimum information about fractionated DOM removal. Finally, Chen *et al.* (2007) established that the flocs produced in the coagulation-flocculation processes still remove DOM HPIN, by adsorption process, after the coagulation-flocculation processes but they did not quantify the amount removed of this DOM fraction.

Therefore, the main scientific contributions of this study are: 1) determination of the significant influence factors in the coagulation-flocculation processes (CNM, SM and BM) for removing DOM, using experimental designs, 2) establishment of the optimal operating conditions (OOC) in the coagulation mechanisms for removing DOM, using experimental designs, 3) establishment of the maximum removal of the different DOM fractions, mainly the hydrophobic acid (HPOA) and hydrophilic neutral (HPIN) fractions responsible of the irreversible fouling in membrane systems; the above for the three coagulation mechanisms and all HPO:HPI weight ratios evaluated and, 4) quantification of the removal efficiency of the HPOA and HPIN fractions, by adsorption process on flocs produced in each coagulation mechanism under OOC.

Results showed that the pH, coagulant dose and HPO:HPI weight ratio were the significant influence factors for removing DOM using the CNM and BM whilst the pH, coagulant dose, HPO:HPI weight ratio and coagulation time were the significant influence factors using SM.

Based on the coagulation mechanisms operated under optimal conditions, the DOM removal ranges obtained were 2.21-3.1 mg DOC/L (40.2-57.4%), 2.95-3.82 mg DOC/L (54.8-69.8%) and 1.96-2.23 mg DOC/L (36.3-41.3%) for the CNM, SM and BM, respectively.

Regarding to the fractionated DOM removal, the SM and BM obtained higher removal of the HPOA and HPIN fractions than the CNM. The difference ranges from 0.27 to 0.67 mg humic substances/L and from 0.16 to 0.64 mg polysucrose/L, respectively, independent of the HPO:HPI weight ratio. All influents of CNM and SM obtained a silt density index (SDI₁₅) values ranging from 7.6 to 14.1%/min, which means that these influents are unacceptable, pretreatment is necessary. On the contrary, all SDI₁₅ values of effluents produced in the CNM and SM meet the recommended value by membrane suppliers (SDI₁₅ <5%/min) for their treatment in a membrane system.

Flocs were produced in CNM, SM and BM under OOC using a HPO:HPI weight ratio 50:50% DOC. These flocs have removed, by the adsorption process, 50.1, 61.5 and



29.7%, respectively, of the residual concentration of HPOA fraction present in the treated water after coagulation-flocculation process. In addition, these flocs have also removed 65.2, 64.5 and 46.4% of the residual concentration of HPIN fraction, respectively. However, it is important to mention that the averages flocs productions for CNM, SM and BM were 42, 60.4 and 27.7 mg/L, respectively. Finally, the cost estimation was only performed for reagents indicating an increase of 43% using CNM in comparison with SM.

In conclusion, the SM was the best coagulation-flocculation mechanism in the DOM removal independent of the HPO:HPI weight ratio because: a) the DOM removal was higher for SM than that for CNM and BM. b) the best coagulation mechanism in the removals of the HPOA, HPOB, HPON and HPIN fractions was the SM; for the HPIA and HPIB fractions, the CNM and SM were similar in the removal of these fractions. c) SDI₁₅ values for treated waters with SM were lower than those for CNM, which means that the membranes will be washed in extended time periods (months) in comparison with the CNM (membrane washing is frequent); as a result, minimize the operation and maintenance costs. d) flocs produced with the SM removed higher residual HPOA fraction present in treated waters after the coagulation-flocculation processes than those for CNM and BM. Moreover, the flocs produced with CNM and SM removed similar percentage quantity of the residual HPIN fraction. e) the CNM was more expensive than the SM about the DOM removal, taking into account only the chemical reagents.



INTRODUCCIÓN

El proceso de microfiltración (MF), por su alta eficiencia y costos competitivos respecto a los procesos convencionales, puede ser una tecnología altamente viable para producir agua potable (Bagga *et al.*, 2008; Guo *et al.*, 2009). La MF permite la remoción completa de partículas suspendidas, incluyendo microorganismos patógenos tales como protozoarios (*Giardia* y *cryptosporidium*). No obstante, el mayor obstáculo para el uso generalizado de esta tecnología es el ensuciamiento de la membrana (Hashino *et al.*, 2011).

En el tratamiento de aguas superficiales, dicho ensuciamiento se incrementa por el alto contenido de Materia Orgánica Natural (MON) específicamente por la Materia Orgánica Disuelta (MOD) (Maartens *et al.*, 1999); en consecuencia, el ensuciamiento irreversible de la membrana incrementa los costos de operación y disminuye la vida útil de la membrana (Hashino *et al.*, 2011). Por lo anterior, proveedores de membranas recomiendan dos valores (COD <3 mg/L e IDE₁₅ <5 %/min) para influentes a tratar; a fin de minimizar el potencial de ensuciamiento irreversible sobre membranas y así, incrementar la vida útil de las mismas.

Otros problemas generados por la presencia de la MOD en la calidad del agua son olor y color en el agua, complejación con metales pesados y crecimiento de microorganismos. Es precursor de subproductos de la desinfección (SPD) en la cloración del agua (sustancias químicas que tienen efectos en la salud humana); por lo que, la US EPA recomienda un valor <2 mg COT/L para obtener niveles aceptables de SPD (<100 µg/L) en el caso de una post-cloración del agua tratada.

Varios autores coinciden en que las fracciones de la MOD Hidrofílica neutra (HPIN) e Hidrofóbica ácida (HPOA) son las principales causantes de ensuciamiento irreversible sobre sistemas de membranas (Amy y Cho, 1999; Fan *et al.*, 2001; Lin *et al.*, 1999; Schäfer *et al.*, 2001). Además de que, también dichas fracciones tienen el mayor potencial de formación de SPD en la cloración del agua (Lu *et al.*, 2009; Matilainen *et al.*, 2010; Soh *et al.*, 2008); por ello, la reducción de estos contaminantes se ha convertido en un tema crítico en la potabilización de agua superficial y ha hecho necesario aplicar un proceso previo (pretratamiento) eficaz que permita reducir el ensuciamiento irreversible y aumentar la vida útil de las membranas (Liang *et al.*, 2008; Qin *et al.*, 2006). Entre los pretratamientos que se han evaluado para la MF, la coagulación ha sido el proceso más aplicado, debido a que es simple, económico y presenta relativamente altos porcentajes de remoción de MOD (Wang *et al.*, 2011).

En el proceso de coagulación-floculación se puede llevar a cabo tres diferentes mecanismos de coagulación y estos dependen principalmente del pH del agua, del coagulante y dosis aplicada. Los mecanismos de neutralización de carga (MNC) y barrido (MB) son representativos de coagulantes con base en aluminio, por ejemplo, el sulfato de aluminio (Al₂(SO₄)₃); mientras que el mecanismo de puente (MP) es representativo de coagulantes poliméricos como los polímeros orgánicos catiónicos (POCs).

De acuerdo con un análisis de los reportes publicados para el tratamiento de aguas superficiales por el proceso de coagulación-floculación, se han obtenido remociones de MOD en el intervalo de 23-71% COD empleando condiciones de operación que promueven el MNC (pH 5-5.8 y dosis de coagulante de 2.36-6.52 mg/L de Al) y en el intervalo de 34-75% COD utilizando condiciones de operación del MB (pH 6-8.5 y dosis de



coagulante de 0.8-16 mg/L de Al); lo que ha generado gran controversia por determinar cuál mecanismo de coagulación es el mejor en la remoción de MOD. Por otra parte, existe mínima información reportada sobre la aplicación de POCs como coagulantes primarios para la remoción de MOD en agua, únicamente se encuentra publicado un intervalo de remoción de 25-43.2 mg COT/L empleando el MP con un coagulante polidialildimetilamonio cloruro (PDADMAC). Por lo que, es necesario evaluar otros coagulantes, como los POCs de bajo peso molecular, que cada día se utilizan más en el tratamiento de agua y que podrían tener más ventajas sobre los coagulantes convencionales utilizados en el pretratamiento por coagulación con la finalidad de: a) incrementar la remoción de MON, b) disminuir la cantidad y mejorar las propiedades (tamaño, resistencia y estructura) de los flóculos producidos (Bolto y Gregory, 2007). Por ello es necesario estudiar y optimizar cada mecanismo de coagulación para obtener la máxima remoción de MOD, expresada como COD y a nivel fracción de MOD.

La importancia de mejorar las propiedades de los flóculos en el proceso de coagulación se debe a que, independientemente de la eficiencia de remoción de MON y del coagulante empleado en el proceso de coagulación, los flóculos producidos tienen la capacidad de adsorber materia orgánica disuelta (MOD). Por lo anterior, los flóculos producidos con POCs podrían tener una mayor capacidad de adsorción de MOD comparado con los flóculos producidos con sales inorgánicas. Estudios reportados en literatura sobre la adsorción de MOD con flóculos producidos en el proceso de coagulación, empleando sales de hierro y aluminio, son enfocados principalmente hacia la remoción de la fracción hidrofóbica ácida (HPOA) de la MOD. Esto pone en evidencia la necesidad de estudiar el proceso de adsorción con flóculos producidos con sales inorgánicas y POCs en el proceso de coagulación, bajo condiciones óptimas, para remover las fracciones causantes de dicha problemática (HPOA e HPIN).

Con base en el contexto anterior, se plantearon la hipótesis, el objetivo general y los objetivos específicos de este trabajo.

HIPÓTESIS

Las principales fracciones de la MOD, causantes del ensuciamiento irreversible en membranas de microfiltración, son más eficientemente removidas por un pretratamiento de coagulación-floculación aplicando un coagulante polimérico inorgánico-orgánico (clorhidrato de Al-PDADMAC) en lugar de sulfato de aluminio. Lo anterior debido a que el primer reactivo puede producir, con dosis menores, mayor remoción de MOD HPOA e HPIN y además flóculos con mejores propiedades (tamaño y filtrabilidad) para su posterior eliminación.

OBJETIVO GENERAL

Estudiar y optimizar los procesos de coagulación-floculación y adsorción para la remoción de materia orgánica disuelta responsable del ensuciamiento irreversible sobre membranas de microfiltración.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Establecer las condiciones óptimas de operación del proceso de coagulación-floculación para los mecanismos representativos del sulfato de aluminio (MNC y MB), con el fin de obtener la máxima remoción de MOD HPOA e HPIN que minimice el potencial de ensuciamiento irreversible del influente de la membrana de MF, mediante pruebas de laboratorio basadas en un diseño experimental y utilizando una solución preparada en agua destilada.
- Establecer las condiciones óptimas de operación del proceso de coagulación-floculación para el mecanismo de puente (MP), utilizando un polímero inorgánico-orgánico catiónico, para obtener la máxima remoción de MOD HPOA e HPIN que minimice el potencial de ensuciamiento irreversible del influente de la membrana de MF mediante pruebas de laboratorio basadas en un diseño experimental y utilizando una solución preparada en agua destilada.
- Determinar en escala laboratorio, el potencial de ensuciamiento de los efluentes producidos por el pretratamiento de coagulación-floculación, con ambos coagulantes, con base en los valores de las concentraciones residuales expresados como COD y del Índice de Densidad de Ensuciamiento (IDE, SDI por sus siglas en inglés).
- Determinar en escala laboratorio, la remoción de MOD HPOA e HPIN con flóculos producidos posterior al proceso de coagulación-floculación. Esto para los tres mecanismos de coagulación bajo condiciones óptimas de operación y utilizando una solución preparada en agua destilada.

CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO

1.1. Materia Orgánica Natural (MON)

1.1.1. Definición y clasificación

La MON del agua proviene del arrastre de materia orgánica de los suelos circundantes y de reacciones biológicas, químicas y fotoquímicas que sufren los subproductos orgánicos derivados de la descomposición de plantas y animales que caen en los cuerpos de agua superficiales (Rodríguez, 2003).

Se clasifica en dos grandes grupos: Materia Orgánica Disuelta (MOD) y Materia Orgánica Particulada (MOP). La MOD se divide en dos subgrupos denominados MOD hidrofóbica (HPO) e hidrofílica (HPI) y, éstos a la vez, se subdividen en tres fracciones (ácida, neutra y básica). La MOD en agua superficial es una mezcla compleja de compuestos con estructuras aromáticas y alifáticas con grupos funcionales tales como carboxílicos, hidroxilos, fenólicos, entre otros; sin embargo, la MOD de diferentes orígenes muestran similares subunidades de cada fracción de la MOD (Guo *et al.*, 2009).

La Tabla 1.1 presenta los compuestos representativos de cada fracción de la MOD HPO (hidrofóbica ácida (HPOA), hidrofóbica básica (HPOB), hidrofóbica neutra (HPON)) e HPI (hidrofílica ácida (HPIA), hidrofílica básica (HPIB), hidrofílica neutra (HPIN)) y la concentración promedio de cada fracción en agua superficial a nivel mundial expresada como Carbono Orgánico Disuelto (COD) (Guo *et al.*, 2009; Marcy *et al.*, 2009; Rodríguez, 2003; Zularisam *et al.*, 2007; Zularisam *et al.*, 2006).

Tabla 1. 1. Concentración promedio y compuestos representativos de cada fracción de la Materia Orgánica Disuelta (MOD) hidrofóbica (HPO) e hidrofílica (HPI) en agua superficial

MOD Hidrofóbica			MOD Hidrofílica		
HPOA	HPOB	HPON	HPIA	HPIB	HPIN
≈50%	≈25%		25-40%		
Ácidos húmicos	Aminas aromáticas	Taninos	Azúcares ácidos	Péptidos	Polisacáridos
Ácidos fúlvicos	Proteínas	Hidrocarburos	Ácidos grasos	Aminoácidos	Carbohidratos

1.1.2. Parámetros fisicoquímicos como indicadores de la presencia de MON y concentraciones detectadas en diversas fuentes de abastecimiento

La mayor parte del material orgánico está presente en forma disuelta, mientras que una mínima parte (≈10%) está en forma coloidal o particulada (Croue, 2000; Rodríguez, 2003). La MON es usualmente representada por la determinación de Carbono Orgánico Total (COT), Carbono Orgánico Disuelto (COD), absorbancia UV_{254 nm}, color, Absorbancia Específica Ultravioleta (SUVA), Demanda Química de Oxígeno (DQO) o Demanda Biológica de Oxígeno (DBO). Sin embargo, estos análisis proporcionan información sobre el total de materia orgánica presente pero limitada información sobre la composición de la MON presente (Sillanpää, 2015).



Los parámetros Carbono Orgánico Total (COT) y Carbono Orgánico Disuelto (COD) son indicadores no específicos de la presencia de átomos de carbono orgánico en agua sin ningún tipo de información sobre la naturaleza y estructura de la materia orgánica presente. La única diferencia entre estos parámetros es el filtrado de la muestra (0.45 μm) (Matilainen *et al.*, 2011; Rodríguez, 2003). El color y la absorbancia UV_{254nm} han sido identificadas como potenciales medidas indirectas de la presencia de MON, aunque representan solamente el carácter aromático de la MOD (Chow *et al.*, 2008; Matilainen *et al.*, 2011). El parámetro Absorbancia Específica Ultravioleta (SUVA, por sus siglas en inglés) únicamente describe la naturaleza de la MON en términos de hidrofobicidad e hidrofiliidad (Choi *et al.*, 2008; Matilainen *et al.*, 2011). La DQO es una medida de la susceptibilidad a la oxidación de los materiales orgánicos e inorgánicos presentes en cuerpos de agua; no obstante la prueba no es específica, no indica el total presente de carbono orgánico, ya que algunos compuestos orgánicos no se oxidan por el método de dicromato mientras que algunos compuestos inorgánicos si se oxidan. La DBO es una medida aproximada de la cantidad de materia orgánica degradable bioquímicamente en una muestra de agua; se define por la cantidad de oxígeno requerido por los microorganismos aerobios para oxidar la materia orgánica a una forma inorgánica estable (Chapman, 1996).

La concentración de materia orgánica es usualmente baja en aguas subterráneas y en aguas marinas (≈ 1 mg COT/L), variable en aguas superficiales (2-10 mg COT/L) con una media en el intervalo de 5-6 mg COT/L y puede llegar a ser bastante alta en algunos casos concretos como lagos eutrofizados (>30 mg COT/L) (Rodríguez, 2003; Visco *et al.*, 2005).

1.1.3. Problemática asociada a la presencia de la MOD en agua superficial

La MOD es considerada la principal problemática en el tratamiento de agua superficial para su potabilización debido a que es responsable de generar olor y color en el agua, forma complejos con metales pesados y tiene influencia en el crecimiento de microorganismos. Además, es precursor de los Subproductos de la Desinfección (SPD) en la cloración de agua generando riesgo a la salud humana y produce ensuciamiento irreversible sobre los procesos de membrana tales como microfiltración (MF) y ultrafiltración (UF) (Ghernaout, 2014; Kristiana *et al.*, 2013; Wang *et al.*, 2010; Zularisam *et al.*, 2007).

Esta tesis doctoral pone énfasis en la problemática del ensuciamiento irreversible de membranas de MF y UF generado por la presencia de MOD en el tratamiento de agua superficial. Dicha problemática disminuye la vida útil de la membrana y, como consecuencia, incrementa los costos de operación por lavado frecuente de membranas o por la compra de nuevas unidades en el proceso de tratamiento (Gander *et al.*, 2000; Hashino *et al.*, 2011; Maartens *et al.*, 1999). Con base en eso, se realizó un análisis de los estudios reportados sobre el ensuciamiento irreversible de membranas de MF y UF producido por MOD sin fraccionar y fraccionada, y su impacto en la disminución de flujo de las membranas a fin de establecer el estado del arte del tema a abordar.

La Tabla 1.2 presenta un análisis de los estudios realizados sobre la disminución de flujo en membranas de MF/UF, como indicador de ensuciamiento irreversible, a causa de la MOD en el tratamiento de agua y la recuperación (%) de este parámetro mediante lavado con agua y químico de las membranas.



Tabla 1. 2. Disminución de flujo de membranas de MF/UF producida por MOD y la recuperación de este parámetro mediante lavado con agua y reactivos químicos

MATERIA ORGÁNICA DISUELTA SIN FRACCIONAR					
Proceso	Disminución de flujo (%)	Recuperación (%)	Condiciones de operación	Observaciones	Referencia
MF	40-95	----- (UF>MF)	pH: 7.2-8.5 P: 0.3 bar (MF) P: 0.4-0.95 bar (UF) t _{op} : 30-180 min	Diferente material (HPO o HPI), tipo (plana, fibra hueca, etc.) y operación (dead end o cross-flow) de la membrana.	(Fan <i>et al.</i> , 2001; Gray <i>et al.</i> , 2007; Lee <i>et al.</i> , 2006, 2004; Yuan y Zydney, 1999; Yuan <i>et al.</i> , 2002; Zheng <i>et al.</i> , 2011)
UF	50-85	<u>LA</u> <u>LQ</u> 20-60 95-100	pH: 7-8.2 P: 1 bar t _{op} : 40-120 min	Diferente calidad de agua en estudio.	(Aoustin <i>et al.</i> , 2001; Chen <i>et al.</i> , 2007; Costa <i>et al.</i> , 2006; Jung <i>et al.</i> , 2006; Xia <i>et al.</i> , 2007; Zularisam <i>et al.</i> , 2007)
MATERIA ORGÁNICA DISUELTA FRACCIONADA					
Proceso	Disminución de flujo (%)	Recuperación (%)	Condiciones de operación	Observaciones	Referencia
MF	HPO: 70-95 HPIC: 20-30 HPIN: 80-95 TPI: 40-70	----	pH: 7 P: 1 bar V _f : 0.8 L	Membrana éster de celulosa, plana, 0.1 µm, agua superficial.	(Zheng <i>et al.</i> , 2011)
UF	HPO: 35-70 HPI: 50-60 TPI: 10-20	<u>LA</u> <u>LQ</u> 50-78 96 50-65 94.1 87.2 100	pH: 6-7 P<1 bar Agua superficial t _{op} : 30-120 min.	Diferente material, tipo y operación de membrana. Diferente calidad de agua en estudio.	(Bessiere <i>et al.</i> , 2009; Kennedy <i>et al.</i> , 2005; Zularisam <i>et al.</i> , 2007)
UF	HPOA: 16 HPON: 51-57 HPOB: 11-14 HPIA: 12-16 HPIN: 46-48 HPIB: 10-11	<u>LA</u> <u>LQ</u> 99 120 65 114 61 65 58 71 99 120 89 94	pH: 5-7 P: 0.6 bar Membrana PVC Agua sintética	Alimentación del agua por fracción a diferentes pH: HPOA: pH 5-6 HPOB: pH 6-7 HPIA: pH 6 Otras: pH 7	(Guo <i>et al.</i> , 2009)

LA: Lavado con agua; LQ: Lavado químico; P: Presión; HPIC: Hidrofílica cargada; TPI: Transfílica; PVC: Polivinilcloruro; t_{op}: tiempo de operación de la prueba; V_f: Volumen de filtrado; Dead end: Alimentación y agua tratada; Cross-flow: alimentación, agua tratada y rechazo.

La Tabla 1.2 muestra que, para el proceso de MF, la disminución de flujo con MOD sin fraccionar puede alcanzar hasta el 95% en un tiempo de operación menor a 3 horas; mientras que para la MOD fraccionada, las fracciones HPO e HPIN producen entre 70% y 95% de disminución de flujo empleando un volumen de filtración de 0.8 L. Respecto a la recuperación del flujo (indicador de ensuciamiento irreversible) de las membranas de MF, la información reportada es mínima; Lee *et al.* (2004) publicaron que la recuperación del flujo es mayor para las membranas de UF que para MF. Esto se debe a que el ensuciamiento de las membranas de UF es causado principalmente por la formación de la torta mientras que las membranas de MF son más afectadas por bloqueo de poro.

La disminución de flujo de las membranas de UF producida por la MOD sin fraccionar puede alcanzar hasta el 85% en un tiempo de operación menor a 2 horas. Con respecto a la MOD fraccionada, las fracciones HPO e HPI producen una disminución máxima de flujo de 70 y 60% respectivamente, logrando una recuperación máxima de flujo por lavado con

agua de 78 y 65% respectivamente; mientras que por lavado químico es de 96 y 94% respectivamente. Lo anterior indica que el porcentaje de la pérdida de flujo por ensuciamiento irreversible en la membrana de UF es aproximadamente un 5% para ambos casos; el lavado químico no garantiza el 100% de la recuperación de la membrana pero sí un aumento en los costos de operación.

De acuerdo a lo reportado en la Tabla 1.2, se ha determinado que las fracciones con el mayor potencial de ensuciamiento son la HPIN e HPOA. Varios estudios mencionan que las sustancias húmicas (fracción HPOA) y compuestos hidrofílicos tales como polisacáridos (fracción HPIN) producen ensuciamiento irreversible sobre la membrana. La acción conjunta de la MOD HPO e HPI (Jermann *et al.*, 2007) o MON y materia inorgánica contribuyen al ensuciamiento irreversible sobre la membrana (Jermann *et al.*, 2008; Zhang *et al.*, 2003).

Fan *et al.* (2001) establecieron el orden del potencial de ensuciamiento de las fracciones de la MOD sobre las membranas: HPIN>HPOA>TPIA (transfíllica ácida)>HPOC (hidrofóbica cargada). La fracción HPIN tiene un alto potencial de ensuciamiento irreversible debido a que características de los polisacáridos, tales como forma macromolecular y carácter neutral, les permite adsorberse sobre la membrana. Debido a su alta capacidad de adsorción, hidrofobicidad y peso molecular, la fracción HPOA tiene un alto potencial de ensuciamiento irreversible sobre las membranas. Zularisam *et al.* (2007) identificaron los mecanismos de ensuciamiento producidos en membranas por las fracciones de la MON: a) HPO: concentración de polarización>adsorción>formación de torta, b) HPI: adsorción>formación de torta>concentración de polarización y TPI: formación de torta>adsorción> concentración de polarización.

1.1.4. Normatividad nacional e internacional para los parámetros indicadores de la MON en agua potable

La Tabla 1.3 presenta los parámetros que están relacionados con la presencia de MON en cuerpos de agua y que se encuentran o están considerados para ingresar en la normatividad nacional e internacional para calidad del agua potable.

El parámetro color verdadero se encuentra dentro de la normatividad con un valor de 15 UNT para la Organización Mundial de la Salud (OMS) y la Agencia de Protección Ambiental (EPA, por sus siglas en inglés) y, un valor de 20 UNT para la Unión Europea y México. Por otra parte, la US EPA recomienda un valor de COT < 2 mg/L en aguas tratadas a fin de garantizar niveles aceptables de SPD (< 100 µg/L) en la post-cloración del agua tratada; dicho valor de COT ha sido considerado en el proyecto de norma NOM-250-SSA1-2007 para México.

Tabla 1. 3. Normatividad nacional e internacional sobre parámetros relacionados con la presencia de MOD en agua potable (Chapman, 1996; EPA, 2001; Secretaría de Salud, 2007, 2000)

Parámetro	México (NOM-127- SSA1-1994)	México (proyecto de norma NOM-250-SSA1-2007)	OMS	EPA	UE
Color verdadero (Pt/Co)	20	15	15	15	20
Carbono Orgánico Total (COT) (mg/L)	---	2	---	2	----

OMS: Organización Mundial de la Salud; EPA: Environmental Protection Agency; UE: Unión Europea.

En el caso de la DQO y DBO no existe normatividad en agua potable, pero si existen recomendaciones para calidad de fuentes de agua. La Comunidad Económica Europea recomienda para agua dulces destinadas a abastecimiento para consumo humano, valores menores a 5 y 30 mg O₂/L de DBO₅ y DQO, respectivamente (American Public Health Association (APHA) *et al.*, 1999).

1.2. Proceso de Microfiltración (MF)

1.2.1. Definición

El principio de la MF es la separación física mediante la aplicación de presión sobre una membrana; la presión de operación recomendada se encuentra en el intervalo de 0.1-2 bar. El tamaño de poro de las membranas empleadas se encuentra en el intervalo de aproximado de 0.1-10 micras. La MF permite la remoción completa de material particulado (arena y arcilla), bacterias, algas y microorganismos patógenos tales como protozoarios (*Giardia* y *Cryptosporidium*) (Bagga *et al.*, 2008; Fane *et al.*, 2011; Hashino *et al.*, 2011).

1.2.2. Componentes de un sistema de Microfiltración

La Figura 1.1 muestra los componentes de un sistema de MF. Estos sistemas pueden ser muy simples o en etapas con la finalidad de aumentar la producción de agua tratada.

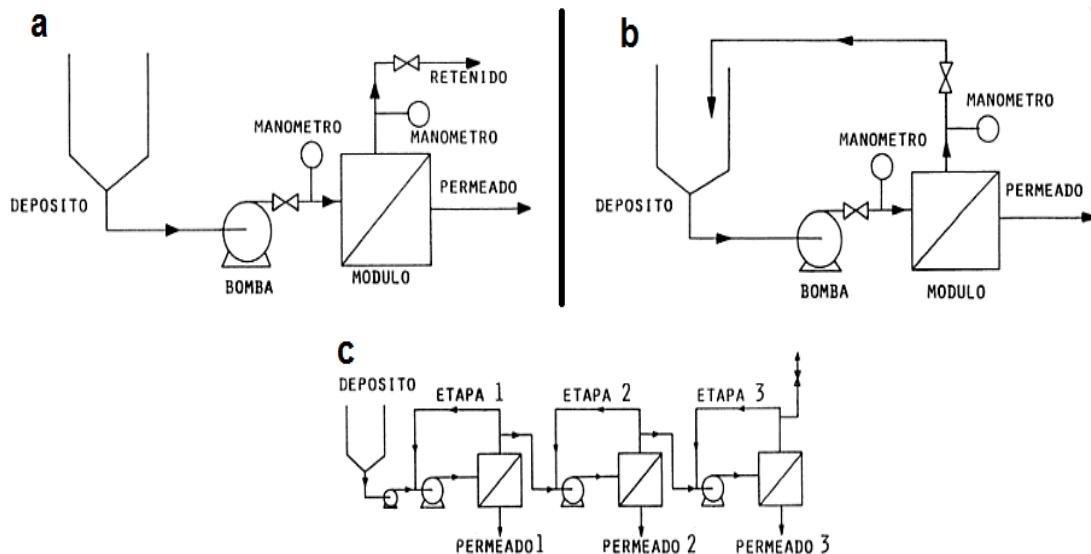


Figura 1. 1. Sistemas de Microfiltración.

El sistema de MF más simple consta de un depósito o fuente de alimentación permanente, una bomba, el módulo o membrana de MF y manómetros (Figura 1.1a). El agua cruda es alimentada al módulo de MF mediante una bomba, un manómetro debe ser instalado a la entrada del módulo de MF con la finalidad de controlar la presión de alimentación al sistema. La membrana de MF cuenta con dos salidas, salida de agua de permeado y salida de agua de retenido o rechazo. En la mayoría de las ocasiones, una parte del agua de retenido o rechazo (Figura 1.1b) es recirculada al depósito de agua cruda para ser tratada nuevamente. En los sistemas de MF en etapas (Figura 1.1c), el retenido o rechazo de la primera etapa sirve de alimentación para la segunda etapa y de la misma manera para la tercera etapa. Otra posibilidad en los sistemas de MF en etapas, es que el retenido o rechazo de la primera etapa se puede dividir en dos flujos: a)



alimentación de etapa 2 y b) recirculación a la alimentación de la primera etapa. Es importante mencionar que los sistemas de MF mencionados son operados de manera tangencial también llamado “cross-flow”. Sin embargo, los sistemas de MF también pueden ser operados de manera convencional denominado “dead-end”; en el cual no existe salida de retenido o rechazo, es decir, toda el agua influente es tratada por la membrana de MF (Hernández *et al.*, 1990).

1.2.3. Ventajas y desventajas del proceso de MF

La tecnología de MF tiene muchas ventajas en comparación con los procesos convencionales tales como clarificación y desinfección, las principales son (Bagga *et al.*, 2008; Carroll, 2000; Gamage y Chellam, 2011):

- Proceso compacto.
- Retiene moléculas de peso molecular mayor a 100,000 Dalton.
- Remueve arcilla, *Giardia*, algas y parte de bacterias.
- Alta eficiencia y bajos consumos energéticos.
- Presión baja (100-400 kPa (1-4 Bar)).

Esta tecnología también cuenta con algunas desventajas (Wang *et al.*, 2011):

- No retiene virus.
- Desperdicio de agua de retrolavado y de rechazo.
- Mayor costo de inversión y operación.
- Ensuciamiento sobre la membrana por microorganismos, materia coloidal y disuelta.
- La vida útil de las membranas afecta enormemente el costo.
- Descomposición de la membrana.

Es importante mencionar que la principal desventaja a resolver en la MF es el ensuciamiento de membranas, ya que su vida útil disminuye y en consecuencia, incrementa los costos de operación y mantenimiento por lavado y/o compra de nuevas unidades para el sistema. La solución más viable para resolver dicho problema es optimizar el proceso previo al sistema de membranas, con la finalidad de maximizar la remoción de los contaminantes presentes en el agua que generan el ensuciamiento sobre las mismas. Proveedores de membranas recomiendan valores de COD < 3 mg/L, además existen indicadores, como el Índice de Densidad de Ensuciamiento (IDE o SDI Silt Density Index, por sus siglas en inglés), el cual debe ser menor a 5%/min para minimizar el potencial de ensuciamiento del agua a tratar y aumentar la vida útil de las membranas (Baker, 2012).

1.2.4. Principales aplicaciones del proceso de MF

Entre las principales aplicaciones del proceso de MF se encuentran (Lenntech, 2015):

- Esterilización por frío de bebidas y productos farmacéuticos.
- Pretratamiento para nanofiltración u ósmosis inversa.
- Aclaramiento de zumos de frutas, vinos y cerveza.
- Separación de bacterias del agua (tratamiento biológico de aguas residuales).
- Tratamiento de efluentes.
- Separación de emulsiones de agua y aceite.



1.2.5. Desarrollo de la aplicación del proceso de MF en la producción de agua potable a nivel mundial

La aplicación del proceso de MF ha incrementado rápidamente en los últimos años en el campo de la producción de agua potable. Estrictas regulaciones para la calidad de agua potable están creando un rápido desarrollo en el uso de membranas para tratar fuentes de agua (Pressdee *et al.*, 2006).

La Figura 1.2 ilustra el crecimiento casi exponencial de la aplicación de membranas porosas de MF/UF en la producción de agua potable (National Water Research Institute (NWRI), 2006). En una encuesta realizada a proveedores de plantas de MF/UF a nivel mundial entre 1989-2006, se determinó que existen 657 plantas con capacidades hidráulicas ≥ 400 m³/d, de las cuales 361 plantas tienen capacidades hidráulicas $\geq 4,000$ m³/d (Adham *et al.*, 2005; NWRI, 2006).

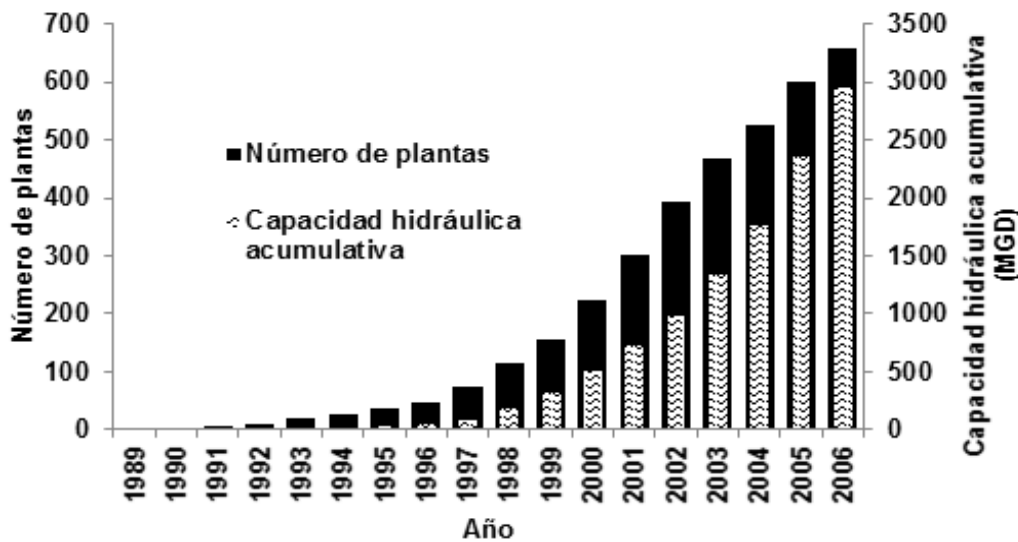


Figura 1. 2. Desarrollo de plantas de MF/UF a nivel mundial entre 1989-2006 (NWRI, 2006).

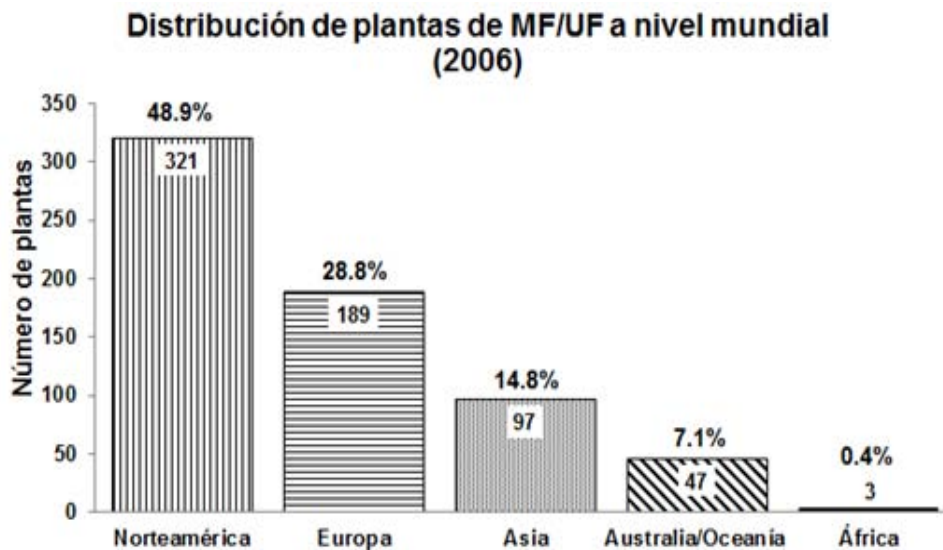


Figura 1. 3. Localización geográfica de plantas de MF/UF por zona continental.



La Figura 1.3 presenta la localización geográfica de las plantas de MF/UF por continente. Las 657 plantas de MF/UF cuentan con una capacidad hidráulica acumulativa de 2,955 millones de galones por día (MGD), del cual el 59.2% pertenece a Norteamérica (Adham *et al.*, 2005; NWRI, 2006). Se estima que para el año 2015 existan alrededor de 1300 plantas de MF/UF. Dicha Figura también muestra que 321 de 657 (48.9%) plantas están localizadas en Norteamérica, 189 plantas en Europa y un menor número en Asia, Australia/Oceanía y África. De las 321 plantas existentes en Norteamérica, 83.6% están en Estados Unidos, 13.6% se localizan en Canadá y 2.8% en Islas del Caribe de Bermuda, Puerto Rico y Martinica.

1.2.6. Factores de influencia del proceso de MF

En efecto, la MF es considerada una alternativa eficiente y relativamente económica para la producción de agua potable. Sin embargo, los problemas de ensuciamiento de membranas han sido un impedimento para la extensa aplicación de esta tecnología a nivel mundial (Cho *et al.*, 2006; Gamage y Chellam, 2011). A pesar de los enormes esfuerzos realizados para reducir el ensuciamiento de las membranas mediante la mejora de las propiedades de ésta, la optimización de las condiciones de operación y el pretratamiento del agua cruda, el ensuciamiento es inevitable (Costa *et al.*, 2006). El ensuciamiento de membranas de MF, notado en la disminución de flujo de agua tratada, se debe a que la remoción de los contaminantes depende de muchos factores tales como:

- Propiedades de la membrana (material, tipo, hidrofobicidad y carga superficial (Choi *et al.*, 2008; Elimelech *et al.*, 1997; Jucker y Clark, 1994).
- Propiedades de la MON (concentración, composición, hidrofobicidad, peso molecular y densidad de carga) (Choi *et al.*, 2008; Fan *et al.*, 2001; Lin *et al.*, 2000; Schäfer *et al.*, 2000).
- Propiedades de la solución (pH, fuerza iónica, alcalinidad, concentración de iones divalentes, temperatura) (Choi *et al.*, 2008; Jones y O'Melia, 2000; Jucker y Clark, 1994; Kulovaara, 1999; Schäfer *et al.*, 2000).
- Operación de la membrana (presión transmembrana, cross-flow o dead-end).

La literatura establece que el proceso de MF presenta mayores problemas de ensuciamiento irreversible en la membrana, debido a que los experimentos de retrolavado soportan la idea de que este fenómeno es causado por bloqueo de poro. Mientras que en membranas de UF, es causado por la formación de torta (Lee *et al.*, 2004). A continuación se presentan los mecanismos de ensuciamiento de membranas.

1.2.7. Mecanismos de ensuciamiento de membranas

El ensuciamiento de la membrana es causado por el depósito y acumulación de materia disuelta y suspendida retenida en la superficie o en el interior de los poros de las membranas. Actualmente existen tres mecanismos de ensuciamiento reportados como los causantes de la reducción de flujo y el incremento de la presión, los cuales son: adsorción de moléculas y coloides en la superficie de la membrana (bloqueo de poro que puede ser completo e intermedio), reducción del diámetro de poro (constricción de poro o bloqueo estándar) y formación de pasta (Costa *et al.*, 2006) (Tabla 1.4).



La palabra “ensuciamiento de membranas” se refiere a la alteración reversible o irreversible en las propiedades de la membrana. Ensuciamiento reversible significa deposición o retención de solutos sobre la superficie de la membrana que generalmente existen como una torta. Ensuciamiento irreversible se refiere a la adsorción o bloqueo del poro por solutos, en y dentro de la matriz del poro de la membrana (Zularisam *et al.*, 2006).

Tabla 1. 4. Mecanismos de ensuciamiento de membranas (Sutzkover-Gutman *et al.*, 2010; Zularisam *et al.*, 2006)

Mecanismo	Imagen	Descripción
1a) Bloqueo completo. El poro es completamente bloqueado por una partícula y no existe depósito de pasta sobre la membrana. Las partículas no se acumulan entre sí.		$d_{particula} = d_{poro}$
2a) Bloqueo intermedio (adsorción a largo plazo). Las partículas se depositan sobre otras ya depositadas, cada lugar tiene la misma probabilidad de ser ocupado.		$d_{particula} = d_{poro}$
2) Bloqueo estándar (adsorción directa). Las partículas se depositan en el interior de los poros causando una restricción progresiva del volumen libre de poros.		$d_{particula} < d_{poro}$
3) Pasta o torta de filtración. Las partículas se acumulan formando una capa denominada pasta, cuya resistencia es proporcional a su espesor (Sutzkover-Gutman <i>et al.</i> , 2010) . El área de la membrana es bloqueada.		$d_{particula} > d_{poro}$

En el tratamiento de aguas superficiales dicho ensuciamiento se incrementa, especialmente por el alto contenido de materia de tipo coloidal y disuelto (Materia Orgánica Natural (MON)) u organismos como las algas que causan ensuciamiento por formación de torta, adsorción dentro de los poros de las membranas o precipitación sobre la superficie de la membrana (Carroll, 2000; Choi *et al.*, 2008; Kwon *et al.*, 2005; Maartens *et al.*, 1999; Zularisam *et al.*, 2007); siendo los principales contaminantes causantes del ensuciamiento de membranas en el tratamiento de agua superficial.

1.2.8. Métodos preventivos para el control del ensuciamiento irreversible en membranas de MF

La remoción de MOD es primordial para disminuir el ensuciamiento irreversible de membranas; por lo que es necesario aplicar un tratamiento previo al proceso de membrana que permita su remoción de manera eficiente y sea económicamente viable (Liang *et al.*, 2008; Qin *et al.*, 2006). La Figura 1.4 muestra un análisis de los diferentes procesos empleados como métodos preventivos de ensuciamiento irreversible sobre las membranas. Específicamente para aumentar la remoción de MOD presente en agua



superficial, mejorar la calidad del influente para el proceso de membrana y, como consecuencia, minimizar el potencial de ensuciamiento irreversible del agua a tratar incrementando la vida útil de las membranas.

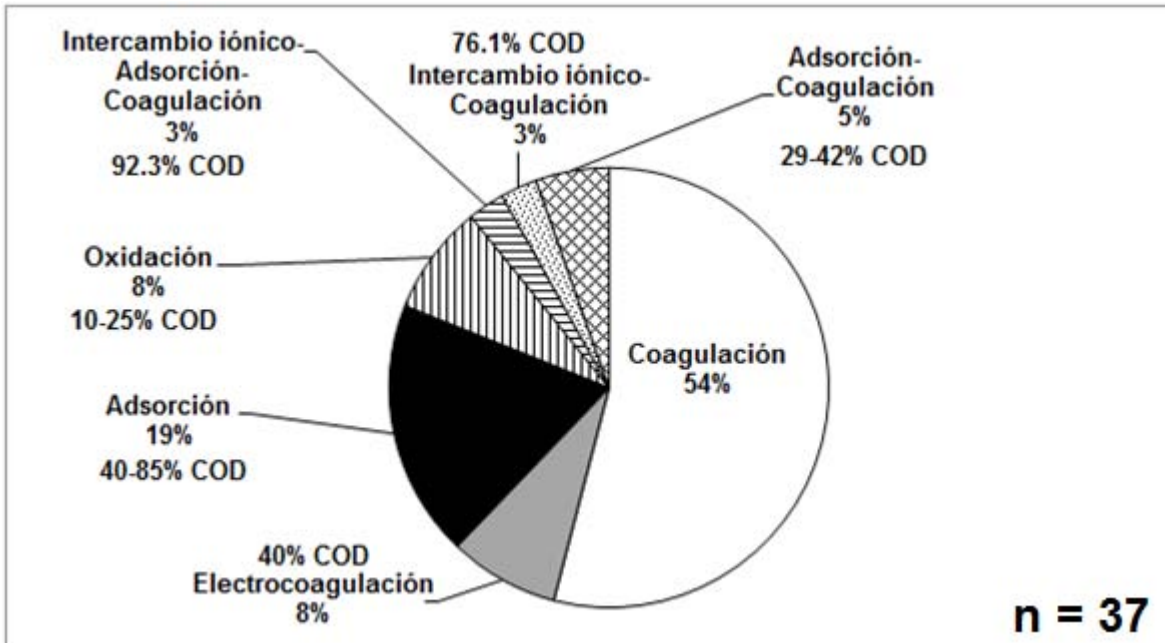


Figura 1. 4. Tratamientos previos al agua superficial para el proceso de MF.

La Figura 1.4 también muestra algunos procesos híbridos aplicados al agua superficial para la MF; ésta se elaboró con base en 37 reportes publicados. Dentro de esa gran variedad de procesos, la coagulación-floculación ha sido el más aplicado (54%). Las principales ventajas de la coagulación es que es eficiente (hasta 71% remoción COD), simple y económico con respecto a los otros procesos en la remoción de microorganismos, turbiedad y MON, minimizando el potencial de ensuciamiento irreversible de membranas (Park *et al.*, 2002; Wang *et al.*, 2011).

1.3. Proceso de Coagulación-Floculación

1.3.1. Definición

La coagulación es el proceso por el cual la carga de los componentes de una suspensión o disolución es desestabilizada por un reactivo químico, lo que reduce las fuerzas de repulsión entre ellas. La floculación es el proceso por el cual las partículas desestabilizadas se unen para formar aglomerados conocidos como flóculos (Bratby, 2006).

Es importante enfatizar que con respecto al proceso de coagulación, el pH del agua en estudio y la dosis aplicada de la sal inorgánica, en particular de aluminio, determinan el mecanismo de coagulación para la remoción de contaminantes presentes en agua (mecanismo de neutralización de carga (MNC) o barrido (MB)). Por ello, a continuación se presenta un análisis de los mecanismos establecidos para el proceso de coagulación empleando como coagulante sulfato de aluminio y del mecanismo de puente empleando como coagulante polímeros orgánicos.

1.3.2. Mecanismos establecidos para el proceso de coagulación con sulfato de aluminio como coagulante en el tratamiento de agua

La Figura 1.5 presenta las zonas de pH y dosis de aluminio establecidos para los principales mecanismos identificados en el proceso de coagulación con sulfato de aluminio: neutralización de carga y barrido, (Amirtharajah y Mills, 1982; Hendricks, 2006).

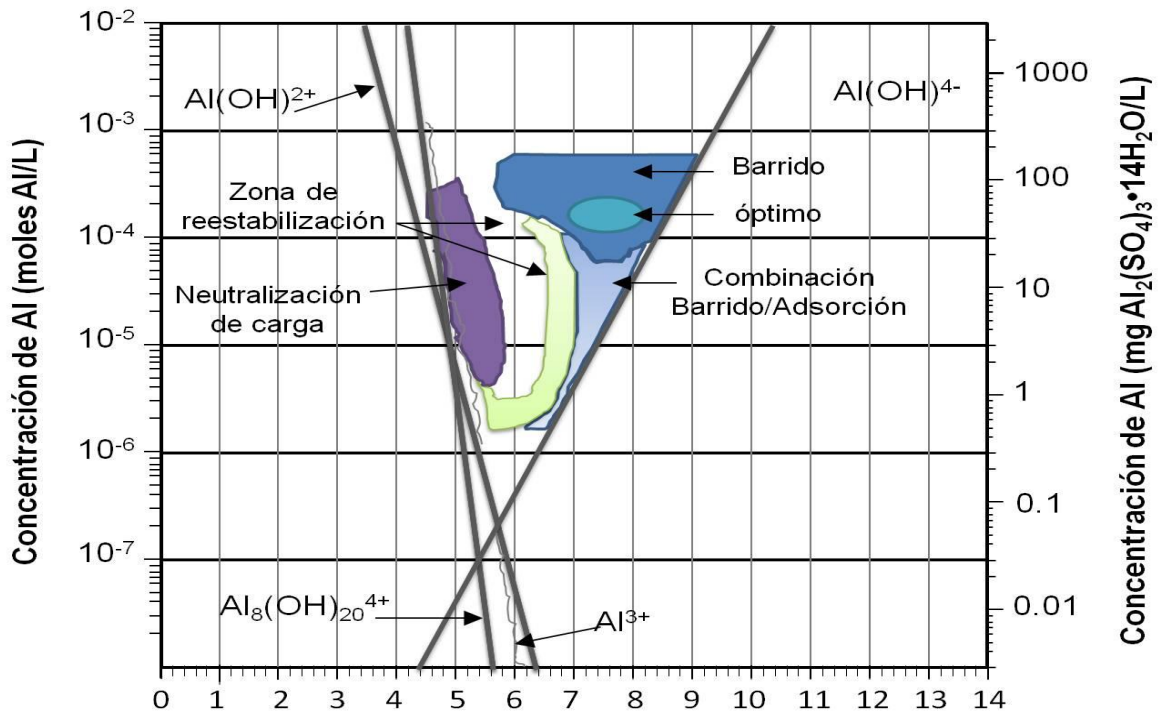


Figura 1. 5. Zonas de pH y dosis de aluminio para los mecanismos de coagulación aplicando aluminio como coagulante (Amirtharajah y Mills, 1982; Hendricks, 2006).

Hendricks (2006) y el Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente (CEPIS, 1981) establecieron que, con base en el pH, se forman diferentes especies de productos de hidrólisis del aluminio. Por lo que se establecen tres zonas principalmente:

1. A pH 4-5, especies predominantes tales como iones hidratados de aluminio ($\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$) también conocidos como especies monoméricas de aluminio.
2. A pH 5-6 predominan compuestos poliméricos como $\text{Al}_8(\text{OH})_{20}^{4+}$, $\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{3+}$, $\text{Al}_7(\text{OH})_{17}^{4+}$, $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{34}^{5+}$, $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+}$ también conocidos como especies poliméricas de aluminio.
3. A pH > 6 predomina el hidróxido de aluminio ($\text{Al}(\text{OH})_3$), que al precipitar realiza un efecto de barrido atrapando en su descenso a las partículas coloidales.

Con base en lo anterior y en la información de la Figura 1.5 se puede determinar el mecanismo de coagulación y la especie predominante de aluminio con la cual se está realizando el proceso de coagulación para la remoción de MOD. La Figura 1.6 presenta el mecanismo de coagulación por neutralización de carga (MNC) para la desestabilización de partículas y MOD en el tratamiento de agua.

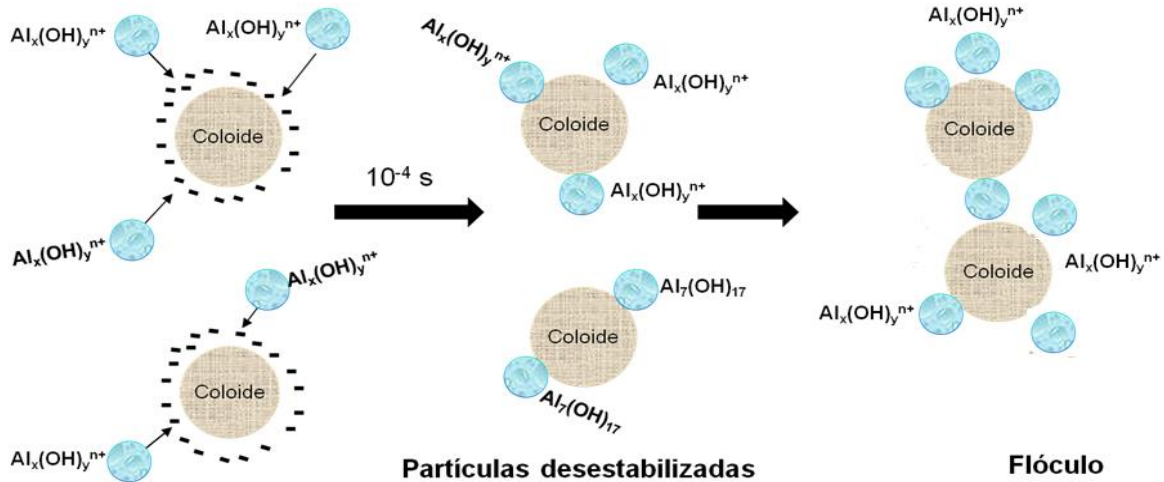


Figura 1. 6. Desestabilización de partículas y MOD mediante el MNC (Hendricks, 2006).

El MNC puede desestabilizar partículas coloidales y MOD mediante especies monoméricas de aluminio (pH 4-5) o especies poliméricas de aluminio (pH 5-6), representadas como $Al_x(OH)_y^{n+}$ (Figura 1.6), en cuestión de milésimas de segundo (10^{-4} s). Lo que permite la formación de aglomerados en el proceso de floculación y la posterior formación de flóculos. Por otro lado, la Figura 1.7 presenta el mecanismo de coagulación por barrido (MB) para la desestabilización de partículas y MOD en el tratamiento de agua.

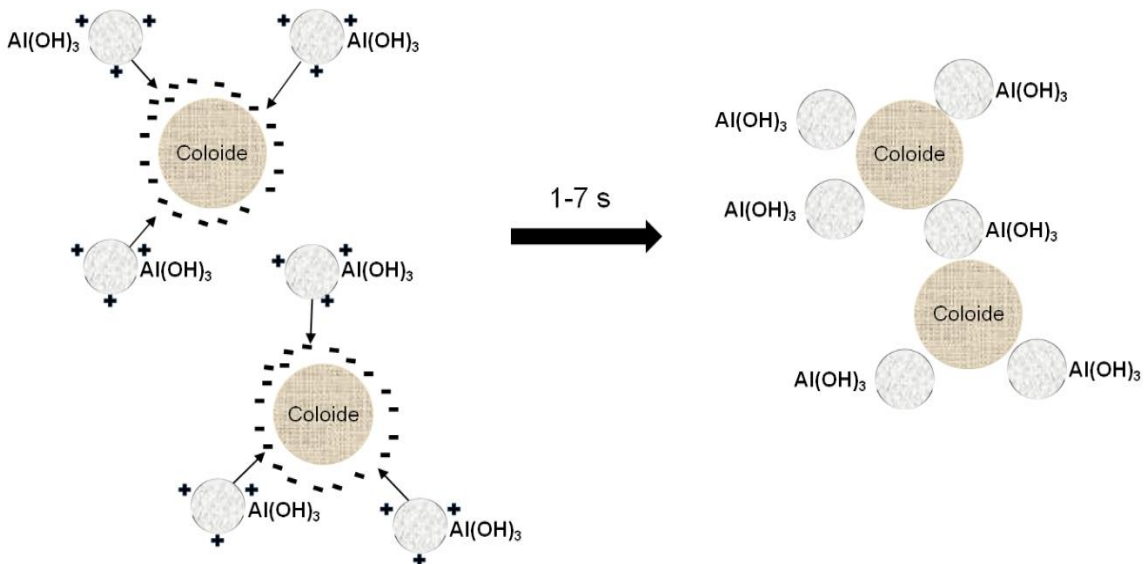


Figura 1. 7. Desestabilización de partículas y MOD mediante el MB (Hendricks, 2006).

