

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA**



**ESTUDIO DE LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE LAS RESINAS A-21, DAX-8 E IRA-958 EN
LA REMOCION DE ÁCIDO HÚMICO Y ÁCIDO TÁNICO EN AGUA DE ORIGEN NATURAL Y
AGUA PREPARADA EN EL LABORATORIO.**

TRABAJO DE DIPLOMA PRESENTADO POR:

**Br. Carlos Saúl Gutiérrez Campos
Br. Lenys María Tijerino Moreno**

PARA OPTAR AL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

TUTOR:

PhD. Indiana García Granados

Managua, Nicaragua 2016

AGRADECIMIENTO

Es mi más humilde deseo, agradecer a todas las personas que de una u otra manera me ayudaron a culminar mis estudios universitarios. En especial a mi familia, por todo el apoyo incondicional que me han brindado.

A mi tutora Indiana García, por sus enseñanzas, conocimientos, sugerencias y asesoramiento proporcionado, tanto en las materias como en la realización de este trabajo monográfico.

Fundamentalmente quiero agradecer a mi compañero Carlos Saúl, por estar siempre conmigo, por toda su cooperación durante las clases, por soportar en ocasiones mi mal humor y por ser una influencia extremadamente significativa en mi vida.

Sin toda la ayuda que me han dado, no sería quien soy ahora, por lo cual estaré eternamente en deuda con todos ustedes. Gracias.

Lenys Tijerino

AGRADECIMIENTO

Al finalizar un trabajo tan arduo y lleno de dificultades como el desarrollo de una monografía es inevitable que te asalte un muy humano egocentrismo que te lleva a concentrar la mayor parte del mérito en el aporte que has hecho. Sin embargo, el análisis objetivo te muestra inmediatamente que la magnitud de ese aporte hubiese sido imposible sin la participación de personas e instituciones que han facilitado las cosas para que este trabajo llegue a un feliz término. Por ello, es para mí un verdadero placer utilizar este espacio para ser justo y consecuente con ellas, expresándoles mis agradecimientos.

Debo agradecer de manera especial y sincera a la Dra. Indiana García por aceptarnos para realizar este trabajo bajo su tutela. Su gran apoyo y dirección sin duda son aportes invaluable, no solo en el desarrollo de esta monografía sino también en mi formación como ingeniero.

Quiero expresar también mi más sincero agradecimiento a la coautora de este trabajo, Lenys Tijerino, sus grandes aportes, influencia y compañía son cosas que no cambiaría por nada en el mundo.

A mis padres y hermanos, por todo su apoyo durante toda mi vida, sin importar las situaciones, que ya sabes que pasan, los quiero a todos.

A mis compañeros de clases, por esos momentos de risas, desvelos y apoyo que vivimos durante la universidad, y finalmente a la UNI y al Laboratorio de Ambiente por habernos facilitado los materiales para hacer esto posible.

C. Saúl Gutiérrez Campos.

DEDICATORIA

A Nuestras Familias...

RESUMEN

El presente estudio tiene como objetivo principal determinar la Capacidad de Adsorción de las resinas DAX-8, IRA-958 y Amberlyst A-21, en la remoción de Ácido Húmico y Tánico para reducir la presencia de Materia Orgánica en muestras de aguas preparadas y en Agua de Origen Natural.

Lo cual se realizó preparando soluciones, de Ácido Húmico, Ácido Tánico y la mezcla de ambos, variando la concentración y el pH de las mismas, las cuales se hicieron pasar por columnas que contenían las resinas mencionadas anteriormente. Así mismo el control de los valores al inicio y final del procedimiento se llevó a cabo mediante la medición de Color y Turbiedad.

Dichos resultados se analizaron con el modelo de Isoterma de Adsorción de Freundlich, obteniéndose que tanto para las soluciones con Ácido Húmico, como las preparadas con la mezcla de ambos ácidos, los mayores resultados de Capacidad de Adsorción se lograron con la resina IRA-958, mientras que para Ácido Tánico, fue la resina A-21.