En el MB, la reacción se lleva a cabo entre el precipitado de hidróxido de aluminio formado y la partícula coloidal o la MOD en un intervalo de tiempo de 1-7 segundos. El precipitado formado tiene una gran área superficial ($200-300 \text{ m}^2/\text{g}$) y carga positiva; por lo cual, las partículas coloidales y MOD cargadas negativamente tienen sitios de enlace disponibles y su adsorción será proporcional al área superficial proporcionada.

De acuerdo a un análisis de los estudios reportados en literatura sobre la remoción de MOD empleando el proceso de coagulación con sales de aluminio, los dos principales



mecanismos son: neutralización de carga y barrido. La Figura 1.8 muestra las condiciones de dosis y pH de estudios reportados en literatura para la remoción de MOD, que se realizaron con agua superficial (puntos rojos) y con agua preparada o sintética (MOD HPOA) (puntos verdes).

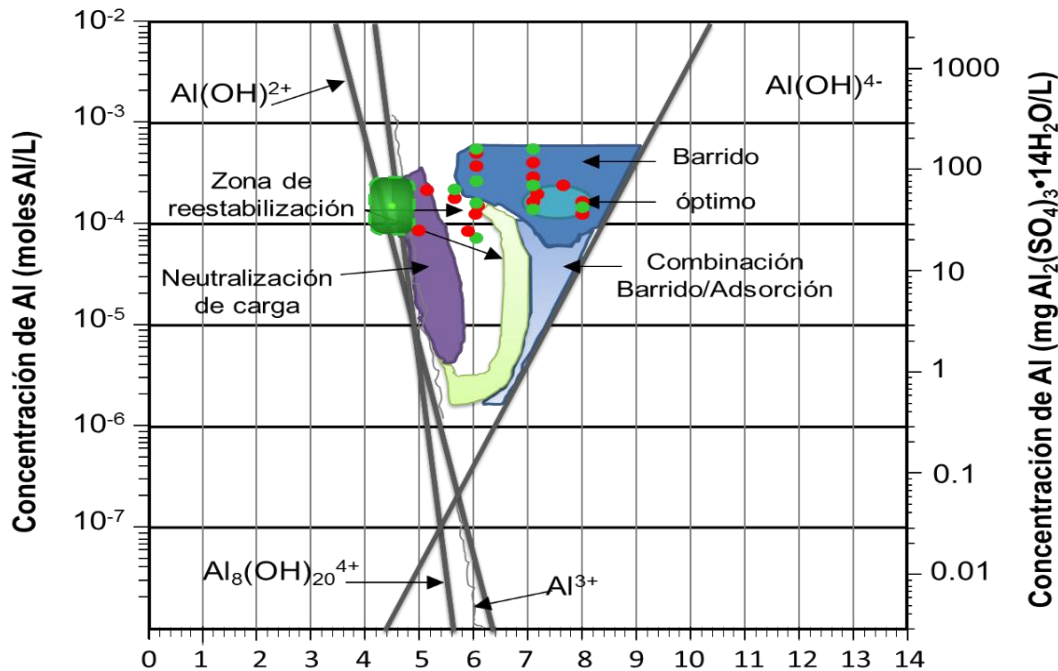


Figura 1. 8. Ubicación de los estudios reportados en literatura para la remoción de MOD con aluminio.

El mecanismo más estudiado, de acuerdo a la Figura 1.8, es el MB para ambos tipos de agua (superficial y sintética), obteniendo un intervalo de remoción promedio de MOD como COD de 23-71% para agua superficial y de 80% para agua preparada o sintética. Para el caso del MNC, Edwards y Amirtharajah (1982) determinaron que se puede remover 80% del color (ver zona verde de la Figura 1.6) empleando agua preparada con ácidos húmicos. Uyak y Toroz (2007) obtuvieron una remoción de MOD en el intervalo de 34-67% COD para tres diferentes calidades de agua superficial. Finalmente, Walsh *et al.* (2009) removieron MOD en un intervalo de 46-75% COD para tres diferentes calidades de agua superficial.

Con respecto a la remoción de MOD fraccionada para ambos mecanismos de coagulación, existe mínima información reportada en literatura; para el MB, Soh *et al.* (2008) establecieron una remoción del 71.7% COD para la fracción altamente hidrofóbica ácida (considerada la fracción HPOA), 59.1% COD para la fracción ligeramente hidrofóbica ácida (consideradas las fracciones HPON e HPOB), 38.1% COD para la fracción hidrofílica cargada (HPIA e HPIB) y 16.3% COD para la fracción hidrofílica neutra (HPIN). Chen *et al.* (2007) reportaron una remoción del 14% COD de los ácidos húmicos (HPOA), 2.5% COD para la HPIN y 21% COD para la MOD no fraccionada. Finalmente, Chow *et al.* (2004) determinaron una remoción del 79% COD para la fracción altamente hidrofóbica ácida, 78% COD para la fracción ligeramente hidrofóbica ácida, 68% COD para la fracción hidrofílica cargada y 8% COD para la fracción HPIN. Todos los estudios mencionados operaron en los intervalos de dosis de coagulante de 2-9.8 mg Al/L y pH de 6-7.5. Por otro lado, no existen reportes en literatura sobre la remoción de MOD fraccionada usando condiciones de operación que representen al MNC.

Lo anterior indica que las condiciones de operación (dosis de coagulante y pH), que involucran al MNC, no han sido ampliamente estudiadas en la remoción de MOD. Además, los resultados obtenidos en dicho mecanismo generan controversia sobre el mejor mecanismo de remoción de MOD, debido a que los resultados obtenidos por Edwards y Amirtharajah (1982) son similares a lo reportado para el MB (80%) en agua preparada (MOD HPOA). Mientras que, los resultados obtenidos por Uyak y Toroz (2007) (34-67%) se encuentran en el mismo orden de magnitud que lo reportado en el MB (promedio 23-71%).

Aunado a la problemática anterior, existe mínima información en literatura para la remoción de MOD empleando polímeros orgánicos (Bolto *et al.*, 2001, 1999, 1998) como coagulantes primarios. Recientemente, diferentes polielectrolitos catiónicos con altas densidades de carga y bajo peso molecular han sido usados para remover MOD cargada negativamente en el agua. No obstante, existe gran cantidad de polímeros orgánicos, propuestos por proveedores como coagulantes primarios, que necesitan ser probados para determinar su eficiencia en la remoción de MOD. Aunque su alto costo ha sido un factor limitante ya que entre más alta la dosis de polímero, más alto el costo (Parsons *et al.*, 2007; Sillanpää, 2015).

1.3.3. Mecanismo establecido para el proceso de coagulación con polímeros orgánicos como coagulante en el tratamiento de agua

Para el proceso de coagulación aplicando Polímeros Orgánicos Catiónicos (POCs), se ha establecido que el mecanismo principal de coagulación de MOD es el de formación de puentes para la desestabilización de partículas en el tratamiento de agua. El cual se presenta en la Figura 1.9.

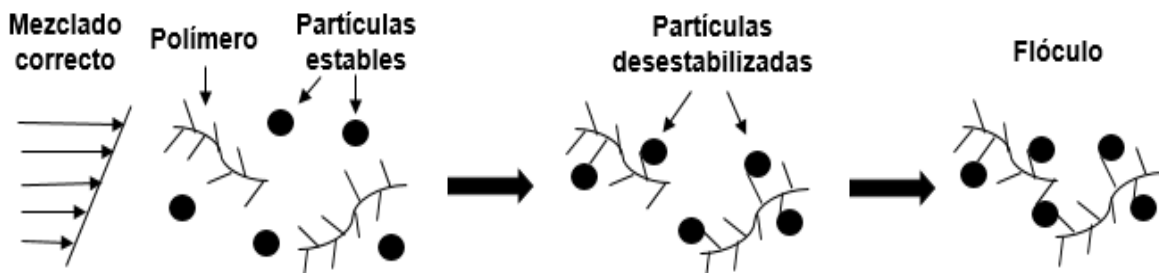


Figura 1. 9. Mecanismo de formación de puentes para la desestabilización de partículas por polímeros orgánicos (Montgomery, 2005).

El mecanismo de formación de puentes consta de cadenas poliméricas que desestabilizan a las partículas estables formando un puente entre éstas para dar origen a los denominados flóculos. El polímero inorgánico-orgánico utilizado en este estudio fue un clorhidrato de Al-PDADMAC (polidialildimetilamonio cloruro) con alta densidad de carga (50-100% mol). En comparación con las sales de aluminio, algunas de las ventajas del uso de polímeros en tratamiento de agua son (Bolto y Gregory, 2007; Nozaic *et al.*, 2001; Rout *et al.*, 1999):

- Dosis de coagulante más bajas.
- Volúmenes de lodos más bajos.
- Menor incremento de la carga iónica del agua tratada.
- Baja o nula dependencia del pH.
- Nivel reducido de aluminio en agua tratada.

Los POCs tiene nula dependencia del pH, es decir que hasta un $\text{pH} \leq 10$ las cadenas poliméricas estarán cargadas positivamente para realizar el proceso de coagulación (Hendricks, 2006). Lo anterior muestra la necesidad de estudiar dichos mecanismos (neutralización de carga, barrido y puente) con la finalidad de establecer la máxima remoción de las fracciones que conforman a la MOD HPO e HPI, principalmente las fracciones que generan ensuciamiento irreversible sobre las membranas de MF (HPOA e HPIN). En el caso del clorhidrato de Al-PDADMAC empleado en este estudio, debido a la presencia de aluminio y PDADMAC, se puede presentar la conjunción de los mecanismos del aluminio (neutralización de carga o barrido) con el mecanismo de puente del PDADMAC en la remoción de MOD.

Por otra parte la coagulación como proceso previo a la MF, ha sido estudiada principalmente para determinar la influencia que tiene en la disminución de flujo de la membrana, remoción de MOD y la influencia de los flóculos producidos en el ensuciamiento de la membrana. A continuación se analizan estos puntos:

1.3.4. Influencia del proceso de coagulación en la disminución del potencial de ensuciamiento irreversible sobre membranas de MF

La Tabla 1.5 muestra la importancia de la aplicación del proceso de coagulación, empleando sales inorgánicas, en el tratamiento de agua superficial para la disminución del potencial de ensuciamiento irreversible sobre membranas de MF utilizando como indicador la disminución de flujo.

Tabla 1. 5. Disminución de flujo obtenida en un sistema de MF empleando el proceso híbrido coagulación-MF al agua superficial

Proceso	Disminución de flujo (%)	Condiciones de operación	Observaciones	Referencia
MF	5-40	pH: 6-8 P: 0.5-1 bar Agua superficial	Membranas con diferente material de fabricación, (PACl y $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), dosis empleada.	(Gray <i>et al.</i> , 2008; Kim <i>et al.</i> , 2006; Meier-Haack <i>et al.</i> , 2003)
MF: Microfiltración; P: presión; PACl: Policloruro de aluminio; $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$: Sulfato de aluminio; R: recuperación de la membrana.				

Con base en la información presentada en la Tabla 1.5, se concluye que empleando el proceso de coagulación como pretratamiento para el sistema de MF, se puede obtener una disminución de flujo máxima de 40%; la cual es significativamente menor al obtenido sin coagulación (95%) (Tabla 1.2). Por lo tanto, el proceso de coagulación como pretratamiento, tiene una influencia considerablemente significativa en la disminución del potencial de ensuciamiento del agua sobre las membranas de MF.

1.3.5. Remoción de MOD por el proceso de coagulación en el tratamiento de agua superficial

Los coagulantes más aplicados en el proceso de coagulación son sales de hierro (FeCl_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, FeSO_4) y aluminio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, PACl) y se reporta poco para polímeros orgánicos. La Tabla 1.6 muestra los estudios identificados sobre la remoción de MOD por el proceso de coagulación, con sales inorgánicas y polímeros orgánicos.


Tabla 1. 6. Remoción de MON, como Carbono Orgánico Disuelto (COD), mediante el proceso de coagulación

REMOCIÓN DE MOD (%COD) SIN FRACCIONAR CON COAGULACIÓN				
Coagulante	Remoción de MOD (%COD)	Condiciones de operación	Observaciones	Referencia
Sales de aluminio	23-71	pH: 6-8.5 Agua superficial	Dosis: 0.8-16 mg Al/L [COD] _i = 3.8-13 mg/L	(Chen <i>et al.</i> , 2007; Chow <i>et al.</i> , 2009; Hussain <i>et al.</i> , 2013; Soh <i>et al.</i> , 2008; Uyguner <i>et al.</i> , 2007; Xia <i>et al.</i> , 2007, 2005)
Polímero orgánico catiónico	25-43.2 ⁺	pH: 7.91-8.02 Agua superficial	Dosis: 2-5 mg/L PDADMAC	(Gao <i>et al.</i> , 2008; Wei <i>et al.</i> , 2009)
REMOCIÓN DE MOD (%COD) FRACCIONADA CON COAGULACIÓN				
Coagulante	Remoción de MOD (%COD)	Condiciones de operación	Observaciones	Referencia
Sales de aluminio	HPOA: 35-87 HPOB: 10-71 HPON: 0-52 HPIA: 43-65 HPIN: 8-67 HPIB: 0-5	pH: 6-7.5 Agua superficial	Dosis: 2-11 mg Al/L [COD] _i = 2.8-12.7 mg/L	(Chow <i>et al.</i> , 2004, 2000; Croué <i>et al.</i> , 1993; Marhaba y Pipada, 2000; Marhaba y Van, 2000; Soh <i>et al.</i> , 2008)
Polímero Orgánico Catiónico	HPOA: 46-77* TPIA : 30-69* HPIC: 29-74* HPIN: 4-13*	pH: 4.5 y 7 ^a Agua superficial	Dosis <5 mg/L ^a PDADMAC	(Bolto <i>et al.</i> , 2001, 1999, 1998; Parsons <i>et al.</i> , 2007)
^a datos para estudio de Bolto <i>et al.</i> , 2001; * remoción de MOD como UV _{254nm} ; + remoción de MON expresada como carbono orgánico total; HPOA: hidrofóbica ácida; HPOB: hidrofóbica básica; HPON: hidrofóbica neutra; HPIA: hidrofílica ácida; HPIB: hidrofílica básica; HPIN: hidrofílica neutra; COD: carbono orgánico disuelto.				

De acuerdo con un análisis realizado por Matilainen *et al.* (2010) sobre la remoción de MON mediante el proceso de coagulación en el tratamiento de agua potable, el intervalo de remoción de MON obtenido fue de 25-67%, medido como carbono orgánico disuelto (COD), utilizando un amplio intervalo de dosis de coagulante (5-100 mg/L como Al₂(SO₄)₃) y un intervalo de pH de 5-6.5. Otros estudios reportaron la remoción promedio de MON, por el proceso de coagulación con sales inorgánicas de aluminio (Tabla 1.6), en el intervalo de 23-71% COD empleando dosis altas de coagulante (0.8-16 mg Al/L) y un intervalo de pH de 6-8.5. No siendo eficiente en muchos casos (cuando la concentración inicial es alta (promedio 11 mg/L COD) o la concentración de MOD residual es ≥ 3 mg/L COD); lo que representa un alto potencial de ensuciamiento sobre la membrana. Se identificaron pocos estudios sobre la remoción de cada fracción de la MOD empleando el proceso de coagulación con aluminio. Dentro de las conclusiones más importantes que se pueden destacar es que este proceso permite remover las fracciones que representan la MOD HPO entre 0 y 87% (medida como COD), mientras que para las fracciones que representan la MOD HPI entre 0-67% empleando dosis altas de coagulante (2-11 mg Al/L).

Para la principal fracción causante del ensuciamiento irreversible de membranas, es decir, la fracción HPOA, la remoción es relativamente alta (35-87%). Mientras que para la



segunda principal fracción causante de este problema (HPIN), la remoción es significativamente más baja (8-67%). Es importante destacar que los estudios encontrados en literatura sobre las remociones obtenidas en el proceso de coagulación, fueron en condiciones de pH cercanos a la neutralidad, lo que representa un mecanismo de coagulación establecido para sales de aluminio denominado barrido.

En cuanto a la aplicación del proceso de coagulación empleando coagulantes orgánicos, solamente se identificaron tres estudios. De acuerdo a los resultados reportados en esos trabajos, las remociones obtenidas de MON (medida en términos de UV_{254nm}) para la fracciones HPOA e HPIN se encuentran en los intervalos de 46-77 y 4-13% empleando un POC denominado PDADMAC, como coagulante primario, a una dosis menor a la utilizada con sales de aluminio (<5 mg/L). Es importante resaltar que, actualmente los POCs son utilizados en el tratamiento de agua superficial como coagulantes primarios debido a sus eficientes resultados. Por ello, es necesario evaluar estos coagulantes (POCs) que podrían tener más ventajas sobre los convencionales en el pretratamiento de coagulación, como incrementar la remoción de MON a una menor dosis de coagulante, disminuir el volumen de flóculos producidos y mejorar las propiedades (tamaño, resistencia y estructura) de los flóculos producidos (Bolto y Gregory, 2007).

Los amplios intervalos reportados para la remoción de MOD presente en agua por el proceso de coagulación, se deben a que la remoción depende de muchos factores tales como: tipo de coagulante, dosis, gradiente de velocidad en coagulación y floculación, tiempo de coagulación y floculación, pH, turbiedad, concentración y composición de la MOD presente en el agua en estudio. Es conveniente mencionar que las aguas superficiales alrededor del mundo presentan diferentes valores de concentración de MOD (HPO e HPI). En particular, la concentración y composición de la MOD es fundamental para determinar la eficiencia de remoción de este parámetro por el proceso de coagulación. Matilainen *et al.* (2010) establecieron que para aguas superficiales con predominancia de MOD HPO, se podría obtener una remoción de COD>50%; mientras que para las aguas superficiales con predominancia de MOD HPI, la remoción de COD<25%.

Aunado a lo anterior, se han identificado en literatura una serie de estudios que reportaron la remoción de MOD empleando el proceso de coagulación-MF para agua superficial; a continuación se presenta un análisis de dichos estudios.

1.3.6. Remoción de MOD por coagulación-MF en el tratamiento de agua superficial

La Tabla 1.7 presenta un resumen de los reportes publicados referentes a la remoción de MOD por coagulación-MF. La eficiencia de remoción de MOD en el tratamiento de aguas superficiales por coagulación-MF, empleando sales inorgánicas, se encuentra en un amplio intervalo (30-70%). Esto se debe a los factores de influencia del proceso de coagulación, los del proceso de membrana, la concentración y composición del agua en estudio ya mencionados.

Las remociones de MOD por coagulación-MF fueron obtenidas a condiciones de pH cercanas a la neutralidad, lo que representa el uso del mecanismo de barrido en el proceso de coagulación con sulfato de aluminio. Cabe destacar que no se identificó información reportada en literatura acerca de la remoción de MOD con polímeros orgánicos en el proceso de coagulación-MF.


Tabla 1. 7. Remoción de materia orgánica disuelta mediante coagulación-MF

REMOCIÓN DE MOD (%COD) SIN FRACCIONAR CON COAGULACIÓN-MF				
Coagulante	Remoción de MOD (%COD)	Condiciones de operación	Observaciones	Referencia
Sales de aluminio/ hierro	30-70	pH: 6-8 agua superficial	Dosis: 5-15 mg metal/L, P: 0.2-2 bar, diferente material y tipo de membrana [COD] _i = 1.3-9 mg/L	(Bagga <i>et al.</i> , 2008; Carroll, 2000; Chae <i>et al.</i> , 2009; Chiemchaisri <i>et al.</i> , 2008; Choi <i>et al.</i> , 2008; Judd y Hillis, 2001; Leiknes <i>et al.</i> , 2004)
REMOCIÓN DE MOD (%COD) FRACCIONADA CON COAGULACIÓN-MF				
Coagulante	Remoción de MOD (%COD)	Condiciones de operación	Observaciones	Referencia
Sulfato de aluminio	HPOA: 48 HPOB y N: 49 HPIC: 64 HPIN: 0	pH: 6 Agua superficial	Dosis: 3.2 mg Al/L, P: 0.8-1 bar [COD] _i = 9 mg/L	(Carroll, 2000)
MOD: materia orgánica disuelta; COD: carbono orgánico disuelto; P: presión; HPOA: hidrofóbica ácida; HPOB: hidrofóbica básica; HPON: hidrofóbica neutra; HPIC: hidrofílica cargada; HPIN: hidrofílica neutra.				

Por otra parte, para los flóculos producidos se han realizado diferentes estudios sobre sus propiedades. A continuación se presenta un detallado análisis sobre la importancia de los flóculos en el tratamiento de agua y en la operación de un proceso de membrana.

1.4. Adsorción de MOD con flóculos producidos en el proceso de coagulación-floculación

1.4.1. Definición

El proceso de adsorción es la unión de moléculas o partículas a una superficie. La superficie puede ser una parte de cualquier material sólido pero algunos tipos de sólidos son más eficaces que otros (Hendricks, 2006).

1.4.2. Adsorción de MON mediante flóculos producidos en el proceso de coagulación-floculación

La Tabla 1.8 presenta un análisis de estudios reportados sobre la adsorción de MON mediante flóculos formados con sal de aluminio en el proceso de coagulación-floculación.


Tabla 1. 8. Estudios de adsorción de MON con flóculos producidos en el proceso de coagulación-floculación

MON	Adsorbente	Condiciones de operación	Conclusiones	Referencia
Ácidos Húmicos (AH), ácidos fúlvicos (AF) y sustancias húmicas (SH)	Flóculos formados con caolinita y sulfato de Al y Fe	Coagulación: 150 rpm-3 min. Floculación: 50 rpm-30 min. pH: 6.8 Dosis: 41.62 mg/L Al ₂ (SO ₄) ₃ -18H ₂ O Caolinita: 100 mg/L Adsorción: 50 rpm-24 hrs. [SH]=5-15 mg/L pH=7	<ul style="list-style-type: none"> - Remoción de MON: 640, 730 y 830 mg AH, AF y SH/g flóc. 224, 15 y 300 mg/g de gel de Fe, carbón activado y resina, respectivamente. - Flóculos más grandes y estables; menor turbiedad y UV_{254nm} en prueba de jarras. - El tamaño de los flóculos depende del gradiente de velocidad y del tiempo de mezclado. - La capacidad de adsorción depende del tamaño de los flóculos. - Flóculos de 10 mg/L de AF al ponerlos en contacto con una solución de 10 mg/L de AF (agitación lenta-30 min) removió 50% de AF en pH 5.4. - La superficie específica de flóculos de Al es de 1200 m²/g. 	<p>(Mazet <i>et al.</i>, 1990)</p> <p>(Mossa y Mazet, 1991)</p> <p>(Julien <i>et al.</i>, 1994)</p>

La Tabla 1.8 muestra que los flóculos presentan una significativa capacidad de adsorción de MON. Con flóculos preformados (flóculos producidos con caolinita y coagulante) se obtuvo una capacidad de adsorción de 640, 730 y 830 mg AH, AF y SH/g flóculo. Mientras que con flóculos formados tratando agua con 10 mg/L de AF y que al ponerlos en contacto nuevamente con otra solución de 10 mg/L de AF, estos flóculos presentaron una capacidad de adsorción del 50% de AF. La capacidad de adsorción, en el caso del adsorbente, depende de la estructura y tamaño de los flóculos; mientras que los flóculos dependen del gradiente de velocidad y tiempo de mezclado. Es conveniente mencionar que los trabajos presentados en la Tabla 1.8 se realizaron con agua preparada y aplicando sales de aluminio o de hierro, pero no se identificó ningún reporte sobre la adsorción de MON con flóculos producidos con polímeros orgánicos.

1.4.3. Influencia de los flóculos producidos en el proceso de coagulación-floculación sobre el desempeño del proceso de la membrana

La Tabla 1.9 presenta un análisis de la influencia de la resistencia específica, filtrabilidad y tamaño de los flóculos, producidos en el proceso de coagulación-floculación, sobre el desempeño de un proceso de membrana (MF o UF) para la remoción de MON.

Entre las principales conclusiones obtenidas en los estudios anteriores, se tiene que los flóculos generados en dos etapas de mezclado (rápida y lenta) tuvieron mejor filtrabilidad que los flóculos generados en etapa de mezclado rápido (Cho *et al.*, 2006). Sool Lee *et al.* (2003) establecieron que los flóculos grandes producen tortas con menor resistencia a la filtración, flóculos pequeños generan tortas más compactas. Wang *et al.* (2010) establecieron que el ensuciamiento de membrana, en condiciones óptimas de operación, es menor a pH 5 que a pH 7 debido a que los flóculos formados en coagulación por complejación-neutralización de carga presentan una baja dimensión fractal y una estructura abierta que mejora el flujo del permeado.


Tabla 1. 9. Influencia de flóculos en el proceso de coagulación-floculación-membrana para la remoción de MON

MON	Condiciones de operación	Conclusiones	Referencia
AH	Coagulación: 100/200 rpm-0.5-3 min. Floculación: 30/40 rpm-15-30 min. Sales de Al (Al ₂ (SO ₄) ₃ , PACl, AlCl ₃ , polímero Al ₁₃ . Dosis: 1.6-7 mg Al/L pH: 7-7.6 Membrana MF (PE, PVDF y PES), 0.22 µm, dead end.	<ul style="list-style-type: none"> - Flóculos grandes produjeron tortas con menor resistencia a la filtración, flóculos pequeños generan tortas más compactas. - La Resistencia específica a la filtración de la torta y la dimensión fractal disminuyen con el incremento del tiempo de floculación. - Flóculos generados en dos etapas de mezclado (rápida y lenta) tuvieron mejor filtrabilidad que los flóculos de una sola etapa de mezclado (rápida). - Flóculos de dimensión fractal más baja puede mejorar la permeabilidad de la membrana debido a su mayor porosidad. - El grado de ensuciamiento de la membrana depende de las propiedades de los flóculos. - Tamaño de flóculos más pequeño bajo condiciones ácidas, lo que puede generar ensuciamiento irreversible en membranas. - Tamaño de flóculos: PACl_a>PACl_c>PACl_b. - La torta formada por flóculos de PACl_a tiene mayor filtrabilidad que PACl_c y PACl_b. 	<p>(Sool Lee <i>et al.</i>, 2003)</p> <p>(Cho <i>et al.</i>, 2006, 2005)</p> <p>(Choi <i>et al.</i>, 2008)</p> <p>(Kimura <i>et al.</i>, 2008)</p> <p>(Zhao <i>et al.</i>, 2010)</p>
MON	Co: 100 rpm-1 min. Fl: 30 rpm-29 min. pH: 7.1-7.5 Dosis: 10 mg/L UF, plana, PVDF, 150kDa, 1 bar.	<ul style="list-style-type: none"> - Los flóculos producidos en el proceso de coagulación-floculación forman una torta sobre la membrana y tienen la capacidad de adsorber efectivamente compuestos hidrofílicos neutros. 	(Chen <i>et al.</i> , 2007)
AH	Co: Gθ = 6,000. Fl: Gθ = 30,000. Dosis: 10-100 mg/L Al ₂ (SO ₄) ₃ -16H ₂ O a 2 pH's (5 y 7). MF hidrofílica (PVDF), 0.22 µm, dead end, 0.3-0.6 bar.	<ul style="list-style-type: none"> - En condiciones de coagulación por barrido (pH 7) y baja dosis de coagulante (10 mg/L) resultó en baja remoción de AH y serio bloqueo de poro. - A sobredosis (>60 mg/L), la resistencia de la torta aumenta por ensuciamiento con Al(OH)₃. - En condiciones de complejación-neutralización de carga, los flóculos se forman con baja dimensión fractal y estructura abierta mejorando el flujo de permeado (dosis entre 20 y 40 mg/L). - Bajo condiciones óptimas (20 y 40 mg/L), el ensuciamiento fue menor a pH 5 que a pH 7 debido a que los flóculos formados en barrido son más compactos que en neutralización. 	(J. Wang <i>et al.</i> , 2010)
----	Co: 200 rpm-2 min. Fl: 40 rpm-10 min. pH: 6 Dosis: 0.15-2.6 mg/L POC (C573, C577, C587, C591, C595) UF, PS, 100kDa, 0.5 bar.	<ul style="list-style-type: none"> - Dimensión fractal de flóculos de POC es más alto que los flóculos de FeCl₃. - Flóculos formados con POC C595 tiene influencia positiva en el flujo de permeado de la membrana (incremento del 20%). 	(Barbot <i>et al.</i> , 2008)
----	PDADMAC, PAM. Dosis: 0.05-0.5 mg/L. pH: 4, 7 y 10	<ul style="list-style-type: none"> - Severo ensuciamiento de membrana en concentraciones muy bajas de polímero, polímero residual contribuye en el ensuciamiento de la membrana. 	(Wang <i>et al.</i> , 2011)

AH: ácidos húmicos; Co: coagulación; Fl: floculación;; Dead end: modo de operación de MF (alimentación y permeado); MF-UF: micro y ultrafiltración; PVDF: polivinilideno fluoruro; PE: polietileno; PES: poliéster sulfona; PS: polisulfona; POC: polímero orgánico catiónico; PDADMAC: polidialildimetilamonio cloruro; PAM: poliacrilamida; kDa: kilodalton.

Es de importante relevancia mencionar un estudio realizado por Chen *et al.* (2007) en el que se reporta que los flóculos forman una torta sobre la membrana y ésta tiene la

capacidad de adsorber la MOD HPIN disminuyendo el potencial de ensuciamiento sobre la membrana y así el aumento de su vida útil. La Figura 1.10 muestra el mecanismo de remoción de MON por los flóculos producidos, lo que permite la prevención del ensuciamiento para la membrana (Chen *et al.*, 2007).

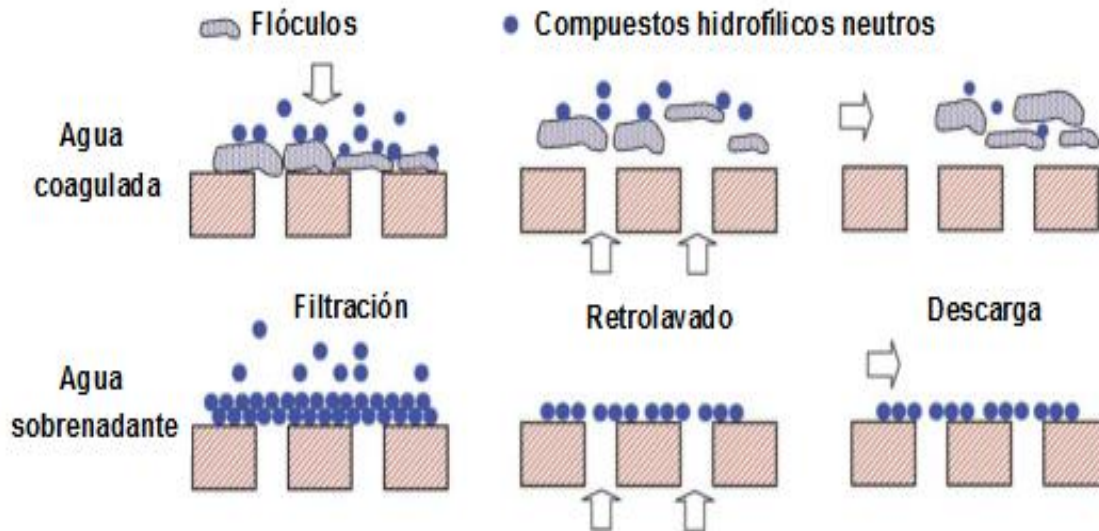


Figura 1. 10. Mecanismo de remoción de MON por flóculos producidos, que permite la prevención de ensuciamiento por el proceso de coagulación-floculación para la membrana (Chen *et al.*, 2007).

Con respecto a los polímeros orgánicos, existe mínima información acerca del análisis de la influencia de las características de los flóculos sobre el desempeño del proceso de membrana. Barbot *et al.* (2008) realizaron un estudio sobre la influencia de los flóculos generados en el proceso de coagulación sobre el flujo de permeado de un sistema de UF obteniendo un aumento del 20% en el flujo de permeado. Los flóculos en este estudio presentaron las siguientes propiedades: gran tamaño ($\approx 500 \mu\text{m}$), alta dimensión fractal (>2.3) y alta resistencia al esfuerzo cortante ($>1.5 \text{ Pa}$). Mientras que Wang *et al.* (2011) reportaron que el ensuciamiento de membrana es severo en concentraciones bajas de polímero residual; por lo que, este compuesto contribuye en el ensuciamiento.

1.4.4. Influencia de la dureza, fuerza iónica e iones sobre la remoción de MOD por adsorción con flóculos producidos

La Tabla 1.10 muestra un análisis de algunos estudios realizados sobre la influencia de la dureza, fuerza iónica y de algunos iones tales como calcio, magnesio, sodio, sulfatos y fosfatos sobre la adsorción de MON en flóculos.

La Tabla 1.10 muestra que la adsorción de MOD está significativamente influenciada por la presencia de iones fosfato, ya que compiten con la MOD por los sitios de adsorción (Davis, 1982). La adición de iones calcio incrementa la capacidad de adsorción de flóculos mientras que los iones magnesio y sodio no tienen efecto sobre la adsorción de MOD. Los iones sulfato y fosfato disminuyen la capacidad de adsorción de los flóculos (Mossa y Mazet, 1991). La influencia de la dureza sobre la capacidad de adsorción de flóculos es mínima, ya que en un incremento de 150 mg/L como CaCO_3 la eficiencia disminuyó solamente 0.6% en un sistema agua-AH e incrementó 1% cuando el sistema contiene caolinita. Con respecto a la fuerza iónica, cuando incrementa 5 veces la concentración, la eficiencia de remoción de AH mediante flóculos disminuyó 3.9% para un sistema agua-



AH; mientras que para un sistema agua-caolinita-AH disminuyó 2.5% (Y. Wang *et al.*, 2010), no teniendo influencia significativa en la adsorción de MOD con flóculos.

Tabla 1. 10. Influencia de la dureza, fuerza iónica e iones sobre la adsorción de MOD con flóculos producidos

MON	Adsorbente	Condiciones de operación	Conclusiones	Referencia
Fracción HPO	Alúmina	9.4 mg/L COD 0.05-1 g/L alúmina pH: 4-10 0.002-0.1 M NaCl	<ul style="list-style-type: none"> - Máxima remoción de MOD con alúmina fue de 60% a pH 5. - A mayor concentración de sal menor adsorción de MOD, máxima adsorción de MOD a pH 5 fue 50% con 0.1 M NaCl. - Los fosfatos compiten con la MOD por los sitios de adsorción (80% adsorción de fosfatos en agua sin MOD y 40% adsorción de fosfatos en agua con MOD). 	(Davis, 1982)
SH	Flóculos de hidróxido de Al	-----	<ul style="list-style-type: none"> - La adición de iones Ca muestra un incremento en la capacidad de adsorción de SH sobre los flóculos. - Iones Mg y Na no tienen efecto en la capacidad de adsorción de SH sobre los flóculos. - Iones sulfato y fosfato disminuyen la capacidad de adsorción. 	(Mossa y Mazet, 1991)
AH	Flóculos de Al	Coagulación: 120 rpm-2 min. Floculación: 40 rpm-10 min. Sedimentación: 30 min Sales de Al (PAC, nanoPAC y AlCl ₃) Dosis: 7-18 mg/L pH: 6	<ul style="list-style-type: none"> - Cuando la dureza incremento de 10 a 160 mg/L como CaCO₃, la eficiencia de remoción disminuyó de 94.2 a 93.6% en un sistema agua-AH, mientras que en un sistema agua-caolinita-AH incrementó de 94.3 a 95.3%. - Cuando la fuerza iónica incremento de 0.05 a 0.25 mol/L, la eficiencia de remoción disminuyó de 92.3 a 88.4% en un sistema agua-AH, mientras que para un sistema agua-caolinita-AH disminuyó de 88.1 a 85.6%. 	(Y. Wang <i>et al.</i> , 2010)

HPO: hidrofóbica; SH: sustancias húmicas; AH: ácidos húmicos; rpm: revoluciones por minuto; COD: carbono orgánico disuelto; MOD: materia orgánica disuelta; Ca: calcio; Mg: magnesio; Na: sodio.

CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

La Figura 2.1 muestra la estructura básica de la metodología empleada en este estudio.

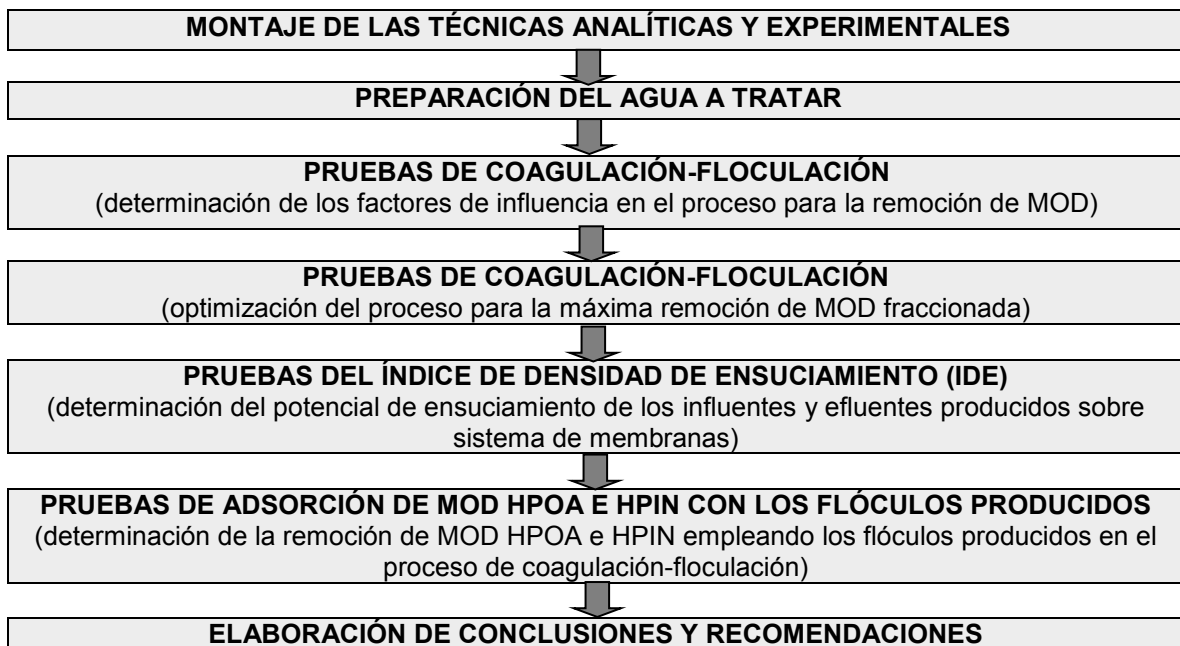


Figura 2. 1. Metodología experimental empleada en este estudio.

2.1. Materiales y reactivos

A continuación se describen los materiales y reactivos utilizados en la metodología experimental de este estudio.

2.1.1. Compuestos modelo de la MOD

Como se mencionó en la sección 1.1.1 de este estudio, la MOD en agua superficial es una mezcla compleja de compuestos con estructuras aromáticas y alifáticas. Sin embargo, la MOD de diferentes orígenes muestran similares subunidades o compuestos representativos de cada fracción de la MOD tales como ácidos fúlvicos, hidrocarburos/taninos, aminas aromáticas, ácidos poliurónicos, azúcares, péptidos/aminoácidos identificados en MOD HPO fracción ácida (HPOA), neutra (HPON), básica (HPOB), MOD HPI fracción ácida (HPIA), neutra (HPIN) y básica (HPIB), respectivamente. Por lo anterior, Guo *et al.* (2009) empleó ácidos fúlvicos, tanino, anilina, ácido cítrico, polisucrosa y oligopéptido como compuestos modelo de la MOD fraccionada para estudiar el ensuciamiento generado sobre una membrana de UF y su comportamiento en el lavado de la membrana.

Con base en los compuestos modelo empleados por Guo *et al.* (2009), en este estudio se utilizó ácidos fúlvicos (AF) y húmicos (AH), ácido gálico (AG), anilina (AN), ácido cítrico (AC), polisucrosa (PS) y glutatión (GL) como compuestos modelo de las fracciones HPOA, HPON, HPOB, HPIA, HPIN e HPIB, respectivamente. AF y AH fueron grado reactivo (marca Sigma-Aldrich), AN y AC fueron grado ACS (marca Sigma-Aldrich y JT Baker, respectivamente), AG y GL fueron grado analítico (marca Sigma-Aldrich y Mallinckrodt Chemicals, respectivamente).

2.1.2. Preparación del agua a tratar en el proceso de coagulación-floculación

La Tabla 2.1 presenta la concentración porcentual promedio, como Carbono Orgánico Disuelto (COD), de cada fracción de la MOD en aguas superficiales a nivel mundial con base en un análisis realizado en literatura (Chen *et al.*, 2007; Imai *et al.*, 2001; Kennedy *et al.*, 2005; Lohwacharin y Takizawa, 2009; Soh *et al.*, 2008; Zularisam *et al.*, 2007, 2007; Zularisam *et al.*, 2006). Es importante mencionar que, la fracción HPOA consta de los AF y AH; sin embargo, con base en un análisis de la literatura, la concentración porcentual promedio de estos compuestos en agua superficial es de 70 y 30% expresada como COD, respectivamente (Aoustin *et al.*, 2001; Kabsch-Korbutowicz, 2006; Sharp *et al.*, 2006). La presencia de los AF + AH en agua es conocida como sustancias húmicas (SH). Este mismo análisis permitió establecer que la concentración promedio de MON, expresada como COD, en aguas superficiales se encuentra en el intervalo de 5-6 mg COD/L.

Tabla 2. 1. Composición porcentual promedio de las fracciones de la MOD en agua superficial

MOD	Fracción MOD	Compuesto Modelo MOD	Composición (%COD)
Hidrofóbica (HPO)	Ácida (HPOA)	AF y AH (SH)	47
	Neutra (HPON)	AG	3.7
	Básica (HPOB)	AN	2
Hidrofílica (HPI)	Ácida (HPIA)	AC	16.3
	Neutra (HPIN)	PS	28
	Básica (HPIB)	GL	3

La Tabla 2.1 muestra la composición promedio (% COD) de cada fracción de la MOD presente en agua superficial a nivel mundial. Las fracciones HPOA (47% COD), HPIN (28% COD) e HPIA (16.3% COD) son las fracciones predominantes en aguas superficiales. No obstante, la relación HPO:HPI promedio en aguas superficiales es 52.7-47.3 expresada como porcentaje de COD, obtenida de la suma de las fracciones HPOs (47+3.7+2% COD) y de las fracciones HPIs (16.3+28+3% COD). Lo anterior indica que la composición promedio en aguas superficiales a nivel mundial tiene una tendencia hacia la relación HPO:HPI 50:50% COD. Con base en lo anterior, dicha relación fue propuesta como punto central mientras que las relaciones 100:0 y 0:100% COD fueron propuestas como extremos en un diseño experimental factorial fraccionado para cada mecanismo de coagulación-floculación (primera etapa de pruebas de coagulación-floculación).

Como consecuencia de lo anterior, en una segunda etapa de pruebas de coagulación-floculación, las relaciones HPO:HPI establecidas por un diseño central compuesto para cada mecanismo de coagulación-floculación y evaluadas en este estudio fueron 100:0, 84:16, 80:20, 50:50, 20:80, 16:84 y 0:100% COD. Con base en el análisis de la aportación de COD porcentual promedio de cada fracción de la MOD (Tabla 2.1), se realizó la Tabla 2.2 que muestra la concentración másica y la aportación de COD (expresadas en mg/L) estimados para cada compuesto modelo de la MOD en cada composición del agua empleada. Esto a fin de que, independientemente de la composición del agua, la concentración de MOD pueda encontrarse entre 5-6 mg COD/L.

Para la preparación del agua a tratar se utilizó agua destilada, bentonita (marca Sigma-Aldrich) para proporcionar turbidez, bicarbonato de sodio grado ACS (marca JT Baker) para proporcionar alcalinidad, ácido sulfúrico e hidróxido de sodio fueron utilizados para modificar el pH al agua cruda.

Tabla 2. 2. Concentraciones máxicas iniciales y aportación de COD de cada compuesto modelo en las diferentes composiciones de agua (HPO:HPI) evaluadas

Fracción MOD	Agua cruda (relación HPO:HPI (% COD))													
	100:0		84:16		80:20		50:50		20:80		16:84		0:100	
	[M]	COD*	[M]	COD*	[M]	COD*	[M]	COD*	[M]	COD*	[M]	COD*	[M]	COD*
HPOA (SH) ⁺	13.91	4.46	11.67	3.74	11.13	3.57	6.96	2.23	2.77	0.89	2.22	0.71	----	----
HPOB (AN)	0.36	0.19	0.3	0.16	0.29	0.15	0.18	0.09	0.08	0.04	0.06	0.03	----	----
HPON (AG)	1.2	0.35	1.03	0.3	0.96	0.28	0.6	0.18	0.25	0.07	0.2	0.06	----	----
HPIA (AC)	----	----	1.23	0.27	1.54	0.35	3.81	0.86	6.09	1.37	6.39	1.44	7.62	1.72
HPIB (GL)	----	----	0.21	0.05	0.26	0.06	0.63	0.16	1.02	0.25	1.07	0.27	1.26	0.32
HPIN (PS)	----	----	0.8	0.48	1	0.59	2.25	1.48	3.49	2.38	3.63	2.49	4.92	2.96
MOD total	15.47	5	15.24	5	15.18	5	14.43	5	13.7	5	13.57	5	13.8	5

+ SH (HPOA): AF + AH (70/30% como COD); MOD: Materia Orgánica Disuelta; [M]: Concentración de cada fracción de la MOD (mg/L); * Carbono Orgánico Disuelto contribuido por cada fracción de la MOD (mg COD/L).



2.1.3. Establecimiento y montaje de técnicas analíticas y experimentales para la determinación y cuantificación de los compuestos modelo de la MOD fraccionada

Para la determinación y cuantificación de los compuestos modelo se utilizaron tres tipos de cartuchos de Extracción en Fase Sólida (EFS) (Oasis HLB, Hypersep Retain AX y Strata X (3.9x150 mm)). Reactivos grado ACS tales como acetona, acetonitrilo, metanol, etanol, ácido sulfúrico, ácido acético, ácido nítrico, hidróxido de sodio, fenol (marca JT Baker y Fermont) y algunas mezclas de éstos fueron utilizadas con la finalidad de incrementar la recuperación de cada compuesto modelo de la MOD.

2.1.4. Pruebas de coagulación-floculación

Sulfato de aluminio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) (marca JT Baker) y un polímero inorgánico-orgánico catiónico denominado ENPA 9000 (clorhidrato de Al-PDADMAC) (marca ENPA SERVICES) se usaron como coagulantes en este estudio.

2.1.5. Pruebas del Índice de Densidad de Ensuciamiento (IDE)

Se utilizó un sistema compuesto por una bomba centrífuga 0.5 HP marca Siemens, filtros membrana marca ADVANTEC (0.45 μm y 47 mm diámetro), probeta graduada, un cronómetro, un dispositivo para la prueba de IDE que consta de una válvula de bola, un manómetro y un portafiltro.

2.1.6. Pruebas de coagulación-floculación-adsorción con flóculos producidos

Se utilizaron filtros whatman 40 (55 mm diámetro), manómetro y un sistema de filtración que consta de un matraz kitasato de 2L y un portafiltros. Para las pruebas de filtrabilidad de flóculos se emplearon los mismos materiales.

2.2. Diseños experimentales de las pruebas de coagulación-floculación

2.2.1. Diseño experimental factorial fraccionado (DFF) para la determinación de los factores de influencia en el proceso de coagulación-floculación para la remoción de MOD

En una primera etapa de experimentación, los mecanismos de coagulación-floculación (neutralización de carga, barrido y puente) fueron evaluados mediante un diseño factorial fraccionado 2^{k-2} , que representa la cuarta parte del diseño factorial original completo ($\frac{1}{4} 2^k = 2^{k-2}$; k = número de factores). Dicho diseño es de gran utilidad en las primeras etapas de una investigación que involucra a un gran número de factores (≥ 6) y permite identificar éstos que tienen influencia significativa en el proceso (Gutiérrez y De la vara, 2008). A continuación se muestran los factores e intervalos de operación evaluados en cada mecanismo de coagulación-floculación para la remoción de MOD. Dichos intervalos se propusieron de acuerdo a lo reportado en literatura (Amirtharajah y Mills, 1982; Camp, 1955; de Vargas, 2004; Martín *et al.*, 2008).

Mecanismo de Neutralización de Carga (MNC)

La MOD puede ser desestabilizada mediante especies monoméricas y poliméricas de aluminio predominantes en el MNC. La reducción de la repulsión de carga entre moléculas de MOD permite el dominio de las fuerzas de van der Waals y por

consecuente, la precipitación de la MOD mediante la formación de los flóculos (Hendricks, 2006). Se evaluaron 6 factores en el MNC, por lo que el número total de pruebas realizadas fue 21 incluyendo 5 réplicas en el punto central. Diseño factorial fraccionado: $2^{k-2} \rightarrow 2^{6-2} \rightarrow 2^4 \rightarrow 16 + 5$ réplicas en el punto central = 21. k = factores evaluados. La Tabla 2.3 presenta los factores evaluados en el MNC y sus intervalos en valores codificados y reales.

Tabla 2. 3. Factores e intervalos evaluados para MNC con un DFF

Factor	Letra representativa en el DFF	Valores codificados		
		-1	0	1
		Valores reales		
pH	A	4.5	5	5.5
Dosis de coagulante (mg/L)*	B	3.6	63.2	122.7
Gradiente de velocidad en coagulación (GC) (s ⁻¹)	C	3000	4000	5000
Gradiente de velocidad en floculación (GF) (s ⁻¹)	D	20	60	100
Relación HPO:HPI (% COD)	E	100:0	50:50	0:100
Turbiedad (UNT)	F	5	127.5	250

* Dosis de coagulante como Al₂(SO₄)₃; s: segundo; UNT: unidades nefelométricas de turbiedad.

Con la finalidad de mejorar la desestabilización de partículas con el MNC, el gradiente de velocidad en coagulación se debe encontrar en el intervalo de 3000-5000 s⁻¹. Por otra parte, el tiempo necesario para realizar dicha desestabilización es aproximadamente de 1 segundo, debido a que las reacciones con aluminio que preceden a la neutralización de carga son extremadamente rápidas (de Vargas, 2004); por lo tanto, el Tiempo de Coagulación (TC) fue constante en 1 segundo. En el caso del Tiempo de Floculación (TF), de Vargas, (2004) y Camp, (1955) establecieron que el intervalo óptimo de tiempo de retención es 10-30 minutos; por lo que, se estableció que éste fuera constante en 20 minutos. El anexo A (apartado A1) muestra la matriz de experimentos generada por el DFF.

Es importante mencionar que la relación HPO:HPI empleada en este análisis fue extrema, es decir, se utilizaron aguas totalmente hidrofóbica (100:0% COD) y totalmente hidrofílica (0:100% COD). Esto en principio, con el fin de determinar el comportamiento de remoción de una fracción (HPO o HPI) sin la presencia de la otra fracción bajo los intervalos de operación propuestos para este diseño experimental.

Se determinó que la única variable de respuesta fuera la remoción de Carbono Orgánico Disuelto (COD), después del proceso de coagulación-floculación, expresada como mg COD/L.

Mecanismo de Barrido (MB)

El hidróxido de aluminio, especie coagulante predominante en el MB, tiene una gran área superficial (200-300 m²/g) y carga positiva que puede adsorber MOD cargada negativamente. La adsorción será proporcional al área superficial producida (Hendricks, 2006). Similar al MNC, se evaluaron 6 factores en el MB, por lo que el número total de pruebas realizadas fue 21 incluyendo 5 réplicas en el punto central. La Tabla 2.4 presenta los factores evaluados en el MB y sus intervalos en valores codificados y reales.

Tabla 2. 4. Factores e intervalos evaluados para MB con un DFF

Factores	Letra representativa en el DFF	Valores codificados		
		-1	0	1
		Valores reales		
pH	A	6	7.25	8.5
Dosis de coagulante (mg/L)*	B	44.2	104.9	165.6
Tiempo de coagulación (TC) (s)	C	1	4	7
Gradiente de velocidad en floculación (GF) (s ⁻¹)	D	20	60	100
Relación HPO:HPI (% COD)	E	100:0	50:50	0:100
Turbiedad (UNT)	F	5	127.5	250

* Dosis de coagulante como Al₂(SO₄)₃; s: segundo; UNT: unidades nefelométricas de turbiedad.

Para la coagulación por barrido, la formación del hidróxido de aluminio se produce en un intervalo de 1 a 7 segundos, por lo que es evidente que no es de vital importancia disponer de tiempos de dispersión mayores a 7 segundos. Amirtharajah y Mills (1982) y de Vargas (2004) establecieron que cuando predomina la coagulación por barrido, las condiciones de mezcla rápida no afectan los resultados obtenidos. Por lo anterior, se determinó que el GC fuera constante en 600 s⁻¹ (273 rpm) y TF constante en 20 minutos. El anexo A (apartado A2) muestra la matriz de experimentos generada por el DFF.

Es importante mencionar que, de la misma manera que en el MNC, se utilizaron aguas totalmente hidrofóbica (100:0% COD) y totalmente hidrofílica (0:100% COD). Se determinó que la única variable de respuesta fuera la remoción de COD, después del proceso de coagulación-floculación, expresada como mg COD/L.

Mecanismo de Puente (MP)

Las cadenas poliméricas cargadas positivamente neutralizan la carga negativa de la MOD permitiendo la precipitación de los flóculos producidos por puentes entre complejos de polímero-MOD (por ejemplo: complejo humato o fulvato-polímero). Se evaluaron 7 factores en el MP, por lo que el número total de pruebas realizadas fue 37 incluyendo 5 réplicas en el punto central. Diseño factorial fraccionado: $2^{k-2} \rightarrow 2^{7-2} \rightarrow 2^5 \rightarrow 32 + 5$ réplicas en el punto central = 37; k = factores evaluados. La Tabla 2.5 presenta los parámetros evaluados en el MP y sus intervalos en valores codificados y reales.

Tabla 2. 5. Factores e intervalos evaluados para MP con un DFF

Factor	Letra representativa en el DFF	Valores codificados		
		-1	0	1
		Valores reales		
pH	A	5	6.5	8
Dosis de coagulante (mg/L)	B	1	3	5
Gradiente de velocidad en coagulación (GC) (s ⁻¹)	C	400	600	800
Tiempo de coagulación (TC) (s)	D	30	45	60
Gradiente de velocidad en floculación (GF) (s ⁻¹)	E	20	60	100
Relación HPO:HPI (% COD)	F	100:0	50:50	0:100
Turbiedad (UNT)	G	5	127.5	250

s: segundo; UNT: unidades nefelométricas de turbiedad.



Para polímeros orgánicos se recomiendan gradientes de velocidad en coagulación entre 400-800 s⁻¹ ya que gradientes mayores de 800 s⁻¹ se rompen las cadenas poliméricas y reduce la eficiencia, mientras que el tiempo de retención recomendado se encuentra entre 30-60 segundos (Amirtharajah y Mills, 1982; de Vargas, 2004; Martín *et al.*, 2008). En el caso del TF, Camp (1955) y de Vargas (2004) establecieron que el intervalo óptimo de tiempo de retención es 10-30 minutos; por lo anterior, se estableció que éste fuera constante en 20 minutos e igual que los mecanismos anteriores. El anexo A (apartado A3) muestra la matriz de experimentos generada por el DFF.

Es importante mencionar que, de la misma manera que los MNC y MB, se utilizaron aguas totalmente hidrofóbica (100:0% COD) y totalmente hidrofílica (0:100% COD). Se determinó que la única variable de respuesta fuera la remoción de COD, después del proceso de coagulación-floculación, expresada como mg COD/L.

2.2.2. Diseño experimental central compuesto (DCC) para la optimización de la remoción de MOD por el proceso de coagulación-floculación

La metodología de superficie de respuesta es la estrategia experimental y de análisis que permite resolver el problema de encontrar las condiciones de operación óptimas de un proceso. Entre los diseños de superficie de respuesta se encuentra el Diseño Central Compuesto (DCC) ($N = 2^k + 2k + n$; N = número de pruebas, k = factores evaluados, n = número de réplicas en el punto central). El DCC es el más utilizado debido a su gran flexibilidad (se puede construir a partir de un diseño factorial completo 2^k o fraccionado 2^{k-p}) siendo dicha propiedad de considerable importancia porque permite optimizar el gasto de los recursos experimentales; además de propiedades como ortogonalidad (coeficientes estimados en el modelo no están correlacionados) y rotabilidad (la varianza estimada sobre un punto depende de la distancia de éste al centro del diseño y no de la dirección en la que se encuentra). Este tipo de diseño permite obtener mayor información con un número menor de experimentos; además de que permite variar, de manera simultánea, todos los factores que afectan un proceso dado (Gutiérrez y De la vara, 2008).

Posterior a la determinación de los factores de influencia mediante un DFF en cada mecanismo de coagulación-floculación; en una segunda etapa de pruebas de coagulación-floculación, los factores de influencia fueron evaluados mediante un DCC con la finalidad de obtener las condiciones de operación óptimas para la máxima remoción de MOD. Como en el DFF, la variable de respuesta para estas pruebas fue la remoción de MOD expresada como mg COD/L.

2.3. Sistemas y técnicas experimentales

2.3.1. Pruebas de Extracción en Fase Sólida (EFS)

Con el propósito de cuantificar la concentración de la MOD a nivel fracción después de aplicar el tratamiento previo (coagulación-floculación), inicialmente fue necesario identificar las técnicas analíticas y experimentales requeridas. Es importante mencionar que, debido a la naturaleza química de cada fracción, es prácticamente imposible obtener una técnica analítica que nos permita determinar y cuantificar simultáneamente cada una de las fracciones de la MOD en una misma muestra de agua.

La Extracción en Fase Sólida (EFS) es una técnica en la cual compuestos que están disueltos o suspendidos en una mezcla líquida son separados de acuerdo a sus



propiedades físicas y químicas. La EFS es empleada para concentrar y purificar muestras para análisis (Augusto *et al.*, 2013).

Con base en lo establecido en literatura sobre la recuperación de los compuestos modelo mediante EFS, fue necesario en el caso del ácido cítrico (AC) y glutatión (GL) desarrollar una nueva técnica; ya que en la existente los analitos se encuentran en matrices diferentes al agua (miel y saliva humana, respectivamente) (Huang *et al.*, 2011; Suárez-Luque *et al.*, 2002). Para el caso de la polisucrosa (PS), hasta ese momento no existía técnica de recuperación de PS a partir de una matriz acuosa; por lo que, se desarrolló una nueva técnica obteniendo una recuperación del 75.9%. No obstante, ese mismo año Brereton y Green (2012) publicaron un intervalo de recuperación de PS del 93-100%.

Con respecto a las sustancias húmicas (SH) (ácidos fúlvicos (AF) y ácidos húmicos (AH)), la literatura presentaba hasta el año 2012 intervalos de recuperación del 26.7-73.6% para SH, de 83-94% para AF y 54.2-101.3% para AH (Kuo *et al.*, 1993; Roba *et al.*, 2011; Sannigrahi *et al.*, 2006; Sullivan y Weber, 2006). Por lo que, para las SH y AF se obtuvieron recuperaciones del 66.1 y 89.6%, respectivamente con base en la mejora de las técnicas existentes que constaron del cambio de tipo de cartucho y diferentes condiciones de elución. En el caso de los AH, se desarrolló una nueva técnica obteniendo una recuperación del 97.8% y en ese mismo año Qu *et al.* (2012) publicaron una recuperación de AH del 74-121%.

Un intervalo de recuperación del ácido gálico (AG) de 9-63% fue reportado hasta el año 2012 a partir de matrices como cerveza y miel (Dvorakova *et al.*, 2007; Michalkiewicz *et al.*, 2008). Por lo que, en este estudio se desarrolló una técnica para la recuperación de AG a partir de una solución acuosa obteniendo una recuperación del 89.3%. En el segundo semestre del año 2012, Irakli *et al.* (2012) y Song *et al.* (2012) reportaron un intervalo de recuperación del 63-103% pero a partir de matrices como cereales y rubarbo.

Finalmente, el intervalo de recuperación de la anilina (AN) publicado en literatura fue 18-100.1% (Aznar *et al.*, 2009; Gosetti *et al.*, 2010; Li *et al.*, 2010; Patsias y Papadopoulou-Mourkidou, 2000; Tong *et al.*, 2010). Por lo que, se buscó hacer más eficiente la técnica existente con base en las técnicas publicadas obteniendo una recuperación de AN del 95.8%.

Las soluciones estándar para AG, AN, AC, GL y SH en pruebas de EFS fueron preparadas a una concentración de 40 mg/L debido a que las curvas de calibración de dichos analitos se encontraron en el intervalo de 1-50 mg/L. Para la PS, a una concentración de 70 mg/L ya que la curva de calibración se encontró en el intervalo de 15-80 mg/L y, para AF y AH fueron preparadas a una concentración de 15 mg/L debido a que la curva de calibración de estos analitos se encontró en el intervalo de 1-15 mg/L. El anexo B muestra a detalle el establecimiento y montaje de las técnicas analíticas y experimentales para la determinación y cuantificación de los compuestos modelo que representan a la MOD fraccionada, así como un análisis de los resultados de recuperación obtenidos en comparación con lo publicado en literatura.

2.3.2. Pruebas de coagulación-floculación

Las pruebas de coagulación-floculación se realizaron a una temperatura de $19 \pm 1^\circ\text{C}$ en un equipo de jarras JARTESTER PB 700 PHIPPS & BIRD (Figura 2.2), con base en la técnica estandarizada D2035-08 (ASTM, 2003). Esta técnica permite evaluar la

eliminación de materia disuelta, suspendida, coloidal y no sedimentable del agua, por coagulación-floculación seguida de sedimentación por gravedad. El procedimiento puede ser usado para evaluar color, turbiedad, carbono orgánico disuelto, etc.



Figura 2. 2. Equipo de jarras JARTESTER PB 700 PHIPPS & BIRD.

2.3.3. Pruebas del Índice de Densidad de Ensuciamiento (IDE)

La prueba del IDE D-4189-95 (ASTM, 2002) es un método estandarizado que permite estimar la velocidad de ensuciamiento generada en una membrana por materia coloidal, particulada y disuelta (Baker, 2012); en consecuencia, es posible estimar el potencial de ensuciamiento de un agua sobre las membranas. La Tabla 2.6 muestra las recomendaciones o indicaciones establecidas con base en los valores de la prueba de IDE. La determinación del valor de IDE se detalla en el anexo C.

Tabla 2. 6. Indicaciones establecidas con base en valores de la prueba de IDE

IDE ₁₅ (%/min)	Indicaciones para membranas
IDE < 1	Varios años sin ensuciamiento coloidal
IDE < 3	Varios meses para limpieza
IDE 3-5	Ensuciamiento por partículas comúnmente un problema, frecuente limpieza
IDE > 5	Inaceptable, pretratamiento adicional es necesario

2.3.4. Pruebas de coagulación-floculación y adsorción de MOD HPOA e HPIN con flóculos producidos

Con base en el análisis realizado en el apartado 1.4 de este estudio, se realizaron pruebas de coagulación-floculación-adsorción con flóculos producidos para determinar la capacidad de adsorción de las fracciones de la MOD HPOA e HPIN. Éstas son las principales causantes del ensuciamiento irreversible sobre membranas de microfiltración en el tratamiento de agua superficial. Lo anterior con el propósito de proponer un proceso de coagulación-floculación-adsorción, como etapa previa para un sistema de microfiltración, que permita minimizar el potencial de ensuciamiento irreversible del influente al sistema de membranas y así, aumentar la vida útil de éstas.

Se realizaron cuatro etapas experimentales en las pruebas de coagulación-floculación-adsorción. En la primera se emplearon flóculos producidos únicamente con bentonita y sin MOD, bajo condiciones óptimas de cada mecanismo de coagulación; a dichos flóculos se

les denominaron flóculos “puros”. Lo anterior, con la finalidad de determinar el tiempo de adsorción al equilibrio para la máxima remoción de las fracciones HPOA e HPIN. A continuación se describe el procedimiento para estas pruebas:

Etapa 1. Adsorción de MOD (HPOA e HPIN) empleando flóculos “puros” y concentración alta de MOD

- 1) Preparación del agua cruda únicamente agregando bentonita (sin agregar MOD). Los flóculos producidos fueron denominados “puros”.
- 2) Realización del proceso de coagulación-floculación utilizando condiciones óptimas de operación en cada mecanismo de coagulación-floculación.
- 3) Extracción de una alícuota (500 mL) de agua floculada (sin sedimentar), inmediatamente después de finalizar la floculación.
- 4) Prueba 1: a dicha alícuota de agua floculada (flóculos puros), se dosificó la fracción hidrofóbica ácida (HPOA) a una concentración de 13.91 mg SH/L; esta es la máxima concentración de sustancias húmicas representativa en la relación HPO:HPI 100:0% COD. Prueba 2: se realizó el mismo procedimiento dosificando la fracción hidrofílica neutra (HPIN) a una concentración de 32 mg PS/L; esta concentración de polisucrosa propuesta fue alta debido a que el método empleado para determinarla tiene como límite mínimo de detección 15 mg PS/L.
- 5) Determinación del tiempo de adsorción al equilibrio de la fracción HPOA e HPIN individualmente mediante los flóculos puros producidos en cada mecanismo de coagulación. La Figura 2.3 presenta el sistema empleado donde se filtró la alícuota, el flóculo formó una capa filtrable sobre el filtro whatman 40 y se recirculó manualmente el agua filtrada durante 8 horas a fin de mantener filtrando constantemente la alícuota a través de los flóculos.



Figura 2. 3. Sistema de filtración empleado en las pruebas de adsorción de MOD HPOA e HPIN mediante flóculos puros producidos e cada mecanismo de coagulación

- 6) Determinación de las concentraciones residuales de las fracciones HPOA mediante UV_{254nm} (prueba 1) e HPIN con espectrofotometría a 490 nm (prueba 2), después de cada hora de recirculación.

En la segunda etapa, ya determinado el tiempo de adsorción al equilibrio para la máxima remoción de MOD (HPOA e HPIN), se realizaron pruebas de adsorción con flóculos “puros” empleando concentraciones de dichas fracciones de la MOD correspondientes a la relación HPO:HPI 50:50% como COD. Relación considerada promedio en aguas superficiales a nivel mundial de acuerdo a lo reportado en literatura (Tabla 2.1).

Con la finalidad de obtener la remoción de MOD con los flóculos producidos en el proceso de coagulación-floculación, fue necesario determinar la producción de lodo (flóculos) en cada mecanismo de coagulación-floculación. Es importante mencionar que la capacidad de adsorción se determinó para una misma cantidad de flóculo producido y similar volumen de filtrado. A continuación se describe el procedimiento para estas pruebas:

Etapa 2: Adsorción de MOD (HPOA e HPIN) empleando flóculos “puros” y concentración de MOD correspondiente a la relación HPO:HPI 50:50% COD

- 1) Realización de pasos 1-3 del procedimiento de la etapa 1.
- 2) Prueba 3: se dosificó MOD HPOA a una concentración de 6.96 mg SH/L. Prueba 4: se dosificó MOD HPIN a una concentración de 2.25 mg PS/L en agua floculada.
- 3) Recirculación de agua floculada durante 2 horas utilizando el sistema ilustrado en la Figura 2.3. Este tiempo resultó ser el tiempo de adsorción al equilibrio de los flóculos puros producidos en cada mecanismo de coagulación.
- 4) Determinación de sustancias húmicas (MOD HPOA) y polisucrosa (MOD HPIN) mediante EFS y espectrofotometría, respectivamente. Se determinó el porcentaje de remoción por adsorción y la capacidad de adsorción de MOD (HPOA e HPIN) con los flóculos puros producidos en cada mecanismo de coagulación.

Chen *et al.* (2007) establecieron que los flóculos producidos en el tratamiento de un agua superficial aún tienen la capacidad de adsorber MOD cuando éstos formaron una capa sobre la superficie de una membrana, minimizando el potencial de ensuciamiento irreversible. Estos autores trabajaron con un proceso de coagulación-floculación-ultrafiltración; por esta razón, en la etapa 3 se determinó la capacidad de adsorción de MOD (HPOA e HPIN) usando los flóculos producidos en el tratamiento de una composición del agua promedio a nivel mundial (relación HPO:HPI 50:50% COD). La capacidad de adsorción se determinó para una misma cantidad de flóculo producido en cada mecanismo de coagulación y similar volumen de filtrado. A continuación se describe el procedimiento para estas pruebas:

Etapa 3: Adsorción de MOD HPOA e HPIN empleando flóculos producidos en la coagulación-floculación de un agua con una relación HPO:HPI 50:50% COD

- 1) En esta etapa se preparó el agua cruda agregando bentonita y la MOD correspondiente a la relación HPO:HPI 50:50% COD.
- 2) Prueba 5: se realizó el proceso de coagulación-floculación, bajo condiciones óptimas de operación, para cada mecanismo de coagulación-floculación. Los flóculos producidos en esta prueba ya contienen MOD removida por el proceso; los valores de remoción por coagulación-floculación de las fracciones HPOA e HPIN son conocidos.
- 3) Extracción una alícuota (500 mL) de agua floculada (sin sedimentar), inmediatamente después de finalizar la floculación.
- 4) Recirculación de agua floculada durante 2 horas utilizando el sistema ilustrado en la Figura 2.3. Los valores residuales de la MOD (HPOA e HPIN) obtenidos por el



- proceso de coagulación-floculación fueron tomados como concentraciones iniciales a fin de determinar cuánto más pueden remover los flóculos producidos por adsorción.
- 5) Determinación de las concentraciones finales de las sustancias húmicas (MOD HPOA) y polisucrosa (MOD HPIN) mediante EFS y espectrofotometría a fin de establecer el porcentaje de remoción de MOD (HPOA e HPIN) por adsorción.

Etapa 4: Pruebas de filtrabilidad de flóculos producidos con los mecanismos de coagulación-floculación operados bajo condiciones óptimas

Paralelamente a las pruebas de adsorción de MOD sobre los flóculos producidos en el proceso de coagulación-floculación, se realizaron las pruebas de filtrabilidad a los flóculos producidos en cada mecanismo de coagulación. Éstas consistieron en filtrar diferentes volúmenes de agua (50, 75, 100, 125, 150 y 200 mL) con la cantidad de flóculo conocida usando el sistema ilustrado en la Figura 2.3 y determinar el tiempo necesario para que esa cantidad de agua se filtrara. Esta prueba permitió establecer, de manera rápida, qué tan filtrable es el flóculo producido en un mecanismo de coagulación con respecto al flóculo producido en otro mecanismo; por lo tanto, cuales flóculos tienen mayor capacidad de adsorción de MOD y filtrabilidad para un proceso como coagulación-floculación-sistema de membranas (microfiltración o ultrafiltración).

2.4. Técnicas analíticas

Con respecto a la cuantificación de los compuestos modelo de la MOD, la literatura establece dos principales fuentes de cuantificación para estos analitos y son Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC por sus siglas en inglés) y espectrofotometría. Por lo que, se utilizó un equipo HPLC Agilent 1100 series y un espectrofotómetro Thermo Scientific GENESYS 10S UV-Vis.

Los parámetros medidos al agua preparada y tratada fueron COD, pH, color, turbiedad, volumen de lodos producido y aluminio residual. El Carbono Orgánico Disuelto (COD) se determinó con un equipo analizador de Carbono Orgánico Total TOC-L CSH/CSN mediante el método 5310B (APHA, 1998). La determinación del pH se realizó con un equipo THERMO ORION 3 START SERIES con base en el método 4500H+B (APHA, 1992a). El color con un espectrofotómetro HACH DR/4000U mediante el método 8025 (HACH, 2000). La determinación de la turbiedad se realizó con un equipo TURBIQUANT 1100 IR con base en el método 2130B (APHA, 1992b). El volumen de lodos producidos se obtuvo con conos imhoff mediante la NMX-AA-004-SCFI-2000 (Secretaría de Economía, 2013) para las pruebas en los DFFs y la cantidad másica de lodos producidos fue determinada con base en la técnica sólidos suspendidos totales (NMX-AA-034-SCFI-2001) (Secretaría de Economía, 2001) para las pruebas de adsorción de MOD con flóculos producidos. Finalmente, el aluminio residual se determinó mediante un test de aluminio (1.14825.0001, Merck).

Con el fin de evaluar la calidad de los flóculos producidos en el proceso de coagulación-floculación se utilizó el índice de Willcomb, el cual permite asignar un valor cualitativo para calificar la formación más consistente y rápida de sedimentar de los flóculos (Tabla 2.7). Además, para efectos de referencia y comparación, también se presenta un diagrama con las dimensiones y dispersiones típicas de los flóculos formados (Figura 2.4) (Giordani *et al.*, 2008).

Tabla 2. 7. Valores cualitativos para calificar la formación de flóculos

Número del índice	Descripción
0	Flóculo coloidal
2	Visible: Flóculo muy pequeño, casi imperceptible para un observador no entrenado.
4	Disperso: Flóculo bien formado pero uniformemente distribuido (sedimenta muy lentamente o no sedimenta)
6	Claro: Flóculo de tamaño relativamente grande pero que precipita con lentitud.
8	Bueno: Flóculo que se deposita fácil pero no completamente
10	Excelente: Flóculo que se deposita completamente dejando el agua cristalina.

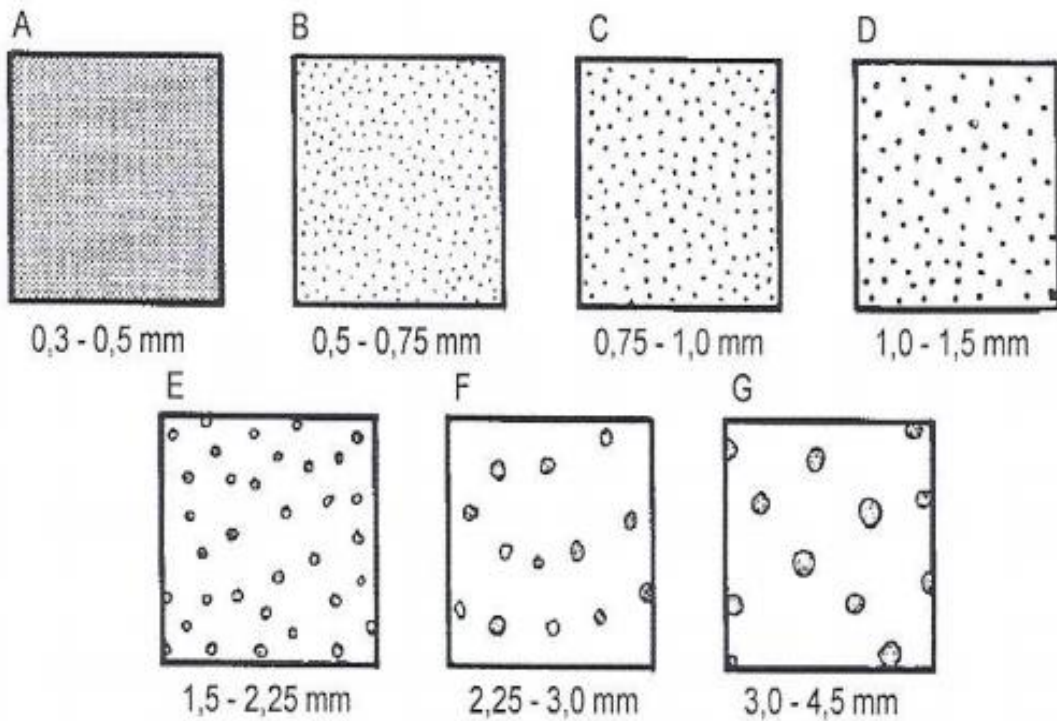


Figura 2. 4. Diámetros típicos de referencia para la evaluación de flóculos.



CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Determinación de los factores de influencia significativa en el proceso de coagulación-floculación para la remoción de MOD

La Figura 3.1 muestra los factores (individuales e interacciones) de influencia significativa para la remoción de MOD en los tres mecanismos de coagulación estudiados, con un nivel de confianza del 95%. Es conveniente resaltar que el ajuste de los datos es aceptable debido a que los valores de R^2 son mayores al 94%. Los anexos D, E y F muestran los resultados obtenidos en estas pruebas para los MNC, MB y MP, respectivamente.

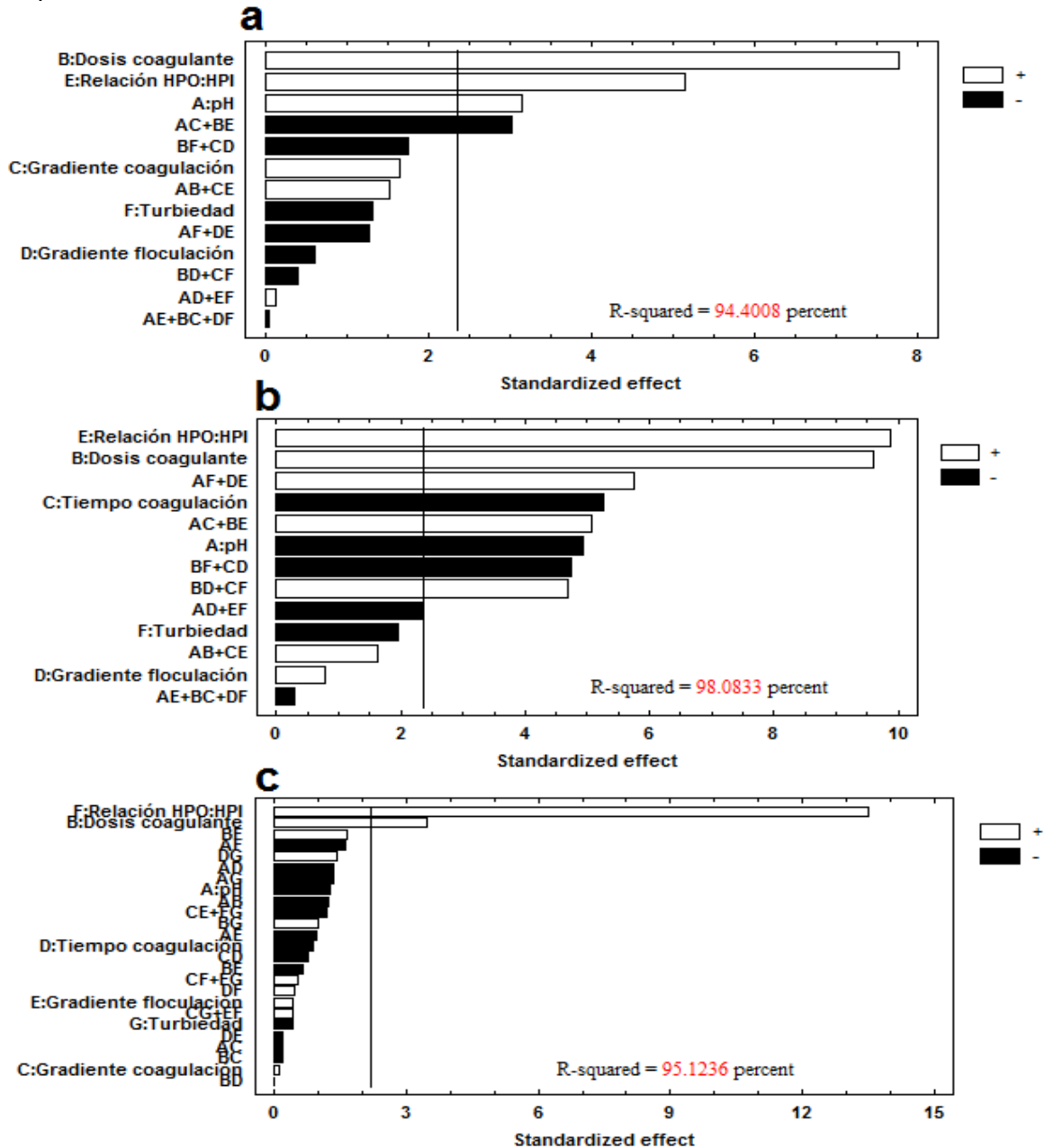


Figura 3. 1. Gráficos de Pareto para la determinación de los factores de influencia significativa en la remoción de MOD por los procesos de coagulación-floculación: a) MNC, b) MB y c) MP.



Como se observa en la Figura 3.1a, para el MNC se identificaron tres factores individuales con influencia significativa en la eficiencia de remoción de MOD: la dosis de coagulante, la relación HPO:HPI y el pH. Mientras que en el caso del MB (Figura 3.1b), además de estos tres factores, el tiempo de coagulación fue otro que influyó significativamente de manera individual. Finalmente, para el MP únicamente se identificaron dos factores significativos (Figura 3.1c): la dosis de coagulante y la relación HPO:HPI. Con respecto a las interacciones, en el caso de MNC únicamente se identificó la suma de dos con influencia significativa en la remoción de MOD (AC + BE, pH*gradiente de velocidad en coagulación + dosis de coagulante*relación HPO:HPI). Para el MB se obtuvieron cinco sumas de interacciones significativas: AF + DE (pH*turbiedad + gradiente de velocidad en floculación*relación HPO:HPI), AC + BE (pH*tiempo de coagulación + dosis de coagulante*relación HPO:HPI), BF + CD (dosis de coagulante*turbiedad + tiempo de coagulación*gradiente de velocidad en floculación), BD + CF (dosis de coagulante*gradiente de velocidad en floculación + tiempo de coagulación*turbiedad) y AD + EF (pH*gradiente de velocidad en floculación + relación HPO:HPI*turbiedad).

Para realizar la interpretación de las interacciones es necesario señalar que al ejecutar sólo una fracción del diseño factorial completo se presentan dos hechos inevitables (Gutiérrez y De la vara, 2008):

1. Se pierde información, ya que habrá efectos que no podrán estimarse y se tienen menos grados de libertad disponibles para el error.
2. Los efectos que sí se pueden estimar tienen al menos un *alias* (dos o más efectos con nombres diferentes que comparten el mismo contraste y por lo tanto, estiman el mismo efecto). El hecho que el efecto sea un *alias* de otro significa que en realidad son el mismo efecto con nombres distintos, y al estimar uno de ellos al mismo tiempo se estima el otro de manera que no se pueden separar.

A continuación se presenta una discusión que justifica el efecto de cada factor significativo en los mecanismos de coagulación-floculación estudiados.

Dosis de coagulante. La dosis de coagulante fue un factor de influencia significativa en la remoción de MOD en los tres mecanismos evaluados. En éstos se observó un efecto positivo, es decir a mayor dosis de coagulante, mayor fue la remoción de MOD (Figura 3a, b, c). Esto debido a que entre más coagulante se adicione al sistema, se favorece más la desestabilización de las partículas coloidales. El efecto positivo del incremento de la dosis de coagulante fue observado en el estudio realizado por Walsh *et al.* (2009) donde utilizaron condiciones del MNC (pH 5-5.8 y dosis de coagulante 1-30 mg/L de $Al_2(SO_4)_3$, 0.16-4.7 mg/L de Al) para tratar tres diferentes calidades de agua superficial. Cuando estos autores incrementaron la dosis de 1 a 15 mg/L de $Al_2(SO_4)_3$ (0.16 a 2.37 mg/L de Al), la remoción de COD incrementó entre 1.43-1.88 veces. Con respecto al MB, en el estudio de Chow *et al.* (2004) se observó que al incrementar cuatro veces la dosis de coagulante, de 30 a 120 mg/L de $Al_2(SO_4)_3$ o de 2.45 a 9.78 mg/L de Al, aumentó la remoción de COD cerca de tres veces (de 23.8 a 70.8%). Posteriormente, el estudio de Soh *et al.* (2008) mostró el mismo comportamiento al mejorar la remoción en 1.5 veces (de 37.7 a 58.7%) tras duplicar la dosis de coagulante de 50 a 100 mg/L de $Al_2(SO_4)_3$ (2.45 a 9.78 mg/L de Al) a pH 7.

Por otra parte, como se observa en los gráficos de Pareto, la dosis de coagulante tuvo un mayor peso como factor de influencia significativa en el MB (9, como efecto estandarizado) respecto a los valores de los MNC y MP (7.5 y 3.5, respectivamente). Esto

debido a que, con base en la Figura 1.5, para formar el hidróxido de Al ($\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$) en el MB, se requieren de dosis de coagulante mayores (1×10^{-4} - 5.89×10^{-4} moles/L de Al) a las utilizadas en el MNC para formar las especies monoméricas y poliméricas de Al (5×10^{-6} - 3.9×10^{-4} moles/L de Al) (Hendricks, 2006; Rodríguez, 2003). La Tabla 3.1 muestra las reacciones de hidrólisis del aluminio y sus constantes de equilibrio.

Tabla 3. 1. Reacciones de hidrólisis y constantes de equilibrio del aluminio (Hendricks, 2006)

Reacciones de hidrólisis	Log K (25°C)
Especies coagulantes monoméricas de aluminio	
$\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+} + \text{H}_3\text{O}^+$	-4.97
$\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+ + \text{H}_3\text{O}^+$	-4.3
$\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_{3(s)} + \text{H}_3\text{O}^+$	-5.7
Especies coagulantes poliméricas de aluminio	
$6\text{Al}^{3+} + 15\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{3+} + 15\text{H}^+$	163
$17\text{Al}^{3+} + 17\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_7(\text{OH})_{17}^{4+} + 17\text{H}^+$	-49
$8\text{Al}^{3+} + 20\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_8(\text{OH})_{20}^{4+} + 20\text{H}^+$	-68.7
$17\text{Al}^{3+} + 34\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_{13}(\text{OH})_{34}^{5+} + 34\text{H}^+$	-98
$13\text{Al}^{3+} + 28\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+} + 32\text{H}^+$	-98.73
Especies coagulantes $\text{Al}(\text{OH})_3$	
$\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+} + \text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+ + \text{Al}_7(\text{OH})_{17}^{4+} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3$	9.1-10.4

Con base en las constantes de equilibrio del aluminio, las especies monoméricas de aluminio tienen casi similar constante de equilibrio, por lo que parece no haber predominancia de una especie sobre las otras en el intervalo de pH 4-5. Por el contrario, para el caso de las especies coagulantes poliméricas de aluminio, la constante de equilibrio de la especie polimérica $\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{3+}$ indica que esta especie es la predominante sobre las demás en el intervalo de pH 5-6. Finalmente, la especie coagulante $\text{Al}(\text{OH})_3$ es predominante en el intervalo de pH 6-8.5 (Hendricks, 2006).

La influencia positiva de la dosis de coagulante se observa hasta cierto punto, ya que un exceso de coagulante en el sistema (sobredosificación) puede re-estabilizar a las partículas coloidales. Lo anterior se debe a que el exceso de coagulante es adsorbido en la superficie de la partícula coloidal produciendo una inversión de carga, de negativa a positiva (Andía, 2000; de Vargas, 2004; Weber, 1979). La re-estabilización de cargas también ocurre bajo una agitación intensa debido a que ésta puede ocasionar la ruptura de los flocúlos; los fragmentos producidos tienen la capacidad de adsorber al coagulante (adsorción secundaria), lo que minimiza la eficiencia de remoción. Debido a que el diseño factorial fraccionado utilizado en esta etapa solo permite identificar los factores e interacciones que tienen influencia significativa en el proceso, pero no optimizar las condiciones del proceso, en esta etapa no fue posible identificar si los sistemas se encuentran sobredosificados o no. Lo anterior fue posible mediante el diseño central compuesto (DCC) empleando los factores de influencia significativa en cada mecanismo de coagulación-floculación.

Relación HPO:HPI. Para estas pruebas experimentales se trabajó con dos muestras de agua: una totalmente hidrofóbica (100:0% COD) y otra totalmente hidrofílica (0:100% COD), correspondientes para los niveles bajo y alto de la relación HPO:HPI, respectivamente. La Figura 3.1 muestra que la influencia significativa de la relación HPO:HPI es positiva en los tres mecanismos de coagulación-floculación; es decir, que se obtuvo mayor remoción de MOD en nivel alto de la relación HPO:HPI. Por lo anterior, se

removió más MOD de un agua totalmente hidrofílica que de una totalmente hidrofóbica en términos de remoción de COD.

No obstante, en una revisión realizada por Matilainen *et al.* (2010) se estableció que la fracción HPO se remueve en mayor cantidad que la fracción HPI en aguas superficiales. Esto se debe a que las moléculas y macromoléculas de la fracción HPO presentan estructuras químicas fundamentalmente hidrocarbonadas aromáticas, con gran cantidad de enlaces C-H y C-C. La naturaleza de estos enlaces es 100% covalente y su momento dipolar es mínimo; por lo que, difícilmente interaccionan con las moléculas del agua por interacciones ion-dipolo o mediante puentes de hidrógeno. Estas propiedades facilitan la remoción de MOD HPO con el proceso de coagulación-floculación. En contraste, los compuestos de la fracción HPI presentan estructuras químicas alifáticas, alta solubilidad y menor peso molecular con respecto a la fracción HPO; por lo que, dichas propiedades dificultan su remoción mediante el proceso de coagulación (Carroll, 2000; Kim *et al.*, 2006; Matilainen *et al.*, 2010; Parsons *et al.*, 2007).

La explicación del por qué en este estudio se observó un comportamiento de mayor remoción de la fracción HPI diferente al publicado en literatura, se basa en los siguientes aspectos: 1) la calidad o concentraciones de las fracciones hidrofóbica e hidrofílica de las aguas crudas empleadas en este estudio fueron las extremas (relación HPO:HPI 100:0 y 0:100% COD), con el fin de determinar el comportamiento de remoción de una fracción (HPO o HPI) sin la presencia de la otra fracción bajo los intervalos de operación propuestos para este diseño experimental, 2) en este estudio se trabajó con agua preparada con compuestos modelo de cada fracción de la MOD, contrario a los trabajos reportados en literatura, en los que se emplearon aguas crudas naturales que presentaron diferentes mezclas o relaciones en peso HPO:HPI, 3) el diseño experimental empleado (DFF) en esta etapa solo permite identificar los factores e interacciones que tienen influencia significativa en el proceso sin optimizar las condiciones del proceso y, 4) en un análisis de las propiedades químicas de los compuestos modelo de la MOD y las reacciones químicas que pueden llevar a cabo con el aluminio en medio acuoso, como se presenta a continuación. La Figura 3.2 muestra la estructura química y constantes de disociación ácida de cada compuesto modelo utilizado para la preparación del agua cruda en este estudio.

El pKa es el pH al cual el ácido se ha disociado exactamente a la mitad en términos de su concentración. A valores de pH superiores al pKa, el ácido existe como A^- en el agua; a pH menor del pKa, existe como no disociado o en forma molecular (Marambio, 2012; Weininger y Stermitz, 1988). Por lo anterior, el pH es otro factor importante en la remoción de MOD, ya que el valor de este factor condiciona: 1) el grado de disociación de los compuestos modelo de la MOD, el cual está directamente relacionado con la densidad de carga negativa en la MOD (Tabla 3.2), que es una característica que puede facilitar la remoción de MOD con el proceso de coagulación-floculación y, 2) a las especies predominantes de aluminio (monoméricas, poliméricas o hidróxido de Al).

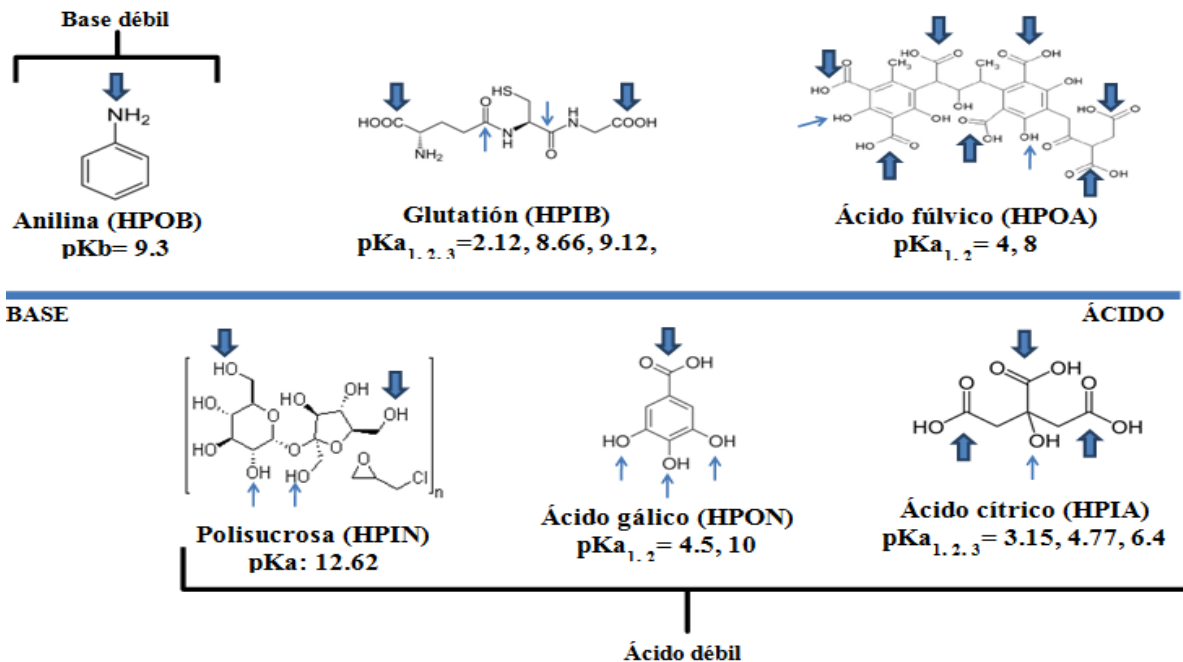


Figura 3. 2. Estructura química y constante de disociación de los compuestos modelo de la MOD.

Tabla 3. 2. Disociación de los compuestos modelo de la MOD a diferentes valores de pH

Compuesto modelo	Disociación de MOD (%)			
	pH 4.5	pH 5.5	pH 6	pH 8.5
SH (HPOA)*	12.5	16	18	21
AN (HPOB) ⁺	57.99	12.39	4.2	0.02
AG (HPON)	78.09	97.21	99.13	100
AC (HPIA)	97.93	99.97	99.99	100
GL (HPIB)	99.95	99.99	100	100
PS (HPIN) ⁺⁺	100	100	100	100

* Disociación expresada en meq/g C; + protonado (R-NH₃⁺); ++ PS como glucosa y fructosa

Debido a la complejidad de las moléculas de las sustancias húmicas, no se encuentra establecido en la literatura el grado de disociación de éstas a diferentes valores de pH. Sin embargo, Ritchie y Purdue (2003) determinaron la densidad de carga negativa de las sustancias húmicas, como meq/g C, en el intervalo de pH de 2.5-11 mediante titulación potenciométrica. Los porcentajes de disociación de los compuestos modelo de la MOD fueron obtenidos del sitio web público denominado Chemicalize.org (ChemAxon, 2015); el anexo G muestra las curvas de predominio de especies para los compuestos modelo de la MOD.

Además de esto, es importante mencionar que en este estudio, para un agua preparada con una relación HPO:HPI 100:0% COD o completamente hidrofóbica, la fracción HPOA es la que predominó (89.2% del COD total) seguida de la fracción HPON (7%) y la fracción HPOB (3.8%). Por otra parte, en un agua con una relación HPO:HPI 0:100% COD o completamente hidrofílica, las fracciones predominantes fueron la HPIN (59.2%) y la HPIA (34.5%); la fracción HPIB representó solamente el 6.3% del COD total. Las fracciones HPIA e HPIN en conjunto suman el 93.7% del total de la MOD, 5% más que la fracción HPOA en sus respectivas relaciones en peso HPO:HPI.

Considerando la predominancia de estas tres fracciones de la MOD, en el caso de la fracción HPOA, las sustancias húmicas actúan como ligandos y forman complejos con aluminio denominados humatos y fulvatos de aluminio, reacción que favorece su remoción por el proceso de coagulación-floculación. Gerke (1994) estableció constantes de formación (Log K) de complejos entre las sustancias húmicas y el aluminio en el intervalo de 5.53-6.3 utilizando valores de pH 5-6. Este autor determinó que, a pH > 5 más del 90% del aluminio se encuentra formando complejos con las sustancias húmicas. La reacción entre las sustancias húmicas y el aluminio se favorece a condiciones de pH entre 5-6 e intervalo de dosis de coagulante de 0.91-15.9 mg/L de Al (7×10^{-5} - 6×10^{-4} mol/L de Al) (Hendricks, 2006). No obstante, es importante mencionar que los compuestos modelo de la fracción HPO no se encuentran totalmente ionizados en los intervalos de pH evaluados como es el caso de la fracción HPI (Tabla 3.2).

Por su parte, para las dos fracciones HPI más abundantes, el ácido cítrico (fracción HPIA) también forma complejos con el aluminio generando los siguientes productos (Tabla 3.3):

Tabla 3. 3. Complejos y constantes de formación entre el aluminio y el ácido cítrico (Ringbom, 1979)

Componentes	Complejo	Log K
Al + HL	AlHL	7
Al + L	AIL	20
Al + OH + L	AIOHL	30.6
Ácido cítrico = $C_3H_4(OH)(COOH)_3 = H_4L$; ion citrato = $(C_3H_4(OH)(COO^-)_3) = HL$		

El ácido cítrico ($C_3H_4(OH)(COOH)_3$) fue expresado como H_4L por Ringbom (1979), donde H_4 representa los 3 hidrógenos de los grupos carboxílicos y el hidrógeno del grupo hidroxilo y éstos pueden ser disociados de la molécula. L representa el complemento de la molécula del ácido cítrico. Con base en las curvas de predominio de especies del ácido cítrico (anexo G), la formación del ion citrato HL ($C_3H_4(OH)(COO^-)_3$) se favorece en el intervalo de pH 4-12, lo que representa el principal complejo formado con el aluminio (AlHL) en las pruebas de coagulación-floculación. La presencia de los complejos AIL y AIOHL se favorece a valores de pH > 12.

En el caso de la polisucrosa (fracción HPIN), cuando éste entra en contacto con el agua se hidroliza, y en consecuencia, la reacción de hidrólisis rompe el enlace glucosídico formando glucosa y fructosa. Lo anterior presenta una constante de formación positiva (log $K = 5.15$) lo que favorece el desplazamiento del equilibrio a la formación de estos productos (Department of Biochemistry and Molecular Biophysics, 2004). Estos monosacáridos, en estado molecular, tienen el grupo funcional (C=O) que puede reaccionar como agente reductor con Fe^{3+} y Al^{3+} (Lehninger *et al.*, 1993). Estas reacciones permiten explicar por qué se favorece la remoción de las fracciones HPOA, HPIA e HPIN, predominantes en las aguas crudas evaluadas, con el proceso de coagulación-floculación.

En conclusión, los valores de la constante de formación de glucosa y fructosa por la hidrólisis de polisucrosa (Log $K = 5.15$) y de la constante de formación de complejos entre el ácido cítrico y el aluminio (Log $K = 7$) parecen favorecer más la remoción de MOD, en términos de COD, que los valores de la formación de complejos entre las sustancias húmicas y el aluminio (Log $K = 5.53$ -6.3) a pesar de su similitud.

Por otra parte, con respecto a las pruebas de coagulación-floculación realizadas a un agua cruda totalmente hidrofóbica (100:0% COD) utilizando el MNC, se observó que para el nivel bajo de dosis de coagulante (3.6 mg/L de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, 0.29 mg/L de Al) y ambos valores de pH (4.5 y 5.5) no se observaron signos de aglutinación de partículas desestabilizadas o la formación de flóculos era casi imperceptible; por lo que, no sedimentaron. Debido a esa baja formación de flóculos, la remoción de la fracción HPO de la MOD fue menor a 0.67 mg/L de COD (anexo D, Tablas D1 y D4). Mientras que en las pruebas realizadas con un agua cruda totalmente hidrofílica (0:100% COD), utilizando los mismos valores de pH y dosis de coagulante, la remoción de COD promedio fue 1.7 mg/L de COD (anexo D, Tablas D7 y D10). Para el caso de las pruebas realizadas aplicando el nivel alto de dosis de coagulante (122.7 mg/L de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, 10 mg/L de Al), se obtuvo una ligera mayor remoción promedio de MOD HPI (2.49 mg/L de COD) que de MOD HPO (2.13 mg/L de COD).

El MB también presentó mayor remoción promedio de MOD HPI con respecto a la HPO; no obstante, en este mecanismo fue posible observar que para un sistema hidrofóbico empleando el nivel alto de dosis de coagulante (165.6 mg/L de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, 13.5 mg/L de Al) y nivel bajo de pH (6) se obtuvo menor remoción promedio de MOD (1.48 mg COD/L) que utilizando el nivel bajo de dosis de coagulante (44.2 mg/L de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, 3.6 mg/L de Al) (1.7 mg/L de COD) (anexo E, Tablas E1 y E4). Por lo tanto, se considera que el sistema hidrofóbico estuvo sobredosificado ya que se generó una re-estabilización de la MOD, empleando el nivel alto de la dosis de coagulante.

Finalmente, en las pruebas de coagulación-floculación usando el MP se observó que, para los sistemas hidrofóbicos, la remoción de MOD fue menor a 0.51 mg/L de COD independientemente de los valores de pH (5 y 8) y la dosis de coagulante (1 y 5 mg/L) (anexo F, Tablas F1 y F4). Para los sistemas hidrofílicos, utilizando los mismos valores de pH y dosis de coagulante, se obtuvo una remoción promedio de MOD de 1.3 mg/L de COD (anexo F, Tablas F7 y F10); sin embargo, se observó que la remoción promedio de MOD obtenida utilizando una dosis de coagulante de 1 mg/L fue ligeramente menor (1.15 mg/L COD) a la obtenida aplicando 5 mg/L (1.59 mg/L COD). Por lo anterior, se considera que los sistemas estudiados estuvieron subdosificados; a pesar de esto, fue posible identificar mayor remoción de MOD en un sistema totalmente hidrofílico que en un sistema totalmente hidrofóbico.

pH. Tanto en el MNC como en el MB, el pH fue un factor de influencia significativa (Figura 3.1 a-b) pero en sentido opuesto. Para el MNC, se observó un efecto positivo del pH en la remoción de MOD (a mayor pH, mayor remoción de MOD). De acuerdo a la Tabla 3.2, a pH 5.5 la MOD se encuentra con mayor densidad de carga negativa o grado de disociación que a pH 4.5; mientras que, las especies predominantes de Al a pH 5.5 son poliméricas ($\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{3+}$, $\text{Al}_8(\text{OH})_{20}^{4+}$, $\text{Al}_7(\text{OH})_{17}^{4+}$, $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{34}^{5+}$) y presentan mayor densidad de carga positiva que las especies monoméricas ($\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3$) predominantes a pH de 4.5. Por estas razones se favorece la remoción de MOD a pH 5.5 en el MNC.

Con el fin de ejemplificar la influencia del pH en la remoción de MOD usando el MNC, Trinh y Kang (2011) obtuvieron un incremento en la remoción de MOD de 1.34 veces a pH 5.5 que a pH 4.5 utilizando una dosis de coagulante de 4.59 mg/L de Al.

Por el contrario, se observó un efecto negativo del pH en la remoción de MOD por el MB (a menor pH (6), mayor remoción de MOD). La Tabla 3.2 muestra que la disociación de la



MOD a pH 6 y 8.5 es muy similar y cercana al 100%; por lo que, la remoción de MOD depende principalmente de las especies coagulantes. Amirtharajah y Mills (1982) establecieron que el precipitado de $\text{Al}(\text{OH})_3$ tiene alta densidad de carga positiva a $\text{pH} < 7$, mientras que a $\text{pH} > 8$ éste se encuentra cargado negativamente. Este fenómeno se puede deber a que al ir adsorbiéndose la MOD sobre el $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$, éste va adquiriendo una carga superficial más negativa, lo que puede obstaculizar la adsorción de más moléculas de la MOD debido a las repulsiones electrostáticas (Rodríguez, 2003). Debido a lo anterior, en estas primeras pruebas, el MB fue más eficiente a pH 6 que a pH 8.5.

A fin de corroborar lo anterior, Chow *et al.* (2009) establecieron que el control del pH durante la coagulación, usando coagulantes inorgánicos (FeCl_3 o $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), es uno de los factores más importantes que dominan la remoción de MOD. Estos autores trabajaron en principio con cuatro diferentes calidades de agua superficial obteniendo un incremento en las remociones de MOD en el intervalo de 1.04-1.47 veces usando pH 6 en lugar de pH 7 y similar dosis de coagulante de 75 mg/L de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (6.11 mg/L de Al). Kabsch-Korbutowicz (2005) obtuvo un incremento en la remoción de COT de 1.78 veces empleando pH 6 en lugar de pH 8 con dosis de coagulante de 3.59 mg/L de Al. Los valores de pH en que los dos mecanismos fueron más eficientes (5.5 y 6 para MNC y MB, respectivamente) están dentro del intervalo de pH más efectivo para la remoción de MOD señalado por Parsons *et al.* (2007) y Matilainen *et al.* (2010).

En este estudio, fue posible observar en los MNC y MB, que existe una estrecha relación entre la dosis de coagulante, el pH y la composición del agua para remover MOD; no obstante, el pH no tuvo influencia significativa en la remoción de MOD para el MP. Una ventaja de los polímeros orgánicos sobre coagulantes inorgánicos es que su eficiencia de acción no depende del pH (Hendricks, 2006; Matilainen *et al.*, 2010) pero el grado de disociación o ionización de los compuestos de la MOD sí depende. Por lo que, se considera que dicho resultado fue debido a que los sistemas estuvieron subdosificados ya que se obtuvieron remociones de MOD menores al 35% COD. A pesar de dicha consideración, en algunas pruebas (anexo F, Tablas F1 y F4) se pudo observar que a similar dosis de coagulante se obtuvo mayor remoción de MOD para el nivel bajo (pH 5) respecto al nivel alto (pH 8). Por lo anterior y debido a la importancia del pH en la remoción de MOD, se consideró tomarlo en cuenta como factor de influencia en el DCC del MP, así como incrementar el intervalo de dosis de coagulante a 5-15 mg/L.

Tiempo de coagulación. Este factor tuvo influencia significativa únicamente para el MB (Figura 3.1b). El tiempo de coagulación tuvo un efecto negativo en la remoción de MOD; es decir, a mayor tiempo de coagulación, menor fue la remoción de MOD. Como en el caso de la agitación intensa, una agitación prolongada puede ocasionar re-estabilización de cargas debido a la ruptura de los flóculos, lo que minimiza la eficiencia de remoción de COD.

La determinación del índice de Willcomb (IW) en el MB permitió establecer que, en la mayoría de las pruebas realizadas, los flóculos producidos en nivel bajo de tiempo de coagulación (1 segundo) obtuvieron un IW en el intervalo de 6C (flóculos de tamaño entre 0.75-1 mm que precipitan con lentitud) y 8B (flóculos de tamaño entre 0.5-0.75 mm que se deposita fácilmente pero no completamente). Los flóculos producidos en el nivel alto de tiempo de coagulación (7 segundos) obtuvieron un IW en el intervalo de 2A (flóculo muy pequeño casi imperceptible (0.3-0.5 mm)) y 6C. Por lo tanto, se concluyó que los flóculos producidos en tiempo de coagulación de 1 segundo tuvieron mejor formación, peso y tamaño que los producidos en 7 segundos. Esto posiblemente debido a que en 7



segundos se ocasiona la ruptura de los flóculos lo que minimiza la eficiencia de remoción de MOD por re-estabilización de cargas.

Es importante mencionar que el tiempo de coagulación en el MNC fue constante (1 segundo); el tiempo necesario para desestabilizar a las partículas es aproximadamente de 1 segundo debido a que las reacciones con aluminio que preceden a la neutralización de carga son extremadamente rápidas (de Vargas, 2004).

Interacciones. Cuando se conjuntan efectos con la misma jerarquía debe decidirse con base en el conocimiento del proceso, a que interacción se atribuye el efecto observado en el caso que resulte significativo. Otra manera es observar qué efectos principales resultan significativos ya que estos tienen más probabilidad de estar activos en sus interacciones (Gutiérrez y De la vara, 2008).

Para ejemplificar se tomó la interacción AC + BE del MNC, esta interacción es un efecto alias de A, B y E; es decir del pH, dosis de coagulante y relación HPO:HPI ya que son factores que tienen influencia significativa en el proceso, no así el factor C (gradiente de velocidad en coagulación). Para interpretar un efecto alias es necesario suponer que al menos uno de ellos es responsable del efecto observado y que los demás efectos serán nulos.

3.2. Determinación de las condiciones óptimas de operación en cada mecanismo de coagulación para la máxima remoción de MOD mediante un diseño central compuesto

La Tabla 3.4 presenta los factores e intervalos evaluados en el DCC a fin de obtener las condiciones óptimas de operación para la máxima remoción de MOD, usando los tres mecanismos de coagulación-floculación. Los valores de los factores que no tuvieron influencia significativa en la remoción de MOD en el DFF, se seleccionaron con base en el sentido en que favorecen el proceso y se mantuvieron constantes en cada diseño central compuesto. Por ejemplo: el gradiente de velocidad en coagulación no fue factor de influencia significativa en la remoción de MOD para el MNC; sin embargo, el diagrama de Pareto (Figura 3.1a) muestra que a mayor gradiente de velocidad, se favorece la remoción de MOD. Por lo tanto, se fijó el valor de éste en 5000 s^{-1} para las pruebas de optimización con el DCC. Mismo procedimiento para el gradiente de velocidad en floculación y turbiedad en el caso del MNC y MB, gradiente de velocidad en coagulación, tiempo de coagulación, gradiente de velocidad en floculación y turbiedad en el MP.