En cuanto al Agua de Origen Natural, se obtuvieron mejores resultados de Capacidad de Adsorción con la resina IRA-958, lo que indica que la fracción predominante en el Agua de Origen Natural, es la hidrofóbica.

Los resultados experimentales demostraron, que aplicando adsorción con resinas poliméricas, en lugar del tratamiento convencional donde se aplica Sulfato de Aluminio como coagulante, se obtuvieron altos porcentajes de remoción de materia orgánica.

Palabras Claves: Capacidad de Adsorción, Isoterma de Adsorción, Materia Orgánica, Resinas Poliméricas.

ÍNDICE DE CONTENIDO

| | |
|---|-----|
| AGRADECIMIENTO..... | I |
| DEDICATORIA..... | III |
| RESUMEN..... | IV |
| I. INTRODUCCIÓN..... | 1 |
| II. OBJETIVOS..... | 3 |
| III. MARCO TEÓRICO..... | 4 |
| 3.1 Materia Orgánica Natural | 4 |
| 3.2 Sustancias Húmicas..... | 7 |
| 3.2.1 Ácido Húmico..... | 8 |
| 3.2.2 Ácido Fúlvico..... | 8 |
| 3.3 Tratamientos de Remoción de Materia Orgánica Natural | 9 |
| 3.3.1 Clarificación | 9 |
| 3.3.2 Aireación..... | 12 |
| 3.3.3 Filtración | 12 |
| 3.3.4 Procesos de Separación por Membranas..... | 12 |
| 3.3.5 Adsorción..... | 13 |
| 3.3.5.1 Tipos de Adsorción | 14 |
| 3.3.5.2 Equilibrio de Adsorción | 15 |
| 3.3.5.3 Tipos de Isotermas de Adsorción..... | 18 |
| 3.3.5.4 Propiedades de los Adsorbentes | 20 |
| 3.4 Resinas Adsorbentes | 21 |
| 3.4.1 DAX-8 | 21 |
| 3.4.2 IRA 958..... | 21 |
| 3.4.3 Amberlyst A-21 | 22 |
| 3.5 Métodos analíticos para la Determinación de Contaminantes Orgánicos | 22 |
| 3.5.1 Métodos de Evaluación para la Demanda de Oxígeno..... | 23 |
| 3.5.2 Evaluación de Parámetros Basados en el Contenido de Carbono | 25 |
| 3.5.3 Absorbancia Ultravioleta Específica..... | 25 |
| 3.5.4 Parámetros Físico-Químicos..... | 26 |
| IV. MARCO METODOLÓGICO..... | 28 |
| 4.1. Diseño Experimental | 28 |
| 4.2 Materiales | 30 |
| 4.3 Técnicas y Procedimientos..... | 31 |
| V. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS..... | 34 |
| 5.1 Remoción de las Resinas..... | 34 |
| 5.2 Influencia del pH sobre la capacidad de adsorción | 38 |
| 5.3 Isotermas de Adsorción..... | 42 |

| | |
|-----------------------------------|----|
| 5.4 Agua Natural | 45 |
| 5.4 Porcentajes de Remoción | 47 |
| 5.5 Análisis Estadístico | 49 |
| VI. CONCLUSIONES..... | 51 |
| VII. RECOMENCIONES..... | 52 |
| VIII. NOMENCLATURA..... | 53 |
| IX. ABREVIATURAS..... | 54 |
| X. LISTA DE REFERENCIAS..... | 55 |
| XI. ANEXOS..... | 58 |

ÍNDICE DE TABLAS

| | |
|--|----|
| Tabla 3.1 Clasificación de las fracciones hidrofílicas e hidrofóbicas de NOM | 5 |
| Tabla 3.2 Características de los THMs más comunes | 6 |
| Tabla 3.3 Propiedades Químicas de los Componentes del Humus | 8 |
| Tabla 3.4 Propiedades de la Resina DAX-8 | 21 |
| Tabla 3.5 Propiedades de la resina IRA-958 | 22 |
| Tabla 3.6 Propiedades de la Resina Amberlyst A-21 | 22 |
| Tabla 4.1 Valores de cada nivel..... | 29 |
| Tabla 4.2 Sumario de Equipos y Métodos | 33 |
| Tabla 5.1 Remoción de AH a diferentes concentraciones y pH utilizando A-21 | 34 |
| Tabla 5.2 Remoción de AT a diferentes concentraciones y pH utilizando A-21 | 35 |
| Tabla 5.3 Remoción de AH-AT a diferentes concentraciones y pH utilizando A-21 | 35 |
| Tabla 5.4 Remoción de AH a diferentes concentraciones y pH utilizando DAX-8 | 36 |
| Tabla 5.5 Remoción de AT a diferentes concentraciones y pH utilizando DAX-8 | 36 |
| Tabla 5.6 Remoción de AH-AT a diferentes concentraciones y pH utilizando DAX-8 | 37 |
| Tabla 5.7 Remoción de AH a diferentes concentraciones y pH utilizando IRA-958 | 37 |
| Tabla 5.8 Remoción de AT a diferentes concentraciones y pH utilizando IRA-958 | 38 |
| Tabla 5.9 Remoción de AH-AT a diferentes concentraciones y pH utilizando IRA-958 | 38 |
| Tabla 5.10 Constantes Empíricas de las Isotermas de Adsorción | 45 |
| Tabla 5.11 Resultados de Análisis en Agua de Origen Natural..... | 45 |
| Tabla 5.12 Valores de Color y Turbiedad para Agua Tratada | 46 |
| Tabla 5.13 Análisis de Varianza para el Porcentaje de Remoción de NOM..... | 49 |
| Tabla 11.1 Tratamientos del Diseño Experimental | 68 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 3.1 Estructura Química del Ácido Fúlvico | 9 |
| Figura 3.2 Modelos de Isotermas de Freundlich y Langmuir..... | 18 |
| Figura 3.3 Tipos de separación por adsorción | 19 |
| Figura 3.4 Tipos de Isotermas de Adsorción..... | 19 |
| Figura 4.1 Columna de Adsorción Dinámica..... | 32 |
| Figura 4.2 Planta Potabilizadora de Juigalpa, Nicaragua..... | 32 |
| Figura 5.1 Influencia del pH sobre AH con A-21, DAX-8 e IRA-958..... | 39 |
| Figura 5.2 Influencia del pH sobre AT con las resinas A-21, DAX-8 e IRA-958 | 40 |
| Figura 5.3 Influencia del pH sobre AH-AT con resinas A-21, DAX-8 e IRA-958..... | 41 |
| Figura 5.4 Isoterma de Adsorción con Resina A-21, DAX-8 e IRA-958 para AH..... | 42 |
| Figura 5.5 Isoterma de Adsorción con Resina A-21, DAX-8 e IRA-958 para AT | 43 |
| Figura 5.6 Isoterma de Adsorción con Resina A-21, DAX-8 e IRA-958 para la mezcla AH-AT.. | 44 |
| Figura 5.7 Porcentajes de Remoción de Color con AH, AT y AH+AT | 47 |
| Figura 5.8 Porcentajes de Remoción de Turbiedad con AH, AT y AH+AT..... | 48 |
| Figura 5.9 Porcentajes de Remoción en función del tipo de Resina | 50 |

I. INTRODUCCIÓN

Los sistemas de abastecimiento de agua potable y saneamiento constituyen una industria cuya materia prima es el agua que se encuentra en el ambiente, a la cual se le aplica una serie de operaciones con el objetivo de alcanzar cierto grado de calidad, que no genere repercusiones negativas en la población que la consuma.

No obstante en Nicaragua, la calidad del agua proveniente de estas plantas de tratamiento, es un problema que aqueja a toda la población, ya que la disponibilidad del agua depende no solo de la cantidad, sino principalmente de la calidad. Sin embargo, siendo Nicaragua un país rico en recursos hídricos, la mayoría de las fuentes de agua se encuentran contaminadas. Lo que sumado a la carencia de conocimientos y recursos económicos por ser un país en vías de desarrollo, genera que se le brinde al agua, tratamientos poco efectivos, lo que repercute en la calidad de la misma, y por consiguiente en la salud del consumidor.