Tabla 3. 4. Factores e intervalos evaluados en el DCC para los mecanismos de coagulación-floculación

Mecanismo	MNC					MB					MP				
	Valores codificados					Valores codificados					Valores codificados				
	-1.47	-1	0	1	1.47	-1.66	-1	0	1	1.66	-1.47	-1	0	1	1.47
Factor	Valores reales					Valores reales					Valores reales				
A) Dosis de coagulante (mg/L)	3.6	22.7	63.2	103.7	122.7	44.2	63.5	104.9	141.3	165.6	5	6.6	10	13.4	15
B) Relación HPO:HPI (% COD)	100:0	84:16	50:50	16:84	0:100	100:0	80:20	50:50	20:80	0:100	100:0	84:16	50:50	16:84	0:100
C) pH	4.5	4.66	5	5.34	5.5	6	6.4	7.25	8.1	8.5	5	5.5	6.5	7.5	8
D) Tiempo coagulación (s)	cte.	cte.	cte.	cte.	cte.	1	2.2	4	5.8	7	cte.	cte.	cte.	cte.	cte.
Factores constantes															
Gradiente de velocidad en coagulación (s^{-1})	5000 (1150 rpm)					600 (273 rpm)					800 (333 rpm)				
Tiempo de coagulación (s)	1					Factor de influencia significativa					30				
Gradiente de velocidad en floculación (s^{-1})	20 (28 rpm)					100 (82 rpm)					100 (82 rpm)				
Tiempo de floculación (min)	20					20					20				
Turbiedad (UNT)	5					5					5				



Para los MNC y MP, el número total de pruebas fue 19 incluyendo 5 réplicas en el punto central: $N = 2^k + 2k + n \rightarrow 2^3 + 2(3) + 5 = 19$ pruebas; N = número de pruebas; k = factores evaluados; n = réplicas en el punto central. El anexo H (apartado H1 y H3) muestra la matriz de experimentos generada por el DCC y los resultados de remoción de MOD obtenidos para los MNC y MP, respectivamente.

Para el MB, el número total de pruebas fueron 29 incluyendo 5 réplicas en el punto central: $N = 2^k + 2k + n \rightarrow 2^4 + 2(4) + 5 = 29$ pruebas. El anexo H (apartado H2) muestra la matriz de experimentos generada por el DCC y los resultados de remoción de MOD para el MB.

De la misma manera que para el caso del DFF, la variable de respuesta fue la remoción de COD, expresada como mg COD/L, después del proceso de coagulación-floculación. El análisis estadístico de los resultados fue realizado utilizando el paquete estadístico *Statgraphics* versión Centurion XV.I. La Figura 3.3 muestra los gráficos de Pareto y efectos principales para la remoción de COD utilizando los tres mecanismos estudiados, con un intervalo de confianza del 95%.

El diagrama de Pareto para el MNC (Figura 3.3a) muestra que los factores de influencia significativa fueron: pH, dosis de coagulante, relación HPO:HPI e interacción AA (dosis de coagulante)(dosis de coagulante). En el caso del MB (Figura 3.3c), los factores de influencia significativa fueron los mismos que en el MNC excepto la relación HPO:HPI. Para el MP (Figura 3.3e), los factores de influencia significativa fueron la dosis de coagulante y la interacción CC (pH)(pH).

pH. El pH en los MNC y MB mostró el mismo efecto que el observado en el DFF, es decir, un efecto positivo para el MNC y negativo para el MB. Detalles de este comportamiento se discutieron en la sección 3.1. En el caso del MP, el pH como factor individual no ejerce influencia significativa en el proceso; sin embargo, la interacción **CC** (pH)(pH) muestra un efecto negativo en la remoción de MOD (Figura 3.3e). Lo anterior se corrobora en la gráfica de efectos (Figura 3.3f) debido a que se observa un comportamiento cuadrático de este mecanismo en función del pH. Asimismo, se identifica que existe un valor óptimo de pH para la máxima remoción de MOD mediante este mecanismo.

Dosis de coagulante. De manera similar a los resultados obtenidos en el DFF para cada mecanismo de coagulación, la dosis de coagulante presentó un efecto positivo; es decir, a mayor dosis de coagulante, mayor remoción de MOD. No obstante en el caso del MNC, el diagrama de efectos muestra una dosis óptima que no es el valor máximo evaluado en este mecanismo; la remoción de MOD puede incluso disminuir al aplicar un exceso de dosis de coagulante produciendo la re-estabilización de la MOD (Andía, 2000; de Vargas, 2004). Esto puede ser corroborado por la interacción **AA** (dosis de coagulante)(dosis de coagulante) que presenta un efecto negativo. Lo anterior confirma lo que no fue posible identificar en las pruebas del DFF, los sistemas estaban sobredosificados en el nivel alto de dosis de coagulante. Por otra parte, el MB presenta una situación similar al MNC, la dosis óptima no fue el valor máximo evaluado aunque fue muy cercano a éste; por ello, no es posible ver la curvatura en el diagrama de efectos (Figura 3.3d). Finalmente para el MP, la dosis óptima fue similar al valor máximo evaluado para este mecanismo de coagulación.

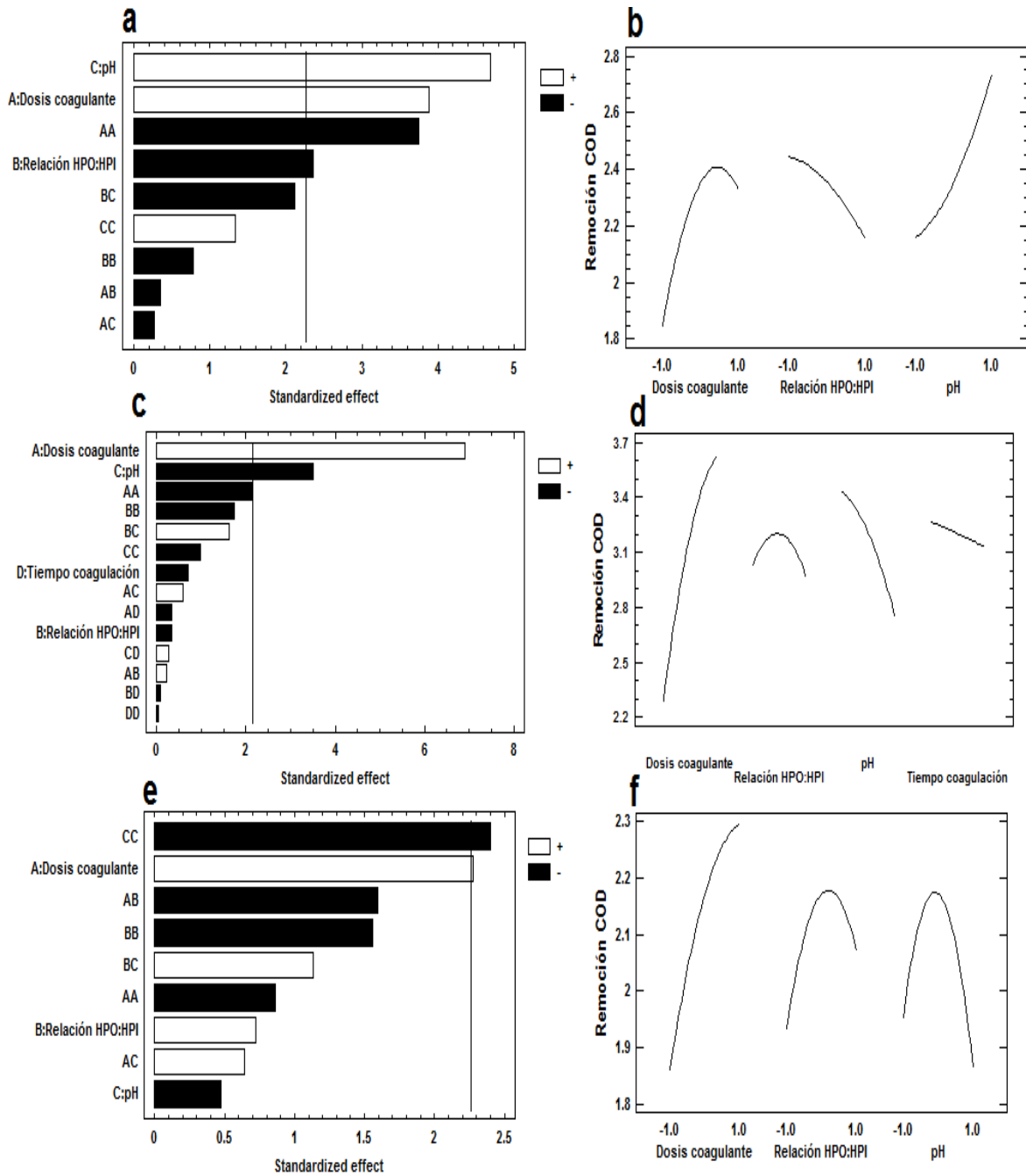


Figura 3. 3. Diagramas de Pareto y efectos de los factores sobre la remoción de MOD empleando los mecanismos de coagulación: a-b) MNC, c-d) MB y e-f) MP.

Relación HPO:HPI. Este factor únicamente fue de influencia significativa en el MNC. En contraste a los resultados obtenidos en el DFF donde el efecto fue positivo, en el DCC se observó un efecto negativo en la remoción de MOD y el cual es un resultado esperado. Esto debido a que, a diferencia del DFF donde se trabajó con relaciones HPO:HPI extremas (completamente hidrofóbica (100:0% COD) o hidrofílica (0:100% COD)), en el DCC se trabajó con diferentes relaciones HPO:HPI (Tabla 3.4). Este efecto negativo de la relación HPO:HPI en la optimización de la remoción de MOD está en acuerdo con lo reportado por Matilainen *et al.* (2010); quienes establecieron que la fracción HPO se remueve en mayor cantidad que la fracción HPI en aguas superficiales debido a sus

propiedades fisicoquímicas mencionadas en el DFF (inciso 3.1). A diferencia del MNC, los diagramas de efectos para los MB y MP muestran una relación HPO:HPI óptima que, para valores menores o mayores que ésta, la remoción de MOD disminuye.

La Tabla 3.5 presenta los modelos estadísticos obtenidos para estimar los valores óptimos de los factores significativos de los tres mecanismos de coagulación-floculación para la máxima remoción de MOD. El coeficiente de determinación (R^2) indica que tan bien los datos se ajustan a un modelo estadístico; dicho coeficiente establece el porcentaje de variación de la variable dependiente tomando en consideración el número de factores evaluados en el modelo.

Tabla 3. 5. Modelos estadísticos para la optimización de los mecanismos de coagulación-floculación en la remoción de MOD

Mecanismo	Modelo estadístico	R^2 (%)
MNC	Remoción COD (mg/L) = $2.35 + 0.24 (A) - 0.15 (B) + 0.29 (C) - 0.27 (A)^2 - 0.03 (A)(B) - 0.02 (A)(C) - 0.05 (B)^2 - 0.16 (B)(C) + 0.09 (C)^2$	87.6
MB	Remoción COD (mg/L) = $3.2 + 0.67(A) - 0.03(B) - 0.34(C) - 0.07(D) - 0.24(A)^2 + 0.03(A)(B) + 0.07(A)(C) - 0.04(A)(D) - 0.2(B)^2 + 0.18(B)(C) - 0.01(B)(D) - 0.11(C)^2 + 0.03(C)(D) - 0.004(D)^2$	83.8
MP	Remoción COD (mg/L) = $2.17 + 0.22 (A) + 0.07 (B) - 0.05 (C) - 0.09 (A)^2 - 0.19 (A)(B) + 0.08 (A)(C) - 0.17 (B)^2 + 0.13 (B)(C) - 0.26 (C)^2$	68

MNC: mecanismo de neutralización de carga; MB: mecanismo de barrido; MP: mecanismo de puente; A: dosis de coagulante; B: relación HPO:HPI; C: pH; D: tiempo de coagulación; COD: carbono orgánico disuelto.

Debido a que los valores de R^2 pueden considerarse bajos, se realizó la prueba de falta de ajuste (*the lack-of-fit test*) para determinar si los modelos estadísticos describen adecuadamente los datos experimentales en cada mecanismo de coagulación. Un modelo es considerado adecuado en un 95% de nivel de confianza si el valor de p de la prueba de falta de ajuste es mayor que 0.05 (Rigas *et al.*, 2007). Con base en la prueba de Kolmogorov-Smirnov, los valores de p obtenidos para los MNC, MB y MP fueron 0.77, 0.38 y 0.67, respectivamente. Por lo tanto, el modelo seleccionado para cada mecanismo de coagulación fue adecuado para describir la remoción de MOD. Con los modelos estadísticos se determinaron las condiciones óptimas de operación de cada mecanismo de coagulación-floculación para la máxima remoción de MOD (Tabla 3.6).

Tabla 3. 6. Condiciones óptimas de operación para la máxima remoción de MOD utilizando los tres mecanismos de coagulación-floculación

Factor	MNC	MB	MP
Dosis de coagulante (mg/L)	80.9*	149.3*	15
pH	5.5	6	6.47
Relación HPO:HPI (% COD)	100:0	70.9:29.1	71.3:28.7
Remoción teórica de MOD (mg COD/L)	3.49	4.14	2.35

* Dosis de coagulante como mg $Al_2(SO_4)_3/L$

Debido a que la composición de MOD en agua es variable alrededor del mundo, fue necesario determinar las condiciones óptimas de operación (COO) para la máxima remoción de MOD en las diferentes relaciones en peso HPO:HPI evaluadas. Para ello se empleó la función SOLVER de Excel, con dicha herramienta se determinó que independientemente de la relación HPO:HPI evaluada, las COO (pH y dosis de coagulante) fueron las mismas para cada mecanismo de coagulación-floculación. Lo anterior, probablemente se debe a que los valores iniciales de turbiedad (5 UNT) y

concentración de MOD (5-5.5 mg COD/L) fueron también los mismos en todos los casos. Una vez determinadas las COO, éstas se reprodujeron en laboratorio. La Tabla 3.7 muestra los resultados teóricos y experimentales obtenidos en estas pruebas.

Tabla 3. 7. Resultados de la remoción de MOD teórica y experimental para cada composición del agua usando cada mecanismo de coagulación bajo condiciones óptimas de operación, $n=5$

Relación HPO:HPI (% COD)*	MNC		MB		MP	
	Remoción (mg COD/L)					
	Teórica	Experimental	Teórica	Experimental	Teórica	Experimental
100:0	3.49	2.42±0.07	3.97	2.95±0.06	2.23	2.23±0.09
84:16	3.36	3.1±0.1	4.13	3.53±0.12	2.32	2.14±0.14
50:50	3.02	3.04±0.09	4.04	3.6±0.1	2.35	2.18±0.15
16:84	2.58	2.77±0.1	3.55	3.82±0.06	1.9	1.96±0.13
0:100	2.33	2.21±0.1	3	3.69±0.06	1.6	2±0.33

* Para el MB, las relaciones 84:16 y 16:84 corresponden a 80:20 y 20:80% COD, respectivamente; para el MP, la relación 50:50 corresponde a la relación 71.3:28.7% COD.

Como se observa en la Tabla 3.7, bajo condiciones óptimas de operación en el MNC, los resultados experimentales mostraron un incremento en la remoción de MOD a medida que la composición del agua tiende a la hidrofobicidad con excepción de la relación HPO:HPI 100:0% COD, como lo indica la predicción del modelo estadístico. Este resultado es esperado debido a las propiedades fisicoquímicas de la fracción HPO y las especies de aluminio presentes en el sistema a pH 5.5 como se mencionó en la sección 3.1. Por lo tanto, la eficiencia de remoción de la MOD depende de la composición del agua en estudio empleando este mecanismo.

Las eficiencias de remoción de MOD obtenidas para las diferentes relaciones HPO:HPI, evaluadas bajo condiciones óptimas de operación del MNC (pH 5.5 y dosis de coagulante de 80.9 mg/L como $Al_2(SO_4)_3$), se sitúan en el intervalo de 40.2-57.4% (2.21-3.1 mg COD/L). Éstas se encuentran en el mismo orden de magnitud que los datos obtenidos por Uyak y Toroz (2007) (34-67%) empleando coagulación optimizada (pH 5.25-5.5 y dosis de coagulante de 80 mg/L como $Al_2(SO_4)_3$) y diferentes calidades de aguas superficiales (concentración inicial como COD 3.2-6.25 mg/L). De la misma forma, para la composición del agua promedio (50:50% COD), la máxima remoción de MOD obtenida en este estudio fue de 3.04 mg COD/L; mientras que lo obtenido por Uyak y Toroz (2007) se encontró entre 2.16-2.84 mg COD/L. Lo anterior muestra que los resultados obtenidos para el MNC, trabajando con aguas preparadas, pueden eventualmente ser extrapolados al tratamiento de aguas superficiales. Esto con la finalidad de determinar si el modelo estadístico obtenido con aguas preparadas puede estimar de manera aceptable los datos para aguas superficiales reales.

En contraste a los resultados obtenidos con el MNC, la respuesta estimada por el modelo estadístico utilizando el MB no mostró un patrón específico. En este caso, para las relaciones HPO:HPI comprendidas en el intervalo entre 100:0 y 50:50% COD, la remoción de MOD fue similar; mientras que, la remoción de MOD disminuyó para las composiciones del agua 20:80 y 0:100% COD. Por otra parte, los resultados experimentales muestran que la eficiencia de remoción de MOD no depende de las relaciones en peso HPO:HPI. Lo anterior debido a que la dosis de coagulante óptima es lo suficientemente alta, casi dos veces el valor óptimo del MNC, para remover similar cantidad de MOD independientemente de la composición del agua en estudio.



Las eficiencias de remoción de MOD obtenidas para las diferentes relaciones HPO:HPI, evaluadas bajo condiciones óptimas de operación del MB (pH 6 y dosis de coagulante de 149.3 mg/L como $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), se sitúan en el intervalo de 54.8-69.8% (2.95-3.82 mg COD/L). Estas se encuentran en el mismo orden de magnitud que los datos publicados en literatura (Chow *et al.*, 2009, 2004; Croué *et al.*, 1993; Hussain *et al.*, 2013; Soh *et al.*, 2008; Uyguner *et al.*, 2007) utilizando coagulación optimizada (remoción de 23-71% COD, diferentes calidades de aguas superficiales con concentraciones iniciales de MOD en el intervalo de 2.8-15.4 mg COD/L, un intervalo de dosis de coagulante de 49-197 mg/L como $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ y pH en el intervalo de 6-8.5). Similar al MNC, lo anterior muestra que los resultados obtenidos para MB, trabajando con aguas preparadas, pueden eventualmente ser extrapolados al tratamiento de aguas superficiales. Esto con la finalidad de determinar si el modelo estadístico obtenido con aguas preparadas puede estimar de manera aceptable los datos para aguas superficiales reales.

El MP, al igual que el MB, no mostró un patrón específico en la estimación de la remoción de MOD. En este caso, para las relaciones en peso HPO:HPI comprendidas entre 100:0 y 71.3:28.7% COD, la remoción de MOD fue similar; mientras que, la remoción de MOD disminuyó para las relaciones en peso HPO:HPI de 16:84 y 0:100% COD. Por otra parte, los resultados experimentales sugieren que la eficiencia de remoción de MOD no depende de la composición del agua. Lo anterior debido a que la dosis de coagulante óptima es lo suficientemente alta para remover una similar cantidad de MOD, independientemente de la composición del agua en estudio.

La remoción experimental de MOD se situó en el intervalo de 1.96-2.23 mg COD/L (36.3-41.3%) independientemente de la composición del agua. Estos resultados fueron del mismo orden de magnitud que lo reportado en literatura (Gao *et al.*, 2008; Wei *et al.*, 2009), remoción de 25-43.2% COT empleando dosis de coagulante de 2-5 mg PDADMAC/L y un valor de pH alrededor de 8. Sin embargo, la dosis de coagulante empleada en este estudio es más alta que el valor empleado en literatura.

En acuerdo con los modelos estadísticos, las relaciones en peso HPO:HPI óptimas fueron 100:0, 70.9:29.1 y 71.3:28.7% COD para los MNC, MB y MP, respectivamente (Tabla 3.6). Es conveniente mencionar que en el caso del MB, la máxima remoción de MOD obtenida en la relación 80:20% COD fue una centésima menor que la obtenida en la relación óptima; mientras que en el MP, la máxima remoción de MOD obtenida en la relación 84:16% COD fue dos centésimas menor que la obtenida en la relación HPO:HPI óptima. Por lo que, debido a la no significativa diferencia en dichas remociones de MOD, en las pruebas experimentales se continuó trabajando con las mismas relaciones en peso HPO:HPI evaluadas.

Las superficies de respuesta para las diferentes relaciones en peso HPO:HPI evaluadas con el MNC (Figura 3.4) muestran similar comportamiento en la remoción de MOD pero con notoria disminución de la remoción de MOD conforme incrementó la hidrofiliicidad en el agua cruda. Con el MB (Figura 3.5), la influencia del pH es notoria en la remoción de MOD desde aguas hidrofóbicas (100:0% COD) hasta un agua con composición media (50:50% COD); mientras que para aguas hidrofílicas (20:80 y 0:100% COD), la remoción de MOD depende principalmente de la dosis de coagulante. Finalmente con el MP (Figura 3.6), similar al MNC, se observa una disminución de la remoción de MOD conforme incrementa la hidrofiliicidad en el agua cruda.

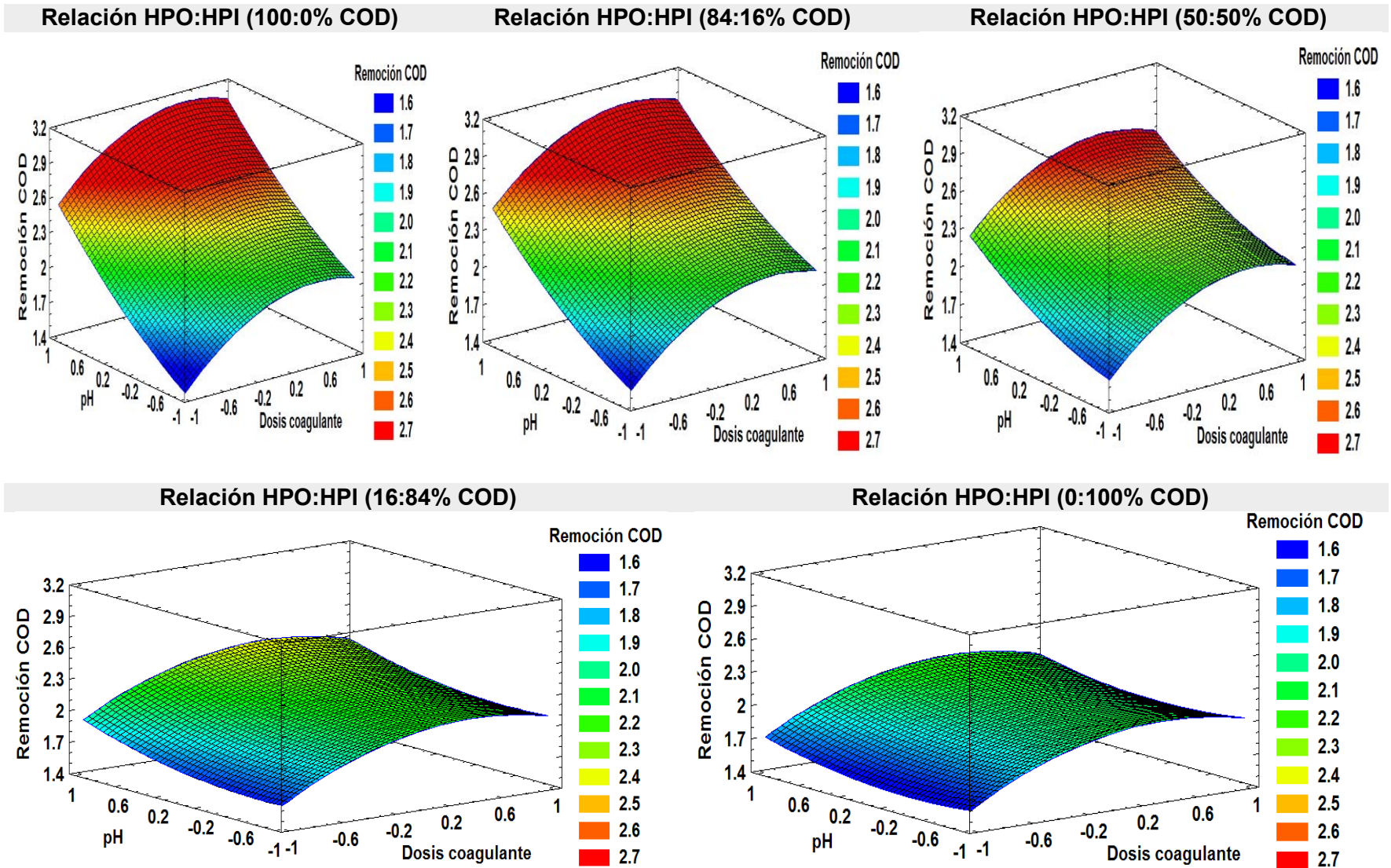


Figura 3. 4. Superficies de respuesta para cada relación HPO:HPI evaluada en el MNC.

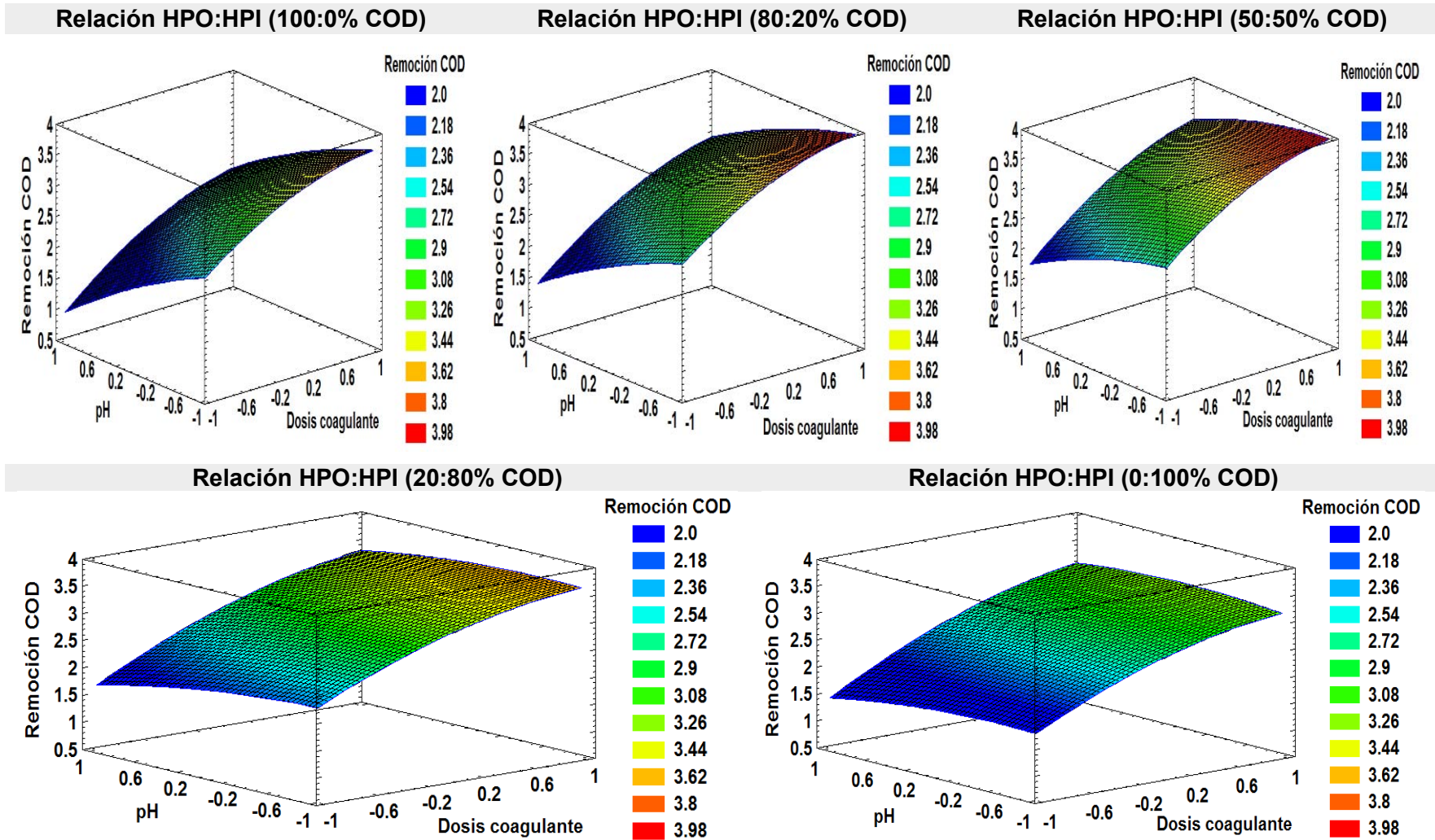


Figura 3. 5. Superficies de respuesta para cada relación HPO:HPI evaluada en el MB.

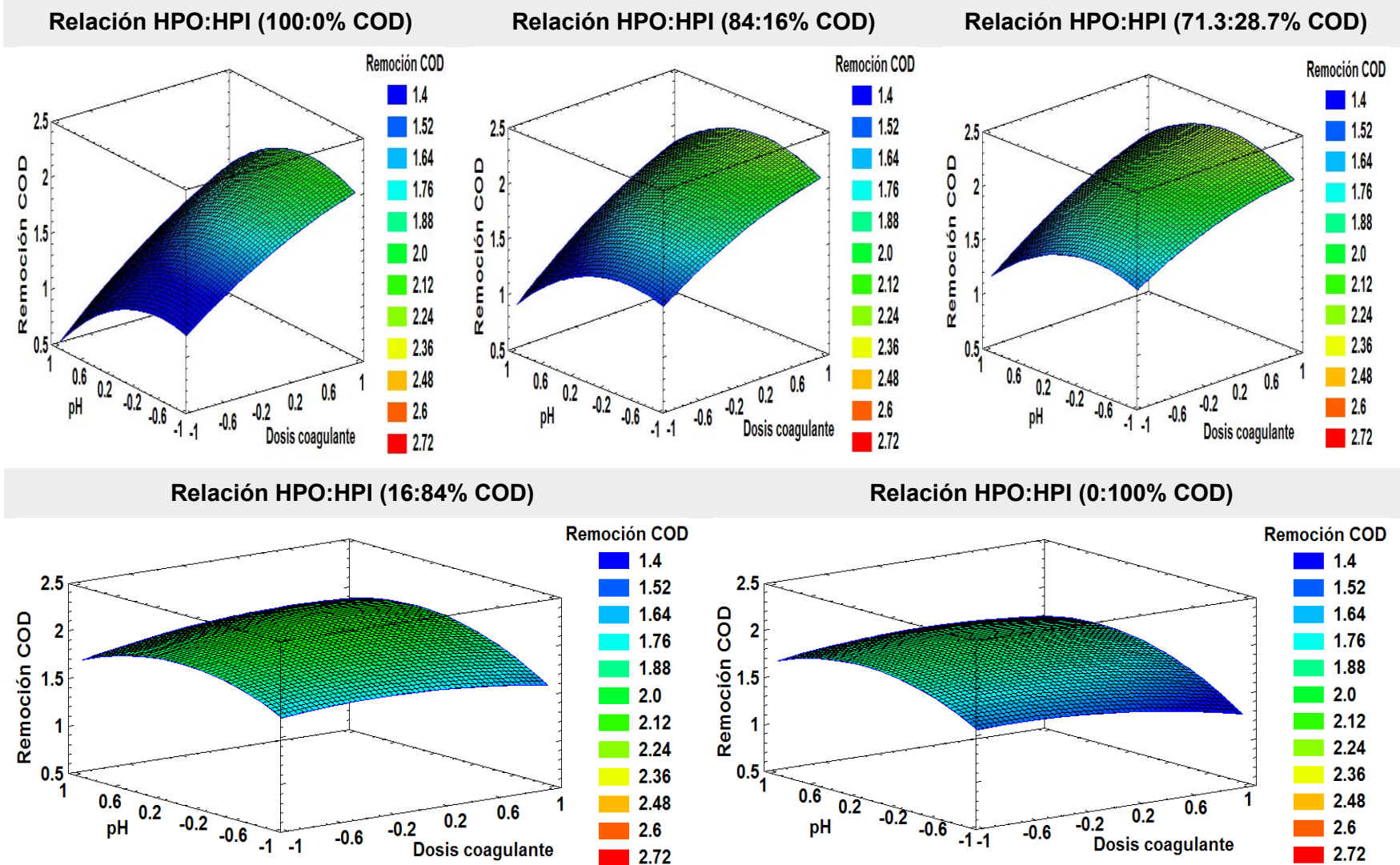


Figura 3. 6. Superficies de respuesta para cada relación HPO:HPI evaluada en el MP.

Además del COD, La Tabla 3.8 presenta la determinación de otros parámetros bajo condiciones óptimas de operación para cada mecanismo de coagulación (Tabla 3.6):

Tabla 3. 8. Valores promedio residuales de pH, color y turbiedad obtenidos de las diferentes relaciones en peso HPO:HPI para los mecanismos de coagulación evaluados y su comparación con la NOM-127-SSA1-1994

Parámetro	MNC	MB	MP	NOM-127-SSA1-1994
pH	5.5	5.9	6.46	6.5-8.5
Color verdadero (unidades Pt/Co)	2	2	3	<20
Turbiedad (UNT)	0.88	0.3	0.57	<5
Lodo producido (mg/L)	41-53	58-62	20-33	----
Aluminio residual (mg/L)	0.08-0.44	0.08-0.5	----	0.2
Índice de Willcomb	4B-8C	4B-6E	4A-6B	----

De acuerdo con los resultados, los efluentes generados por los tres mecanismos cumplen los valores establecidos para color y turbiedad en la NOM-127-SSA1-1994 para agua potable. La remoción promedio del color fue 95.5, 93.9 y 93.6%; mientras que, la remoción promedio de la turbiedad fue 83.3, 94.2 y 89.1% para los MNC, MB y MP, respectivamente. En el caso del pH, los efluentes requieren un ajuste para cumplir con el intervalo que establece esta Norma Oficial Mexicana (6.5-8.5).

La producción de lodo se encontró en los intervalos de 41-53, 58-62 y 20-33 mg/L para los MNC, MB y MP, respectivamente. Con respecto al aluminio residual, los valores obtenidos para aguas tratadas de relaciones hidrofílicas no cumplen con lo establecido por la NOM-127-SSA1-1994 (<0.2 mg/L) en los MNC y MB. Por lo que es necesario aplicar un post-tratamiento, por ejemplo precipitación química. Finalmente, el Índice de Willcomb (IW) obtenido para flóculos de efluentes de aguas hidrofílicas fue 4A-B, para flóculos del efluente del agua cruda con composición similar (50:50 %COD) fue 6B y para flóculos de efluentes de aguas hidrofóbicas se encontró en el intervalo de 6B-8C (Tabla 2.7 y Figura 2.4). Por lo tanto, flóculos formados a partir de aguas hidrofóbicas tuvieron mayor tamaño y peso para precipitar que los flóculos formados a partir de aguas hidrofílicas. El anexo I muestra en detalle los resultados obtenidos en cada composición del agua para cada mecanismo de coagulación.

3.3. Comparación de los mecanismos de coagulación en la remoción de MOD

La Figura 3.7 compara los mecanismos de coagulación en términos de remoción de MOD así como los valores residuales de MOD para todas las relaciones HPO:HPI evaluadas en este estudio.

El MB fue el más eficiente en la remoción de MOD independientemente de la relación HPO:HPI (Figura 3.7a). Es importante mencionar que, con base en los resultados de remoción de MOD expresada como COD, el MB fue 21.9% más eficiente en la remoción de MOD que el MNC comparando aguas totalmente hidrofóbicas (100:0% COD). Para aguas altamente hidrofóbicas (80:20 vs 84:16% COD), el MB fue 13.9% más eficiente que el MNC. Para la relación HPO:HPI 50:50% COD, el MB removió 18.4% más MOD que el MNC. Por otra parte, comparando aguas altamente hidrofílicas (20:80 vs 16:84% COD), el MB fue 37.9% más eficiente en la remoción de MOD que el MNC. Finalmente, en la comparación de aguas totalmente hidrofílicas (0:100% COD), el MB fue 67% más eficiente en la remoción de MOD que el MNC.

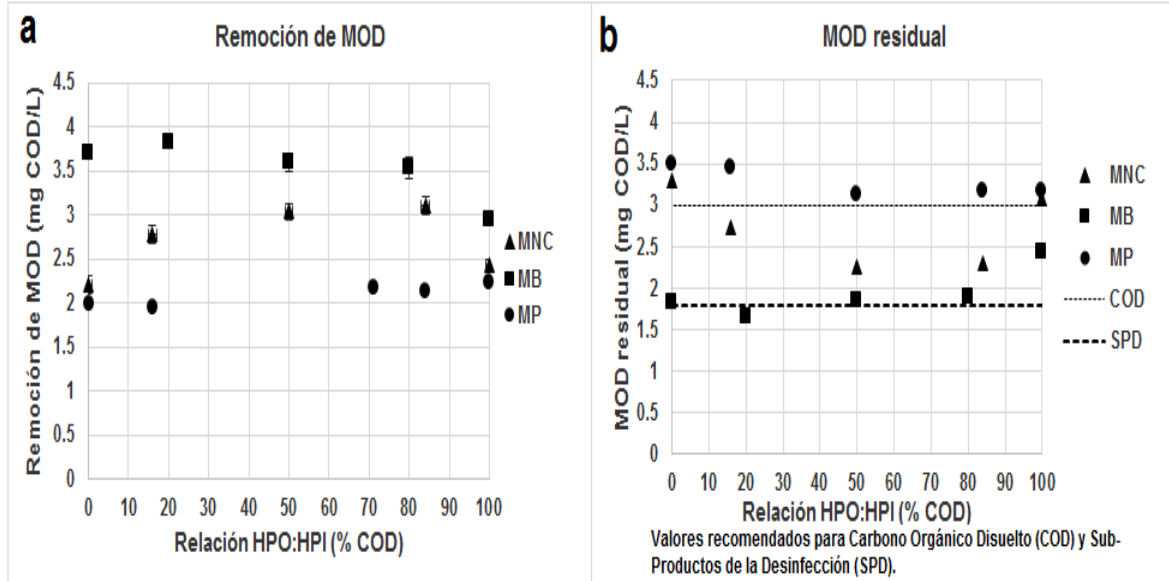


Figura 3. 7. Comparación de los mecanismos de coagulación en (a) la remoción de MOD y (b) valores residuales de MOD.

La mayor remoción de MOD utilizando el MB en comparación con la obtenida con el MNC se puede deber a que la densidad de carga de las sustancias húmicas (18 meq/g C), reportada por Ritchie y Purdue (2003) para pH 6, fue 12.5% mayor que la reportada para pH 5.5 (16 meq/g C). Además de que la dosis de coagulante óptima para el MB fue 1.85 veces mayor que la dosis óptima del MNC. La dosis óptima del MB produjo una gran cantidad de la especie coagulante $Al(OH)_3$ permitiendo mayor adsorción de MOD HPI, ya que la eficiencia de este mecanismo en la remoción de MOD depende principalmente de la dosis de coagulante empleada. Este comportamiento también fue observado por Matilainen *et al.* (2010) y Sillanpää (2015), quienes concluyeron que si la MON consiste de sustancias no-húmicas, el mecanismo de remoción esperado es adsorción sobre la superficie del hidróxido metálico; por lo que, para producir la especie coagulante se requiere de dosis altas.

Los resultados de remoción de MOD con el polímero empleado (clorhidrato de Al-PDADMAC) no fueron eficientes en comparación con los dos mecanismos de coagulación que produce el aluminio, a pesar de trabajar bajo condiciones óptimas de operación. Una alta dosis de coagulante óptima indica que las propiedades del polímero inorgánico-orgánico, tales como sustancia activa, densidad de carga y peso molecular, no son las idóneas para remover MOD. En consecuencia, el uso de una alta dosis de coagulante óptima incrementa el costo de operación, lo que permite concluir que este polímero no es viable para la remoción de MOD.

Por otra parte, la Figura 3.7b muestra las concentraciones residuales de MOD en cada relación HPO:HPI evaluada en los diferentes mecanismos de coagulación. Estos valores se comparan con la recomendación de proveedores de membranas (COD < 3 mg/L) para post-tratamiento con un sistema de membranas, como microfiltración, con la finalidad de minimizar el potencial de ensuciamiento y aumentar la vida útil de éstas. Así como con el valor recomendado por la US EPA (< 2 mg COT/L) para obtener niveles aceptables de subproductos de la desinfección (<100 μ g/L) en el caso de una post-cloración del agua tratada. Considerando que en promedio el 90% de la MON es carbono orgánico disuelto y



el 10% es carbono orgánico particulado o coloidal (Croue, 2000; Rodríguez, 2003), el valor establecido por la US EPA de 2 mg COT/L es igual a 1.8 mg COD/L. Este último valor fue el que se tomó como referencia para el análisis de los resultados obtenidos en este estudio.

Los valores residuales de los efluentes producidos con el MNC, con excepción de los extremos (100:0 y 0:100% COD), cumplen con la recomendación de proveedores de membranas (COD < 3 mg/L) para post-tratamiento con un sistema de membranas. Sin embargo, los valores residuales de MOD no cumplen con el valor establecido por la US EPA (< 1.8 mg COD/L). Por lo que, el mecanismo de neutralización de carga únicamente cumpliría con dicho valor si la concentración inicial de MOD fuese menor a 4.8 mg COD/L para relaciones en peso HPO:HPI 84:16 y 50:50% COD y menor a 4.5 mg COD/L para relación HPO:HPI 16:84% COD.

Para el caso del MB, todos los valores residuales de los efluentes producidos si cumplen con la recomendación de proveedores de membranas (COD < 3 mg/L) para post-tratamiento con un sistema de membranas. Mientras que los valores residuales de MOD, con excepción de la relación HPO:HPI 100:0% COD, se encuentran en el valor límite establecido por la US EPA (< 1.8 mg COD/L). Por lo que, el mecanismo de barrido cumpliría fácilmente con dicho valor si la concentración inicial de MOD fuese menor a 5.3 mg COD/L para las relaciones en peso HPO:HPI 80:20, 50:50 y 20:80% COD.

Los valores residuales de los efluentes producidos con el MP no cumplen con la recomendación de proveedores de membranas (COD < 3 mg/L) para post-tratamiento con un sistema de membranas. Además de que éstos tampoco cumplen con el valor establecido por la US EPA (< 1.8 mg COD/L). Por lo que, este mecanismo cumpliría con dicho valor si la concentración inicial de MOD fuese menor a 3.8 mg COD/L independientemente de la composición del agua.

Lo anterior permitió concluir que los mejores mecanismos de coagulación en la remoción de MOD fueron MNC y MB. Esto debido a su eficiencia de remoción de MOD (40.2-57.4% y 54.8-69.8%, respectivamente), cumplen con la recomendación de proveedores de membranas (COD < 3 mg/L) para post-tratamiento con un sistema de membranas. En el caso del MB, cerca de cumplir con lo establecido por la US EPA (< 1.8 mg COD/L) para obtener niveles aceptables de subproductos de la desinfección (<100 µg/L) en el caso de una post-cloración del agua tratada.

3.4. Remoción de MOD fraccionada para cada mecanismo de coagulación-floculación y relación HPO:HPI evaluada

Se determinó la remoción de MOD a nivel fracción (HPOA, HPOB, HPON, HPIA, HPIB e HPIN) en cada composición del agua y cada mecanismo de coagulación-floculación, bajo las condiciones óptimas determinadas en la sección 3.2.

De acuerdo con la Figura 3.8, se observó que a mayor concentración inicial de cualquier fracción de la MOD en el agua cruda, mayor fue su remoción expresada en mg/L. La remoción de las fracciones HPOA, HPOB, HPON, e HPIN fue ligeramente más eficiente por medio de los MB y MP que a través del MNC; mientras que la remoción de las fracciones HPIA e HPIB fue ligeramente mayor con los MB y MNC que con el MP. A continuación se describe con detalle la remoción de cada fracción de la MOD.

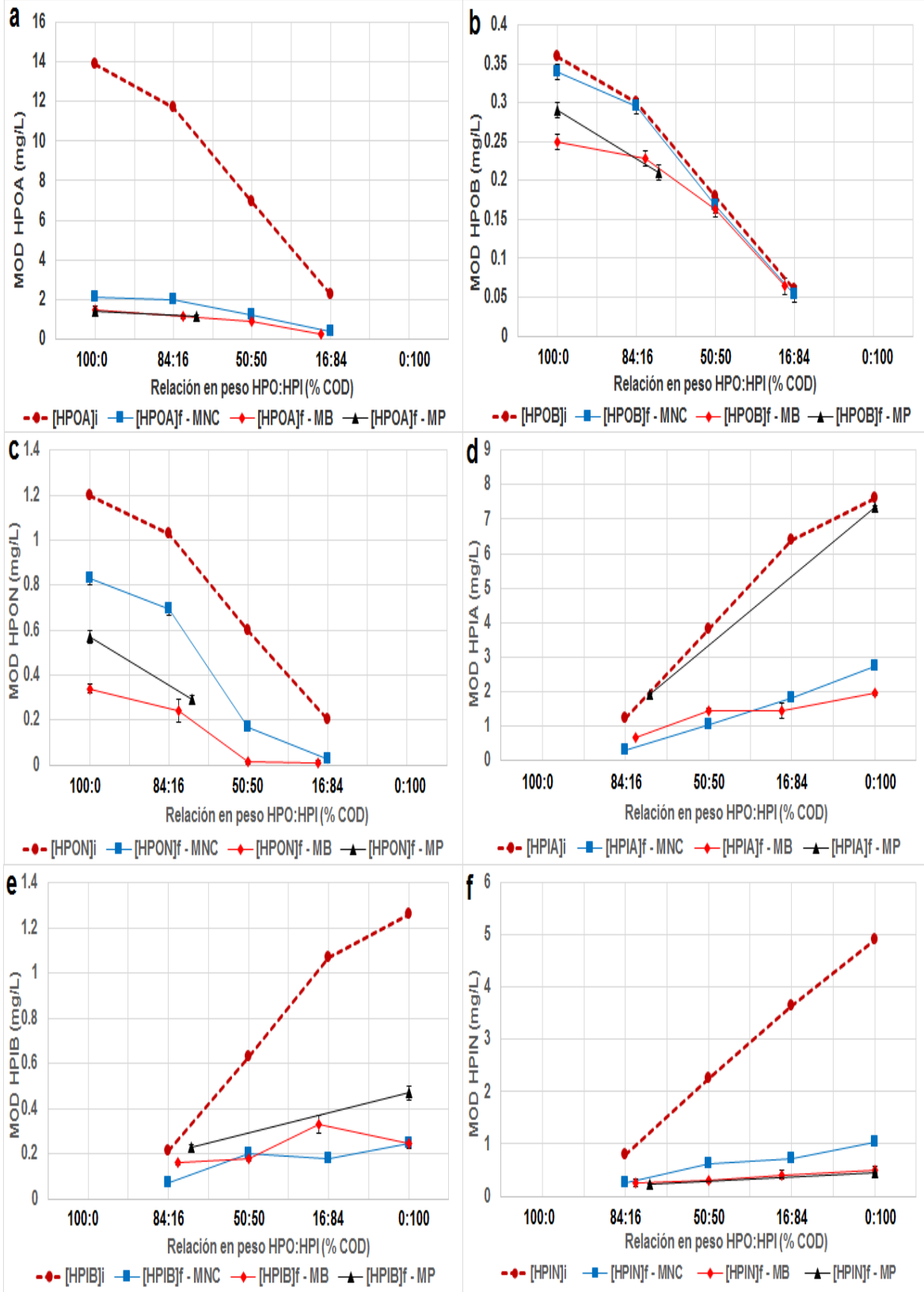


Figura 3. 8. Remoción de MOD a nivel fracción: a) HPOA, b) HPOB, c) HPON, d) HPIA, e) HPIB y f) HPIN.

Las razones por las cuales se obtuvo una eficiente y ligera mayor remoción de la fracción HPOA con el MB, en comparación con el MNC, (Figura 3.8a) fueron porque la fracción HPOA es una de las fracciones más abundantes en las diferentes aguas crudas evaluadas (desde el 14.2% COD en la relación HPO:HPI 16:84% COD hasta el 89.2% COD en la relación 100:0% COD). Además, la densidad de carga de las sustancias húmicas, determinada por Ritchie y Purdue (2003), a pH 6 (pH óptimo del MB) fue 12.5% mayor que la determinada a pH 5.5 (pH óptimo del MNC) y, porque la dosis de coagulante óptima para el MB fue 1.85 veces mayor que la dosis óptima del MNC. Pesé a que el MP mostró ser igual de eficiente que el MB en la remoción de la fracción HPOA, la principal desventaja fue la dosis óptima de coagulante (15 mg/L); que como fue mencionado, a mayor dosis de POC, mayor será su costo. Cabe señalar que con ninguno de los mecanismos se alcanzó la remoción total de esta fracción. Al respecto, Soh *et al.* (2008) establecieron que parte de las sustancias húmicas con menor peso molecular es considerada difícil para removerse mediante coagulación. Lo anterior permite entender porque no se alcanza la total remoción de esta fracción aún bajo condiciones óptimas de operación.

En el caso de la fracción HPOB, la Figura 3.8b muestra que la eficiencia de remoción de esta fracción por los tres mecanismos es muy baja (0.005-0.02 mg/L en el MNC, 0.01-0.11 mg/L en el MB y 0.05-0.07 mg/L en el MP) independientemente de la relación HPO:HPI evaluada. Lo anterior se atribuyó, por una parte, a que esta fracción es una de las menos abundantes en las relaciones en peso HPO:HPI evaluadas (0.6-3.8% COD) y por otra parte, a que hasta un 12.4% de la anilina se encuentra en estado protonado ($R-NH_3^+$); lo cual dificulta su desestabilización con los coagulantes. La ligera mayor eficiencia de remoción de MOD HPOB con los MB y MP, en comparación con el MNC, se atribuyó a la mayor dosis de coagulante óptima; por lo que la probabilidad de poder neutralizar la carga de una molécula menos abundante en un sistema incrementa con el aumento de la dosis de coagulante. Además, la anilina se encuentra en estado molecular ($R-NH_2$) en una ligera mayor cantidad para los MB y MP (8.2 y 11%, respectivamente) que para el MNC (Tabla 3.2) (ChemAxon, 2015).

La fracción HPON (Figura 3.8c) representa el 1.2-7% COD en las relaciones en peso HPO:HPI estudiadas, siendo otra de las fracciones de menor abundancia en la MOD. Esta fracción se removió en los intervalos de 0.17-0.37 mg/L para el MNC, 0.23-0.86 mg/L para el MB y 0.57-0.63 mg/L para el MP, a través de las relaciones en peso HPO:HPI evaluadas; por lo que, los MB y MP parecen ser más eficientes en la remoción de MOD HPON que el MNC en la mayoría de las relaciones HPO:HPI estudiadas. Considerando los pH óptimos de los tres mecanismos de coagulación-floculación, el ácido gálico se encuentra en estado ionizado ($R-COO^-$) en un 97.21% para el MNC, 99.13% para el MB y 99.42% para el MP (Tabla 3.2) (ChemAxon, 2015); siendo mínima la diferencia porcentual de ionización entre los mecanismos pero casi total. Por lo tanto, la eficiencia de remoción de la fracción HPON se atribuyó a la dosis de coagulante óptima empleada en el proceso; la probabilidad de poder neutralizar la carga de una molécula menos abundante en un sistema incrementa con el aumento de la dosis de coagulante, razón por la cual los MB y MP fueron más eficientes en la remoción de MOD HPON que el MNC.

La fracción HPIA es la tercer fracción más abundante de la MOD, representa el 5.4-34.4% COD en las relaciones en peso HPO:HPI evaluadas. La remoción de esta fracción fluctuó en los intervalos de 0.94-4.89 mg/L para el MNC, 0.88-5.67 mg/L para el MB y 0.25-0.28 mg/L para el MP (Figura 3.8d). El ácido cítrico se encuentra totalmente en estado ionizado ($R-COO^-$) bajo los pH óptimos de los mecanismos de coagulación-floculación (99.97%



para el MNC, 99.99% para el MB y 100% para el MP) (Tabla 3.2) (ChemAxon, 2015). Por lo que, la eficiencia de remoción de la fracción HPIA por los MNC y MB es atribuida principalmente a la dosis de coagulante óptima y a la formación de complejos aluminio-ión citrato. Por otro lado, las especies poliméricas del clorhidrato de Al-PDADMAC fueron completamente ineficientes en la remoción de MOD HPIA a pesar de su alta dosis de coagulante óptima; esto probablemente debido a que dichas especies poliméricas no forman complejos con el ácido cítrico como las especies coagulantes de Al.

La fracción HPIB representa el 1-6.4% COD en las relaciones en peso HPO:HPI estudiadas siendo otra de las fracciones de la MOD menos abundante. Esta fracción fue removida en los intervalos de 0.14-1.02 mg/L para el MNC, 0.1-1.02 mg/L para el MB y 0.13-0.79 mg/L para el MP independientemente de las relaciones en peso HPO:HPI evaluadas y a pesar de ser una fracción no abundante (Figura 3.8e). El glutatión se encuentra totalmente en estado ionizado ($R-COO^-$) (99.99% para el MNC, 100% para el MB y 100% para el MP) con base en los pH óptimos de los mecanismos de coagulación-floculación (Tabla 3.2) (ChemAxon, 2015). Esto indica que la eficiencia de remoción de la fracción HPIB se debe principalmente a la dosis de coagulante óptima en cada mecanismo de coagulación-floculación. Los MNC y MB parecen ser ligeramente más eficientes en la remoción de MOD HPIB que el MP; es decir, que las especies coagulantes de aluminio son más eficientes en la remoción de esta fracción que las especies coagulantes del clorhidrato de Al-PDADMAC.

La fracción HPIN representa el 9.6-59.2% COD, lo cual le permite ser otra de las fracciones más abundantes en las diferentes aguas crudas evaluadas. Esta fracción se removió en los intervalos de 0.53-3.88 mg/L para el MNC, 0.74-4.42 mg/L para el MB y 1.17-4.46 mg/L para el MP independientemente de la relación HPO:HPI estudiada (Figura 3.8f). Los MB y MP parecen ser ligeramente más eficientes en la remoción de MOD HPIN que el MNC en la mayoría de las relaciones HPO:HPI estudiadas. La polisucrosa se encuentra como glucosa y fructosa en estado molecular ($R-C=O$) en los pH óptimos de los tres mecanismos de coagulación-floculación. Por lo que, la eficiencia de remoción de la fracción HPIN dependió principalmente de la dosis de coagulante óptima en cada mecanismo de coagulación-floculación. Por lo anterior, la mayor eficiencia de remoción de la fracción HPIN fue debido a la mayor dosis de coagulante óptima en los MB y MP con respecto al MNC. Así, la probabilidad de poder neutralizar la carga de una molécula en un sistema incrementa con el aumento de la dosis de coagulante.

Con base en las condiciones de pH y dosis de coagulante óptimas de los mecanismos de coagulación en estudio y el grado de disociación de los compuestos modelo de la MOD fraccionada; se concluyó que, la eficiencia de remoción de las fracciones HPOA e HPOB depende de la dosis de coagulante y del grado de disociación de estas fracciones en el agua cruda. Por otra parte, la eficiencia de remoción de las fracciones HPON, HPIA, HPIB e HPIN depende únicamente de la dosis de coagulante óptima de cada mecanismo de coagulación-floculación.

No se encontraron estudios en literatura dirigidos a optimizar el proceso de coagulación-floculación para remover MOD a nivel fracción. Con sales de Al, únicamente se encontraron dos trabajos en los que se evaluaron condiciones del MB para remover MOD a nivel fracción, aunque en ninguno de ellos se optimizó el sistema. Mientras que en el caso del POC, Parsons *et al.* (2007) recopilaron los resultados obtenidos por Bolto *et al.* (2001, 1999, 1998) en la remoción de MOD fraccionada, expresada como porcentaje UV_{254nm} ; mencionando que la dosis óptima del POC se encontraba entre 5-8 mg/L en pH



7. La Tabla 3.9 presenta una comparación de los resultados de remoción de MOD fraccionada obtenidos en este estudio con respecto a lo reportado en literatura.

Tabla 3. 9. Resultados de remoción de MOD fraccionada

Coagulante	Remoción MOD fraccionada (% COD)	Condiciones de operación	Referencia
Sal de Al	HPOA: 64 HPOB: 34 VHA: HPOA: 71.7 HPON: 27 SHA: 59 HPIA: 65 CHA: HPIA: 38.1 HPIB: 5 NEU: HPIN: 16.3 HPIN: 67	pH: 7.5; dosis: 1.6-5.7 mg Al/L, agua superficial. pH: 6; dosis: 8.15 mg Al/L; agua superficial.	(Marhaba y Van, 2000) (Soh <i>et al.</i> , 2008)
Al ₂ (SO ₄) ₃	MNC MB HPOA: 82.9-85 87.5-90.4 HPOB: 1.7-10 9.4-30.6 HPON: 30.8-87.5 71.7-98 HPIA: 64.2-76.5 57.1-76.4 HPIB: 67.1-83.2 38.5-80.6 HPIN: 66.9-80.4 74-89.8	MNC: pH 5.5; dosis 6.59 mg Al/L. MB: pH 6, dosis 12.17 mg Al/L. Agua preparada [COD]: 5-5.5 mg/L	Este estudio
POC	HPOA: 46-77* TPIA: 30-69* HPIC: 29-74* HPIN: 4-13*	pH 7 Dosis: 5-8 mg/L PDADMAC Aguas superficiales	(Parsons <i>et al.</i> , 2007) adaptada de (Bolto <i>et al.</i> , 2001, 1999, 1998).
POC	MP HPOA: 88.4-90.2 HPOB: 19.2-19.4 HPON: 52.5-66.3 HPIA: 3.7-11.4 HPIB: 36.1-62.7 HPIN: 83-90.7	pH: 6.47 Dosis: 15 mg/L Clorhidrato de Al-PDADMAC. Agua preparada	Este estudio

MOD: materia orgánica disuelta; MNC: mecanismo de neutralización de carga; MB: mecanismo de barrido; MP: mecanismo de puente; HPOA: fracción hidrofóbica ácida; HPOB: hidrofóbica básica; HPON: hidrofóbica neutra; HPIA: hidrofílica ácida; HPIB: hidrofílica básica; HPIN: hidrofílica neutra; COD: carbono orgánico disuelto; PDADMAC: polidialildimetilamonio cloruro; TPIA: transfilica ácida; HPIC: hidrofílica cargada; * remoción de MOD como porcentaje de UV254nm; VHA: very high acid; SHA: slightly hydrophobic acid; CHA: charged hydrophilic; NEU: neutral hydrophilic.

Con excepción de la fracción HPOB, las demás fracciones de la MOD obtuvieron mayor remoción que la reportada en literatura usando aluminio como coagulante. En el caso del POC, con excepción de la fracción HPIA, los resultados fueron también mejores que la literatura. No obstante, la dosis de coagulante empleada en este estudio fue mayor (alrededor de dos veces) que la utilizada en literatura.

3.4.1. Concentración final de la MOD fraccionada y determinación de la relación HPO:HPI en efluentes producidos por los mecanismos de coagulación-floculación

A continuación se presenta un análisis del comportamiento de la remoción de MOD fraccionada en las diferentes relaciones en peso HPO:HPI estudiadas y cada mecanismo de coagulación-floculación operado bajo condiciones óptimas. Además de la determinación de la composición final de los efluentes producidos, establecida como relación HPO:HPI (% COD), con base en las concentraciones residuales o finales de la MOD fraccionada.



Mecanismo de Neutralización de Carga (MNC)

La Figura 3.9 muestra las concentraciones inicial y final de cada fracción de la MOD, expresada como mg/L y porcentaje; así como las concentraciones inicial y final de la MOD, expresada como mg/L de COD, en cada relación HPO:HPI empleando el MNC.

Es importante mencionar que, el incremento o decremento porcentual de cada fracción de la MOD en los efluentes producidos depende principalmente de su eficiencia de remoción y de la eficiencia de remoción de todas las fracciones de la MOD. Por ejemplo, la eficiente remoción de la fracción HPOA, predominante en la mayoría de las relaciones en peso HPO:HPI evaluadas (Figura 3.9a, c y e), produjo un incremento porcentual de otras fracciones en los efluentes producidos tales como HPOB, HPON (Figura 3.9b, d y f) e HPIA (Figura 3.9f y h).

La fracción HPOA continuó siendo predominante en efluentes producidos de relaciones en peso HPO:HPI 100:0, 84:16 y 50:50% COD (Figura 3.9b, d y f) pese a la eficiente remoción obtenida con el MNC (82.9-85% COD). La baja remoción de la fracción HPOB (1.5-10.8% COD) permitió un incremento porcentual de esta fracción hasta del 8% en los efluentes producidos (Figura 3.9b, d, f y h). Mientras que la fracción HPON incrementó entre un 13-18% en efluentes producidos de aguas crudas hidrofóbicas (100:0 y 84:16% COD, Figura 3.9b y d) y mantuvo su presencia porcentual en efluentes producidos de aguas crudas con composición similar (50:50% COD, Figura 3.9f) y altamente hidrofílica (16:84% COD, Figura 3.9h) a pesar de su eficiencia de remoción (30.6-87.3% COD).

La fracción HPIA comenzó a ser la más predominante en aguas crudas hidrofílicas (16:84 y 0-100% COD, Figura 3.9g e i). Aunque la remoción de la fracción HPIA osciló entre 64.2-76.5% COD, esta fracción obtuvo un incremento porcentual hasta del 13% en los efluentes producidos de las relaciones en peso 50:50, 16:84 y 0:100% COD. Lo cual permitió a esta fracción de la MOD ser predominante en los efluentes de dichas relaciones HPO:HPI (Figura 3.9f, h y j).

La fracción HPIB mantuvo una diferencia menor al 3% entre concentraciones inicial y final independientemente de la relación HPO:HPI evaluada (Figura 3.9d, f, h y j), a pesar de obtener una eficiencia de remoción en el intervalo de 67.3-82.9% COD. La fracción HPIN mantuvo una diferencia menor al 3% entre concentraciones inicial y final en relaciones en peso HPO:HPI 84:16 y 50:50% COD (Figura 3.9d y f). Sin embargo, una disminución porcentual (< 10%) se observó en efluentes producidos de aguas crudas hidrofílicas (16:84 y 0:100% COD, Figura 3.9h y j) debido a su eficiente remoción (66.9-80.4% COD).

Finalmente, con base en los valores de las concentraciones residuales de MOD fraccionada en cada efluente producido (Figura 3.9) y la Tabla 2.2 que permitió calcular la aportación de COD a partir de dichas concentraciones; fue posible estimar la relación HPO:HPI (% COD) de los efluentes producidos por el MNC. Las relaciones en peso HPO:HPI de los efluentes producidos (81.9:18.1, 42.7:57.3 y 14.3:85.7% COD) fueron casi similares a las relaciones en peso HPO:HPI iniciales (84:16, 50:50 y 16:84% COD, respectivamente). Lo que permitió concluir que el MNC mantuvo casi las mismas proporciones de hidrofobicidad e hidrofílicidad en las aguas tratadas en comparación con las aguas crudas.

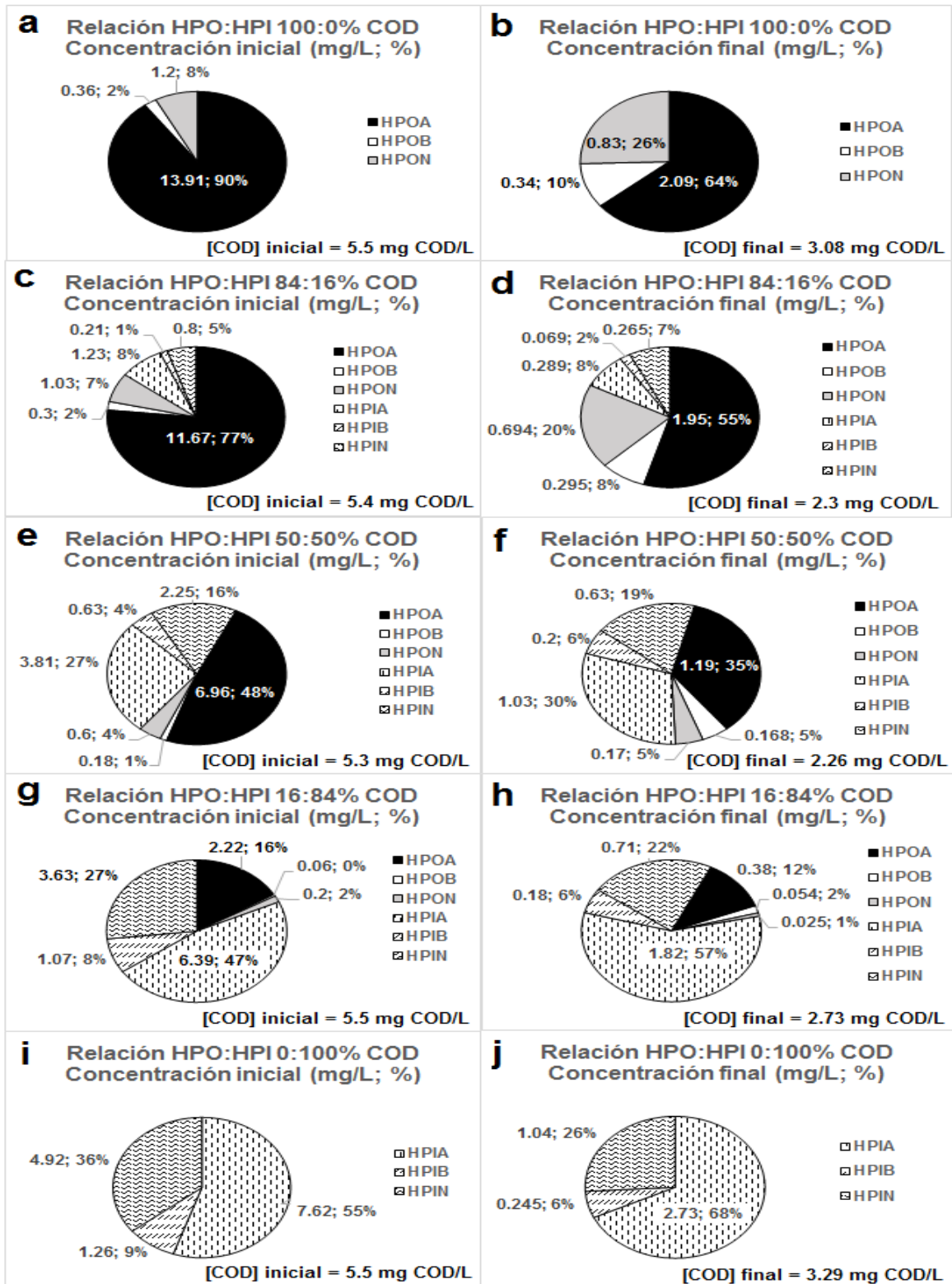


Figura 3. 9. Comportamiento de la MOD fraccionada en cada relación HPO:HPI evaluada empleando el MNC.



Mecanismo de Barrido (MB)

La Figura 3.10 presenta las concentraciones inicial y final de cada fracción de la MOD, expresada como mg/L y porcentaje; así como las concentraciones inicial y final de la MOD, expresada como mg/L de COD, en cada relación HPO:HPI empleando el MB.

Similar al MNC, en el MB también se observó que la eficiente remoción de la fracción HPOA, predominante en la mayoría de las relaciones en peso HPO:HPI evaluadas (Figura 3.10a, c y e), produjo un incremento porcentual de otras fracciones en los efluentes producidos tales como HPOB (Figura 3.10b, d, f y h), HPIA e HPIB (Figura 3.10d, f y h).

La fracción HPOA continuó siendo predominante únicamente en efluentes producidos de aguas hidrofóbicas (100:0 y 80:20% COD, Figura 3.10b y d) debido a la eficiente remoción obtenida con el MB (87.5-90.4% COD). La baja remoción de la fracción HPOB (9.6-29.8% COD) permitió un incremento porcentual hasta de 10% en los efluentes producidos (Figura 3.10b, d, f y h). La fracción HPON incrementó entre un 3-9% en efluentes producidos de aguas crudas hidrofóbicas (100:0 y 80:20% COD, Figura 3.10b y d) pero disminuyó su presencia porcentual en efluentes producidos de aguas crudas con composición similar (50:50% COD, Figura 3.10f) y altamente hidrofílica (20:80% COD, Figura 3.10h) debido a su eficiencia de remoción (71.5-98% COD).

La fracción HPIA fue predominante en aguas crudas hidrofílicas (20:80 y 0-100% COD, Figura 3.10g e i). Aunque la remoción de la fracción HPIA se encontró en el intervalo de 57.1-76.4% COD, esta fracción obtuvo un incremento porcentual (13-22%) en los efluentes producidos (Figura 3.10d, f, h y j); lo cual permitió a esta fracción ser más predominante.

La fracción HPIB mantuvo una diferencia menor al 6% entre concentraciones inicial y final independientemente de la relación HPO:HPI (Figura 3.10d, f, h y j) evaluada y a pesar de un amplio intervalo de remoción de esta fracción (38.5-80.6% COD). La fracción HPIN presentó un decremento porcentual (6-17%) en todas las relaciones en peso HPO:HPI estudiadas excepto la relación 80:20% COD (Figura 3.10d); esto debido a su eficiente remoción (74-89.8% COD) con el MB.

Finalmente, con base en los valores de las concentraciones residuales de MOD fraccionada en cada efluente producido (Figura 3.10) y la Tabla 2.2 que permitió calcular la aportación de COD a partir de dichas concentraciones, fue posible estimar la relación HPO:HPI (% COD) de los efluentes producidos por el MB. Las relaciones en peso HPO:HPI de los efluentes producidos (62.1:37.9, 39-61 y 15-85% COD) mostraron un incremento en la hidrofiliidad con respecto a las relaciones HPO:HPI iniciales (80:20, 50:50 y 20:80% COD, respectivamente). Contrario al MNC, el MB no permitió mantener las proporciones de hidrofobicidad e hidrofiliidad en las aguas tratadas en comparación con las aguas crudas.

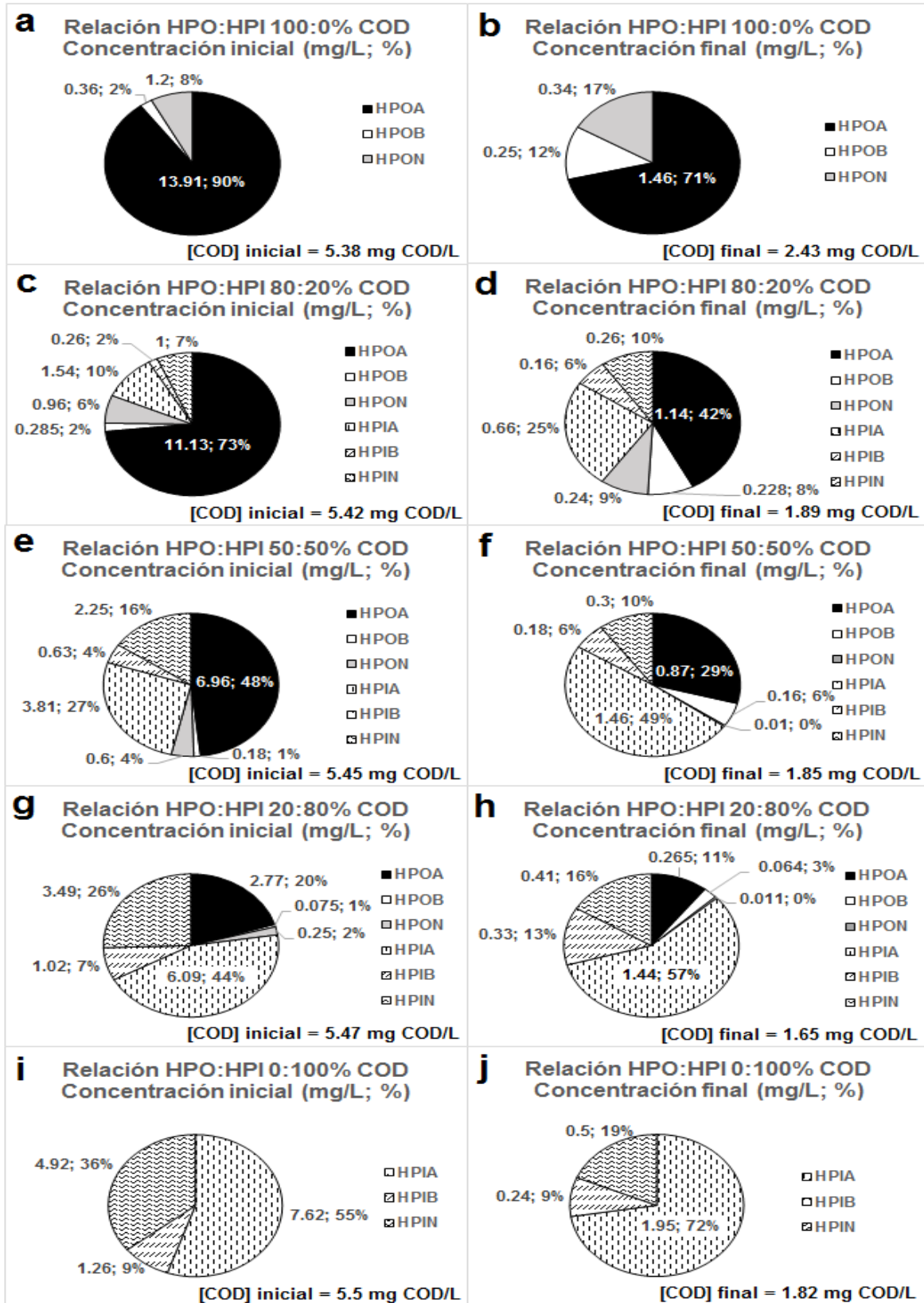


Figura 3. 10. Comportamiento de la MOD fraccionada en cada relación HPO:HPI evaluada empleando el MB.



Mecanismo de Puente (MP)

La Figura 3.11 presenta las concentraciones inicial y final de cada fracción de la MOD, expresada como mg/L y porcentaje; así como las concentraciones inicial y final de la MOD, expresada como mg/L de COD, en las relaciones HPO:HPI 100:0, 71.3-28.7 y 0:100% COD empleando el MP.

Al igual que los MNC y MB, el MP también fue eficiente en la remoción de MOD HPOA, predominante en las relaciones en peso HPO:HPI 100:0 y 71.3:28.7% (Figura 3.11b y d). Como consecuencia, se observó un incremento porcentual de otras fracciones en los efluentes producidos tales como HPOB, HPON (Figura 3.11b y d), HPIA e HPIB (Figura 3.11d).

La fracción HPOA fue predominante únicamente en el efluente producido de relación HPO:HPI 100:0% COD (Figura 3.11b) debido a su eficiente remoción con el MP (88.4-90.2% COD). La baja remoción de la fracción HPOB (19.2-19.4% COD) permitió un incremento porcentual hasta de 11% en los efluentes producidos (Figura 3.11b y d). La fracción HPON incrementó entre un 1-18% en efluentes de aguas crudas hidrofóbicas (100:0 y 71.3:28.7% COD, Figura 3.11b y d) debido a la relativa baja eficiencia de remoción obtenida (52.5-66.3% COD).

La fracción HPIA únicamente fue predominante en el agua cruda totalmente hidrofílica (Figura 3.11a); sin embargo, esta fracción mostró predominio en los efluentes de las relaciones en peso HPO:HPI 71.3:28.7 y 0:100% COD (Figura 3.11d y f) debido a la ineficiente remoción de la fracción HPIA (3.6-11.4% COD). Esta fracción obtuvo un incremento porcentual de 33-34% en dichos efluentes.

La fracción HPIB mantuvo una diferencia menor al 4% entre concentraciones inicial y final independientemente de la relación HPO:HPI (Figura 3.11d y f) a pesar de un amplio intervalo de remoción obtenido con el MP (36.1-62.7% COD). La fracción HPIN presentó un decremento porcentual (3-31%) en las relaciones en peso HPO:HPI 71.3:28.7 y 0:100% COD (Figura 3.11d y f), debido a su eficiente remoción con el MP (83-90.7% COD).

Finalmente, con base en los valores de las concentraciones residuales de MOD fraccionada (Figura 3.11d) y la Tabla 2.2 que permitió calcular la aportación de COD a partir de dichas concentraciones, fue posible estimar la relación HPO:HPI (% COD) del efluente producido por el MP para el agua cruda 71.3:28.7% COD. La relación HPO:HPI del efluente producido (49.6:50.4% COD) presentó un incremento en la hidrofiliidad con respecto a las relación HPO:HPI inicial (71.3:28.7% COD). Por lo que, similar al MB, el MP no permitió mantener las proporciones de hidrofobicidad e hidrofiliidad en el agua tratada en comparación con el agua cruda. Una razón puede ser debido a la ineficiente remoción de la fracción HPIA con el MP, por lo tanto se obtuvo un efluente con mayor hidrofiliidad.

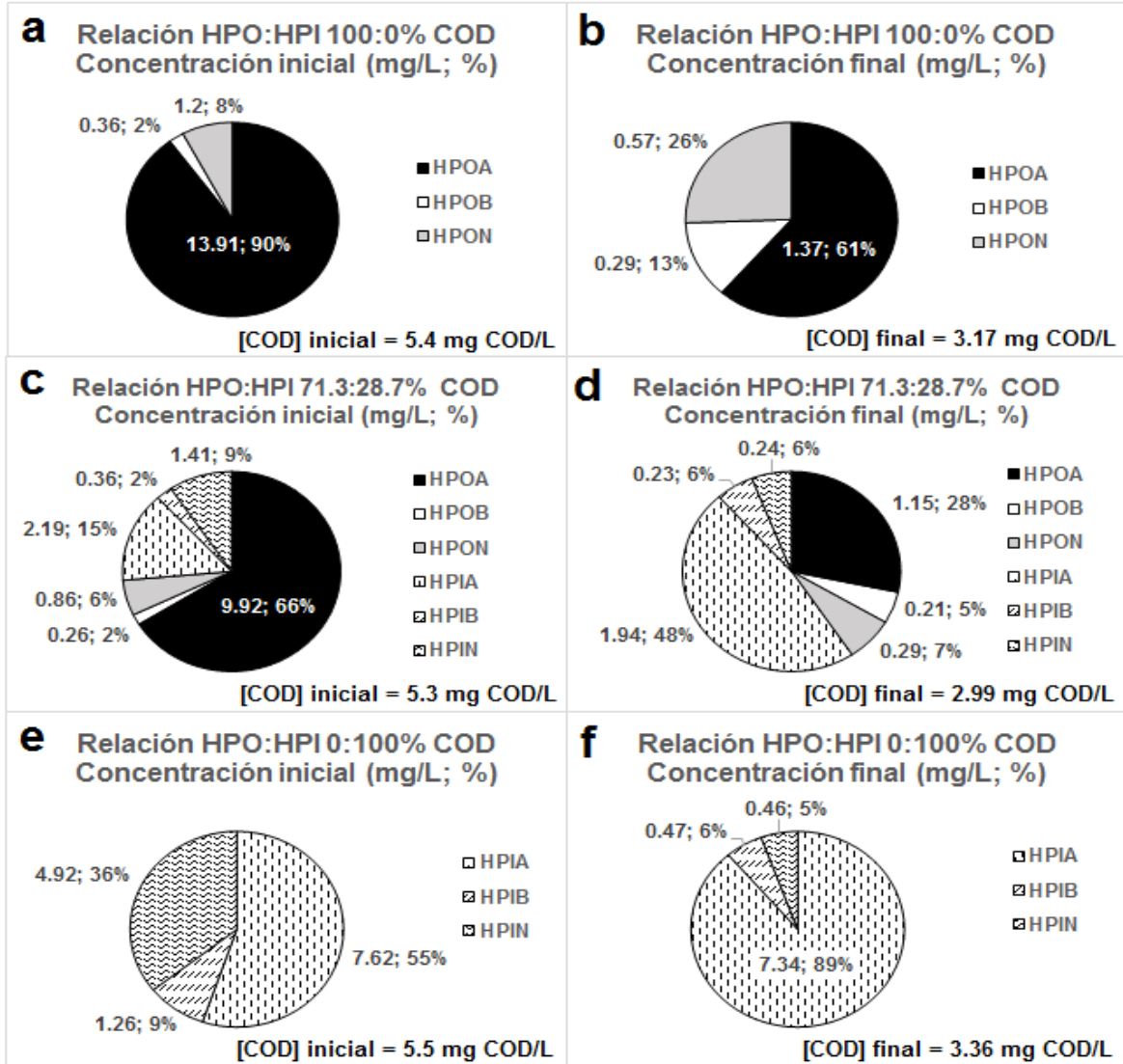


Figura 3. 11. Comportamiento de la MOD fraccionada en cada relación HPO:HPI evaluada empleando el MP.

3.4.2. Potencial de ensuciamiento de aguas crudas y tratadas sobre membranas

Con base en las pruebas del Índice de Densidad de Ensuciamiento (IDE) se determinó el potencial de ensuciamiento que tienen las aguas crudas y tratadas, de las diferentes composiciones de agua para los dos mejores mecanismos de coagulación (MNC y MB), sobre sistemas de membranas (Tabla 3.10).

Tabla 3. 10. Resultados de IDE para aguas crudas y tratadas por los MNC y MB

Mecanismo de Neutralización de Carga			Mecanismo de Barrido		
Relación HPO:HPI (%COD)	Agua cruda IDE ₅ (%/min)	Agua tratada IDE ₁₅ (%/min)	Relación HPO:HPI (%COD)	Agua cruda IDE ₅ (%/min)	Agua tratada IDE ₁₅ (%/min)
84:16	13.3	4.8	80:20	14.1	4.5
50:50	12	3.5	50:50	12.2	2.8
16:84	8.2	2.6	20:80	7.6	2



El método estandarizado para la determinación del IDE recomienda que el valor de $\%P_{30}$ no exceda el 75% (anexo C). Si lo anterior sucede, es necesario tomar tiempos de filtración menores (5 o 10 minutos). Con base en dicha restricción, los valores de IDE para las aguas crudas fueron determinados para tiempo de filtración de 5 minutos debido a su alto potencial de ensuciamiento; mientras que los valores de IDE para las aguas tratadas fueron determinados para tiempo de filtración de 15 minutos. Se observa que todos los valores de IDE_{15} para efluentes producidos con ambos mecanismos de coagulación cumplen con la recomendación establecida por proveedores de membranas ($< 5\%/min$) para minimizar el potencial de ensuciamiento e incrementar la vida útil de las membranas.

Como se esperaba, los valores de IDE_5 de todas las aguas crudas indican alto potencial de ensuciamiento, por lo que son inaceptables para tratarlas con sistemas de membranas y es necesario un pretratamiento (Tabla 2.6). Después del proceso de coagulación-floculación, las aguas tratadas de las relaciones HPO:HPI 84:16 y 50:50% para MNC y 80:20% para MB, obtuvieron valores de IDE_{15} de 4.8, 3.5 y 4.5%/min, respectivamente. Con base en estos valores de IDE se determinó un ensuciamiento por partículas (Tabla 2.6) el cual es un problema común, representa frecuente limpieza de membranas y como consecuencia, un incremento en los costos por mantenimiento. Las aguas tratadas de las relaciones HPO:HPI 16:84% para el MNC, 50:50 y 20:80% para MB, obtuvieron valores de IDE_{15} de 2.6, 2.8 y 2%/min; lo que implica como indicación, varios meses para limpieza de membranas (Tabla 2.6), lo que es deseable ya que minimiza dichos costos.

Es posible observar en la Tabla 3.10 un incremento del IDE_{15} en el agua tratada conforme aumenta la hidrofobicidad para ambos mecanismos de coagulación. Para las aguas tratadas de relaciones altamente hidrofóbicas (84:16 y 80:20% COD) se obtuvieron valores similares de IDE_{15} en ambos mecanismos de coagulación (4.5 y 4.8%/min). Lo anterior debido a que, a pesar de la alta eficiencia de remoción de las fracciones HPOA e HPIN, la fracción HPOA continua siendo la más predominante en los efluentes producidos y presenta considerable potencial de ensuciamiento sobre las membranas (Figuras 3.9c-d y 3.10c-d). La fracción HPIN incremento ligeramente su concentración porcentual en el agua tratada ($<3\%$) con respecto a la concentración porcentual inicial en ambos mecanismos de coagulación (Figuras 3.9c-d y 3.10c-d) manteniéndose como una de las fracciones menos predominante en los efluentes de ambos mecanismos de coagulación.

Con respecto al agua tratada de la relación HPO:HPI 50:50% COD, el valor del IDE_{15} para el MB fue menor (2.8%/min) que el obtenido para el MNC (3.5%/min). Esto debido a que la remoción de la fracción HPOA con el MB fue mayor que en el MNC (Figura 3.9e-f y 3.10e-f); lo cual permitió que esta fracción fuera la segunda más predominante en el agua tratada con el MB (Figura 3.10f) y no la más predominante en el agua tratada del MNC (Figura 3.9f). Por otro lado, la fracción HPIN se mantuvo como la tercera fracción más predominante en ambos mecanismos de coagulación. Sin embargo, es importante mencionar que la concentración porcentual de la fracción HPIN incrementó en 3% en el agua tratada con respecto a la concentración porcentual inicial en el MNC (Figura 3.9e-f), mientras que la concentración porcentual de esta fracción disminuyó (6%) en el agua tratada con respecto a la concentración porcentual inicial en el MB (Figura 3.10e-f) mostrando mayor remoción de la fracción HPIN con el MB que con el MNC.

Finalmente para las aguas tratadas de relaciones altamente hidrofílicas (16:84 y 20:80% COD), se determinó un valor de IDE_{15} menor para el MB (2%/min) con respecto al MNC (2.6%/min). Lo anterior porque se obtuvo mayor remoción de la fracción HPOA en el MB (Figura 3.10g-h) con respecto al MNC (Figura 3.9g-h), colocando a esta fracción en la



cuarta posición en predominancia con el MB; mientras que con el MNC, se mantuvo como la tercera fracción en predominancia. Por otra parte, el MB también obtuvo mayor remoción de la fracción HPIN con respecto al MNC para aguas crudas altamente hidrofílicas, pero esta fracción continuó siendo la segunda fracción más predominante en las aguas tratadas de ambos mecanismos de coagulación. No obstante, esta fracción no parece tener el potencial de ensuciamiento sobre membranas mostrado por la fracción HPOA en aguas tratadas de relaciones altamente hidrofóbicas. En conclusión, la fracción HPOA presenta mayor potencial de ensuciamiento en membranas que la fracción HPIN.

En conclusión y ejemplificando, para una relación HPO:HPI de 50:50% COD, considerada una composición promedio en aguas superficiales naturales a nivel mundial, el valor del IDE₁₅ para el MB (2.8 %/min) representó varios meses de operación antes de la limpieza de la membrana. El valor de IDE₁₅ para el MNC (3.5 %/min) representó frecuente limpieza debido a ensuciamiento particular. Por lo tanto, esta diferencia puede representar costos más bajos de operación en limpieza y en reemplazo de membranas haciendo al MB más viable en el tratamiento del agua con membranas. Esta situación es similar para las composiciones del agua altamente hidrofóbica (84:16 vs 80:20% COD) y altamente hidrofílica (16:84 vs 20:80% COD).

La Figura 3.12 muestra los valores del IDE₅ e IDE₁₅ como una función de la relación HPO:HPI inicial y final, respectivamente, para ambos mecanismos de coagulación (MNC y MB). Las correlaciones obtenidas de las relaciones en peso HPO:HPI versus IDE siguen una tendencia lineal con valores de R² en el intervalo de 0.9258 a 0.9826.

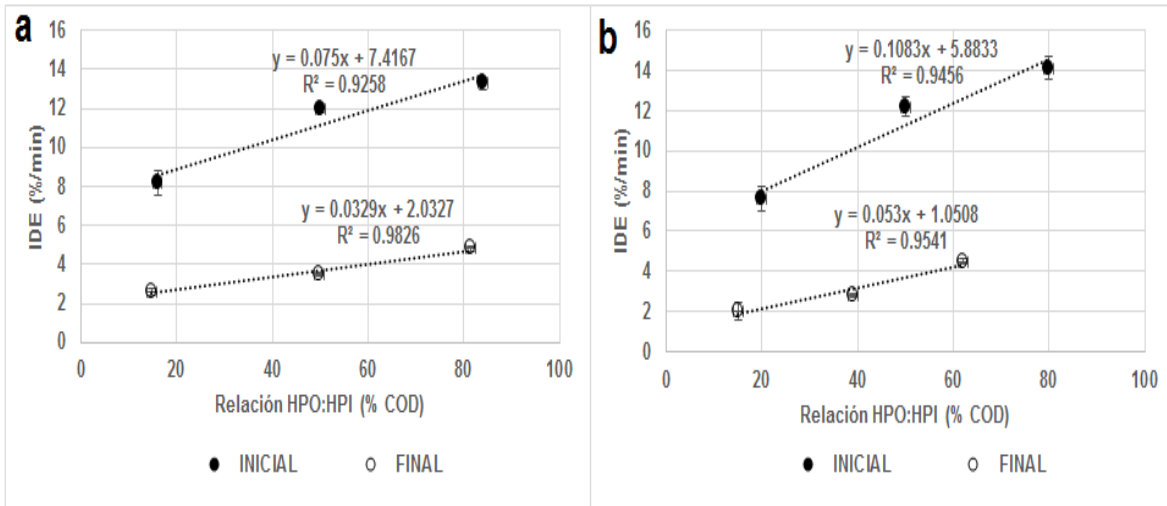


Figura 3. 12. Correlaciones entre relación HPO:HPI vs IDE para a) MNC, b) MB.

Es importante mencionar que las relaciones HPO:HPI después del proceso de coagulación-floculación fueron casi las mismas para el MNC. En contraste, éstas incrementaron en hidrofiliicidad con respecto a la relación HPO:HPI inicial.

3.5. Pruebas de coagulación-floculación y adsorción de MOD HPOA e HPIN con flóculos producidos

Las pruebas de coagulación-floculación-adsorción fueron realizadas para cada mecanismo de coagulación-floculación operado bajo condiciones óptimas de máxima remoción de MOD (Tabla 3.11).



Tabla 3. 11. Condiciones óptimas de operación de mecanismos de coagulación-floculación en pruebas de adsorción con flóculos producidos

Factor	Mecanismo de coagulación		
	MNC	MB	MP
pH	5.5	6	6.47
Dosis de coagulante (mg/L)	80.9*	149.3*	15 ⁺
Relación HPO:HPI (%)	50:50	50:50	50:50
Gradiente de velocidad en coagulación (s ⁻¹)	5000	600	800
Tiempo coagulación (s)	1	1	30
Gradiente de velocidad en floculación (s ⁻¹)	20	100	100
Tiempo floculación (min)	20	20	20
Turbiedad (UNT)	5	5	5

* Dosis como Al₂(SO₄)₃; ⁺ Dosis como polímero orgánico catiónico; s: segundo; min: minutos; UNT: unidades nefelométricas de turbiedad.

Etapa 1: Adsorción de MOD HPOA e HPIN empleando flóculos “puros” y concentración alta de MOD

Fracción HPOA (prueba 1)

La Figura 3.13 presenta, de manera comparativa, los resultados de adsorción de MOD HPOA con flóculos “puros” producidos en cada mecanismo de coagulación-floculación empleando una concentración alta de sustancias húmicas, representativa de la relación HPO:HPI 100:0% COD (SH = 13.91 mg/L).

La Figura 3.13 muestra que los flóculos “puros” producidos en los MNC y MB adsorben alrededor de 70% (expresada como absorbancia UV_{254nm}) de la MOD HPOA mientras que los flóculos “puros” producidos en el MP adsorben alrededor del 50% de dicha fracción para un volumen constante de agua floculada (0.5 L). Asimismo, se observó que el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio de adsorción con flóculos “puros” fue de 2 horas.

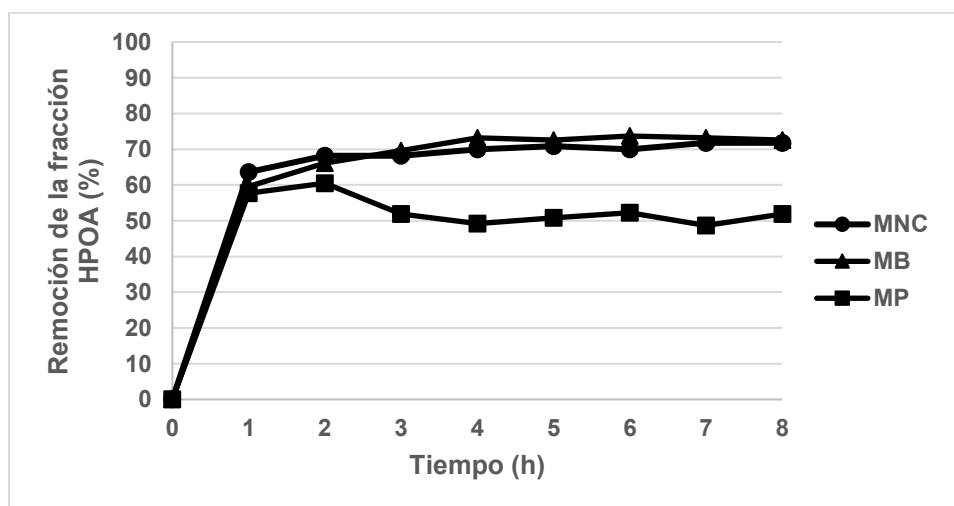


Figura 3. 13. Adsorción de la fracción HPOA mediante flóculos “puros” producidos en los mecanismos de coagulación estudiados bajo condiciones óptimas de operación.



Fracción HPIN (prueba 2)

La Figura 3.14 presenta, de manera comparativa, los resultados de adsorción de MOD HPIN con flóculos “puros” producidos en cada mecanismo de coagulación-floculación empleando una concentración alta de polisucrosa (PS) de 32 mg/L.

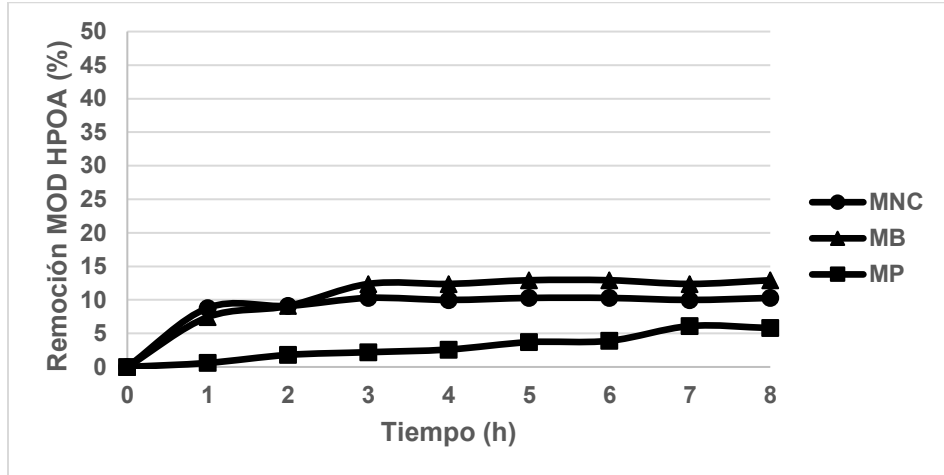


Figura 3. 14. Adsorción de la fracción HPIN mediante flóculos “puros” producidos en los mecanismos de coagulación estudiados bajo condiciones óptimas de operación.

La Figura 3.14 muestra que los flóculos puros producidos en los MNC y MB adsorben MOD HPIN en el intervalo de 7-13% mientras que los flóculos puros producidos en el MP adsorben esta fracción en el intervalo de 1-6%. Por otro lado y de igual manera que la MOD HPOA, el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio de adsorción de MOD HPIN con flóculos “puros” fue alrededor de 2 horas.

Etapas 2: Adsorción de MOD HPOA e HPIN empleando flóculos “puros” y concentración de MOD correspondiente a la relación HPO:HPI 50:50% COD.

Fracción HPOA (prueba 3)

La Tabla 3.12 presenta la producción de flóculos así como la remoción y capacidad de adsorción de la fracción HPOA con los flóculos “puros” producidos en cada mecanismo de coagulación-floculación. Los resultados de remoción y capacidad de adsorción de MOD HPOA fueron determinados para una misma cantidad de flóculo “puro”.

Tabla 3. 12. Remoción y capacidad de adsorción de MOD HPOA con flóculos “puros” producidos en cada mecanismo de coagulación

Mecanismo de coagulación-floculación	Producción de flóculo (mg/L)	Remoción MOD (%)	Capacidad de adsorción (mg SH/g flóculo)
MNC	42±1.8	91.3±1.1	458.8
MB	60.4±1.5	92.6±2.4	465.3
MP	27.7±0.5	75.5±3.4	379.4

La Tabla 3.12 muestra que, la menor producción de flóculos la obtuvo el MP (27.7±0.5 mg/L) mientras que los MNC y MB produjeron 1.52 y 2.18 veces más flóculos, respectivamente, con respecto al MP bajo condiciones óptimas de operación. La máxima

remoción de MOD HPOA fue obtenida con flóculos “puros” producidos con los MNC y MB (91.3 y 92.6%, respectivamente); obteniendo una capacidad de adsorción de 458.8 y 465.3 mg SH/g flóculo, respectivamente. Los flóculos del MP obtuvieron la menor remoción (75.5%) y la menor capacidad de adsorción de MOD HPOA (379.4 mg SH/g flóculo).

Fracción HPIN (prueba 4)

La Tabla 3.13 presenta la producción de flóculos así como la remoción y capacidad de adsorción de MOD HPIN sobre los flóculos “puros” producidos en cada mecanismo de coagulación-floculación. Los resultados de remoción y capacidad de adsorción de MOD HPOA fueron determinados para una misma cantidad de flóculos “puros”.

Tabla 3. 13. Remoción y capacidad de adsorción de MOD HPIN con flóculos puros producidos en cada mecanismo de coagulación

Mecanismo de coagulación-floculación	Producción de flóculo (mg/L)	Remoción MOD (%)	Capacidad de adsorción (mg PS/g flóculo)
MNC	42±1.8	69.4±6.6	112.7
MB	60.4±1.5	65.3±2.8	106.1
MP	27.7±0.5	80.8±4.7	131.3

La Tabla 3.13 muestra que, la máxima remoción de MOD HPIN fue obtenida con flóculos “puros” producidos con el MP (80.8%), mientras que los flóculos de los MNC y MB tuvieron similar remoción de MOD HPIN (69.4 y 65.3%, respectivamente). Así, la máxima capacidad de adsorción de MOD HPIN fue obtenida con los flóculos del MP (131.3 mg PS/g flóculo) seguido de los flóculos del MNC (112.7 mg PS/g flóculo) y del MB (106.1 mg PS/g flóculo).

Etapas 3: Adsorción de MOD HPOA e HPIN empleando flóculos producidos en la coagulación-floculación de un agua con una relación HPO:HPI 50:50% COD (prueba 5)

Los flóculos producidos en el proceso de coagulación-floculación fueron puestos nuevamente en contacto con un volumen de agua tratada (0.5 L) con la finalidad de determinar la remoción extra de MOD HPOA e HPIN por adsorción sobre los flóculos posterior al proceso de coagulación-floculación. La Tabla 3.14 presenta la producción de flóculos así como la remoción y capacidad de adsorción de MOD HPOA e HPIN sobre los flóculos producidos en cada mecanismo de coagulación-floculación.

Tabla 3. 14. Capacidad de adsorción de MOD HPOA e HPIN con flóculos producidos en cada mecanismo de coagulación

Mecanismo de coagulación-floculación	Producción flóculo (mg/L)	Fracción MOD	Remoción MOD (%)	Capacidad de adsorción (mg/g flóculo)
MNC	42±1.8	HPOA	50.1±5.7	28.5
		HPIN	65.2±2.7	19.5
MB	60.4±1.5	HPOA	61.5±0.4	17.7
		HPIN	64.5±1.1	6.4
MP	27.7±0.5	HPOA	29.7±3.5	17.3
		HPIN	46.4±4.2	12.7

La Tabla 3.14 muestra que, los flóculos producidos en los MNC, MB y MP tuvieron la capacidad de remover MOD HPOA en 50.1, 61.5 y 29.7%, respectivamente, posterior al proceso de coagulación-floculación. Lo anterior representa una capacidad de adsorción de MOD HPOA de 28.5, 17.7 y 17.3 mg SH/g flóculo, respectivamente. Referente a la MOD HPIN, los flóculos de los MNC, MB y MP tuvieron la capacidad de remover esta fracción en 65.2, 64.5 y 46.4%, respectivamente. Lo anterior representa una capacidad de adsorción de MOD HPIN de 19.5, 6.4 y 12.7 mg SH/g flóculo, respectivamente. La Tabla 3.15 presenta una comparación de los resultados de adsorción de MOD con flóculos producidos en este estudio con respecto a lo reportado en literatura.

Tabla 3. 15. Comparación de resultados de adsorción de MOD con flóculos producidos

Absorbente	Adsorbato	Condiciones de operación	Resultados	Referencia
FLÓCULOS “PUROS” (producidos sin MOD)				
Flóculos Al	[AH]: 10 mg/L	Caolinita: 100 mg/L Dosis: 3.4 mg Al/L; pH 7	640 mg/g flóculo 224 mg/g gel Fe 8-15 mg/g CA 300 mg/g resina	(Mazet <i>et al.</i> , 1990)
Flóculos Al (MNC)	[SH]: 6.96 mg/L	Bentonita: 15.6 mg/L; dosis: 6.59 mg Al/L; pH 5.5	458.8 mg/g flóc	Este estudio
Flóculos Al (MB)		Bentonita: 15.6 mg/L; dosis: 12.17 mg Al/L; pH 6	465.3 mg/g flóc	
Flóculos (MP)		Bentonita: 15.6 mg/L; dosis: 15 mg/L; pH 6.47	379.4 mg/g flóc	
FLÓCULOS (producidos con MOD)				
Flóculos (10 mg AF/L)	Solución de 10 mg AF/L	Agitación lenta; pH 5.4; 30 min	Remoción: 50% AF	(Julien <i>et al.</i> , 1994)
Flóculos de MNC)	Solución de MOD con 6.96 mg SH/L	Bentonita: 15.6 mg/L; dosis 6.59 mg Al/L; pH 5.5	50.1% SH	Este estudio
Flóculos de MB		Bentonita: 15.6 mg/L; dosis 12.2 mg Al/L; pH 6	61.5% SH	
Flóculos de MP		Bentonita: 15.6 mg/L; dosis 15 mg L; pH 6.47	29.7% SH	
CA: carbón activado; MNC: mecanismo de neutralización de carga; MB: mecanismo de barrido; MP: mecanismo de puente; AF: ácidos fúlvicos; AH: ácidos húmicos; SH: sustancias húmicas.				

Mazet *et al.* (1990) publicaron una remoción de AH de 640 mg/g flóculo bajo específicas condiciones de operación mencionadas en la Tabla 3.15. La capacidad de adsorción de los flóculos de Al producidos en este estudio, independientemente del mecanismo de coagulación, se encontró en el intervalo de 379-459 mg SH/g flóculo. No es posible comparar dichos resultados debido a que fueron evaluados bajo diferentes condiciones de operación; no obstante, nos permite tener una idea de la capacidad de adsorción de estos contaminantes empleando flóculos “puros”. Las capacidades de adsorción obtenidas en este estudio para los diferentes mecanismos de coagulación, al igual que la publicada por Mazet *et al.* (1990), fueron mayores que otros adsorbentes reportados (gel de Fe, carbón activado, resina).



Con respecto a los flóculos producidos en el proceso de coagulación-floculación con MOD, Julien *et al.* (1994) reportó que los flóculos todavía tienen la capacidad de remover por adsorción el 50.1% de la concentración residual de AF (concentración posterior al proceso de coagulación-floculación). En este estudio, los flóculos del MNC y MB, producidos empleando una relación HPO:HPI 50:50% COD, removieron entre el 50-61.5% de las sustancias húmicas residuales. De igual forma, se debe tomar en cuenta que las condiciones tanto de producción de flóculos como de adsorción de MOD fueron diferentes entre estos estudios.

Etapa 4: Pruebas de filtrabilidad de flóculos producidos con los mecanismos de coagulación-floculación operados bajo condiciones óptimas

Paralelamente a estas pruebas de adsorción de MOD sobre flóculos producidos en el proceso de coagulación-floculación, se realizaron las pruebas de filtrabilidad a los flóculos producidos en cada mecanismo de coagulación (Figura 3.15).

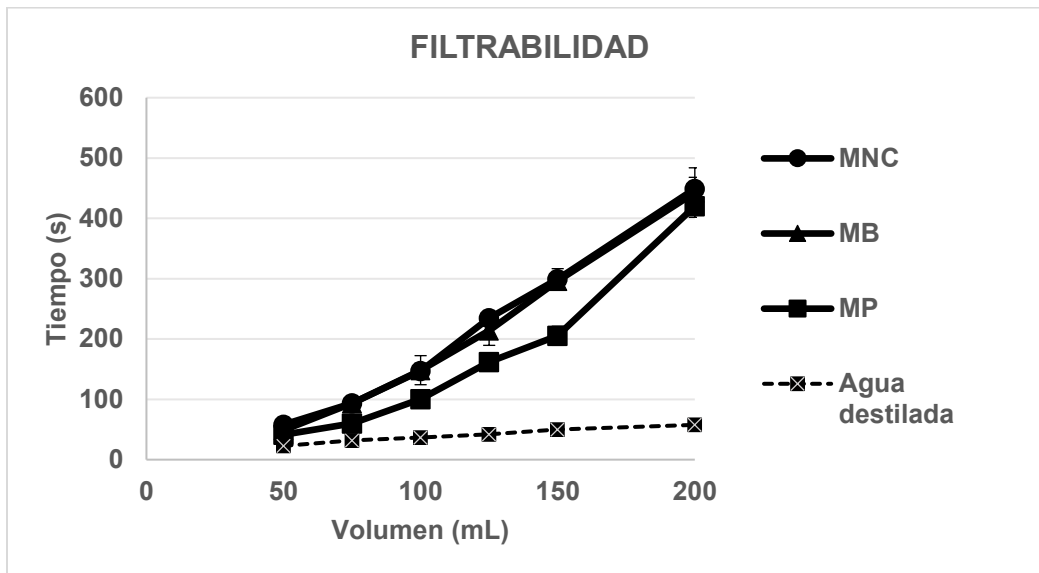


Figura 3. 15. Filtrabilidad de flóculos producidos en cada mecanismo de coagulación.

Con base en un análisis de varianza aplicado a los tiempos de filtrado obtenidos en los tres mecanismos de coagulación (F crítica (3.68) > F prueba (0.21)) se determinó que, para una misma cantidad de flóculo en un mismo volumen de filtrado, no existe diferencia significativa en los tiempos de filtrado. Por lo tanto, los flóculos presentan similar filtrabilidad independiente de su procedencia.

3.6. Estimación de costos para mecanismos de coagulación en la remoción de MOD

A continuación se presenta una estimación de costos para los mecanismos basados en aluminio (MNC y MB) que fueron los mejores en la remoción de MOD; es importante mencionar que únicamente se realizó dicha estimación para el consumo de reactivos y fue sumado al costo estimado por el uso y mantenimiento de membranas de microfiltración.

Con base en los resultados obtenidos en este estudio, para obtener la máxima remoción de MOD se requiere de gradientes de velocidad en coagulación de 5000 s^{-1} para el MNC y de 600 s^{-1} para el MB; por lo que, el uso de un mecanismo de coagulación-floculación dependerá de la unidad de mezcla en la planta potabilizadora. Las unidades de mezcla más comúnmente usadas son mecánicas (retromezcladores) e hidráulicas (canal Parshall, canal de fondo inclinado y vertedero rectangular) y se diseñan con gradientes de velocidad de $600\text{-}1000 \text{ s}^{-1}$ idóneos para el MB. Mientras que, otros mezcladores hidráulicos en línea (difusores, inyectoros y estáticos) son diseñados con gradientes de velocidad de $3000\text{-}5000 \text{ s}^{-1}$ idóneos para el MNC (de Vargas, 2004). El costo por consumo de energía dependerá del caudal a tratar, equipos de bombeo y dosificación de reactivos, etcétera, en cada planta potabilizadora. Por lo anterior, la Tabla 3.16 presenta la estimación de costos únicamente para el consumo de reactivos.

Tabla 3. 16. Estimación de costos para mecanismos de coagulación usando aluminio

Concepto	Mecanismo de coagulación			
	MNC		MB	
Consumo de H_2SO_4^*	0.192 L/m^3	1.4 $\$/\text{m}^3$	0.131 L/m^3	0.96 $\$/\text{m}^3$
Consumo de coagulante ⁺	80.9 g/m^3	0.025 $\$/\text{m}^3$	149.3 g/m^3	0.046 $\$/\text{m}^3$
Consumo de NaOH^*	0.15 L/m^3	0.049 $\$/\text{m}^3$	0.075 L/m^3	0.025 $\$/\text{m}^3$
TOTAL	----	1.474 $\\$/\text{m}^3$	----	1.031 $\\$/\text{m}^3$

* H_2SO_4 concentrado; + coagulante $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$; • NaOH 0.1 Molar

El costo estimado por el empleo del MNC fue 43% mayor que el MB bajo condiciones óptimas de operación para obtener la máxima remoción de MOD. Es importante mencionar que el costo del uso de ácido sulfúrico concentrado, para la modificación del pH, representa entre el 93.1-95% del costo total. Mientras que, entre 1.7-4.5% del costo total representa el coagulante y entre el 2.4-3.3% del costo total representa el uso del NaOH (0.1 M) para la modificación del pH a fin de cumplir con la NOM-127-SSA1-1994.

Con respecto a los costos referentes al uso de membranas de microfiltración y de acuerdo con el fabricante Pall Corporation, se estima que el costo por sustitución de membranas de MF es de $0.49 \text{ \$/m}^3$. Mientras que para la limpieza de membranas, se estimó de acuerdo a estudios previos y experiencias del fabricante (De Regil, 2012; Schäfer *et al.*, 2000; Water, 2005) un costo de $0.34 \text{ \$/m}^3$ para limpieza orgánica y $0.17 \text{ \$/m}^3$ para limpieza inorgánica, resultando en un costo total de $0.51 \text{ \$/m}^3$.

Los costos por uso de membranas de microfiltración pueden ser sumados a los costos por consumo de reactivos empleados en el proceso de coagulación-floculación si se toma como proceso previo al proceso de membranas de microfiltración. En el caso del MNC, el costo total sería de $2.474 \text{ \$/m}^3$ y para el MB sería de $2.031 \text{ \$/m}^3$. Sin embargo y con el fin de resaltar una importante diferencia en los costos de operación entre mecanismos de coagulación; fue mencionado que para una relación HPO:HPI 50:50% COD, considerada una composición promedio en aguas superficiales naturales a nivel mundial, el valor del IDE_{15} para el MB (2.8 %/min) representó varios meses de operación antes de la limpieza de la membrana. Mientras que el valor de IDE_{15} para el MNC (3.5 %/min) representó frecuente limpieza debido a ensuciamiento particular. Por lo que, considerando el costo por la sustitución y limpieza de las membranas de microfiltración (más frecuente para el MNC que para el MB), el costo total para el MNC será aún mayor con respecto al costo del MB.

CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES

El clorhidrato de Al-DADMAC empleado en este estudio obtuvo similares eficiencias de remoción de MOD HPOA e HPIN en comparación con el sulfato de aluminio; sin embargo, la eficiencia de la sustancia activa fue limitada ya que para alcanzar las mismas eficiencias de remoción del sulfato de aluminio, fue requerida la dosis más alta evaluada (15 mg/L). Lo anterior no permitió que el proceso fuera económicamente viable para la remoción de MOD. Por lo tanto, se rechaza la hipótesis establecida en este estudio.

Se estudiaron y optimizaron los procesos de coagulación-floculación y adsorción para la remoción de MOD responsable del ensuciamiento irreversible sobre membranas de microfiltración. Se concluyó que el mejor mecanismo de coagulación-floculación en la remoción de MOD fue el MB con base en las siguientes conclusiones específicas:

- ✓ La máxima remoción de MOD obtenida para los MNC y MB, bajo condiciones óptimas de operación e independientemente de la composición del agua evaluada, se encontraron en los intervalos de 2.21-3.1 mg COD/L (40.2-57.4%) y 2.95-3.82 mg COD/L (54.8-69.8%), respectivamente. La sustancia activa del polímero utilizado (clorhidrato de Al-PDADMAC) no fue eficiente en la remoción de MOD, debido a que se requiere de una alta dosis de coagulante (dosis óptima= 15 mg/L) para obtener un intervalo de remoción de MOD de 1.96-2.23 mg COD/L (36.3-41.3%); lo que permite considerar a este polímero no viable para remover MOD. Dicho intervalo fue incluso menor que los obtenidos en el MNC y MB.
- ✓ La diferencia en la remoción de MOD HPOA, comparando los MB y MP con respecto al MNC, se encontró en el intervalo de 0.27-0.67 mg sustancias húmicas/L independientemente de la composición del agua en estudio. Esto es atribuido a una mayor densidad de carga negativa de las sustancias húmicas a pH 6 (MB) que a pH 5.5 (MNC) (diferencia del 12.5%); además de que la dosis de coagulante óptima del MB es 1.85 veces mayor con respecto a la del MNC. El eficiente desempeño del polímero (MP) en la remoción de esta fracción se debe a la alta dosis óptima del polímero (15 mg/L); no obstante éste fue limitado en la remoción de otras fracciones, lo cual se ve reflejado en la remoción global de MOD expresada como mg COD/L.
- ✓ Con respecto a la fracción HPOB, la diferencia en la remoción comparando mecanismos de coagulación e independientemente de la composición del agua en estudio se encontró en el intervalo de 0.005-0.09 mg anilina/L. La mayor diferencia se presentó comparando los MB y MP con respecto al MNC en las relaciones HPO:HPI total y altamente hidrofóbicas (100:0, 84:16 y 80:20% COD); esto es atribuido a las altas dosis óptimas en los MB y MP en comparación con el MNC. Por otra parte, la baja eficiencia de remoción de MOD HPOB se debe a que esta fracción es la menos abundante en las diferentes relaciones HPO:HPI evaluadas (0.6-3.8%) y más del 80% de la anilina se encuentra en estado protonado (NH_3^+) lo que dificulta su remoción por coagulación-floculación. Por lo tanto, la probabilidad de neutralizar la carga de una molécula menos abundante incrementa con el aumento de la dosis del coagulante.
- ✓ En el caso de la fracción HPON, la diferencia en la remoción comparando mecanismos de coagulación e independientemente de la composición del agua en estudio se encontró en el intervalo de 0.06-0.49 mg ácido gálico/L. La eficiencia de remoción de esta fracción fue más notoria con el MB conforme incrementaba la hidrofobicidad en el agua cruda. Lo anterior porque el ácido gálico es otra de las

moléculas menos abundantes en las relaciones HPO:HPI evaluadas (1.2-7%); no obstante, éste se encuentra casi totalmente ionizado ($\approx 98.3\%$) a los pHs empleados en los mecanismos de coagulación. Por lo que, la eficiencia de remoción de la fracción HPON se atribuyó principalmente a la alta dosis óptima del coagulante en el MB. Similar a la fracción HPOB, la probabilidad de neutralizar la carga de una molécula menos abundante incrementa con el aumento de la dosis del coagulante.

- ✓ La diferencia en la remoción de MOD HPIA, comparando mecanismos de coagulación e independientemente de la composición del agua en estudio, se encontró en el intervalo de 0.08-5.39 mg ácido cítrico/L; sin embargo, los MNC y MB mostraron mayores eficiencias de remoción de esta fracción con respecto al MP. Las especies coagulantes del polímero inorgánico-orgánico utilizado fueron ineficientes en la remoción de MOD HPIA a pesar de su alta dosis óptima y la completa ionización del ácido cítrico, esto probablemente se debió a que estas especies no forman complejos con el ácido cítrico como las especies coagulantes de aluminio; por ello, se deben las mayores eficiencias de remoción de esta fracción con los MNC y MB.
- ✓ Con respecto a la fracción HPIB, la diferencia en la remoción comparando mecanismos de coagulación e independientemente de la composición del agua en estudio se encontró en el intervalo de 0.02-0.23 mg glutatión/L. Los MNC y MB muestran una ligera mayor eficiencia de remoción que el MP a pesar de su baja abundancia en las relaciones HPO:HPI evaluadas (1-6.4%) y su completa ionización en los pHs óptimos de los mecanismos de coagulación. Lo anterior debido probablemente a una mayor densidad de carga positiva en las especies coagulantes de aluminio que en las especies coagulantes del polímero inorgánico-orgánico utilizado.
- ✓ Mientras que para la fracción HPIN, la diferencia en la remoción se encontró en el intervalo de 0.16-0.54 mg polisucrosa/L. La polisucrosa se encuentra disociada en glucosa y fructosa en los pHs óptimos de los mecanismos de coagulación y es una de las fracciones más abundantes en las relaciones HPO:HPI evaluadas (9.6-59.2%); por lo que, la eficiencia de remoción depende principalmente de la dosis óptima del coagulante. Los MB y MP presentaron una mayor eficiencia de remoción de esta fracción con respecto al MNC conforme incrementaba la hidrofiliicidad en el agua. Esto fue atribuido principalmente a las altas dosis óptimas de coagulante en los MB y MP en comparación con el MNC. Similar a la fracción HPOA, el eficiente desempeño del polímero (MP) en la remoción de la fracción HPIN se debe a su alta dosis óptima; sin embargo, éste fue limitado en la remoción de otras fracciones, lo cual se ve reflejado en la remoción global de MOD expresada como mg COD/L.
- ✓ Los valores de los efluentes producidos por el MB así como los del MNC, con excepción de los efluentes de las relaciones HPO:HPI 100:0 y 0:100% COD, cumplen con la recomendación de los proveedores de membranas (< 3 mg/L COD) para post-tratamiento con un sistema de membranas como microfiltración. Esto con la finalidad de minimizar el potencial de ensuciamiento de membranas y aumentar la vida útil de éstas. Por otra parte, ninguno de los efluentes producidos por el MP cumplió con la recomendación de los proveedores de membranas.
- ✓ Los valores residuales de MOD obtenidos posterior al proceso de coagulación-floculación con los MNC y MP no cumplen con el valor establecido por la US EPA (1.8 mg COD/L) para obtener niveles aceptables de SPD en el caso de una post-cloración



al agua tratada. No obstante, los valores residuales de MOD del MB, con excepción de la relación HPO:HPI 100:0% COD, se encuentran próximos al límite establecido (≈ 1.8 mg COD/L).

- ✓ Todos los valores del IDE_{15} para los efluentes producidos con los MNC y MB cumplieron con la recomendación establecida por proveedores de membranas ($< 5\%/min$) por lo que se minimiza el potencial de ensuciamiento e incrementa la vida útil de las membranas. En el caso de los efluentes de las relaciones 84:16 y 50:50% COD del MNC y del efluente de la relación 80:20% COD del MB describen ensuciamiento común por partículas; es decir, frecuente limpieza de membranas. Esto último es indeseable ya que incrementa los costos por el uso y mantenimiento de membranas. No obstante, los valores del IDE_{15} para el efluente de la relación 16:84% COD en el MNC y de los efluentes de las relaciones 50:50 y 20:80% COD en el MB representan varios meses para limpieza de membranas. Esto es deseable porque permite minimizar los costos por el uso y mantenimiento de membranas.
- ✓ La fracción HPOA presenta mayor potencial de ensuciamiento de membranas con respecto a la fracción HPIN, con base en un análisis relacionando la concentración final de estas fracciones y los valores de IDE_{15} en aguas tratadas de las diferentes relaciones HPO:HPI evaluadas.
- ✓ Los flóculos producidos con el MB removieron, mediante el proceso de adsorción, el 61.5% de la concentración residual de la fracción HPOA presente en el agua tratada por el proceso de coagulación-floculación; mientras que los flóculos producidos con el MNC y MP removieron el 50.1 y 29.7% de dicha concentración residual.
- ✓ Los flóculos producidos con el MB y MNC removieron, mediante el proceso de adsorción, el 65.2 y 64.5% de la concentración residual de la fracción HPIN presente en el agua tratada por el proceso de coagulación-floculación; mientras que los flóculos producidos con el MP removieron el 46.4% de dicha concentración residual.
- ✓ A pesar de que la dosis de coagulante óptima del MB es 1.85 veces mayor que la del MNC, el costo por reactivos estimado para el MNC fue 43% mayor que para el MB. Esto debido a que para esta estimación, el costo del ácido sulfúrico (para modificación del pH) representó entre el 93.1-95% del costo total, el costo del coagulante representó entre 1.7-4.5% y el hidróxido de sodio (para modificación del pH) entre el 2.4-3.3% del costo total.
- ✓ La principal desventaja del MB fue que, bajo condiciones óptimas de operación para la máxima remoción de MOD, la producción de lodos fue 2.18 y 1.44 veces mayor que la del MP y MNC, respectivamente. Lo que incrementa los costos por manejo y disposición de lodos.

RECOMENDACIONES

- ❖ Se recomienda aplicar las condiciones óptimas de operación de los MNC y MB en un agua superficial con composición de MOD fraccionada conocida.
- ❖ Se recomienda estudiar el proceso de coagulación-floculación-adsorción-MF utilizando el MB, bajo condiciones óptimas de operación, para determinar el potencial de ensuciamiento irreversible sobre la membrana.



REFERENCIAS

- Adham, S., Chiu, K., Gramith, K., Oppenheimer, J., 2005. Development of a microfiltration and ultrafiltration Knowledge Base. Awwa Research Foundation.
- Amirtharajah, A., Mills, K.M., 1982. RAPID-MIX DESIGN FOR MECHANISMS OF ALUM COAGULATION. J. / Am. Water Work. Assoc.
- Amy, G., Cho, J., 1999. Interactions between natural organic matter (NOM) and membranes: rejection and fouling. *Water Sci. Technol.* 40, 131–139.
- Andía, Y., 2000. Tratamiento de agua - coagulación-floculación. Lima, Perú.
- Aoustin, E., Al, S., Fane, A., Waite, T., 2001. Ultrafiltration of natural organic matter. *Sep. Purif. Technol.* 22-23, 63–78.
- APHA, 1992a. Standard methods for the examination of water and wastewater. pH determination by electrometric method (4500H+B).
- APHA, 1992b. Standard methods for the examination of water and wastewater. Turbidity determination by nephelometric method 2130B.
- APHA, 1998. Standard methods for the examination of water and wastewater. Total Organic Carbon method 5310.
- APHA, AWWA, WEF, 1999. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.
- ASTM, 2002. ASTM D4189-95: Standard Test Method for Silt Density Index (SDI) of Water. ASTM Stand.
- ASTM, 2003. ASTM D2035-80: Standard Practice for Coagulation-Flocculation Jar Test of Water. ASTM Stand.
- Augusto, F., Leandro, H., Mogollon, N., Braga, S., 2013. New materials and trends in sorbents for solid-phase extraction. *TrAC Trends Anal. Chem.* 43, 14–23.
- Aznar, M., Canellas, E., Nerín, C., 2009. Quantitative determination of 22 primary aromatic amines by cation-exchange solid-phase extraction and liquid chromatography mass spectrometry. *J. Chromatogr.* 1216, 5176–5181.
- Bagga, A., Chellam, S., Clifford, D. a., 2008. Evaluation of iron chemical coagulation and electrocoagulation pretreatment for surface water microfiltration. *J. Memb. Sci.* 309, 82–93.
- Baker, R.W., 2012. Membrane Technology and Applications.
- Barbot, E., Moustier, S., Bottero, J.Y., Moulin, P., 2008. Coagulation and ultrafiltration: Understanding of the key parameters of the hybrid process. *J. Memb. Sci.* 325, 520–527.
- Bessiere, Y., Jefferson, B., Goslan, E., Bacchin, P., 2009. Effect of hydrophilic/hydrophobic fractions of natural organic matter on irreversible fouling of membranes. *Desalination* 249, 182–187.
- Bolto, B., Abbt-Braun, G., Dixon, D., Eldridge, R., Frimmel, F., Hesse, S., King, S., Toifl, M., 1999. Experimental evaluation of cationic polyelectrolytes for removing natural organic matter from water. *Water Sci. Technol.* 40, 71–79.
- Bolto, B., Dixon, D., Eldridge, R., King, S., 1998. The Use of Cationic Polymers as Primary Coagulants in Water treatment. In: *Chemical Water and Wastewater Treatment V.* pp. 173–185.
- Bolto, B., Dixon, D., Eldridge, R., King, S., 2001. Cationic polymer and clay or metal oxide combinations for natural organic matter removal. *Water Res.* 35, 2669–2676.
- Bolto, B., Gregory, J., 2007. Organic polyelectrolytes in water treatment. *Water Res.* 41, 2301–2324.
- Bratby, J., 2006. Coagulation and Flocculation in Water and Wastewater Treatment, Water.
- Breton, K., Green, D., 2012. Isolation of saccharides in dairy and soy products by solid-phase extraction coupled with analysis by ligand-exchange chromatography. *Talanta* 100, 384–390.
- Camp, T., 1955. Flocculation and flocculation basins. *Trans. Am. Soc. Civ. Eng.* 120, 1–16.
- Carroll, T., 2000. The fouling of microfiltration membranes by NOM after coagulation treatment. *Water Res.* 34, 2861–2868.
- CEPIS, 1981. Teoría, diseño y control de los procesos de clarificación del agua.
- Chae, S.-R., Yamamura, H., Choi, B., Watanabe, Y., 2009. Fouling characteristics of pressurized and submerged PVDF (polyvinylidene fluoride) microfiltration membranes in a pilot-scale drinking water treatment system under low and high turbidity conditions. *Desalination* 244, 215–226.
- Chapman, D. V., 1996. Water Quality Assessments - A Guide to Use of Biota, Sediments and Water in Environmental Monitoring, Second. ed. World Health Organization.



- ChemAxon, 2015. Chemicalize.org [WWW Document]. URL www.chemicalize.org
- Chen, Y., Dong, B., Gao, N., Fan, J., 2007. Effect of coagulation pretreatment on the fouling of ultrafiltration membrane. *Desalination* 204, 181–188.
- Chiemchaisri, C., Passananon, S., Ngo, H.H., Vigneswaran, S., 2008. Enhanced natural organic matter removal in floating media filter coupled with microfiltration membrane for river water treatment. *Desalination* 234, 335–343.
- Chin, Y., Aiken, G., O'Loughlin, E., 1994. Molecular weight polydispersity and spectroscopic properties of aquatic humic substances. *Environ. Sci. Technol.* 28, 1853–1858.
- Chinnici, F., Spinabelli, U., Riponi, C., Amati, A., 2005. Optimization of the determination of organic acids and sugars in fruit juices by ion-exclusion liquid chromatography. *J. Food Compos. Anal.* 18, 121–130.
- Cho, M.H., Lee, C.H., Lee, S., 2005. Influence of floc structure on membrane permeability in the coagulation-MF process. *Water Sci. Technol.* 51, 143–150.
- Cho, M.H., Lee, C.H., Lee, S., 2006. Effect of flocculation conditions on membrane permeability in coagulation-microfiltration. *Desalination* 191, 386–396.
- Choi, Y.H., Kim, H.S., Kweon, J.H., 2008. Role of hydrophobic natural organic matter flocs on the fouling in coagulation-membrane processes. *Sep. Purif. Technol.* 62, 529–534.
- Chow, C.W.K., Fabris, R., Drikas, M., 2004. A rapid fractionation technique to characterise natural organic matter for the optimisation of water treatment processes. *J. Water Supply Res. Technol. - AQUA* 53, 85–92.
- Chow, C.W.K., Fabris, R., van Leeuwen, J., Wang, D., Drikas, 2008. Assessing Natural Organic Matter Treatability Using High Performance Size Exclusion Chromatography. *Environ. Sci. Technol.* 42 (17), 6683–6689.
- 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, 120–134.
- Chow, C.W.K., van Leeuwen, J., Fabris, R., King, S., Withers, N., Spark, K., Drikas, M., 2000. Enhanced coagulation for removal of dissolved organic carbon—a fractionation approach. In: *Proceedings of the WaterTECH Conference*. Australian Water and Wastewater Association, Sydney, Australia.
- Costa, A.R., de Pinho, M.N., Elimelech, M., 2006. Mechanisms of colloidal natural organic matter fouling in ultrafiltration. *J. Memb. Sci.* 281, 716–725.
- Croue, J.-P., 2000. *Characterization of Natural Organic Matter in Drinking Water*. Awwa Research foundation and American Water Works Association, Denver, CO.
- Croué, J.-P., Lefebvre, E., Martin, B., Legube, B., 1993. Removal of Dissolved Hydrophobic and Hydrophilic Organic Substances During Coagulation/flocculation of. *Water Sci. Technol.* 27, 143–152.
- Davis, J.A., 1982. Adsorption of Natural Dissolved Organic-Matter At the Oxide Water Interface. *Geochim. Cosmochim. Acta* 46, 2381–2393.
- De Regil, J.C., 2012. *Tratamiento de agua de presa mediante clarificación con polímeros y microfiltración*. Universidad Nacional Autónoma de México.
- de Vargas, L., 2004. *Tratamiento de agua para consumo humano: plantas de filtración rápida*. CEPIS OPS Manual 1.
- Department of Biochemistry and Molecular Biophysics, 2004. *Equilibrium constant for sucrose hydrolysis*. Arizona.
- Dubois, M., Gilles, K.A., Hamilton, J.K., Rebers, P.A., Smith, F., 1956. Colorimetric Method for Determination of Sugars and Related Substances. *Anal. Chem.* 28, 350–356.
- Dvorakova, M., Hulín, P., Karabín, M., Dostálek, P., 2007. Determination of polyphenols in beer by an effective method based on solid-phase extraction and high performance liquid chromatography with diode-array detection. *Czech J. Food Sci.* 25, 182–188.
- Economía, S. de, 2001. NMX-AA-034-SCFI-2001, Análisis de agua - determinación de sólidos y sales disueltas en aguas naturales, residuales y residuales tratadas.
- Economía, S. de, 2013. NMX-AA-004-SCFI-2013, Análisis de agua - medición de sólidos sedimentables en aguas naturales, residuales y residuales tratadas.
- Edwards, G., Amirtharajah, A., 1982. Color removal domains of the alum coagulation diagram. *Am. Wat. Wks. Ass. Am. Conf.* Miami Beach, Fla.
- Elimelech, M., Zhu, X., Childress, A.E., Hong, S., 1997. Role of membrane surface morphology in



- colloidal fouling of cellulose acetate and composite aromatic polyamide reverse osmosis membranes. *J. Memb. Sci.* 127, 101–109.
- EPA, U., 2001. The Stage 1 Disinfectants and Disinfection Byproducts Rule: What does it mean to you?
- Fan, L., Harris, J.L., Roddick, F.A., Booker, N.A., 2001. Influence of the characteristics of natural organic matter on the fouling of microfiltration membranes. *Water Res.* 35, 4455–4463.
- Fane, a G., Tang, C.Y., Wang, R., 2011. Membrane Technology for Water: Microfiltration, Ultrafiltration, Nanofiltration, and Reverse Osmosis. In: *Treatise on Water Science*. pp. 301–335.
- Frassanito, R., Rossi, M., Dragani, L., Tallarico, C., Longo, A., Rotilio, D., 1998. New and simple method for the analysis of the glutathione adduct of atrazine. *J. Chromatogr. A* 795, 53–60.
- Gamage, N.P., Chellam, S., 2011. Aluminum electrocoagulation pretreatment reduces fouling during surface water microfiltration. *J. Memb. Sci.* 379, 97–105.
- Gander, M., Jefferson, B., Judd, S., 2000. Aerobic MBRs for domestic wastewater treatment: A review with cost considerations. *Sep. Purif. Technol.* 18, 119–130.
- Gao, B.Y., Wang, Y., Yue, Q.Y., Wei, J.C., Li, Q., 2008. The size and coagulation behavior of a novel composite inorganic-organic coagulant. *Sep. Purif. Technol.* 62, 544–550.
- Gerke, J., 1994. Aluminum complexation by humic substances and aluminum species in the soil solution. *Geoderma* 63, 165–175.
- Ghernaout, D., 2014. The hydrophilic/hydrophobic ratio vs. dissolved organics removal by coagulation - A review. *J. King Saud Univ. - Sci.* 26, 169–180.
- Giordani, S., Gonzáles, L., Morales, A., Quijano, J., Tejada, A., 2008. Factibilidad del uso de polímeros para la clarificación de agua potable en la ciudad de Mérida. *Revista Científica Juvenil*.
- Gosetti, F., Chiuminatto, U., Zampieri, D., Mazzuco, E., Marengo, E., Genaro, M., 2010. A new on-line solid phase extraction high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry method to study the sun light photodegradation of mono-chloroanilines in river water. *J. Chromatogr. A* 1217, 3427–3434.
- Gray, S.R., Ritchie, C.B., Tran, T., Bolto, B. a., 2007. Effect of NOM characteristics and membrane type on microfiltration performance. *Water Res.* 41, 3833–3841.
- Gray, S.R., Ritchie, C.B., Tran, T., Bolto, B. a., Greenwood, P., Buseti, F., Allpike, B., 2008. Effect of membrane character and solution chemistry on microfiltration performance. *Water Res.* 42, 743–753.
- Guo, X., Li, Q., Hu, W., Gao, W., Liu, D., 2009. Ultrafiltration of dissolved organic matter in surface water by a polyvinylchloride hollow fiber membrane. *J. Memb. Sci.* 327, 254–263.
- Gutiérrez, H., De la vara, R., 2008. *Análisis y diseño de experimentos*, Segunda Ed. ed. McGraw-Hill.
- HACH, 2000. *Manual de análisis de agua. Método estándar APHA de platino-cobalto (método 8025), color verdadero y aparente.* HACH.
- Hashino, M., Hirami, K., Katagiri, T., Kubota, N., Ohmukai, Y., Ishigami, T., Maruyama, T., Matsuyama, H., 2011. Effects of three natural organic matter types on cellulose acetate butyrate microfiltration membrane fouling. *J. Memb. Sci.* 379, 233–238.
- Hendricks, D., 2006. *Water Treatment Unit Processes: Physical and Chemical*.
- Hernández, A., Tejerina, F., Arribas, J., Martínez, L., Martínez, F., 1990. *Microfiltración, Ultrafiltración y Osmosis Inversa*. Universidad de Murcia, Madrid.
- Huang, K., Jing, Q., Wei, C., Wu, Y., 2011. Spectrofluorimetric determination of glutathione in human plasma by solid-phase extraction using grapheme as adsorbent. *Spectrochim. Acta Part A* 79, 1860–1865.
- Hussain, S., van Leeuwen, J., Chow, C., Beecham, S., Kamruzzaman, M., Wang, D., Drikas, M., Aryal, R., 2013. Removal of organic contaminants from river and reservoir waters by three different aluminum-based metal salts: Coagulation adsorption and kinetics studies. *Chem. Eng. J.* 225, 394–405.
- Imai, A., Fukushima, T., Matsushige, K., Hwan Kim, Y., 2001. Fractionation and characterization of dissolved organic matter in a shallow eutrophic lake, its inflowing rivers, and other organic matter sources. *Water Res.* 35, 4019–4028.
- Institute, N.W.R., 2006. *Microfiltration 4*. California, USA.
- Irakli, M., Samanidou, V.F., Biliaderis, C.G., Papadoyannis, I.N., 2012. Development and validation of an HPLC-method for determination of free and bound phenolic acids in cereals after solid-phase



- extraction. *Food Chem.* 134, 1624–1632.
- Iwasaki, Y., Hoshi, M., Ito, R., Saito, K., 2006. Analysis of glutathione and glutathione disulfide in human saliva using hydrophilic interaction chromatography with mass spectrometry. *J. Chromatogr. B* 839, 74–79.
- Jermann, D., Pronk, W., Kägi, R., Halbeisen, M., Boller, M., 2008. Influence of interactions between NOM and particles on UF fouling mechanisms. *Water Res.* 42, 3870–8.
- Jermann, D., Pronk, W., Meylan, S., Boller, M., 2007. Interplay of different NOM fouling mechanisms during ultrafiltration for drinking water production. *Water Res.* 41, 1713–1722.
- Jones, K.L., O’Melia, C.R., 2000. Protein and humic acid adsorption onto hydrophilic membrane surfaces: Effects of pH and ionic strength. *J. Memb. Sci.* 165, 31–46.
- Jucker, C., Clark, M., 1994. Adsorption of aquatic humic substances on hydrophobic ultrafiltration membranes. *J. Memb. Sci.* 97, 37–52.
- Judd, S.J., Hillis, P., 2001. Optimisation of combined coagulation and microfiltration for water treatment. *Water Res.* 35, 2895–2904.
- Julien, F., Gueroux, B., Mazet, M., 1994. COMPARAISON DE L’ELIMINATION DE MOLECULES ORGANIQUES PAR COAGULATION-FLOCCULATION ET PAR ADSORPTION SUR FLOCS D’HYDROXYDE METALLIQUE PREFORMES. *Science (80-.)*, 28, 2567–2574.
- Jung, C.W., Son, H.J., Kang, L.S., 2006. Effects of membrane material and pretreatment coagulation on membrane fouling: fouling mechanism and NOM removal. *Desalination* 197, 154–164.
- Kabsch-Korbutowicz, M., 2005. Effect of Al coagulant type on natural organic matter removal efficiency in coagulation/ultrafiltration process. *Desalination* 185, 327–333.
- Kabsch-Korbutowicz, M., 2006. Impact of pre-coagulation on ultrafiltration process performance. *Desalination* 194, 232–238.
- Kalbitz, K., Geyer, S., Geyer, W., 2000. A comparative characterization of dissolved organic matter by means of original aqueous samples and isolated humic substances. *Chemosphere* 40, 1305–1312.
- Kennedy, M.D., Chun, H.K., Quintanilla Yangali, V. a., Heijman, B.G.J., Schippers, J.C., 2005. Natural organic matter (NOM) fouling of ultrafiltration membranes: Fractionation of NOM in surface water and characterisation by LC-OCD. *Desalination* 178, 73–83.
- Kim, H.C., Hong, J.H., Lee, S., 2006. Fouling of microfiltration membranes by natural organic matter after coagulation treatment: A comparison of different initial mixing conditions. *J. Memb. Sci.* 283, 266–272.
- Kimura, K., Maeda, T., Yamamura, H., Watanabe, Y., 2008. Irreversible membrane fouling in microfiltration membranes filtering coagulated surface water. *J. Memb. Sci.* 320, 356–362.
- Kristiana, I., Tan, J., Joll, C. a., Heitz, A., von Gunten, U., Charrois, J.W. a, 2013. Formation of N-nitrosamines from chlorination and chloramination of molecular weight fractions of natural organic matter. *Water Res.* 47, 535–546.
- Kulovaara, M., 1999. Effects of Aquatic Humic Substances on a Hydrophobic 38, 3485–3496.
- Kuo, C., Hung, T., Jeng, W., Hwang, Y., 1993. Extraction, isolation and purification of humic substances. *Bull. Inst. Chem. Acad. Sin.* 40, 91–103.
- Kwon, B., Park, N., Cho, J., 2005. Effect of algae on fouling and efficiency of UF membranes. *Desalination* 179, 203–214.
- Lee, N., Amy, G., Croué, J.-P., 2006. Low-pressure membrane (MF/UF) fouling associated with allochthonous versus autochthonous natural organic matter. *Water Res.* 40, 2357–68.
- Lee, N., Amy, G., Croué, J.P., Buisson, H., 2004. Identification and understanding of fouling in low-pressure membrane (MF/UF) filtration by natural organic matter (NOM). *Water Res.* 38, 4511–4523.
- Lehninger, A., Nelson, D., Cox, M., 1993. *Principles of Biochemistry*.
- Leiknes, T., Ødegaard, H., Myklebust, H., 2004. Removal of natural organic matter (NOM) in drinking water treatment by coagulation-microfiltration using metal membranes. *J. Memb. Sci.* 242, 47–55.
- Lenntech, 2015. *Tecnología de membrana: microfiltración y ultrafiltración [WWW Document]*. URL <http://www.lenntech.es/micro-y-ultra-filtracion.htm> (accessed 10.22.15).
- Li, R., Zhang, Y., Lee, C., Lu, R., Huang, Y., 2010. Development and validation of a hydrophilic interaction liquid chromatographic method for determination of aromatic amines in environmental water. *J. Chromatogr. A* 1217, 1799–1805.



- Liang, H., Gong, W., Li, G., 2008. Performance evaluation of water treatment ultrafiltration pilot plants treating algae-rich reservoir water. *Desalination* 221, 345–350.
- Lin, C., Lin, T., Hao, O.J., 1999. Effects of humic acid substance characteristics on UF performance. *Water Res.* 34, 1097–1106.
- Lin, C.F., Lin, T.Y., Hao, O.J., 2000. Effects of functional group of humic substance on UF performance. *Water Res.* 35, 2395–2402.
- Lohwacharin, J., Takizawa, S., 2009. Effects of nanoparticles on the ultrafiltration of surface water. *J. Memb. Sci.* 326, 354–362.
- Lu, J., Zhang, T., Ma, J., Chen, Z., 2009. Evaluation of disinfection by-products formation during chlorination and chloramination of dissolved natural organic matter fractions isolated from a filtered river water. *J. Hazard. Mater.* 162, 140–145.
- Maartens, A., Swart, P., Jacobs, E., 1999. Removal of natural organic matter by ultrafiltration: Characterisation, fouling and cleaning. *Water Sci. Technol.* 40, 113–120.
- Marambio, O., 2012. Test de carácter ácido [WWW Document]. URL <https://sites.google.com/site/organicaiii/test-de-caracter-acido-1>
- Marcy, C., Zhou, S., Dibiasio, D., 2009. The Effects of Hydrophobic and Hydrophilic Natural Organic Matter on Charged Ultrafiltration Performance.
- Marhaba, T., Pipada, N., 2000. Coagulation: Effectiveness in removing dissolved organic matter fractions. *Environ. Eng. Sci.* 17, 107–115.
- Marhaba, T.F., Van, D., 2000. The variation of mass and disinfection by-product formation potential of dissolved organic matter fractions along a conventional surface water treatment plant. *J. Hazard. Mater.* 74, 133–147.
- Martín, A., Rivera, M., Piña, M., Pérez, S., 2008. Incidencia del gradiente de velocidad en la eficiencia de la electrocoagulación para remover arsénico en un reactor a flujo pistón. *Interciencia* 33, 496–502.
- Matilainen, A., Gjessing, E.T., Lahtinen, T., Hed, L., Bhatnagar, A., Sillanpää, M., 2011. An overview of the methods used in the characterisation of natural organic matter (NOM) in relation to drinking water treatment. *Chemosphere* 83, 1431–1442.
- Matilainen, A., Vepsäläinen, M., Sillanpää, M., 2010. Natural organic matter removal by coagulation during drinking water treatment: A review. *Adv. Colloid Interface Sci.* 159, 189–197.
- Mazet, M., Angbo, L., Serpaud, B., 1990. ADSORPTION DE SUBSTANCES HUMIQUES SUR FLOCS D' HYDROXYDE D' ALUMINIUM PREFORMES. *Water Res.* 24, 1509–1518.
- Meier-Haack, J., Booker, N. a, Carroll, T., 2003. A permeability-controlled microfiltration membrane for reduced fouling in drinking water treatment. *Water Res.* 37, 585–8.
- Michalkiewicz, A., Biesaga, M., Pyrzynska, K., 2008. Solid-phase extraction procedure for determination of phenolic acids and some flavonols in honey. *J. Chromatogr. A.* 1187, 18–24.
- Montgomery, J., 2005. WATER TREATMENT PRINCIPLES AND DESIGN, 2nd editio. ed. John Wiley and Sons Ltd.
- Mossa, M.T.W., Mazet, M., 1991. Influence des sels minéraux sur l'adsorption des acides humiques sur flocs d'hydroxydes de fer preformes. *Environ. Technol.* 12, 725–730.
- Nozaic, D.J., Freese, S.D., Thompson, P., 2001. Longterm experience in the use of polymeric coagulants at Umgeni Water. *Water Sci. Technol. Water Supply* 1, 43–50.
- Park, P.K., Lee, C.H., Choi, S.J., Choo, K.H., Kim, S.H., Yoon, C.H., 2002. Effect of the removal of DOMs on the performance of a coagulation-UF membrane system for drinking water production. *Desalination* 145, 237–245.
- Parsons, S., Jefferson, B., Jarvis, P., Sharp, E., Dixon, D., Bolto, B., Scales, P., 2007. Treatment of waters with elevated organic content. Awwa Research foundation, American Water Works Association, IWA Publishing, Denver, CO.
- Patsias, J., Papadopoulou-Mourkidou, E., 2000. Development of an automated on-line solid-phase extraction-high-performance liquid chromatographic method for the analysis of aniline, phenol, caffeine and various selected substituted aniline and phenol compounds in aqueous matrices. *J. Chromatogr. A.* 904, 171–188.
- Pressdee, J., Veerapaneni, S., Shorney-Darby, H., Clement, J., 2006. Integration of Membrane Filtration Into Water Treatment Systems.
- Qin, J.-J., Oo, M.H., Kekre, K.A., Knops, F., Miller, P., 2006. Reservoir water treatment using hybrid coagulation–ultrafiltration. *Desalination* 193, 344–349.



- Qu, J., Chen, H., Lu, C., Wang, Z., Lin, J.-M., 2012. On-line solid phase extraction of humic acid from environmental water and monitoring with flow-through chemiluminescence. *Analyst* 137, 1824–1830.
- 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. *J. Hazard. Mater.* 140, 325–332.
- Ringbom, A., 1979. *Formación de complejos en química analítica*. Alhambra, Madrid.
- Ritchie, J.D., Purdue, E.M., 2003. Proton-binding study of standard and reference fulvic acids, humic acids, and natural organic matter. *Geochim. Cosmochim. Acta* 67, 85–96.
- Roba, C.A., Jimenez, C., Baciú, C., Beldean-Galea, S., Levei, E., Cordos, E., 2011. Assessment of different sorbents efficiency for solid phase extraction of aquatic humic acids. *Cent. Eur. J. Chem.* 9, 598–604.
- Rodrigues, C., Marta, L., Maia, R., Miranda, M., Ribeirinho, M., Máguas, C., 2007. Application of solid-phase extraction to brewed coffee, caffeine and organic acid determination by UV/HPLC. *J. Food Compos. Anal.* 20, 440–448.
- Rodríguez, F., 2003. *Procesos de potabilización del agua e influencia del tratamiento de ozonización*.
- Rout, D., Verma, R., Agarwal, S., 1999. Polyelectrolyte treatment - An approach for water quality improvement. *Water Sci. Technol.* 40, 137–141.
- Sannigrahi, P., Sullivan, A., Weber, R., Ingall, E., 2006. Characterization of water-soluble organic carbon in urban atmospheric aerosols using solid-state ¹³C-NMR spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.* 40, 666–672.
- Schäfer, A.I., Schwicker, U., Fischer, M.M., Fane, A.G., Waite, T.D., 2000. Microfiltration of colloids and natural organic matter. *J. Memb. Sci.* 171, 151–172.
- Schäfer, A.I., Fane, A.G., Waite, T.D., 2001. Cost factors and chemical pretreatment effects in the membrane filtration of waters containing natural organic matter. *Water Res.* 35, 1509–1517.
- Secretaría de Salud, 2000. NOM-127-SSA1-1994, salud ambiental. Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización., *Diario Oficial de la Federación*.
- Secretaría de Salud, 2007. PROY-NOM-SSA1-250-2007, Agua para uso y consumo humano. Límites máximos permisibles de la calidad del agua, control y vigilancia de los sistemas de abastecimiento.
- Selberg, A., Viik, M., Ehapalu, K., Tenno, T., 2011. Content and composition of natural organic matter in water of Lake Pitkjärv and mire feeding Kuke River (Estonia). *J. Hydrol.* 400, 274–280.
- Sharp, E.L., Parsons, S.A., Jefferson, B., 2006. Seasonal variations in natural organic matter and its impact on coagulation in water treatment. *Sci. Total Environ.* 363, 183–194.
- Sillanpää, M., 2015. *NATURAL ORGANIC MATTER IN WATER - Characterization and Treatment Methods*, First Edit. ed. IWA Publishing.
- Soh, Y.C., Roddick, F., Van Leeuwen, J., 2008. The impact of alum coagulation on the character, biodegradability and disinfection by-product formation potential of reservoir natural organic matter (NOM) fractions. *Water Sci. Technol.* 58, 1173–1179.
- Song, R., Cheng, Y., Tian, Y., Zhang, Z., 2012. A validated solid-phase extraction HPLC method for the simultaneous determination of gallic acid, catechin and epicatechin in rhubarb decoction. *Chin. J. Nat. Med.* 10, 275–278.
- Sool Lee, H., Gyun Kim, C., Il Yoon, T., 2003. Comment on “the interaction of humic substances with cationic polyelectrolytes.” *Water Res.* 37, 715–716.
- Suárez-Luque, S., Mato, I., Huidobro, J., Simal-Lozano, J., 2002. Solid-phase extraction procedure to remove organic acids from honey. *J. Chromatogr. B* 770, 77–82.
- Sullivan, A., Weber, R., 2006. Chemical characterization of the ambient organic aerosol soluble in water: 1, isolation of hydrophobic and hydrophilic fractions with a XAD-8 resin. *J. Geophys. Res.* 111.
- Sutzkover-Gutman, I., Hasson, D., Semiat, R., 2010. Humic substances fouling in ultrafiltration processes. *Desalination* 261, 218–231.
- Szabó, L., 2004. Characterization of alginate humic acid content. *Desalination* 163, 85–91.
- Tong, C., Guo, Y., Liu, W., 2010. Simultaneous determination of five nitroaniline and dinitroaniline isomers in wastewaters by solid-phase extraction and high performance liquid chromatography with



- ultraviolet detection. *Chemosphere* 81, 430–435.
- Trinh, T.K., Kang, L.S., 2011. Response surface methodological approach to optimize the coagulation-flocculation process in drinking water treatment. *Chem. Eng. Res. Des.* 89, 1126–1135.
- Uyak, V., Toroz, I., 2007. Disinfection by-product precursors reduction by various coagulation techniques in Istanbul water supplies. *J. Hazard. Mater.* 141, 320–328.
- Uyguner, C.S., Bekbolet, M., Selcuk, H., 2007. A Comparative Approach to the Application of a Physico-Chemical and Advanced Oxidation Combined System to Natural Water Samples. *Sep. Sci. Technol.* 42, 1405–1419.
- Visco, G., Campanella, L., Nobili, V., 2005. Organic carbons and TOC in waters: an overview of the international norm for its measurements. *Microchem. J.* 79, 185–191.
- Walsh, M., Zhao, N., Gora, S., Gagnon, G., 2009. Effect of coagulation and flocculation conditions on water quality in an immersed ultrafiltration process. *Environ. Technol.* 30, 927–938.
- Wang, J., Guan, J., Santiwong, S.R., Waite, T.D., 2010. Effect of aggregate characteristics under different coagulation mechanisms on microfiltration membrane fouling. *Desalination* 258, 19–27.
- Wang, S., Liu, C., Li, Q., 2011. Fouling of microfiltration membranes by organic polymer coagulants and flocculants: Controlling factors and mechanisms. *Water Res.* 45, 357–365.
- Wang, Y., Gao, B.-Y., Xu, X.-M., Xu, W.-Y., 2010. The effect of total hardness and ionic strength on the coagulation performance and kinetics of aluminum salts to remove humic acid. *Chem. Eng. J.* 160, 150–156.
- Water, P., 2005. Final report project cost estimate peer review of microfiltration supplemental technology demonstration project.
- Weber, W., 1979. Control de la calidad del agua procesos fisicoquímicos. Reverté, Barcelona, España.
- Wei, J.C., Gao, B.Y., Yue, Q.Y., Wang, Y., Lu, L., 2009. Performance and mechanism of polyferric-quaternary ammonium salt composite flocculants in treating high organic matter and high alkalinity surface water. *J. Hazard. Mater.* 165, 789–795.
- Weininger, S., Stermitz, F., 1988. Química orgánica. REVERTE SA.
- Xia, S., Li, X., Liu, R., Li, G., 2005. Pilot study of drinking water production with ultrafiltration of water from the Songhuajiang River (China). *Desalination* 179, 369–374.
- Xia, S., Li, X., Zhang, Q., Xu, B., Li, G., 2007. Ultrafiltration of surface water with coagulation pretreatment by streaming current control. *Desalination* 204, 351–358.
- Yuan, W., Kocic, A., Zydney, A.L., 2002. Analysis of humic acid fouling during microfiltration using a pore blockage-cake filtration model. *J. Memb. Sci.* 198, 51–62.
- Yuan, W., Zydney, A.L., 1999. Humic acid fouling during microfiltration. *J. Memb. Sci.* 157, 1–12.
- Zhang, M., Li, C., Benjamin, M.M., Chang, Y., 2003. Fouling and natural organic matter removal in adsorbent/membrane systems for drinking water treatment. *Environ. Sci. Technol.* 37, 1663–1669.
- Zhao, B., Wang, D., Li, T., Chow, C.W.K., Huang, C., 2010. Influence of floc structure on coagulation-microfiltration performance: Effect of Al speciation characteristics of PACls. *Sep. Purif. Technol.* 72, 22–27.
- Zheng, L., Huaqiang, C., Bingzhi, D., Hao, L., 2011. Characterization of natural organic foulants removed by microfiltration. *Desalination* 277, 370–376.
- Zularisam, a. W., Ismail, a. F., Salim, M.R., Sakinah, M., Hiroaki, O., 2007. Fabrication, fouling and foulant analyses of asymmetric polysulfone (PSF) ultrafiltration membrane fouled with natural organic matter (NOM) source waters. *J. Memb. Sci.* 299, 97–113.
- Zularisam, A.W., Ismail, A.F., Salim, M.R., Sakinah, M., Ozaki, H., 2007. The effects of natural organic matter (NOM) fractions on fouling characteristics and flux recovery of ultrafiltration membranes. *Desalination* 212, 191–208.
- Zularisam, A.W., Ismail, A.F., Salim, R., 2006. Behaviours of natural organic matter in membrane filtration for surface water treatment — a review 194, 211–231.

ANEXOS

ANEXO A

Apartado A1: Mecanismo de Neutralización de Carga (MNC)

Tabla A 1. Matriz experimental establecida por el DFF y resultados de remoción de MOD en MNC

Prueba	pH	Dosis coagulante (mg/L)	GC (s ⁻¹)	GF (s ⁻¹)	Relación HPO:HPI (% COD)	Turbiedad (UNT)	Remoción MOD (mg COD/L)
1	5	63.2	4000	60	50:50	127.5	1.98
2	4.5	122.7	3000	100	0:100	5	1.9
3	5.5	3.6	5000	100	100:0	5	0.56
4	4.5	122.7	3000	20	0:100	250	2.03
5	5	63.2	4000	60	50:50	127.5	2.01
6	4.5	3.6	3000	100	100:0	250	0.03
7	5	63.2	4000	60	50:50	127.5	1.95
8	5	63.2	4000	60	50:50	127.5	1.87
9	4.5	3.6	5000	20	0:100	250	1.75
10	5	63.2	4000	60	50:50	127.5	2.18
11	4.5	122.7	5000	20	100:0	5	1.97
12	5.5	122.7	3000	100	100:0	5	2.79
13	4.5	3.6	3000	20	100:0	5	0.1
14	5.5	122.7	3000	20	100:0	250	1.98
15	5.5	3.6	5000	20	100:0	250	0.67
16	5.5	3.6	3000	20	0:100	5	1.62
17	4.5	3.6	5000	100	0:100	5	1.65
18	5.5	122.7	5000	100	0:100	250	2.42
19	4.5	122.7	5000	100	100:0	250	1.78
20	5.5	3.6	3000	100	0:100	250	1.76
21	5.5	122.7	5000	20	0:100	5	3.59

Apartado A2: Mecanismo de Barrido (MB)

Tabla A 2. Matriz experimental establecida por el DFF y resultados de remoción de MOD en MB

Prueba	pH	Dosis coagulante (mg/L)	TC (s)	GF (s ⁻¹)	Relación HPO:HPI (% COD)	Turbiedad (UNT)	Remoción de MOD (mg COD/L)
1	7.25	104.9	4	60	50:50	127.5	1.83
2	6	165.6	7	20	100:0	5	1.66
3	7.25	104.9	4	60	50:50	127.5	2.02
4	8.5	165.6	1	100	100:0	5	1.75
5	6	165.6	7	100	100:0	250	1.29
6	8.5	165.6	1	20	100:0	250	1.62
7	8.5	165.6	7	20	0:100	5	2.5
8	8.5	44.2	7	100	100:0	5	0.04
9	6	44.2	1	20	100:0	5	1.94
10	7.25	104.9	4	60	50:50	127.5	2.02
11	6	44.2	7	100	0:100	5	1.62
12	7.25	104.9	4	60	50:50	127.5	1.9
13	6	165.6	1	100	0:100	5	4.48
14	8.5	44.2	1	100	0:100	250	1.67
15	8.5	165.6	7	100	0:100	250	2.64



16	6	44.2	1	100	100:0	250	1.45
17	6	44.2	7	20	0:100	250	1.74
18	7.25	104.9	4	60	50:50	127.5	2.33
19	8.5	44.2	7	20	100:0	250	1.18
20	6	165.6	1	20	0:100	250	2.32
21	8.5	44.2	1	20	0:100	5	1.39

Apartado A3: Mecanismo de Puente (MP)

Tabla A 3. Matriz experimental establecida por el DFF y resultados de remoción de MOD en MP

Prueba	pH	Dosis coagulante (mg/L)	GC (s⁻¹)	TC (s)	GF (s⁻¹)	Relación HPO:HPI (% COD)	Turbiedad (UNT)	Remoción de MOD (mg COD/L)
1	5	5	800	30	20	0:100	5	1.84
2	5	1	400	60	20	100:0	5	0.23
3	5	5	400	30	100	100:0	250	0.51
4	5	1	800	30	20	100:0	250	0.03
5	5	5	400	30	20	100:0	5	0.14
6	5	5	800	60	100	100:0	5	0.2
7	8	5	400	30	20	0:100	250	1.25
8	5	5	800	30	100	0:100	250	1.71
9	5	5	400	60	20	0:100	250	1.94
10	6.5	3	600	45	60	50:50	127.5	0.67
11	8	1	800	60	20	100:0	250	0.09
12	5	1	400	30	100	0:100	5	1.33
13	8	5	400	30	100	0:100	5	1.62
14	5	1	400	60	100	100:0	250	0.01
15	5	1	800	60	100	0:100	250	1.64
16	5	5	800	60	20	100:0	250	0.38
17	8	5	800	60	20	0:100	5	1.58
18	8	5	400	60	20	100:0	5	0.01
19	5	5	400	60	100	0:100	5	1.65
20	8	1	400	60	20	0:100	250	0.87
21	8	5	800	30	100	100:0	5	0.29
22	5	1	800	60	20	0:100	5	0.89
23	8	1	400	30	100	100:0	250	0.16
24	8	5	400	60	100	100:0	250	0.43
25	8	1	800	30	100	0:100	250	1.04
26	5	1	400	30	20	0:100	250	0.88
27	6.5	3	600	45	60	50:50	127.5	0.67
28	8	1	800	30	20	0:100	5	1.38
29	6.5	3	600	45	60	50:50	127.5	0.68
30	6.5	3	600	45	60	50:50	127.5	0.7
31	8	1	400	30	20	100:0	5	0.47
32	8	5	800	60	100	0:100	250	1.05
33	5	1	800	30	100	100:0	5	0.2
34	8	1	800	60	100	100:0	5	0.02
35	6.5	3	600	45	60	50:50	127.5	0.68
36	8	1	400	60	100	0:100	5	1.15
37	8	5	800	30	20	100:0	250	0.47

ANEXO B

Establecimiento y montaje de técnicas analíticas y experimentales para la determinación y cuantificación de los compuestos modelo de la MOD fraccionada mediante EFS y HPLC-DAD o espectrofotometría

Como se mencionó, debido a la naturaleza química de cada fracción de la MOD es prácticamente imposible obtener una técnica analítica que nos permita determinar y cuantificar simultáneamente cada una de las fracciones de la MOD en una muestra de agua. Por lo que, el desarrollo de las técnicas analíticas y experimentales para los compuestos modelo de la MOD iniciaron de manera individual.

B1. Ácidos Fúlvicos y Húmicos (fracción HPOA)

Los Ácidos Fúlvicos (AF) y Húmicos (AH) representan a la fracción HPOA de la MOD. La cuantificación de estos compuestos modelo fue realizada por espectrofotometría a una longitud de onda de 285 y 254 nm, respectivamente (Chin *et al.*, 1994; Kalbitz *et al.*, 2000; Selberg *et al.*, 2011). La Figura B1 presenta las curvas de calibración generadas para la cuantificación de AF y AH.

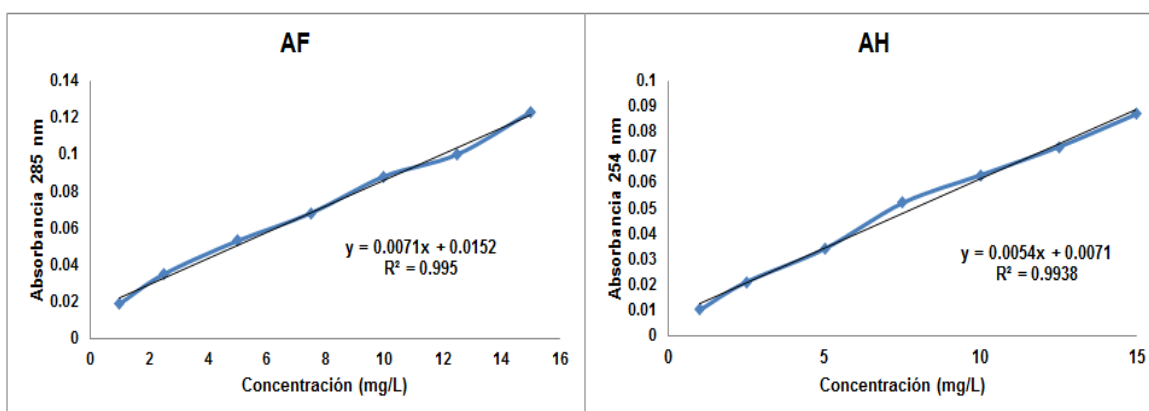


Figura B 1. Curvas de calibración de AF y AH.

La Figura B1 muestra que, para los AF y AH, la respuesta es lineal con un excelente ajuste de los datos a la ecuación ($r^2 = 0.995$ y 0.9938 , respectivamente) en los intervalos analizados. Después de realizar una serie de experimentos con los diferentes cartuchos (Oasis HLB, Hypersep retain AX y Strata X), diferentes eluyentes y mezclas de éstos; se estableció la máxima eficiencia de recuperación de cada compuesto modelo de la MOD. La Tabla B1 muestra las condiciones empleadas en EFS para obtener la máxima recuperación de AF y AH presentes en agua de manera individual.

Tabla B 1. Condiciones de extracción y elución en EFS para la recuperación de AF y AH

Compuesto	Ácidos fúlvicos y húmicos
Cartucho	OASIS HLB (3.9x150 mm)
Acondicionamiento del cartucho	Acetona, ácido acético/agua (30:70%, v/v)
Muestra	Acidificada (pH 1.3)
Elución	AF: etanol-agua alcalina (pH 13) (80:20%, v/v) AH: agua alcalina (pH 13)-etanol (80:20%, v/v)
Recuperación (%±σ)	AF: 89.6±4.7 AH: 97.8±6.5

La Tabla B1 presenta una alta eficiencia de recuperación para ambos compuestos modelo de la fracción HPOA (AF y AH, 89.6 y 97.8%, respectivamente). A continuación se muestra en detalle el procedimiento para la recuperación de AF y AH presentes en agua de manera individual.

Procedimiento para la recuperación de AF presentes en agua mediante EFS

- Tomar 25 mL de muestra a una concentración de 15 mg/L y se modificó el pH \approx 1.1. Ácido sulfúrico fue utilizado para la modificación del pH.
- Cartucho Oasis HLB fue acondicionado con 3 mL acetona y 3 mL ácido acético/agua destilada (30:70%, v/v).
- La muestra fue alimentada al cartucho a una velocidad de flujo entre 1-2 mL/min.
- Extraer los AF con 6 mL de eluyente agregados en el siguiente orden: 3 mL etanol, 1.2 mL agua destilada pH 13, 1.8 mL etanol. Es importante resaltar que, el orden antes mencionado debe ser agregado de manera individual; es decir, agregar primero 3 mL etanol y eluir, después agregar 1.2 mL agua destilada pH 13 y eluir, finalmente 1.8 mL etanol y eluir. Se obtiene una elución de 6 mL de AF en una mezcla de etanol-agua destilada pH 13 (80:20%, v/v).
- Tomar 1 mL de la solución eluida, previamente agitada, y se afora a 10 mL con una solución etanol-agua destilada pH 13 (80:20%, v/v).
- Cuantificar los AF mediante espectrofotometría a 285 nm.

Procedimiento para la recuperación de AH presentes en agua mediante EFS

- Tomar 25 mL de muestra a una concentración de 15 mg/L y se modificó el pH \approx 1.1. Ácido sulfúrico fue utilizado para la modificación del pH.
- Cartucho Oasis HLB fue acondicionado con 3 mL acetona y 3 mL ácido acético/agua destilada (30:70%, v/v).
- La muestra fue alimentada al cartucho a una velocidad de flujo entre 1-2 mL/min.
- Extraer los AH con 6 mL de eluyente agregados en el siguiente orden: 3 mL agua destilada pH 13, 1.2 mL etanol, 1.8 mL agua destilada pH 13. Es importante resaltar que, el orden antes mencionado debe ser agregado de manera individual; es decir, agregar primero 3 mL agua destilada pH 13 y eluir, después agregar 1.2 mL etanol y eluir, finalmente 1.8 mL agua destilada pH 13 y eluir. Se obtiene una elución de 6 mL de AH en una mezcla de agua destilada pH 13-etanol (80:20%, v/v).
- Tomar 1 mL de la solución eluida, previamente agitada, y se afora a 10 mL con una solución etanol-agua destilada pH 13 (80:20%, v/v).
- Cuantificar AH mediante espectrofotometría a 254 nm.

B2. Ácido Gálico (fracción HPON)

El Ácido Gálico (AG) representa a la fracción HPON de la MOD. La cuantificación de AG se realizó mediante HPLC con arreglo de diodos (HPLC-DAD). La Figura B2 presenta la curva de calibración generada para la cuantificación de AG en agua.

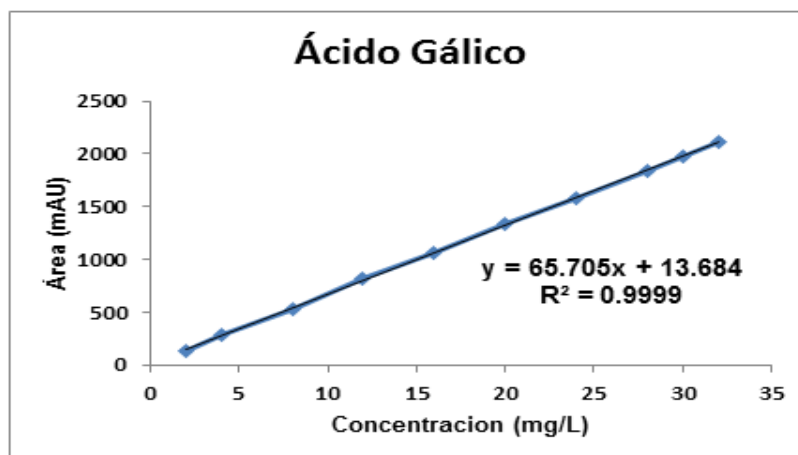


Figura B 2. Curva de calibración de AG.

La Figura B2 muestra la curva de calibración generada para la cuantificación de AG en un intervalo de 2-32 mg/L. Los resultados muestran una respuesta lineal en dicho intervalo con un excelente ajuste de los datos a la ecuación ($r^2 = 0.9999$). La Tabla B2 presenta las características y condiciones de operación del equipo HPLC-DAD para la determinación y cuantificación de AG.

Tabla B 2. Características y condiciones de operación del equipo HPLC-DAD para determinar y cuantificar AG

Equipo	HPLC Agilent 1100 series
Columna	C18-Ar ACE 150x4.5 mm.
Fase móvil	Metanol-ACN-Fosfato de sodio 0.1M.
Velocidad	1 mL/min.
Volumen de inyección	30 μ L.
Longitud de onda	265 nm.

Después de realizar una serie de experimentos con los diferentes cartuchos (Oasis HLB, Hypersep retain AX y Strata X), diferentes eluyentes y mezclas de éstos; se establecieron las condiciones empleadas en EFS para la máxima eficiencia de recuperación del ácido gálico presente en agua de manera individual (Tabla B3).

Tabla B 3. Condiciones de extracción y elución en EFS para la recuperación de AG

Compuesto	Ácido gálico
Cartucho	OASIS HLB (3.9x150 mm)
Acondicionamiento del cartucho	Metanol, ácido acético/agua (30;70%, v/v)
Muestra	Acidificada (pH \approx 1.3)
Elución	Metanol
Recuperación (% $\pm\sigma$)	89.3 \pm 3.8

La Tabla B3 presenta una alta eficiencia de recuperación de AG (89.3%). A continuación se muestra en detalle el procedimiento para la recuperación de AG presente en agua de manera individual, el cromatograma obtenido para AG y su espectro de absorción.

Procedimiento para la recuperación de AG presente en agua mediante EFS

- Tomar 25 mL de muestra a una concentración de 15 mg/L y se modificó el pH≈1.3. Ácido sulfúrico fue utilizado para la modificación del pH.
- Cartucho Oasis HLB fue acondicionado con 3 mL metanol y 3 mL ácido acético/agua destilada (30:70%, v/v).
- La muestra fue alimentada al cartucho a una velocidad de flujo entre 1-2 mL/min.
- Extraer el AG con 5 mL metanol.
- Tomar 0.5 mL de la solución eluida, previamente agitada, y se afora a 10 mL con agua destilada.
- Filtrar (0.45 µm) e inyectar al HPLC para su cuantificación.

La Figura B3 muestra el cromatograma que representa el AG y su espectro de absorción, los cuales fueron determinados en un tiempo de retención aproximado a 2.8 minutos y una máxima absorción de 265 nm, respectivamente.

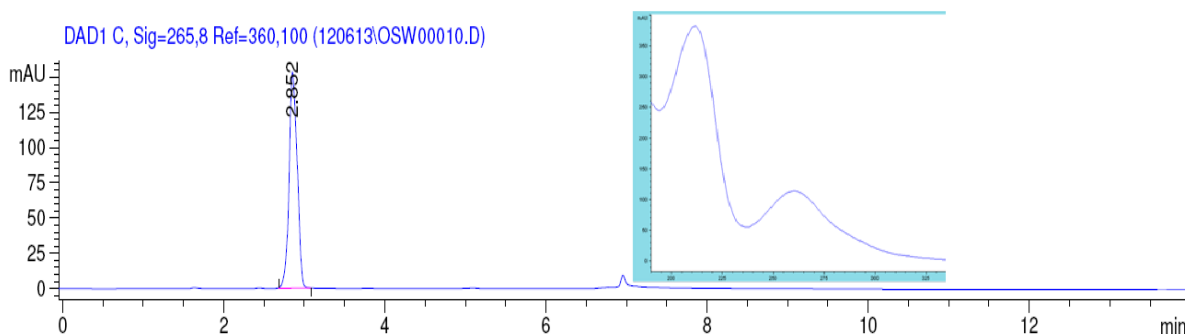


Figura B 3. Cromatograma y espectro de absorción del AG.

B3. Anilina (fracción HPOB)

La Anilina (AN) representa a la fracción HPOB de la MOD. La determinación y cuantificación de AN se realizó mediante HPLC con arreglo de diodos (HPLC-DAD) bajo las mismas condiciones establecidas para AG excepto la longitud de onda (230 nm) (Tabla B2). La Figura B4 presenta la curva de calibración generada para la cuantificación de AN en agua.

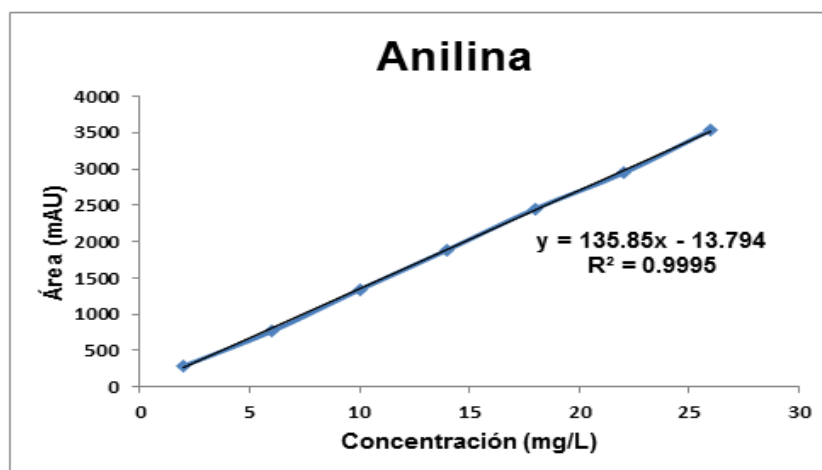


Figura B 4. Curva de calibración de AN.

La Figura B4 muestra la curva de calibración generada para la cuantificación de AN en un intervalo de 2-26 mg/L. Los resultados muestran una respuesta lineal en dicho intervalo con un excelente ajuste de los datos a la ecuación ($r^2 = 0.9995$). Después de realizar una serie de experimentos, con los diferentes cartuchos (Oasis HLB, Hypersep retain AX y Strata X), diferentes eluyentes y mezclas de éstos, se establecieron las condiciones empleadas en EFS para la máxima eficiencia de recuperación de anilina presente en agua de manera individual (Tabla B4).

Tabla B 4. Condiciones de extracción y elución de AN

Compuesto	Anilina
Cartucho	OASIS HLB (3.9x150 mm)
Acondicionamiento del cartucho	Metanol, agua destilada
Muestra	Alcalina (pH≈13)
Elución	Metanol/ácido acético (100/3 y 100/6 (v/v))
Recuperación (%±σ)	95.8±4.1

La Tabla B4 presenta una alta eficiencia de recuperación de AN (95.8%). A continuación se muestra en detalle el procedimiento para la recuperación de AN presente en agua de manera individual, el cromatograma obtenido para AN y su espectro de absorción.

Procedimiento para la recuperación de AN presente en agua mediante EFS

- Tomar 25 mL de muestra a una concentración de 15 mg/L y se modificó el pH≈13. Solución de hidróxido de sodio (1M) fue utilizada para la modificación del pH.
- Cartucho Oasis HLB fue acondicionado con 3 mL metanol y 3 mL agua destilada.
- La muestra fue alimentada al cartucho a una velocidad de flujo entre 1-2 mL/min.
- Enjuagar el cartucho con 5 mL agua destilada.
- Extraer la AN con 5 mL (1.67 mL mezcla metanol-ácido acético (100/3, (v/v)) y 3.33 mL mezcla metanol-ácido acético (100/6, (v/v))).
- Diluir 1 mL de la solución eluida, previamente agitada, en 10 mL con agua destilada.
- Filtrar (0.45 µm) e inyectar al HPLC para su cuantificación.

La Figura B5 muestra el cromatograma que representa el AN y su espectro de absorción, los cuales fueron determinados en un tiempo de retención aproximado a 12.4 minutos y una máxima absorción de 230 nm, respectivamente.

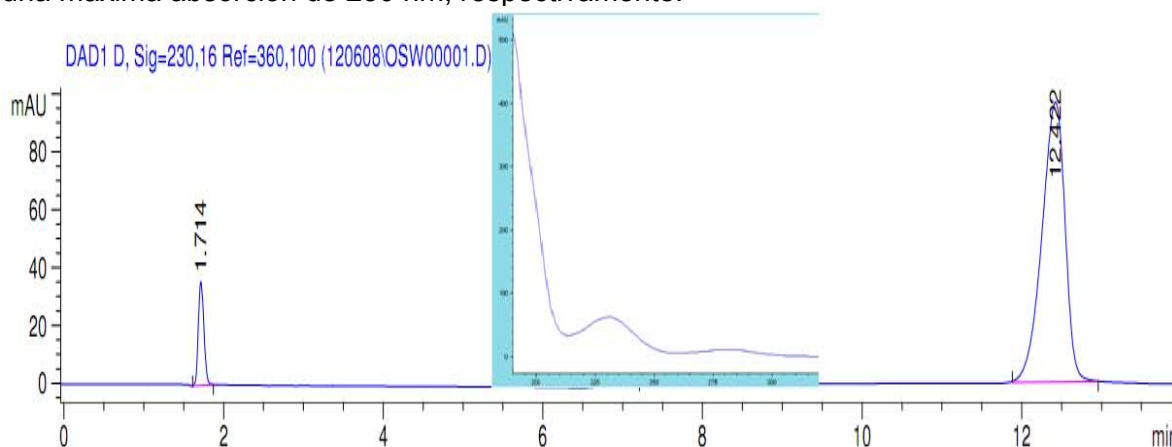


Figura B 5. Cromatograma y espectro de absorción de AN.

B4. Ácido Cítrico (fracción HPIA)

El Ácido Cítrico (AC) representa a la fracción HPIA de la MOD. La determinación y cuantificación de AC se realizó mediante HPLC-DAD. La Figura B6 presenta la curva de calibración generada para la cuantificación de AC en agua.

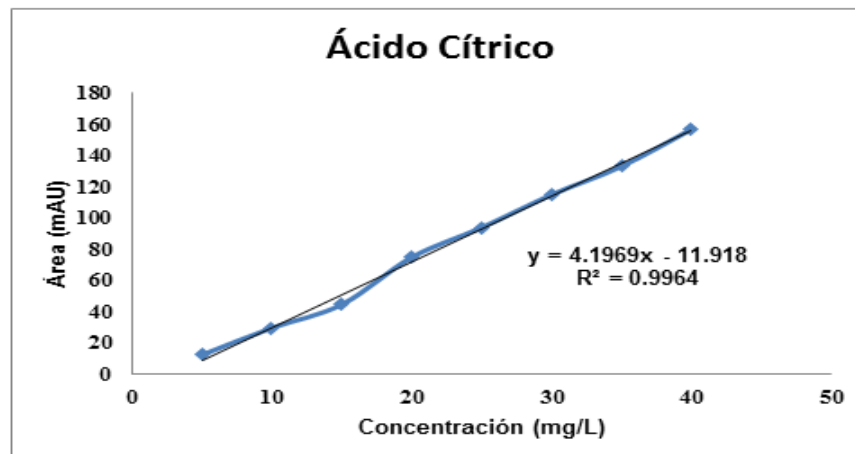


Figura B 6. Curva de calibración del AC.

La Figura B6 muestra la curva de calibración generada para la cuantificación de AC en un intervalo de 5-40 mg/L. Los resultados muestran una respuesta lineal en dicho intervalo con un excelente ajuste de los datos a la ecuación ($r^2 = 0.9964$). La Tabla B5 presenta las características y condiciones de operación del equipo HPLC para la cuantificación de AC.

Tabla B 5. Características y condiciones de operación del equipo HPLC-DAD para determinar y cuantificar AC

Equipo	HPLC Agilent 1100 series
Columna	HAMILTON PRP-X110S 7 μ m.
Fase móvil	Ácido sulfúrico 0.01N
Velocidad	1 mL/min.
Volumen de inyección	100 μ L.
Longitud de onda	220 nm.

Después de realizar una serie de experimentos, con los diferentes cartuchos (Oasis HLB, Hypersep retain AX y Strata X), diferentes eluyentes y mezclas de éstos, se establecieron las condiciones empleadas en EFS para la máxima eficiencia de recuperación de ácido cítrico presente en agua de manera individual (Tabla B6).

Tabla B 6. Condiciones de extracción y elución del AC

Compuesto	Ácido cítrico
Cartucho	Hypersep Retain AX (3.9x150 mm)
Acondicionamiento del cartucho	Hidróxido de sodio 0.1M
Muestra	Sin ajuste de pH (pH 4.1)
Elución	Ácido sulfúrico 0.01N
Recuperación (% $\pm\sigma$)	89.8 \pm 2.8

La Tabla B6 presenta una alta eficiencia de recuperación de AC (89.8%). A continuación se muestra en detalle el procedimiento para la recuperación de AC presente en agua de manera individual, el cromatograma obtenido para AC y su espectro de absorción.

Procedimiento para la recuperación de AC presente en agua mediante EFS

- Tomar 25 mL de muestra a una concentración de 15 mg/L sin modificar el pH.
- Cartucho Hypersep retain AX fue acondicionado con 5 mL NaOH (0.1M).
- La muestra fue alimentada al cartucho a una velocidad de flujo entre 1-2 mL/min.
- Extraer el AC con 5 mL ácido sulfúrico (0.1M).
- Evaporar 1 mL de la solución eluida, previamente agitada, y reconstituir en 3 mL de agua destilada.
- Filtrar (0.45 µm) e inyectar al HPLC para su cuantificación.

La Figura B7 muestra el cromatograma que representa el AC y su espectro de absorción, los cuales fueron determinados en un tiempo de retención aproximado a 4.1 minutos y una máxima absorción de 220 nm, respectivamente.

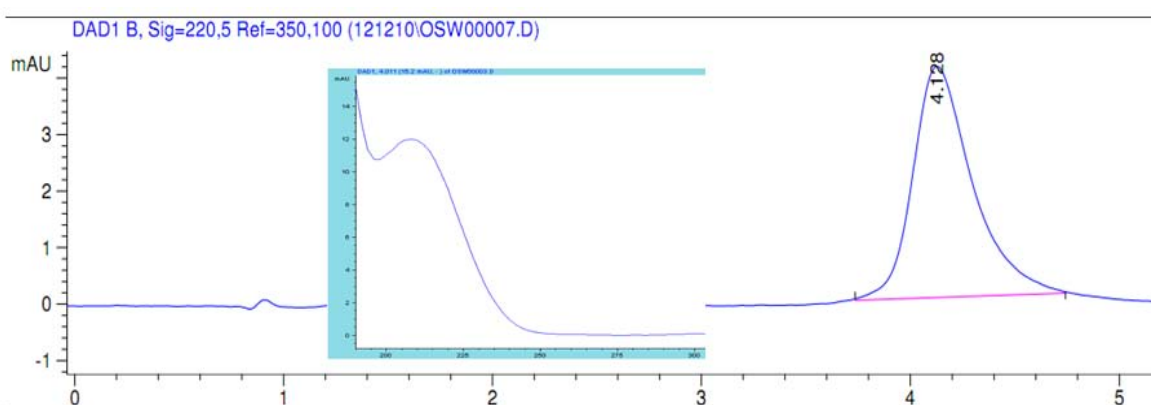


Figura B 7. Cromatograma y espectro de absorción de AC.

B5. Polisucrosa (fracción HPIN)

La Polisucrosa (PS) representa a la fracción HPIN de la MOD. La determinación y cuantificación de este compuesto modelo fue realizada por espectrofotometría a una longitud de onda de 490 nm de acuerdo al procedimiento establecido por Dubois *et al.* (1956) para cuantificar sucrosa. La Figura B8 presenta la curva de calibración generada para la cuantificación de PS.

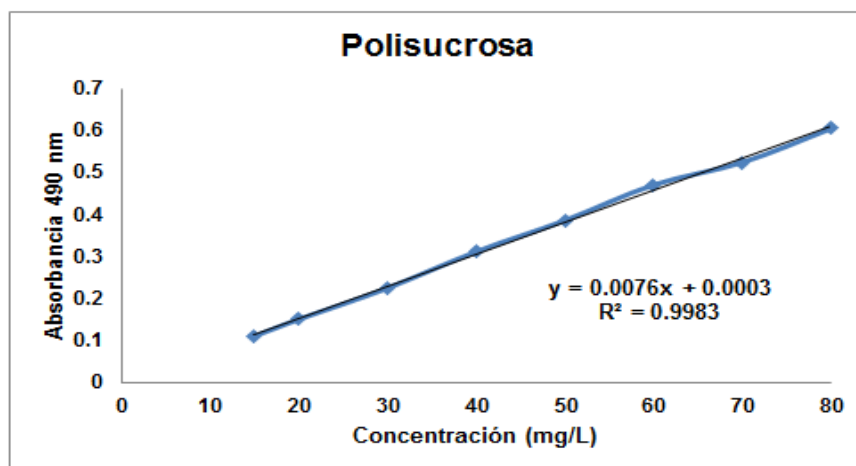


Figura B 8. Curva de calibración de PS.

La Figura B8 muestra la curva de calibración generada para la cuantificación de PS en un intervalo de 15-80 mg/L. Los resultados muestran una respuesta lineal en dicho intervalo con un excelente ajuste de los datos a la ecuación ($r^2 = 0.9983$). Después de realizar una serie de experimentos, con los diferentes cartuchos (Oasis HLB, Hypersep retain AX y Strata X), diferentes eluyentes y mezclas de éstos, se establecieron las condiciones empleadas en EFS para la máxima eficiencia de recuperación de polisucrosa presente en agua de manera individual (Tabla B7).

Tabla B 7. Condiciones de extracción y elución de PS

Compuesto	Polisucrosa
Cartucho	OASIS HLB (3.9x150 mm)
Acondicionamiento del cartucho	Acetona, agua destilada
Muestra	Acidificada (pH≈1.3)
Elución	Ácido acético-agua (60:40%, v/v)
Recuperación (%±σ)	80±2.4

La Tabla B7 presenta una aceptable eficiencia de recuperación de PS (80%). A continuación se muestra en detalle el procedimiento para la recuperación de PS presente en agua de manera individual y el procedimiento establecido por Dubois *et al.* (1956) para la cuantificación de sucrosa.

Procedimiento para la recuperación de PS presente en agua mediante EFS

- Tomar 25 mL de muestra a una concentración de 30 mg/L y se modificó el pH≈1.3. Ácido sulfúrico fue utilizado para la modificación del pH.
- Cartucho Oasis HLB fue acondicionado con 3 mL acetona y 3 mL agua destilada.
- La muestra fue alimentada al cartucho a una velocidad de flujo entre 1-2 mL/min.
- Extraer la PS con 5 mL ácido acético-agua destilada (60:40% v/v).
- Tomar 1 mL de la solución eluida, previamente agitada, y realizar el procedimiento establecido por Dubois *et al.* (1956).

Procedimiento para la determinación de sucrosa establecido por Dubois *et al.* (1956):

- ✓ Agregar 1 mL de la muestra a analizar en un tubo de ensaye.
- ✓ Agregar 1 mL de una solución 5% fenol en agua y agitar.
- ✓ Agregar 5 mL de ácido sulfúrico concentrado (agregarlo sobre el seno del líquido).
- ✓ Dejar reaccionar la mezcla por 10 minutos.
- ✓ Agitar el tubo y colocarlo en baño maría entre 25-30°C entre 10-20 minutos.
- ✓ Medir la absorbancia de la mezcla a 490 nm.

B6. Glutación (fracción HPIB)

El Glutación (GL) representa a la fracción HPIB de la MOD. La determinación y cuantificación de GL se realizó mediante HPLC con arreglo de diodos (HPLC-DAD) bajo las mismas condiciones establecidas para AG y AN excepto la longitud de onda (220 nm) (Tabla B2). La Figura B9 presenta la curva de calibración generada para la cuantificación de GL en agua.

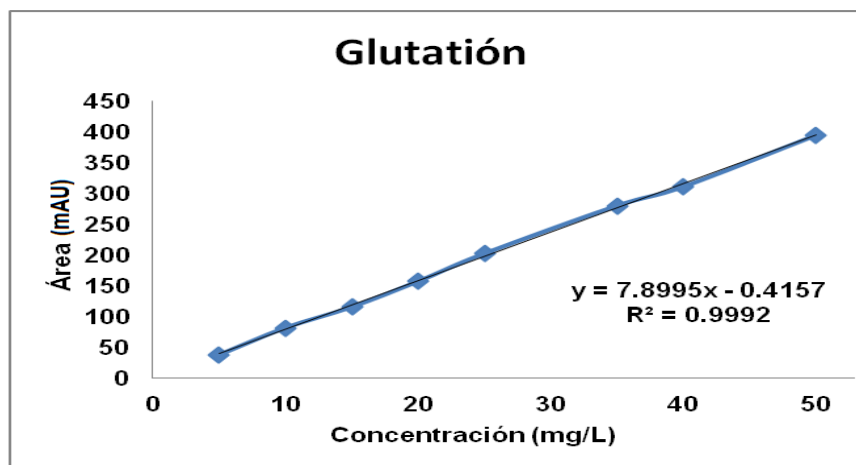


Figura B 9. Curva de calibración de GL.

La Figura B9 muestra la curva de calibración generada para la cuantificación de GL en un intervalo de 5-50 mg/L. Los resultados muestran una respuesta lineal en dicho intervalo con un excelente ajuste de los datos a la ecuación ($r^2 = 0.9992$). Después de realizar una serie de experimentos, con los diferentes cartuchos (Oasis HLB, Hypersep retain AX y Strata X), diferentes eluyentes y mezclas de éstos, se establecieron las condiciones empleadas en EFS para la máxima eficiencia de recuperación de glutatión presente en agua de manera individual (Tabla B8).

Tabla B 8. Condiciones de extracción y elución de GL

Compuesto	Glutión
Cartucho	Hypersep Retain AX (3.9x150 mm)
Acondicionamiento del cartucho	Acetona, ácido acético/agua (30:70%, v/v)
Muestra	Sin ajuste de pH (pH 3.9)
Elución	Metanol-ácido acético (100:3 y 100:6, (v/v))
Recuperación (%±σ)	64.2±4.2

La Tabla B8 presenta una aceptable recuperación de GL (64.2%). A continuación se muestra en detalle el procedimiento para la recuperación de GL presente en agua de manera individual, el cromatograma obtenido para GL y su espectro de absorción.

Procedimiento para la recuperación de GL presente en agua mediante EFS

- Tomar 25 mL de muestra a una concentración de 15 mg/L sin modificar el pH.
- Cartucho Hypersep retain AX fue acondicionado con 3 mL acetona y 3 mL ácido acético/agua destilada (30:70%, v/v).
- La muestra fue alimentada al cartucho a una velocidad de flujo entre 1-2 mL/min.
- Extraer el GL con 5 mL (1.67 mL mezcla metanol-ácido acético (100/3, (v/v)) y 3.33 mL mezcla metanol-ácido acético (100/6, (v/v))).
- Evaporar 1 mL de la solución eluida, previamente agitada, y reconstituir en 3 mL de agua destilada a pH 2.5 (pH modificado con HNO₃).
- Filtrar (0.45 μm) e inyectar al HPLC para su cuantificación.

La Figura B10 muestra el cromatograma que representa el GL y su espectro de absorción, los cuales fueron determinados en un tiempo de retención aproximado a 1.7 minutos y una máxima absorción de 220 nm, respectivamente.

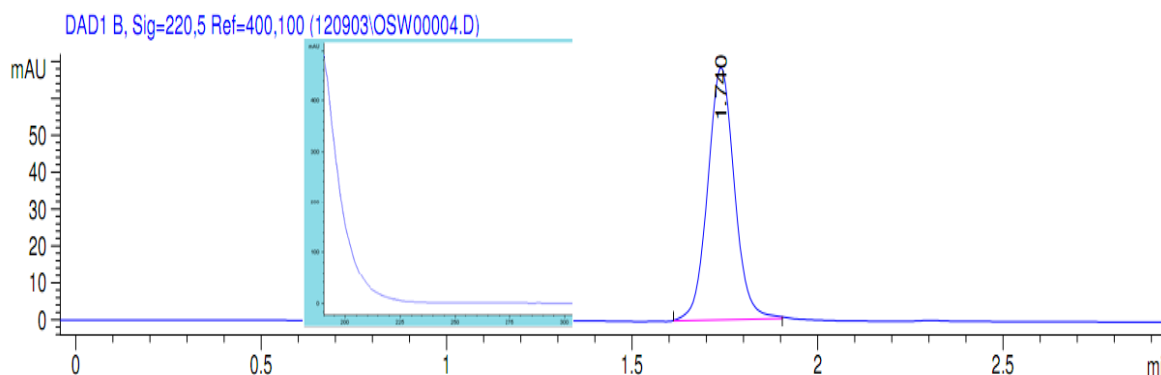


Figura B 10. Cromatograma y espectro de absorción del GL.

Posterior al desarrollo de las técnicas para la determinación y cuantificación de los compuestos modelo de la MOD de manera individual, se realizaron pruebas de EFS con la finalidad de determinar la recuperación de los compuestos modelo a partir de una solución preparada con todos los compuestos modelo de la MOD. Para estas pruebas se preparó una solución con compuestos modelo de MOD perteneciente a la relación HPO:HPI 50:50% COD.

B7. Sustancias Húmicas (SH = AF+AH) (fracción HPOA) en solución preparada con todos los compuestos modelo

La determinación y cuantificación de SH fue realizada por espectrofotometría a una longitud de onda de 254 nm (Kalbitz *et al.*, 2000; Selberg *et al.*, 2011). Es importante mencionar que, cuando el AF y AH se encuentran en solución, es complicado cuantificar la concentración de cada uno en la solución debido a la interferencia que genera uno con respecto del otro a 285 y 254 nm; por lo que, la cuantificación se realizó como SH tomando en cuenta una composición fija de AF+AH (70-30% expresado como Carbono Orgánico Disuelto (COD)) de acuerdo a lo analizado en literatura para la composición de SH en aguas superficiales (Aoustin *et al.*, 2001; Kabsch-Korbutowicz, 2006; Sharp *et al.*, 2006). La Figura B11 presenta la curva de calibración generada para la cuantificación de SH.

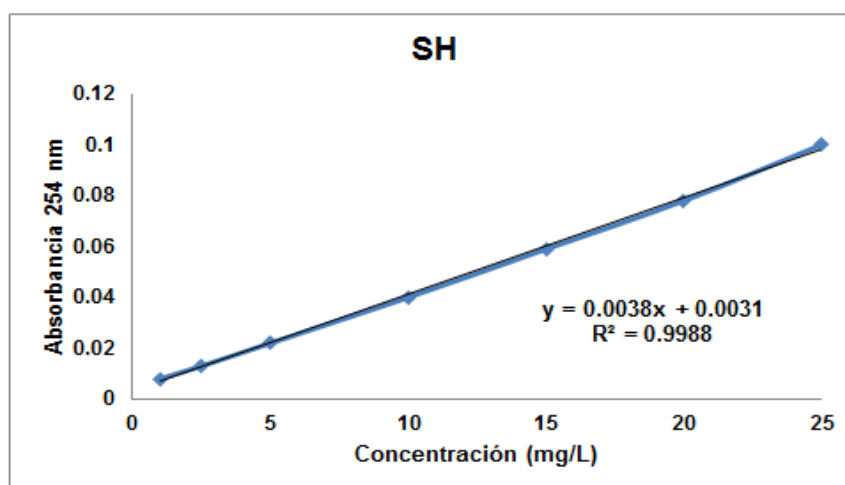


Figura B 11. Curva de calibración de SH.

La Figura B11 muestra la curva de calibración generada para la cuantificación de SH en un intervalo de 0.5-25 mg/L. Los resultados muestran una respuesta lineal en dicho intervalo con un excelente ajuste de los datos a la ecuación ($r^2 = 0.9988$). Las condiciones empleadas en EFS para obtener la máxima recuperación de SH, presentes en una solución preparada con todos los compuestos modelo de la MOD, son similares a las establecidas en la Tabla B1 para AF y AH. La elución fue realizada con una solución etanol-agua pH 13 (70:30%, v/v) obteniendo una recuperación de SH de $66.1 \pm 4.4\%$. A continuación se muestra en detalle el procedimiento para la recuperación de SH presentes en una solución preparada con todos los compuestos modelo de la MOD.

Procedimiento para la recuperación de SH presente en solución preparada mediante EFS

- Tomar 25 mL de muestra de SH en solución preparada con todos los compuestos modelo de la MOD (4.05 mg/L AF + 2.91 mg/L AH = 70% AF + 30% AH expresados como COD) y se modificó el $\text{pH} \approx 1.1$. Ácido sulfúrico fue utilizado para la modificación del pH.
- Cartucho Oasis HLB fue acondicionado con 3 mL acetona y 3 mL ácido acético/agua destilada (30:70%, v/v).
- La muestra fue alimentada al cartucho a una velocidad de flujo entre 1-2 mL/min.
- Extraer las SH con 6 mL de eluyente agregados en el siguiente orden: 2.6 mL etanol, 1.8 mL agua destilada pH 13, 1.6 mL etanol. Es importante resaltar que, el orden antes mencionado debe ser agregado de manera individual; es decir, agregar primero 2.6 mL de etanol y eluir, después agregar 1.8 mL de agua destilada pH 13 y eluir, finalmente 1.6 mL etanol y eluir. Se obtiene una elución de 6 mL de SH en una mezcla de etanol-agua destilada pH 13 (70:30%, v/v).
- Evaporar 2 mL de la solución eluida, previamente agitada, y reconstituir en 5 mL agua destilada.
- Cuantificar SH mediante espectrofotometría a 254 nm.

B8. Ácido Gálico (fracción HPON) en solución preparada con todos los compuestos modelo

Las condiciones empleadas para obtener la máxima recuperación de AG, presente en una solución preparada con todos los compuestos modelo de la MOD, son similares a las establecidas en las Tablas B2-B3. La recuperación obtenida para AG en solución preparada fue de $52.8 \pm 3.5\%$. A continuación se muestra en detalle el procedimiento para la recuperación de AG presente en una solución preparada con todos los compuestos modelo de la MOD.

Procedimiento para la recuperación de AG presente en solución preparada mediante EFS

- Tomar 300 mL de muestra de solución preparada con todos los compuestos modelo de la MOD (0.6 mg AG/L) y se modificó el $\text{pH} \approx 1.3$. Ácido sulfúrico fue utilizado para la modificación del pH.
- Cartucho Oasis HLB fue acondicionado con 3 mL metanol y 3 mL ácido acético/agua destilada (30:70%, v/v).
- La muestra fue alimentada al cartucho a una velocidad de flujo entre 1-2 mL/min.
- Extraer el AG con 5 mL metanol.
- Evaporar 2 mL de solución eluida, previamente agitada, y reconstituir en 3 mL agua destilada.

- Filtrar (0.45 μm) e inyectar al HPLC para su cuantificación.

B9. Anilina (fracción HPOB) en solución preparada con todos los compuestos modelo

Las condiciones empleadas para obtener la máxima recuperación de AN, presente en una solución preparada con todos los compuestos modelo de la MOD, son similares a las establecidas en la sección B3. La recuperación obtenida para AN en solución preparada fue de $80.7 \pm 5.6\%$. A continuación se muestra en detalle el procedimiento para la recuperación de AN presente en una solución preparada con todos los compuestos modelo de la MOD.

Procedimiento para la recuperación de AN presente en solución preparada mediante EFS

- Tomar 400 mL de solución preparada con todos los compuestos modelo de la MOD (0.18 mg AN/L) y se modificó el $\text{pH} \approx 13$. Solución de hidróxido de sodio (1M) fue utilizada para la modificación del pH.
- Cartucho Oasis HLB fue acondicionado con 3 mL metanol y 3 mL agua destilada.
- La muestra fue alimentada al cartucho a una velocidad de flujo entre 1-2 mL/min.
- Enjuagar el cartucho con 5 mL agua destilada.
- Extraer la AN con 5 mL (1.67 mL mezcla metanol/ácido acético (100/3, v/v) y 3.33 mL mezcla metanol/ácido acético (100/6, v/v).
- Diluir 1 mL de la solución eluida, previamente agitada, en 10 mL con agua destilada.
- Filtrar (0.45 μm) e inyectar al HPLC para su cuantificación.

B10. Ácido Cítrico (fracción HPIA) en solución preparada con todos los compuestos modelo

Las condiciones empleadas para obtener la máxima recuperación de AC, presente en una solución preparada con todos los compuestos modelo de la MOD, son similares a las establecidas en las Tablas B5-B6. La recuperación obtenida para AC en solución preparada fue de $93.1 \pm 4.8\%$. A continuación se muestra en detalle el procedimiento para la recuperación de AC presente en una solución preparada con todos los compuestos modelo de la MOD.

Procedimiento para la recuperación de AC presente en solución preparada mediante EFS

- Tomar 200 mL de muestra preparada con todos los compuestos modelo de la MOD (3.81 mg AC/L) sin modificar el pH.
- Cartucho Hypersep retain AX fue acondicionado con 5 mL NaOH (0.1M).
- La muestra fue alimentada al cartucho a una velocidad de flujo entre 1-2 mL/min.
- Extraer el AC con 5 mL ácido sulfúrico (0.1M).
- Evaporar 1 mL de la solución eluida, previamente agitada, y reconstituir en 3 mL de agua destilada.
- Filtrar (0.45 μm) e inyectar al HPLC para su cuantificación.

B11. Polisucrosa (fracción HPIN) en solución preparada con todos los compuestos modelo

Las condiciones empleadas para obtener la máxima recuperación de PS, presente en una solución preparada con todos los compuestos modelo de la MOD, son similares a las establecidas en la Tabla B7. La cuantificación de PS fue realizada con espectrofotometría a 490 nm como fue establecido en el procedimiento de Dubois *et al.* (1956) para cuantificar sucrosa. La recuperación obtenida para PS en solución preparada fue de $75.9 \pm 5.3\%$. A continuación se muestra en detalle el procedimiento para la recuperación de PS presente en una solución preparada con todos los compuestos modelo de la MOD.

Procedimiento para la recuperación de PS presente en agua mediante EFS

- Tomar 200 mL de muestra preparada con todos los compuestos modelo de la MOD (2.25 mg PS/L) y se modificó el $\text{pH} \approx 1.3$. Ácido sulfúrico fue utilizado para la modificación del pH.
- Cartucho Oasis HLB fue acondicionado con 5 mL acetona y 5 mL agua destilada.
- La muestra fue alimentada al cartucho a una velocidad de flujo entre 1-2 mL/min.
- Extraer la PS con 5 mL ácido acético/agua destilada (60:40%, v/v).
- Tomar 1 mL de la solución eluida, previamente agitada, y realizar el procedimiento establecido por Dubois *et al.* (1956) descrito en la sección B5 de este anexo.

B12. Glutación (fracción HPIB) en solución preparada con todos los compuestos modelo

Las condiciones empleadas para obtener la máxima recuperación de GL, presente en una solución preparada con todos los compuestos modelo de la MOD, son similares a las establecidas en la sección D6. La recuperación obtenida para GL en solución preparada fue de $54.7 \pm 3.8\%$. A continuación se muestra en detalle el procedimiento para la recuperación de GL presente en una solución preparada con todos los compuestos modelo de la MOD.

Procedimiento para la recuperación de GL presente en agua mediante EFS

- Tomar 300 mL de muestra preparada con todos los compuestos modelo de la MOD (0.63 mg GL/L) sin modificar el pH.
- Cartucho Hypersep retain AX fue acondicionado con 3 mL acetona y 3 mL ácido acético/agua destilada (30:70%, v/v).
- La muestra fue alimentada al cartucho a una velocidad de flujo entre 1-2 mL/min.
- Extraer el GL con 5 mL (1.67 mL mezcla metanol/ácido acético (100/3, v/v) y 3.33 mL mezcla metanol/ácido acético (100/6, v/v).
- Evaporar 2 mL de la solución eluida, previamente agitada, y reconstituir en 3 mL de agua destilada a pH 2.5 (pH modificado con HNO_3).
- Filtrar (0.45 μm) e inyectar al HPLC para su cuantificación.

B13. Comparación de los resultados de recuperación de compuestos modelo de la MOD con lo reportado en literatura

La Tabla B9 muestra una comparación de la recuperación de los compuestos modelo de la MOD presentes en agua de manera individual así como en solución preparada con todos los compuestos de la MOD y lo reportado en literatura.

Tabla B 9. Comparación de resultados de recuperación de compuestos modelo de la MOD obtenidos en este estudio con respecto a lo reportado en literatura

Compuesto modelo (fracción MOD)	Recuperación obtenida en este estudio (%)		Recuperación reportada en literatura (%)	Referencias
	Individual	Solución preparada		
AF (HPOA)	89.6 (±4.7)	SH: 66.1(±4.4)	SH: 26.7-43.6 AH: 74-121 AF: 83-94	(Kuo <i>et al.</i> , 1993; Qu <i>et al.</i> , 2012; Roba <i>et al.</i> , 2011; Sannigrahi <i>et al.</i> , 2006; Sullivan y Weber, 2006; Szabó, 2004).
AH (HPOA)	97.8 (±6.5)			
AG (HPON)	89.3 (±3.8)	52.8 (±3.5)	9-63 63-103	(Dvorakova <i>et al.</i> , 2007; Irakli <i>et al.</i> , 2012; Michalkiewicz <i>et al.</i> , 2008; Song <i>et al.</i> , 2012).
AN (HPOB)	95.8 (±4.1)	80.7 (±5.6)	18-100.1	(Aznar <i>et al.</i> , 2009; Gosetti <i>et al.</i> , 2010; Li <i>et al.</i> , 2010; Patsias y Papadopoulou-Mourkidou, 2000; Tong <i>et al.</i> , 2010)
AC (HPIA)	89.8 (±2.8)	93.1 (±4.8)	95-122	(Chinnici <i>et al.</i> , 2005; Rodrigues <i>et al.</i> , 2007; Suárez-Luque <i>et al.</i> , 2002).
PS (HPIN)	80 (±2.4)	75.9 (±5.3)	93-100	(Brereton y Green, 2012).
GL (HPIB)	64.2 (±4.2)	54.7 (±3.8)	79-112	(Frassanito <i>et al.</i> , 1998; Huang <i>et al.</i> , 2011; Iwasaki <i>et al.</i> , 2006).

En el caso de la fracción HPOA, al inicio del establecimiento de las técnicas analíticas y experimentales, se encontró en literatura intervalos de recuperación de 26.7-43.6% para SH, 83-94% de recuperación para AF y 54.2-101.3% para AH; esto generó la necesidad de desarrollar una técnica más eficiente para recuperar SH por EFS. Por lo que en este estudio, con base en la mejoría de las técnicas existentes (cambio de cartucho y condiciones de elución), se buscó hacer más eficiente la técnica para la recuperación obteniendo un valor de 66.1% de SH a partir de una solución preparada con todos los compuestos de la MOD. De la misma forma, empleando cartuchos Oasis HLB y mejorando las condiciones de elución, se obtuvieron recuperaciones de AF y AH del 97.8 y 89.6%, respectivamente. Valores de recuperación de AF y AH similares o incluso mayor que lo reportado en literatura. No fue hasta el segundo semestre del año 2012 cuando Qu *et al.* (2012) reportó una eficiencia de recuperación de AH en el intervalo de 74-121%.

Con respecto al AG, al inicio del establecimiento de las técnicas analíticas y experimentales, en literatura sólo se contaba con el intervalo de recuperación de 9-63% para AG a partir de matrices como cerveza y miel. Por ello, se desarrolló una técnica más eficiente obteniendo en promedio 89.3% de recuperación de este analito a partir de una matriz acuosa. Posteriormente, Song *et al.* (2012) e Irakli *et al.* (2012) reportaron una eficiencia de recuperación de AG en el intervalo de 63-103% pero a partir de una matriz de Rubarbo y cereales. El porcentaje de recuperación obtenido en este estudio (89.3%) se encuentra dentro de este intervalo; pero cabe destacar que la técnica ya se había desarrollado cuando Song *et al.* (2012) publicó su eficiencia de recuperación. Con respecto a la recuperación de AG a partir de una solución preparada con todos los

compuestos de la MOD (52.8%), la eficiencia de recuperación disminuyó considerablemente comparada con la recuperación individual de AG; lo anterior debido a la presencia de los otros compuestos modelo en la solución preparada.

Existen varios estudios reportados para la recuperación de AN pero el intervalo reportado es muy amplio (18-100.1%). Debido a lo anterior, se tomaron las condiciones establecidas por Tong *et al.* (2010) que obtuvo un intervalo de recuperación de AN de 84-94%, se modificaron algunos pasos del procedimiento en este estudio obteniendo una recuperación de AN promedio de 95.8%. Con respecto a la recuperación de AN a partir de una solución preparada con todos los compuestos de la MOD (80.7%), la eficiencia de recuperación disminuyó comparada con la recuperación individual de AN; lo anterior debido a la presencia de los otros compuestos modelo en la solución preparada.

Para el AC, reportes publicados establecieron un intervalo de recuperación de AC de 95-122%. Se tomaron las condiciones establecidas por Suárez-Luque *et al.* (2002), se probó otro cartucho de intercambio iónico (Hypersep Retain AX) y se obtuvo una recuperación promedio de 89.8%, el cual es ligeramente menor al intervalo establecido para AC. Con respecto a la recuperación de AC a partir de una solución preparada con todos los compuestos de la MOD (93.8%), ésta fue similar comparada con la recuperación individual de AC. Es importante mencionar que, los resultados presentados en literatura para la recuperación de AC mediante EFS fueron a partir de otras matrices acuosas (café verde, jugos, solución de miel).

Hasta el inicio del establecimiento de la técnica para PS, no se habían identificado reportes publicados para la recuperación de PS por EFS. Dicho lo anterior, se desarrolló la técnica analítica y experimental obteniendo una recuperación promedio de 80%. Posteriormente, Brereton y Green (2012) establecieron una técnica eficiente para la recuperación de polisacáridos obteniendo una recuperación en el intervalo de 93-100%. El porcentaje de recuperación obtenido en este estudio (80%) se encuentra por debajo de este intervalo pero cabe destacar que la técnica ya se encontraba en desarrollo cuando Brereton y Green (2012) publicaron su eficiencia de recuperación. Con respecto a la recuperación de PS a partir de una solución preparada con todos los compuestos de la MOD (75.9%), la eficiencia de recuperación fue similar comparada con la recuperación individual de PS.

Finalmente, se encontraron algunos reportes publicados para la recuperación de GL por SPE, dichos reportes obtuvieron una recuperación en el intervalo de 79-112% pero cabe destacar que las matrices empleadas fueron plasma y saliva humana. No se han encontrado reportes para recuperación de glutatión por SPE en agua. Se desarrolló la técnica obteniendo una recuperación promedio de 64.2% de este analito en agua. Con respecto a la recuperación de GL a partir de una solución preparada con todos los compuestos de la MOD (54.7%), la eficiencia de recuperación disminuyó ligeramente comparada con la recuperación individual de GL; lo anterior debido a la presencia de los otros compuestos modelo en la solución preparada.

ANEXO C

MÉTODO ESTANDARIZADO ASTM D4189-95

Determinación del Índice de Densidad de Ensuciamiento (IDE o SDI por sus siglas en inglés)

Para determinar el IDE se tiene la siguiente ecuación:

$$IDE = SDI_T = \%P_{30}/t_T = [(1-(t_i/t_f))] 100/t_T$$

Donde:

$\%P_{30}$ = porcentaje de taponamiento a 207 kPa (30 psi) de presión de alimentación.

t_T = tiempo total de flujo transcurrido, min (usualmente 15 min).

t_i = tiempo inicial requerido para coleccionar 500 mL de muestra.

t_f = tiempo requerido para coleccionar 500 mL de muestra después del tiempo total (t_T) de la prueba (usualmente 15 min).

Por último, reportar los valores de IDE o SDI con un subíndice indicando el tiempo total de flujo transcurrido (t_T) en minutos. La temperatura del agua antes y después de la prueba y, el fabricante del filtro membrana 0.45 μ m usado para la prueba, así como sus datos de identificación. A continuación se presenta el procedimiento para cálculo del IDE₁₅ o SDI₁₅ para el agua en estudio (ejemplo): $t_i = 8.51$ s; $t_f = 26.75$ s.

La técnica D4189 de la ASTM nos advierte no exceder del 75% en el valor de $\%P_{30}$ para que el método de medición sea representativo:

$$\%P_{30} = (1-(t_i/t_f))*100$$

$$\%P_{30} = (1-(8.51/26.75 \text{ s}))*100 = 68.19\%$$

El valor no excede el 75%; por lo que, este método es adecuado para la medición del IDE o SDI. Continuando con el cálculo, ahora sólo se divide el valor de $\%P_{30}$ entre el tiempo total (t_T): **IDE₁₅ o SDI₁₅ = $\%P_{30}/t_T = 68.19\%/15 \text{ min} = 4.55 \text{ \%/min}$** . La Figura C1 muestra el arreglo experimental para esta prueba.



Figura C 1. Arreglo experimental para la prueba del IDE.



ANEXO D

Tabla D 1. Sistema agua hidrofóbica y turbiedad baja en el MNC

Prueba (Tabla A1)	Remoción COD (mg COD/L)		Condiciones operación		V lodo (mL/L)	IW	Conclusiones
	DCF	DS	pH	Dosis (mg/L)			
3	0.56	0.48	5.5	3.6	NS	0	<p>No existe diferencia significativa en la remoción de MOD HPO, con turbiedad baja, empleando los intervalos de dosis de coagulante de 3.6-122.7 mg/L y pH de 4.5-5.5 con base en un análisis de varianza (Tabla D2): $F_{crítica} > F_{prueba}$.</p> <p>La remoción de COD reportada fue después de coagulación-floculación (COD DCF). Se monitoreo el COD después de sedimentación (COD DS) a fin de determinar su influencia en la remoción de COD. Con base en un análisis de varianza, la sedimentación no obtuvo influencia significativa en la remoción de MOD HPO con turbiedad baja: $F_{crítica} > F_{prueba}$ (Tabla D3).</p> <p>La remoción de MOD HPO es mínima a dosis baja mostrando una sub-dosificación, mientras que ésta aumenta a dosis alta, pero no es posible determinar si el sistema estaba sobre-dosificado. El volumen de lodo producido en estas pruebas fue < 5 mL/L, los floculos producidos eran muy pequeños y no sedimentaban (pruebas 3 y 13) o grandes (pruebas 11 y 12) pero carecían de peso y precipitaban con lentitud de acuerdo con el IW.</p>
11	1.97	2.17	4.5	122.7	0.2	6B	
12	2.79	2.81	5.5	122.7	5	6C	
13	0.1	0.27	4.5	3.6	NS	2A	

DCF: después de coagulación-floculación; **DS:** después de sedimentación; **V:** volumen; **IW:** Índice de Willcomb; **dosis** como mg $Al_2(SO_4)_3$; **NS:** no sedimento.

Tabla D 2. Análisis de varianza para la remoción de MOD HPO con turbiedad baja en MNC

ANÁLISIS DE VARIANZA							
Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F	
pH	0.4096	1	0.4096	12.64197531	0.17454042	161.4476388	
Dosis de coagulante	4.2025	1	4.2025	129.7067901	0.055755329	161.4476388	
Error	0.0324	1	0.0324				
Total	4.6445	3					

Tabla D 3. Análisis de varianza para la remoción de MOD HPO, expresada como COD DCF vs COD DS, en un sistema con turbiedad baja

ANÁLISIS DE VARIANZA							
Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F	
Entre grupos	0.0120125	1	0.0120125	0.007713031	0.932874505	5.987377607	
Dentro de los grupos	9.344575	6	1.557429167				
Total	9.3565875	7					


Tabla D 4. Sistema agua hidrofóbica y turbiedad alta en el MNC

Prueba (Tabla A1)	Remoción COD (mg COD/L)		Condiciones operación		V lodo (mL/L)	IW	Conclusiones
	DCF	DS	pH	Dosis (mg/L)			
6	0.03	0.04	4.5	3.6	NS	0	No existe diferencia significativa en la remoción de MOD HPO, con turbiedad alta, empleando los intervalos de dosis de coagulante de 3.6-122.7 mg/L y pH de 4.5-5.5 con base en un análisis de varianza (Tabla D5): F crítica > F prueba. En acuerdo con un análisis de varianza, la sedimentación (COD DS) no obtuvo influencia significativa, con respecto a COD DCF, en la remoción de MOD HPO con turbiedad alta: F crítica > F prueba (Tabla D6). La remoción de MOD HPO es mínima a dosis baja mostrando una sub-dosificación; mientras que a dosis alta, no es posible determinar si el sistema se encuentra sobre-dosificado. Alta producción de volumen de lodo empleando dosis de coagulante y turbiedad altas; lo que permitió darle mayor peso a los flóculos para sedimentar de acuerdo con el IW.
14	1.98	1.89	5.5	122.7	58	6A	
15	0.67	0.52	5.5	3.6	0.2	2A	
19	1.78	1.84	4.5	122.7	60	6B	

DCF: después de coagulación-floculación; DS: después de sedimentación; V: volumen; IW: Índice de Willcomb; dosis como mg Al₂(SO₄)₃; NS: no sedimento.

Tabla D 5. Análisis de varianza para la remoción de MOD HPO con turbiedad alta en MNC

ANÁLISIS DE VARIANZA						
Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
pH	0.1764	1	0.1764	3.644628099	0.307177504	161.4476388
Dosis de coagulante	2.3409	1	2.3409	48.36570248	0.090916922	161.4476388
Error	0.0484	1	0.0484			
Total	2.5657	3				

Tabla D 6. Análisis de varianza para la remoción de MOD HPO, expresada como COD DCF vs COD DS, en un sistema con turbiedad alta

ANÁLISIS DE VARIANZA						
Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre grupos	0.0036125	1	0.0036125	0.004172783	0.950593241	5.987377607
Dentro de los grupos	5.194375	6	0.865729167			
Total	5.1979875	7				


Tabla D 7. Sistema agua hidrofílica y turbiedad baja en el MNC

Prueba (Tabla A1)	Remoción COD (mg COD/L)		Condiciones operación		V lodo (mL/L)	IW	Conclusiones
	DCF	DS	pH	Dosis (mg/L)			
2	1.9	1.77	4.5	122.7	NS	2A	<p>No existe diferencia significativa en la remoción de MOD HPI, con turbiedad baja, empleando los intervalos de dosis de coagulante de 3.6-122.7 mg/L y pH de 4.5-5.5 con base en un análisis de varianza (Tabla D8): F crítica > F prueba.</p> <p>Existe una diferencia de 1.69 mg COD/L en la remoción de MOD HPI empleando dosis alta (122.7 mg/L) y pH diferente (4.5 y 5.5) (pruebas 2 y 21). No obstante, la remoción de MOD HPI es de ≈ 1.6 mg COD/L empleando dosis baja (3.6 mg Al/L) a diferentes pH's (pruebas 16 y 17); mostrando una probable sobredosisificación a dosis alta. Esto permitió observar que la remoción de MOD HPI depende principalmente de la dosis de coagulante seguido del pH; a diferencia de los sistemas HPO que dependen de la dosis de coagulante y del pH como efecto sinérgico.</p> <p>En acuerdo con un análisis de varianza, la sedimentación (COD DS) no obtuvo influencia significativa, con respecto a COD DCF, en la remoción de MOD HPI con turbiedad baja: F crítica > F prueba (Tabla D9). El volumen de lodo producido en estas pruebas fue nulo debido a que los sistemas no presentaban signos de aglutinación (pruebas 16 y 17) o los flóculos producidos eran muy pequeños y no sedimentaban (pruebas 2 y 21) de acuerdo con el IW.</p>
16	1.62	1.54	5.5	3.6	NS	0	
17	1.65	1.73	4.5	3.6	NS	0	
21	3.59	3.59	5.5	122.7	0.2	2A	

DCF: después de coagulación-floculación; **DS:** después de sedimentación; **V:** volumen; **IW:** Índice de Willcomb; **dosis** como mg Al₂(SO₄)₃; **NS:** no sedimento.

Tabla D 8. Análisis de varianza para la remoción de MOD HPI con turbiedad baja en MNC

ANÁLISIS DE VARIANZA						
Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
pH	0.6889	1	0.6889	0.931449432	0.511299756	161.4476388
Dosis de coagulante	1.2321	1	1.2321	1.665900487	0.419640237	161.4476388
Error	0.7396	1	0.7396			
Total	2.6606	3				

Tabla D 9. Análisis de varianza para la remoción de MOD HPI, expresada como COD DCF vs COD DS, en un sistema con turbiedad baja

ANÁLISIS DE VARIANZA						
Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre grupos	0.0021125	1	0.0021125	0.002335598	0.963023351	5.987377607
Dentro de los grupos	5.426875	6	0.904479167			
Total	5.4289875	7				


Tabla D 10. Sistema agua hidrofílica y turbiedad alta en el MNC

Prueba (Tabla A1)	Remoción COD (mg COD/L)		Condiciones operación		V lodo (mL/L)	IW	Conclusiones
	DCF	DS	pH	Dosis (mg/L)			
4	2.03	2.05	4.5	122.7	44	8B	No existe diferencia significativa en la remoción de MOD HPI, con turbiedad alta, empleando los intervalos de dosis de coagulante de 3.6-122.7 mg/L y pH de 4.5-5.5 con base en un análisis de varianza (Tabla D11): F crítica > F prueba. La remoción de COD es de 1.75 mg COD/L con dosis baja a diferentes pH's (pruebas 9 y 20) que representa el 71% de la remoción de COD con respecto a la prueba 18, usando una dosis 34 veces menor. Por lo que, se muestra probable sobredosificación a dosis alta. En acuerdo con un análisis de varianza, la sedimentación (COD DS) no obtuvo influencia significativa, con respecto a COD DCF, en la remoción de MOD HPI con turbiedad alta: F crítica > F prueba (Tabla D12). La producción de lodo para estas pruebas se encuentra en el intervalo de 30-46 mL/L presentando flocúlos grandes que precipitaban con lentitud o se depositaban fácil pero no completamente de acuerdo con el IW.
9	1.75	1.96	4.5	3.6	30	8B	
18	2.42	2.4	5.5	122.7	34	6B	
20	1.76	1.91	5.5	3.6	46	6B	

DCF: después de coagulación-floculación; DS: después de sedimentación; V: volumen; IW: Índice de Willcomb; dosis como mg Al₂(SO₄)₃; NS: no sedimento.

Tabla D 11. Análisis de varianza para la remoción de MOD HPI con turbiedad alta en MNC

ANÁLISIS DE VARIANZA						
Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
pH	0.04	1	0.04	1.108033241	0.483679992	161.4476388
Dosis de coagulante	0.2209	1	0.2209	6.119113573	0.244569813	161.4476388
Error	0.0361	1	0.0361			
Total	0.297	3				

Tabla D 12. Análisis de varianza para la remoción de MOD HPI, expresada como COD DCF vs COD DS, en un sistema con turbiedad alta

ANÁLISIS DE VARIANZA						
Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre grupos	0.0162	1	0.0162	0.219116321	0.656234673	5.987377607
Dentro de los grupos	0.4436	6	0.073933333			
Total	0.4598	7				

Tabla D 13. Análisis del punto central en el MNC

Prueba (Tabla A1)	Remoción COD (mg COD/L)		Condiciones operación		V lodo (mL/L)	IW	Conclusiones
	DCF	DS	pH	Dosis (mg/L)			
1	1.98	1.9	5	63.2	15	6B	La remoción de COD DCF promedio fue de 2 ± 0.11 mg COD/L. La producción de lodo se encuentra en un intervalo de 12-15 mL/L presentando flóculos relativamente grandes pero que precipitan con lentitud de acuerdo con el IW. La concentración inicial de MOD, expresada como COD, para todas las pruebas realizadas con el MNC fue de 5-5.5 mg COD/L.
5	2.01	1.98	5	63.2	13	6B	
7	1.95	1.74	5	63.2	14	6B	
8	1.87	1.8	5	63.2	14	6B	
10	2.18	2.1	5	63.2	12	6B	

DCF: después de coagulación-floculación; DS: después de sedimentación; V: volumen; IW: Índice de Willcomb; dosis como mg $Al_2(SO_4)_3$



ANEXO E

Tabla E 1. Sistema agua hidrofóbica y turbiedad baja en el MB

Prueba (Tabla A2)	Remoción COD (mg COD/L)		Condiciones operación		V lodo (mL/L)	IW	Conclusiones
	DCF	DS	pH	Dosis (mg/L)			
2	1.66	1.4	6	165.6	22	6C	<p>No existe diferencia significativa en la remoción de MOD HPO, con turbiedad baja, empleando los intervalos de dosis de coagulante de 44.2-165.6 mg/L y pH de 6-8.5 con base en un análisis de varianza (Tabla E2): F crítica > F prueba.</p> <p>Existe mínima diferencia en la remoción de MOD HPO empleando dosis alta (165.6 mg/L) y pH diferente (6 y 8.5) (pruebas 2 y 4). No obstante, la remoción de COD empleando dosis baja y pH bajo (prueba 9) es ligeramente mayor al obtenido a dosis alta (pruebas 2 y 4). Por lo que, modificando el pH a 6 y minimizando la dosis 3.75 veces se obtuvo mayor remoción de COD. Además de minimizar en 6 veces la producción de lodo (prueba 9); esto muestra la influencia del pH sobre la dosis de coagulante en la remoción de COD y una sobredosificación a dosis alta. Con base en un análisis de varianza, la sedimentación (COD DS) no obtuvo influencia significativa, con respecto al COD DCF, en la remoción de MOD HPO: F crítica > F prueba (Tabla E3).</p> <p>El volumen de lodo producido en estas pruebas fue encontrado en el intervalo de 3.5-25 mL/L presentando flóculos grandes que precipitaban con lentitud de acuerdo con el IW.</p>
9	1.94	2.41	6	44.2	3.5	6E	
4	1.75	1.82	8.5	165.6	25	6C	
8	0.04	0.22	8.5	44.2	NS	0	

DCF: después de coagulación-floculación; **DS:** después de sedimentación; **V:** volumen; **IW:** Índice de Willcomb; dosis como mg Al₂(SO₄)₃; **NS:** no sedimento.

Tabla E 2. Análisis de varianza para la remoción de MOD HPO con turbiedad baja en MB

ANÁLISIS DE VARIANZA						
Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
pH	0.819025	1	0.819025	0.827277089	0.53013315	161.4476388
Dosis de coagulante	0.511225	1	0.511225	0.516375849	0.603324908	161.4476388
Error	0.990025	1	0.990025			
Total	2.320275	3				

Tabla E 3. Análisis de varianza para la remoción de MOD HPO, expresada como COD DCF vs COD DS, en un sistema con turbiedad baja

ANÁLISIS DE VARIANZA						
Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre grupos	0.02645	1	0.02645	0.03243044	0.863014447	5.987377607
Dentro de los grupos	4.89355	6	0.815591667			
Total	4.92	7				


Tabla E 4. Sistema agua hidrofóbica y turbiedad alta en el MB

Prueba (Tabla A2)	Remoción COD (mg COD/L)		Condiciones operación		V lodo (mL/L)	IW	Conclusiones
	DCF	DS	pH	Dosis (mg/L)			
5	1.29	1.35	6	165.6	55	6B	<p>No existe diferencia significativa en la remoción de MOD HPO, con turbiedad alta, empleando los intervalos de dosis de coagulante de 44.2-165.6 mg/L y pH de 6-8.5 con base en un análisis de varianza (Tabla E5): F crítica > F prueba.</p> <p>Existe una diferencia del 0.33 mg COD/L en la remoción de MOD HPO empleando dosis alta (165.6 mg /L) y pH diferente (6 y 8.5) (pruebas 5 y 6). Sin embargo, la remoción de COD empleando dosis baja (pruebas 16 y 19) es casi similar al obtenido a dosis alta (pruebas 5 y 6); mostrando nuevamente una sobredosificación a dosis alta. Por lo que, modificando el pH a 6 y minimizando la dosis 3.75 veces se obtuvo casi la misma remoción de COD. Además de minimizar en 110 veces la producción de lodo (prueba 16).</p> <p>En acuerdo con un análisis de varianza, la sedimentación (COD DS) no obtuvo influencia significativa, con respecto a COD DCF, en la remoción de MOD HPO con turbiedad alta: F crítica > F prueba (Tabla E6). El volumen de lodo producido fue encontrado en el intervalo de 52-55 mL/L (pruebas 5 y 6) presentando flóculos grandes que precipitaban con lentitud de acuerdo con el IW.</p>
6	1.62	1.79	8.5	165.6	52	6C	
16	1.45	1.45	6	44.2	0.5	2A	
19	1.18	1.02	8.5	44.2	0.5	2A	

DCF: después de coagulación-floculación; DS: después de sedimentación; V: volumen; IW: Índice de Willcomb; dosis como mg Al₂(SO₄)₃; NS: no sedimento.

Tabla E 5. Análisis de varianza para la remoción de MOD HPO con turbiedad alta en MB

ANÁLISIS DE VARIANZA						
Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
pH	0.0009	1	0.0009	0.01	0.936548965	161.4476388
Dosis de coagulante	0.0196	1	0.0196	0.217777778	0.722034517	161.4476388
Error	0.09	1	0.09			
Total	0.1105	3				

Tabla E 6. Análisis de varianza para la remoción de MOD HPO, expresada como COD DCF vs COD DS, en un sistema con turbiedad alta

ANÁLISIS DE VARIANZA						
Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre grupos	0.0006125	1	0.0006125	0.00892044	0.927828381	5.987377607
Dentro de los grupos	0.411975	6	0.0686625			
Total	0.4125875	7				


Tabla E 7. Sistema agua hidrofílica y turbiedad baja en el MB

Prueba (Tabla A2)	Remoción COD (mg COD/L)		Condiciones operación		V lodo (mL/L)	IW	Observaciones
	DCF	DS	pH	Dosis (mg/L)			
7	2.5	2.68	8.5	165.6	NS	2A	<p>No existe diferencia significativa en la remoción de MOD HPI, con turbiedad baja, empleando los intervalos de dosis de coagulante de 44.2-165.6 mg/L y pH de 6-8.5 con base en un análisis de varianza (Tabla E8): F crítica > F prueba.</p> <p>Existe una diferencia de 1.98 mg COD/L en la remoción de MOD HPI empleando dosis alta (165.6 mg/L) y pH diferente (6 y 8.5) (pruebas 7 y 13); mostrando la influencia del pH en la remoción de MOD HPI a dosis altas de coagulante. Por otra parte, la remoción de COD empleando dosis y pH bajos (prueba 11) fue el 36% de la obtenida a dosis alta (prueba 13). Por lo que, esto muestra la influencia de la dosis de coagulante en la mejor remoción de MOD HPI.</p> <p>En acuerdo con un análisis de varianza, la sedimentación (COD DS) no obtuvo influencia significativa, con respecto a COD DCF, en la remoción de MOD HPI con turbiedad baja: F crítica > F prueba (Tabla E9). Con excepción de la prueba 13, el volumen de lodo producido fue nulo debido a que los sistemas no presentaban signos de aglutinación (pruebas 11 y 21) o los flóculos producidos eran muy pequeños y no sedimentaban (prueba 7) de acuerdo con el IW.</p>
11	1.62	1.86	6	44.2	NS	0	
13	4.48	4.38	6	165.6	20	6C	
21	1.39	1.46	8.5	44.2	NS	0	

DCF: después de coagulación-floculación; **DS:** después de sedimentación; **V:** volumen; **IW:** Índice de Willcomb; **dosis** como mg $Al_2(SO_4)_3$; **NS:** no sedimento.

Tabla E 8. Análisis de varianza para la remoción de MOD HPI con turbiedad baja en MB

ANÁLISIS DE VARIANZA							
Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F	
pH	1.221025	1	1.221025	1.594808163	0.42637917	161.4476388	
Dosis de coagulante	3.940225	1	3.940225	5.146416327	0.264313058	161.4476388	
Error	0.765625	1	0.765625				
Total	5.926875	3					

Tabla E 9. Análisis de varianza para la remoción de MOD HPI, expresada como COD DCF vs COD DS, en un sistema con turbiedad baja

ANÁLISIS DE VARIANZA						
Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre grupos	0.0190125	1	0.0190125	0.01041897	0.92202427	5.987377607
Dentro de los grupos	10.948775	6	1.824795833			
Total	10.9677875	7				


Tabla E 10. Sistema agua hidrofílica y turbiedad alta en el MB

Prueba (Tabla A2)	Remoción COD (mg COD/L)		Condiciones operación		V lodo (mL/L)	IW	Observaciones
	DCF	DS	pH	Dosis (mg/L)			
14	1.67	1.63	8.5	44.2	30	2A	No existe diferencia significativa en la remoción de MOD HPI, con turbiedad alta, empleando los intervalos de dosis de coagulante de 44.2-165.6 mg/L y pH de 6-8.5 con base en un análisis de varianza (Tabla E11): F crítica > F prueba. Existe una diferencia de 0.32 mg COD/L en la remoción de MOD HPI empleando dosis alta (165.6 mg/L) y pH diferente (6 y 8.5) (pruebas 15 y 20). No obstante, la remoción de COD empleando dosis baja (pruebas 14 y 17) es en promedio 1.7 mg COD/L que representa alrededor del 65% de la remoción obtenida a dosis alta. Esto muestra la influencia de la dosis de coagulante en la remoción de MOD HPI y una sobredosificación a dosis alta. En acuerdo con un análisis de varianza, la sedimentación (COD DS) no obtuvo influencia significativa, con respecto a COD DCF, en la remoción de MOD HPO con turbiedad baja: F crítica > F prueba (Tabla E12). El volumen de lodo producido en estas pruebas se encontró en el intervalo de 23-48 mL/L produciendo flóculos muy pequeños y no sedimentaban (pruebas 14 y 15) o grandes que sedimentaban fácilmente pero no completamente (pruebas 17 y 20) de acuerdo con el IW.
15	2.64	2.76	8.5	165.6	23	2A	
17	1.74	1.53	6	44.2	48	8B	
20	2.32	2.46	6	165.6	48	8A	

DCF: después de coagulación-floculación; DS: después de sedimentación; V: volumen; IW: Índice de Willcomb; dosis como mg Al₂(SO₄)₃; NS: no sedimento.

Tabla E 11. Análisis de varianza para la remoción de MOD HPI con turbiedad alta en MB

ANÁLISIS DE VARIANZA						
Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
pH	0.015625	1	0.015625	0.410913872	0.63710097	161.4476388
Dosis de coagulante	0.600625	1	0.600625	15.79552926	0.156924299	161.4476388
Error	0.038025	1	0.038025			
Total	0.654275	3				

Tabla E 12. Análisis de varianza para la remoción de MOD HPI, expresada como COD DCF vs COD DS, en un sistema con turbiedad alta

ANÁLISIS DE VARIANZA						
Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre grupos	1.25E-05	1	1.25E-05	4.2489E-05	0.99501048	5.987377607
Dentro de los grupos	1.765175	6	0.294195833			
Total	1.7651875	7				


Tabla E 13. Análisis del punto central en el MB

Prueba (Tabla A2)	Remoción COD (mg COD/L)		Condiciones operación		V lodo (mL/L)	IW	Conclusiones
	DCF	DS	pH	Dosis (mg/L)			
1	1.83	1.88	7.25	104.9	8	2A	La remoción de COD DCF promedio fue de 1.97 ± 0.09 mg COD/L. La producción de lodo se encuentra en un intervalo de 7-8 mL/L presentando flóculos muy pequeños y no sedimentaban o precipitan con lentitud de acuerdo con el IW. La concentración inicial de MOD, expresada como COD, para todas las pruebas realizadas con el MB fue de 5-5.5 mg COD/L.
3	2.02	1.89	7.25	104.9	7.5	2A	
10	2.02	2.11	7.25	104.9	7	2A	
12	1.9	1.95	7.25	104.9	7	2A	
18	2.07	1.85	7.25	104.9	7	2A	

DCF: después de coagulación-floculación; DS: después de sedimentación; V: volumen; IW: Índice de Willcomb; dosis como mg $Al_2(SO_4)_3$



ANEXO F

Tabla F 1. Sistema agua hidrofóbica y turbiedad baja en el MP

Prueba (Tabla A3)	Remoción COD (mg COD/L)		Condiciones operación		V lodo (mL/L)	IW	Conclusiones
	DCF	DS	pH	Dosis (mg/L)			
2	0.23	0.24	5	1	NS	0	No existe diferencia significativa en la remoción de MOD HPO, con turbiedad baja, empleando los intervalos de dosis de coagulante de 1-5 mg/L y pH de 5-8 con base en un análisis de varianza (Tabla F2): F crítica > F prueba. En acuerdo con un análisis de varianza, la sedimentación (COD DS) no obtuvo influencia significativa, con respecto a COD DCF, en la remoción de MOD HPO con turbiedad baja: F crítica > F prueba (Tabla F3). La producción de lodos fue casi nula; a dosis de 1 y 5 mg/L, en algunas pruebas no se observó signos de aglutinación o los flóculos formados eran casi imperceptibles con base en el IW. Por lo que, esto nos lleva a suponer que el sistema se encuentra subdosificado.
5	0.14	0.28	5	5	NS	2A	
6	0.2	0.3	5	5	NS	2A	
18	0.01	0.02	8	5	NS	0	
21	0.29	0.3	8	5	0.1	2A	
31	0.47	0.55	8	1	0.2	4B	
33	0.2	0.21	5	1	NS	2A	
34	0.02	0.05	8	1	NS	2A	

DCF: después de coagulación-floculación; **DS:** después de sedimentación; **V:** volumen; **IW:** Índice de Willcomb; dosis como mg Al₂(SO₄)₃; **NS:** no sedimento.

Tabla F 2. Análisis de varianza para la remoción de MOD HPO con turbiedad baja en MP

ANÁLISIS DE VARIANZA						
Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Muestra	5E-05	1	5E-05	0.00140154	0.971930318	7.708647422
Columnas	0.0098	1	0.0098	0.27470217	0.627895115	7.708647422
Interacción	0.00125	1	0.00125	0.03503854	0.860626074	7.708647422
Dentro del grupo	0.1427	4	0.035675			
Total	0.1538	7				

Tabla F 3. Análisis de varianza para la remoción de MOD HPO, expresada como COD DCF vs COD DS, en un sistema con turbiedad baja

ANÁLISIS DE VARIANZA						
Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre grupos	0.01	1	0.01	0.40556199	0.534506027	4.600109937
Dentro de los grupos	0.3452	14	0.024657143			
Total	0.3552	15				



Tabla F 4. Sistema agua hidrofóbica y turbiedad alta en el MP

Prueba (Tabla A3)	Remoción COD (mg COD/L)		Condiciones operación		V lodo (mL/L)	IW	Conclusiones
	DCF	DS	pH	Dosis (mg/L)			
3	0.51	0.52	5	5	1.2	2A	<p>No existe diferencia significativa en la remoción de MOD HPO, con turbiedad alta, empleando el intervalo de pH de 5-8 con base en un análisis de varianza (Tabla F5): F crítica > F prueba. Pero si existe diferencia significativa empleando el intervalo de dosis de coagulante de 1-5 mg/L: F crítica < F prueba.</p> <p>En este sistema se puede observar que a dosis de 5 mg/L se obtuvo la mayor remoción de MOD (≈ 0.5 mg COD/L) independientemente del pH empleado. Aunque, al igual que el sistema anterior, se considera que el sistema se encuentra subdosificado debido a la baja diferencia en las remociones obtenidas con las dosis aplicadas.</p> <p>En acuerdo con un análisis de varianza, la sedimentación (COD DS) no obtuvo influencia significativa, con respecto a COD DCF, en la remoción de MOD HPO con turbiedad baja: F crítica > F prueba (Tabla F6). La producción de lodos fue mínima; en todos los experimentos con ambas dosis se obtuvieron índices de Willcomb de 2A, lo que significa que la formación de flóculos era casi imperceptible con flóculos muy pequeños difíciles de sedimentar.</p>
4	0.03	0.13	5	1	0.1	2A	
11	0.09	0.32	8	1	0.3	2A	
14	0.01	0.62	5	1	0.3	2A	
16	0.38	0.71	5	5	0.5	2A	
23	0.16	0.22	8	1	0.2	2A	
24	0.43	0.54	8	5	3	2A	
37	0.47	0.61	8	5	0.5	2A	

DCF: después de coagulación-floculación; DS: después de sedimentación; V: volumen; IW: Índice de Willcomb; dosis como mg $Al_2(SO_4)_3$; NS: no sedimento.

Tabla F 5. Análisis de varianza para la remoción de MOD HPO con turbiedad alta en MP

ANÁLISIS DE VARIANZA						
Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Muestra	0.00605	1	0.00605	2.03361345	0.227001041	7.708647422
Columnas	0.28125	1	0.28125	94.5378151	0.000626496	7.708647422
Interacción	0.005	1	0.005	1.68067227	0.264570325	7.708647422
Dentro del grupo	0.0119	4	0.002975			
Total	0.3042	7				

Tabla F 6. Análisis de varianza para la remoción de MOD HPO, expresada como COD DCF vs COD DS, en un sistema con turbiedad alta

ANÁLISIS DE VARIANZA						
Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre grupos	0.15800625	1	0.15800625	3.62110454	0.07781966	4.600109937
Dentro de los grupos	0.6108875	14	0.043634821			
Total	0.76889375	15				


Tabla F 7. Sistema agua hidrofílica y turbiedad baja en el MP

Prueba (Tabla A3)	Remoción COD (mg COD/L)		Condiciones operación		V lodo (mL/L)	IW	Conclusiones
	DCF	DS	pH	Dosis (mg/L)			
1	1.84	1.85	5	5	0.5	6B	<p>No existe diferencia significativa en la remoción de MOD HPI, con turbiedad baja, empleando el intervalo de pH de 5-8 con base en un análisis de varianza (Tabla F8): F crítica > F prueba. Pero si existe diferencia significativa empleando el intervalo de dosis de coagulante de 1-5 mg/L: F crítica < F prueba.</p> <p>Los resultados muestran que la máxima remoción promedio de COD (≈ 1.67 mg COD/L) se obtuvo a dosis alta no importando el pH. Si bien, utilizando pH alto y dosis baja se obtuvo casi la misma remoción promedio de COD (≈ 1.6 mg COD/L). Lo que supone que, el sistema está subdosificado debido a la baja diferencia en las remociones de COD (≈ 0.48 mg COD/L).</p> <p>En acuerdo con un análisis de varianza, la sedimentación (COD DS) no obtuvo influencia significativa, con respecto a COD DCF, en la remoción de MOD HPI con turbiedad baja: F crítica > F prueba (Tabla F9). La producción de lodo fue en el intervalo de 0.1-0.9 mg/L, con flocúlos que sedimentan lentamente o no sedimentan (prueba 13 y 19), flocúlos grandes pero que precipitan con lentitud (pruebas 1, 12, 17 y 36) y flocúlos que se depositan fácilmente pero no completamente (pruebas 22 y 28) de acuerdo con el IW.</p>
12	1.33	1.41	5	1	0.3	6B	
13	1.62	1.59	8	5	0.1	4B	
17	1.58	1.57	8	5	0.1	6B	
19	1.65	1.73	5	5	0.1	4B	
22	0.89	0.79	5	1	0.5	8C	
28	1.38	1.29	8	1	0.2	8C	
36	1.15	1.16	8	1	0.9	6B	

DCF: después de coagulación-floculación; **DS:** después de sedimentación; **V:** volumen; **IW:** Índice de Willcomb; dosis como mg $Al_2(SO_4)_3$.

Tabla F 8. Análisis de varianza para la remoción de MOD HPI con turbiedad baja en MP

ANÁLISIS DE VARIANZA						
Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Muestra	5E-05	1	5E-05	0.00140746	0.971871155	7.708647422
Columnas	0.47045	1	0.47045	13.2427868	0.021982842	7.708647422
Interacción	0.045	1	0.045	1.26671358	0.323344362	7.708647422
Dentro del grupo	0.1421	4	0.035525			
Total	0.6576	7				

Tabla F 9. Análisis de varianza para la remoción de MOD HPI, expresada como COD DCF vs COD DS, en un sistema con turbiedad baja

ANÁLISIS DE VARIANZA						
Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre grupos	0.00015625	1	0.00015625	0.00148669	0.969787506	4.600109937
Dentro de los grupos	1.4713875	14	0.105099107			
Total	1.47154375	15				


Tabla F 10. Sistema agua hidrofílica y turbiedad alta en el MP

Prueba (Tabla A3)	Remoción COD (mg COD/L)		Condiciones operación		V lodo (mL/L)	IW	Conclusiones
	DCF	DS	pH	Dosis (mg/L)			
7	1.25	1.32	8	5	50	8E	<p>No existe diferencia significativa en la remoción de MOD HPI, con turbiedad baja, empleando el intervalos de pH de 5-8 y dosis de coagulante de 1-5 mg/L con base en un análisis de varianza (Tabla F11): F crítica > F prueba.</p> <p>La máxima remoción de MOD HPI (≈ 1.49 mg COD/L) se obtuvo a dosis alta. No obstante, la remoción promedio obtenida a dosis de 1 mg/L (≈ 1.11 mg COD/L) es casi similar a la obtenida a dosis de 5 mg/L (≈ 1.49 mg COD/L). Lo que supone que, el sistema se encuentra subdosificado debido a la baja diferencia en la remoción de COD (≈ 0.38 mg COD/L).</p> <p>En acuerdo con un análisis de varianza, la sedimentación (COD DS) no obtuvo influencia significativa, con respecto a COD DCF, en la remoción de MOD HPI con turbiedad alta: F crítica > F prueba (Tabla F12). La producción de lodo se encontró en el intervalo de 50-120 mg/L, con flóculos grandes pero que precipitan con lentitud (prueba 15) y flóculos que se depositan fácilmente pero no completamente (todas las pruebas excepto la 15) de acuerdo con el IW.</p>
8	1.71	1.72	5	5	82	8D	
9	1.94	2.08	5	5	65	8D	
15	1.64	1.6	5	1	62	6C	
20	0.87	0.89	8	1	59	8E	
25	1.04	0.99	8	1	67	8D	
26	0.88	0.96	5	1	51	8C	
32	1.05	1.07	8	5	120	8B	

DCF: después de coagulación-floculación; **DS:** después de sedimentación; **V:** volumen; **IW:** Índice de Willcomb; dosis como mg $Al_2(SO_4)_3$.

Tabla F 11. Análisis de varianza para la remoción de MOD HPI con turbiedad alta en MP

ANÁLISIS DE VARIANZA							
Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F	
Muestra	0.4802	1	0.4802	5.49270804	0.079061889	7.708647422	
Columnas	0.2888	1	0.2888	3.30340292	0.14328827	7.708647422	
Interacción	0.06845	1	0.06845	0.78295682	0.426222825	7.708647422	
Dentro del grupo	0.3497	4	0.087425				
Total	1.18715	7					

Tabla F 12. Análisis de varianza para la remoción de MOD HPI, expresada como COD DCF vs COD DS, en un sistema con turbiedad alta

ANÁLISIS DE VARIANZA							
Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F	
Entre grupos	0.00390625	1	0.00390625	0.02197664	0.884263285	4.600109937	
Dentro de los grupos	2.4884375	14	0.177745536				
Total	2.49234375	15					


Tabla F 13. Análisis del punto central en el MP

Prueba (Tabla A3)	Remoción COD (mg COD/L)		Condiciones operación		V lodo (mL/L)	IW	Conclusiones
	DCF	DS	pH	Dosis (mg/L)			
10	0.67	0.64	6.5	3	20	6B	La remoción de COD DCF promedio fue de 0.68 ± 0.01 mg COD/L. La producción de lodo se encuentra en un intervalo de 20-21 mL/L presentando flóculos grandes que precipitan con lentitud de acuerdo con el IW. La concentración inicial de MOD, expresada como COD, para todas las pruebas realizadas con el MP fue de 5-5.5 mg COD/L.
27	0.67	0.73	6.5	3	20	6B	
29	0.68	0.93	6.5	3	21	6B	
30	0.7	0.26	6.5	3	21	6B	
35	0.68	0.36	6.5	3	21	6B	

DCF: después de coagulación-floculación; DS: después de sedimentación; V: volumen; IW: Índice de Willcomb; dosis como mg $Al_2(SO_4)_3$.

ANEXO G

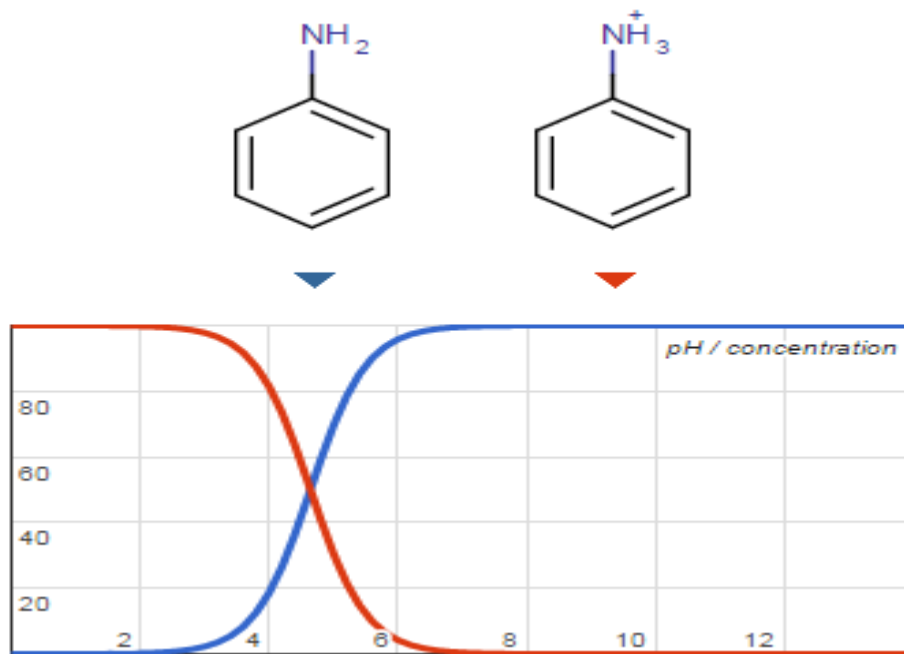


Figura G 1. Curvas de predominio de especies para la anilina.

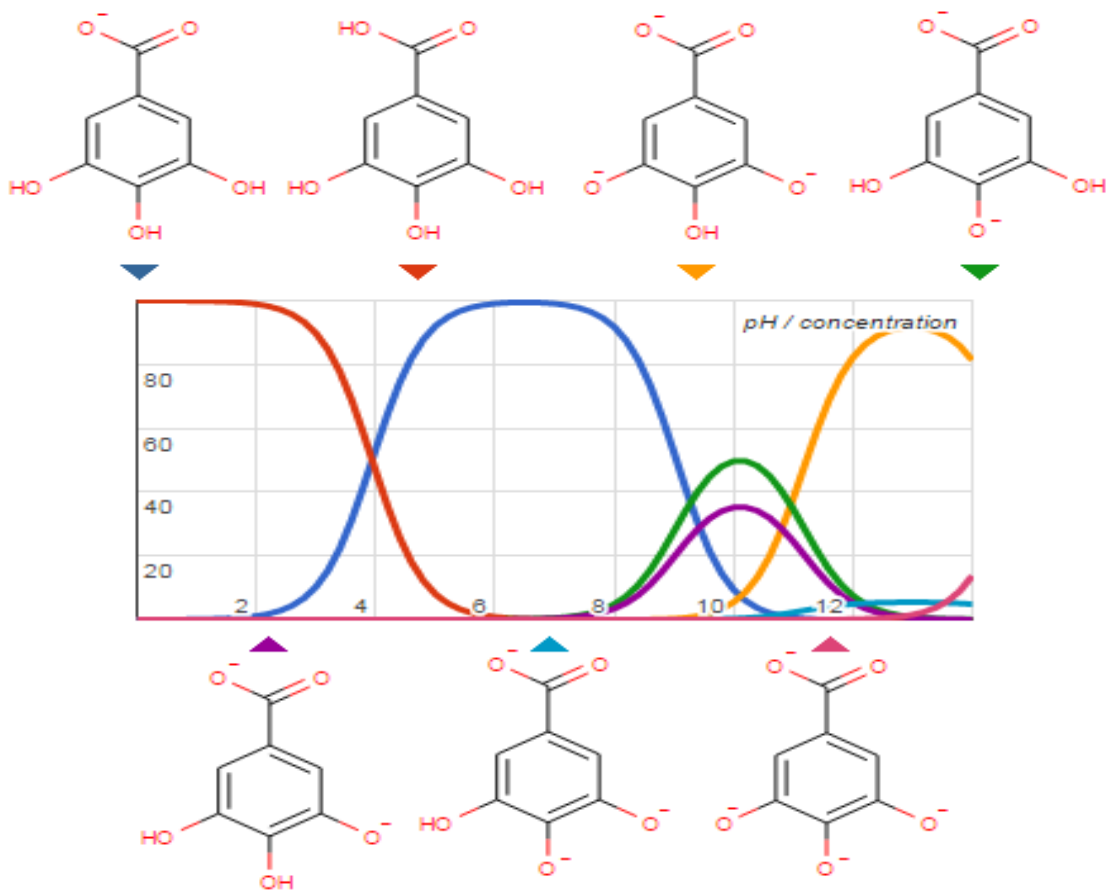


Figura G 2. Curvas de predominio de especies para el ácido gálico.

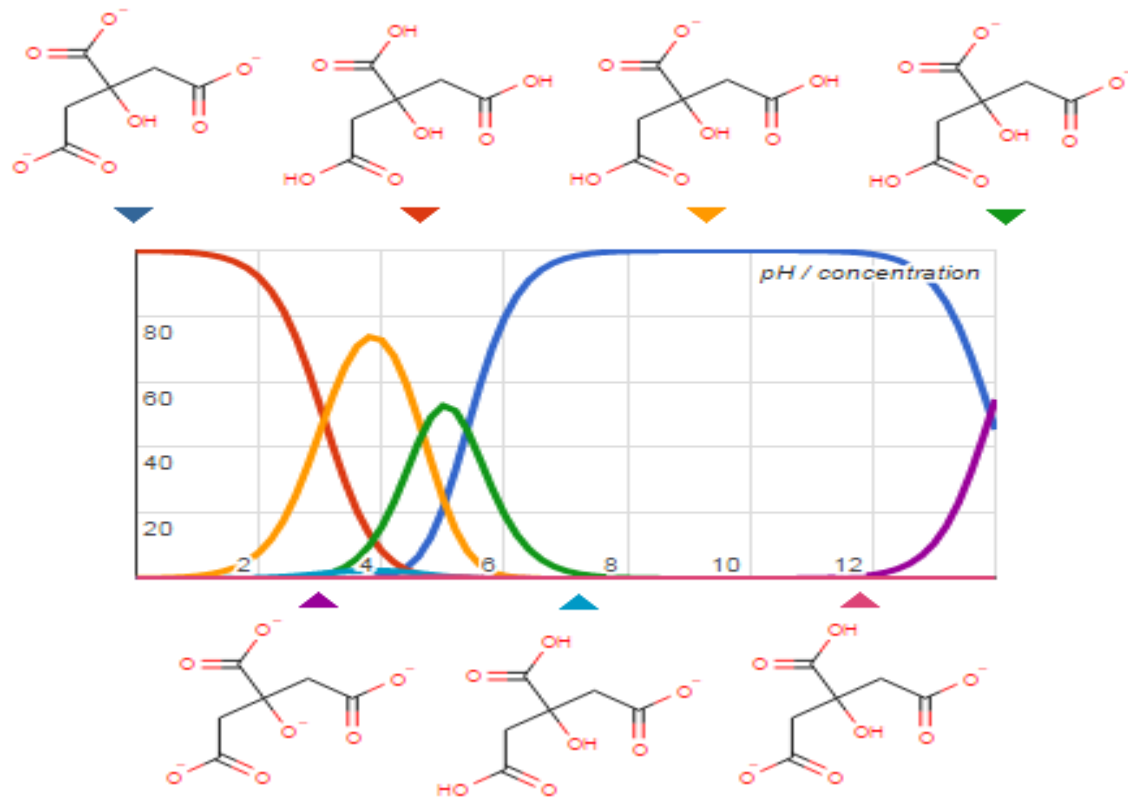


Figura G 3. Curvas de predominio de especies para el ácido cítrico.

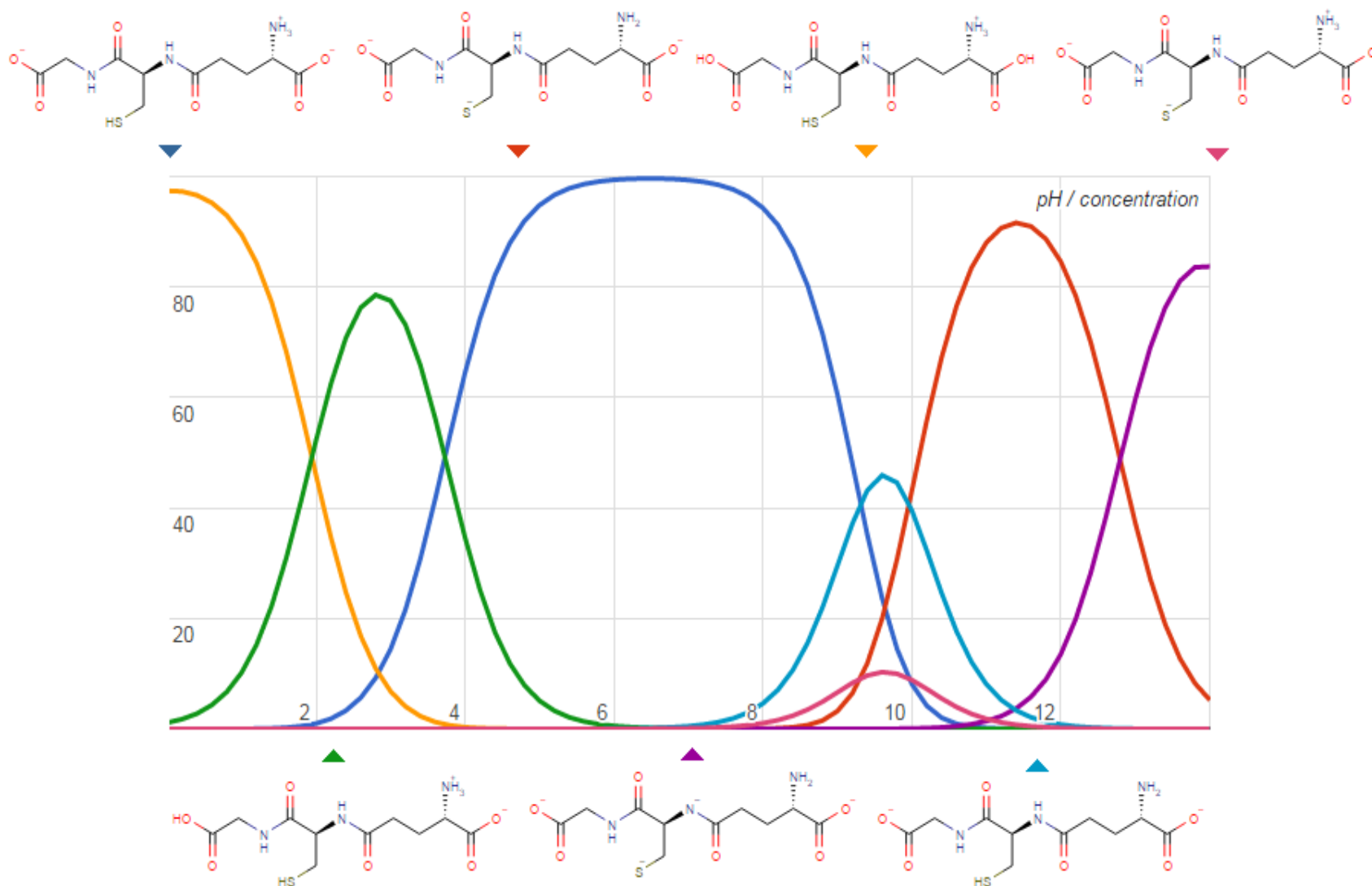


Figura G 4. Curvas de predominio de especies para el glutatión.

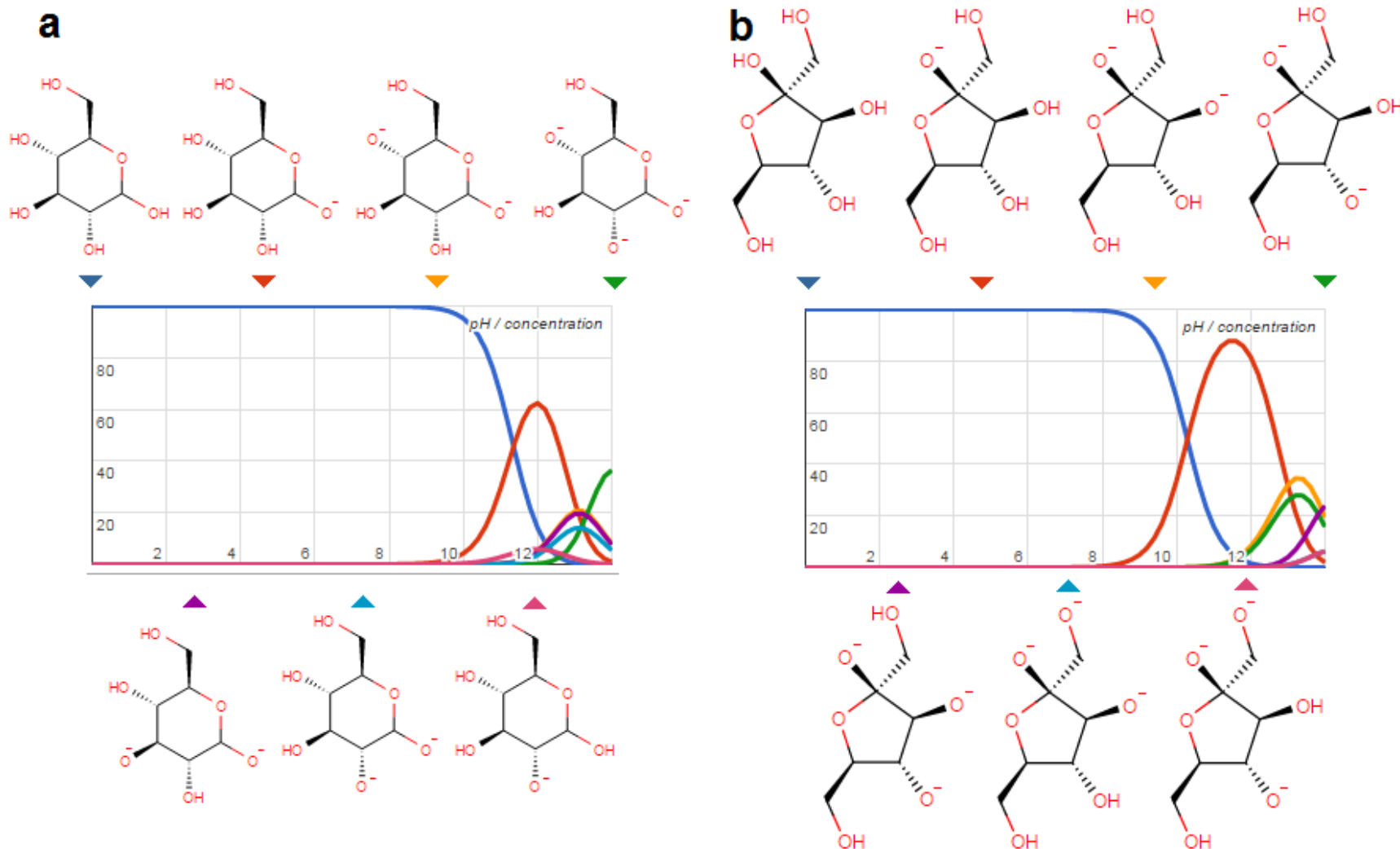


Figura G 5. Curvas de predominio de especies para: a) Glucosa y b) Fructosa.



ANEXO H

Apartado H1: Mecanismo de Neutralización de Carga (MNC)

Tabla H 1. Matriz experimental establecida por el DCC y resultados de remoción de MOD en MNC

Prueba	Valores codificados			Valores reales			Remoción de MOD (mg COD/L)
	Dosis coagulante (mg/L)	Relación HPO:HPI (% COD)	pH	Dosis coagulante (mg/L)	Relación HPO:HPI (% COD)	pH	
1	0	0	0	63.2	50:50	5	2.20
2	-1.47	0	0	3.6	50:50	5	1.23
3	1	-1	1	103.7	84:16	5.34	2.74
4	1	1	1	103.7	16:84	5.34	2.33
5	-1	1	-1	22.7	16:84	4.66	1.87
6	0	1.47	0	63.2	0:100	5	2.09
7	0	0	0	63.2	50:50	5	2.32
8	0	-1.47	0	63.2	100:0	5	2.35
9	0	0	-1.47	63.2	50:50	4.5	1.99
10	0	0	0	63.2	50:50	5	2.37
11	-1	-1	1	22.7	84:16	5.34	2.70
12	1	-1	-1	103.7	84:16	4.66	2.29
13	0	0	1.47	63.2	50:50	5.5	3.09
14	1	1	-1	103.7	16:84	4.66	1.89
15	1.47	0	0	122.7	50:50	5	2.29
16	-1	1	1	22.7	16:84	5.34	1.75
17	-1	-1	-1	22.7	84:16	4.66	1.53
18	0	0	0	63.2	50:50	5	2.41
19	0	0	0	63.2	50:50	5	2.50

Apartado H2: Mecanismo de Barrido (MB)

Tabla H 2. Matriz experimental establecida por el DCC y resultados de remoción de MOD en MB

Prueba	Valores codificados				Valores reales				Remoción de MOD (mg COD/L)
	Dosis coagulante (mg/L)	Relación en peso HPO:HPI (% COD)	pH	TC (s)	Dosis coagulante (mg/L)	Relación HPO:HPI (% COD)	pH	TC (s)	
1	1	1	1	1	141.3	20:80	8	5.8	2.39
2	-1	-1	-1	1	68.5	80:20	6.5	5.8	2.57
3	0	0	0	0	104.9	50:50	7.25	4	3.02
4	-1	1	-1	-1	68.5	20:80	6.5	2.2	2.06
5	0	-1.66	0	0	104.9	100:0	7.25	4	2.81
6	1	1	-1	-1	141.3	20:80	6.5	2.2	3.7
7	0	0	0	0	104.9	50:50	7.25	4	3.04
8	1	1	-1	1	141.3	20:80	6.5	5.8	3.63
9	1	-1	-1	-1	141.3	80:20	6.5	2.2	3.47
10	0	0	0	1.66	104.9	50:50	7.25	7	3.47
11	0	0	0	0	104.9	50:50	7.25	4	3.36
12	-1	-1	1	-1	68.5	80:20	8	2.2	1.14
13	-1	1	1	1	68.5	20:80	8	5.8	2.21
14	-1	1	-1	1	68.5	20:80	6.5	5.8	1.44
15	1	1	1	-1	141.3	20:80	8	2.2	3.4
16	-1.66	0	0	0	44.2	50:50	7.25	4	1.73
17	0	0	0	0	104.9	50:50	7.25	4	3.32



18	-1	-1	-1	-1	68.5	80:20	6.5	2.2	3.1
19	1.66	0	0	0	165.6	50:50	7.25	4	3.61
20	0	0	0	-1.66	104.9	50:50	7.25	1	3.2
21	0	0	-1.66	0	104.9	50:50	6	4	3.59
22	-1	-1	1	1	68.5	80:20	8	5.8	0.98
23	1	-1	-1	1	141.3	80:20	6.5	5.8	3.48
24	0	1.66	0	0	104.9	0:100	7.25	4	2.77
25	0	0	1.66	0	104.9	50:50	8.5	4	2.48
26	1	-1	1	-1	141.3	80:20	8	2.2	3.24
27	-1	1	1	-1	68.5	20:80	8	2.2	1.55
28	0	0	0	0	104.9	50:50	7.25	4	2.9
29	1	-1	1	1	141.3	80:20	8	5.8	3.04

Apartado H3: Mecanismo de Puentes (MP)

Tabla H 3. Matriz experimental establecida por el DCC y resultados de remoción de MOD en MP

Prueba	Valores codificados			Valores reales		
	Dosis coagulante (mg/L)	Relación HPO:HPI (% COD)	pH	Dosis coagulante (mg/L)	Relación HPO:HPI (% COD)	pH
1	1	1	1	13.4	16:84	7.5
2	-1	1	-1	6.6	16:84	5.5
3	-1	-1	1	6.6	84:16	7.5
4	0	1.47119	0	10	0:100	6.5
5	-1	1	1	6.6	16:84	7.5
6	0	0	0	10	50:50	6.5
7	0	0	0	10	50:50	6.5
8	0	-1.47119	0	10	100:0	6.5
9	0	0	0	10	50:50	6.5
10	1	-1	1	13.4	84:16	7.5
11	1	-1	-1	13.4	84:16	5.5
12	0	0	1.47119	10	50:50	8
13	0	0	0	10	50:50	6.5
14	1	1	-1	13.4	16:84	5.5
15	0	0	0	10	50:50	6.5
16	0	0	-1.47119	10	50:50	5
17	-1.47119	0	0	5	50:50	6.5
18	1.47119	0	0	15	50:50	6.5
19	-1	-1	-1	6.6	84:16	5.5

ANEXO I

Apartado I1: Mecanismo de Neutralización de Carga (MNC)

Tabla I 1. Resultados de parámetros fisicoquímicos para las diferentes composiciones de agua empleando el MNC

Parámetro	Composición de agua HPO:HPI (%COD)									
	100:0		84:16		50:50		16:84		0:100	
	AC	AT	AC	AT	AC	AT	AC	AT	AC	AT
pH	5.5±0.03	5.48±0.02	5.5±0.02	5.49±0.01	5.5±0.03	5.48±0.01	5.5±0.02	5.47±0.02	5.5±0.01	5.49±0.01
Color verdadero (Pt/Co)	66±1	1±0	56±2	1±0	34±1	5±0.5	12±1	0±0	0	----
Turbiedad (UTN)	5.6±0.2	1.3±0.06	5.5±0.3	0.4±0.03	5.1±0.2	1.1±0.04	5±0.1	0.7±0.03	5.2±0.6	0.9±0.07
Lodo (mg/L)	----	51±3	----	53±2	----	43±2	----	43±2	----	41±2
Aluminio residual (mg/L)	----	0.08±0.01	----	0.08±0.02	----	0.12±0.03	----	0.4±0.02	----	0.44±0.01
IW	----	8C	----	6C	----	6B	----	4B	----	4B

AC: agua cruda; AT: agua tratada; IW: índice de Willcomb; UNT: unidades nefelométricas de turbiedad.

Conclusiones:

- Es necesario reajustar el pH del agua tratada (6.5-8.5) de acuerdo a lo establecido con la NOM-127-SSA1-1994.
- El color verdadero de las aguas tratadas cumplió con lo establecido en la NOM-127-SSA1-1994 (<20 unidades Pt/Co).
- La turbiedad en aguas tratadas cumplió con lo establecido en la NOM-127-SSA1-1994 (<5 UNT).
- La cantidad másica de lodo producido se encontró en el intervalo de 41-53 mg/L independientemente de la composición del agua.
- El aluminio residual no cumplió con lo establecido en la NOM-127-SSA1-1994 (<0.2 mg Al residual/L) en aguas tratadas para composiciones de agua hidrofílicas. Por lo que es necesario un post-tratamiento, por ejemplo precipitación química.
- El índice de Willcomb indica que los flóculos formados en aguas hidrofóbicas tienen mayor tamaño y mejor sedimentación que los flóculos producidos en aguas hidrofílicas.



Apartado I2: Mecanismo de Barrido (MB)

Tabla I 2. Resultados de parámetros fisicoquímicos para las diferentes composiciones de agua empleando el MB

Parámetro	Composición de agua HPO:HPI (%COD)									
	100:0		80:20		50:50		20:80		0:100	
	AC	AT	AC	AT	AC	AT	AC	AT	AC	AT
pH	6±0.03	5.9±0.03	6±0.02	5.89±0.01	6±0.02	5.91±0.01	6±0.03	5.9±0.02	6±0.02	5.91±0.03
Color verdadero (Pt/Co)	63±1	2±0.5	48±2	1±0	33±1	3±0.8	10±1	1±0.5	0	----
Turbiedad (UNT)	5.3±0.3	0.2±0.05	5.2±0.26	0.26±0.03	5.3±0.15	0.21±0.04	5.2±0.2	0.29±0.02	5.1±0.4	0.53±0.04
Lodo (mg/L)	----	58±2	----	59.1±2	----	60.4±2	----	61.1±3	----	61.8±2
Aluminio residual (mg/L)	----	0.08±0.02	----	0.12±0.02	----	0.19±0.03	----	0.32±0.04	----	0.5±0.04
IW	----	6E	----	6D	----	6B	----	4B	----	4B

AC: agua cruda; AT: agua tratada; IW: índice de Willcomb; UNT: unidades nefelométricas de turbiedad.

Conclusiones:

- Es necesario reajustar el pH del agua tratada (6.5-8.5) de acuerdo a lo establecido con la NOM-127-SSA1-1994.
- El color verdadero de las aguas tratadas cumplió con lo establecido en la NOM-127-SSA1-1994 (<20 unidades Pt/Co).
- La turbiedad en aguas tratadas cumplió con lo establecido en la NOM-127-SSA1-1994 (<5 UNT).
- La cantidad másica de lodo producido se encontró en el intervalo de 58-67 mg/L independientemente de la composición del agua.
- El aluminio residual no cumplió con lo establecido en la NOM-127-SSA1-1994 (<0.2 mg Al residual/L) en aguas tratadas para composiciones de agua hidrofílicas. Por lo que es necesario un post-tratamiento, por ejemplo precipitación química.
- El índice de Willcomb indica que los flóculos formados en aguas hidrofóbicas tienen mayor tamaño y mejor sedimentación que los flóculos producidos en aguas hidrofílicas.

Apartado I3: Mecanismo de Puesto (MP)

Tabla I 3. Resultados de parámetros fisicoquímicos para las diferentes composiciones de agua empleando el MP

Parámetro	Composición de agua HPO:HPI (%COD)									
	100:0		84:16		71.3:28.7		16:84		0:100	
	AC	AT	AC	AT	AC	AT	AC	AT	AC	AT
pH	6.25±0.03	6.23±0.03	6.4±0.02	6.39±0.01	6.6±0.02	6.62±0.01	6.7±0.03	6.68±0.02	6.8±0.02	6.78±0.03
Color verdadero (Pt/Co)	66±1	3±1	56±1	2±0	43±1	4±1	12±2	1±0	0	----
Turbiedad (UNT)	5.1±0.3	0.8±0.03	5.4±0.18	0.54±0.02	5.1±0.3	0.43±0.07	5.3±0.15	0.48±0.04	5.4±0.3	0.6±0.06
Lodo (mg/L)	----	32.9±1.2	----	32.5±0.9	----	30.4±1.1	----	23.8±0.8	----	20.2±0.5
IW	----	6B	----	6B	----	6B	----	4B	----	4A

AC: agua cruda; AT: agua tratada; IW: índice de Willcomb; UNT: unidades nefelométricas de turbiedad.

Conclusiones:

- Es necesario reajustar el pH del agua tratada (6.5-8.5) para relaciones HPO:HPI 100:0 y 84:16% de acuerdo a lo establecido con la NOM-127-SSA1-1994.
- El color verdadero de las aguas tratadas cumplió con lo establecido en la NOM-127-SSA1-1994 (<20 unidades Pt/Co).
- La turbiedad en aguas tratadas cumplió con lo establecido en la NOM-127-SSA1-1994 (<5 UNT).
- La cantidad másica de lodo producido se encontró en el intervalo de 20-33 mg/L independientemente de la composición del agua.
- El índice de Willcomb indica que los flóculos formados en aguas hidrofóbicas tienen mayor tamaño y mejor sedimentación que los flóculos producidos en aguas hidrofílicas.