En los países en vías de desarrollo, en donde la creciente población y la contaminación, deterioran las fuentes de agua, el tratamiento convencional es el más utilizado, aplicando las etapas de clarificación, filtración y desinfección para asegurar que el agua esté libre de bacterias perjudiciales. La cloración es el método más común para desinfectar, en donde se agregan cantidades suficientes de agentes químicos para eliminar las bacterias patógenas, esto es debido principalmente por ser, relativamente económico en comparación con otros métodos de desinfección, así como también por su fácil aplicación.

Lastimosamente esta etapa está asociada con la generación de subproductos de la desinfección (DBPs), los cuales se producen al entrar en contacto, el cloro con el exceso de Materia Orgánica natural (NOM) por sus siglas en inglés, presente en forma de ácido húmico y ácido fúlvico, que no fue removida adecuadamente en las etapas previas del tratamiento de potabilización, lo cual genera principalmente Trihalometanos (THMs) y Ácidos Haloacéticos, los cuales toxicológicamente son depresores del sistema nervioso central y afectan negativamente las funciones hepáticas y renales de los consumidores, degradando gravemente su estado de salud.

Por lo cual se hace necesaria la investigación y desarrollo de nuevos métodos de remoción de materia orgánica previo a la desinfección, como la adsorción. Dicho término aparece por primera vez en el año 1881, propuesto por el matemático Paul du Bois-Reymond, en donde también se introduce el término isoterma de adsorción, para definir los resultados de las medidas de adsorción a temperatura constante, (EcuRed, 2010).

Sin embargo este método ha sido aplicado desde el año 3750 a.c, por los egipcios y sumerios. De igual manera en el año 460 a.c, los fenicios utilizaban

filtros de carbón vegetal para la purificación de agua destinada al consumo humano.

Es por esto que la aplicación de la adsorción, desde tiempos inmemorables está asociada con la reducción de especies en la interfase sólido-líquido y gas-sólido, con la finalidad de obtener efluentes con mayor calidad, y por lo tanto mejores beneficios al consumidor y al ambiente.

Por lo cual, la necesidad de garantizar la seguridad y la salud de la población y por lo tanto prevenir la formación de los subproductos de la desinfección, ha conllevado a la implementación y mejora de este antiguo tratamiento, para permitir una mayor remoción de materia orgánica natural en las etapas previas a la desinfección. Como es el caso de las resinas adsorbentes, las cuales han ampliado la utilización de este método.

Debido a que proporcionan una mejor interacción entre las sustancias de alto peso molecular como son el ácido húmico y fúlvico, presentes en el agua, debido al intercambio de iones que hacen más estables los enlaces, así como también presentan una alta resistencia a la degradación.

Sin embargo, a pesar de los múltiples beneficios mencionados anteriormente, en la actualidad en Nicaragua, no existen investigaciones con respecto a la adsorción con resinas adsorbentes. Por lo cual esta investigación es la pionera en tomar este enfoque.

II. OBJETIVOS

Objetivo general

Determinar la capacidad de adsorción de las resinas DAX-8, IRA-958 y Amberlyst A-21, en la remoción de ácido húmico y tánico para reducir la presencia de materia orgánica en muestras de aguas.

Objetivos específicos

- Estudiar la remoción del ácido húmico usando como adsorbente las resinas DAX-8, IRA-958 y Amberlyst A-21, variando la concentración del ácido y el pH del mismo.
- Analizar la remoción del ácido tánico usando como adsorbente las resinas DAX-8, IRA-958 y Amberlyst A-21, variando la concentración del ácido y el pH del mismo.
- Analizar el comportamiento y remoción de la mezcla de ácido húmico y tánico usando como adsorbente las resinas DAX-8, IRA-958 y Amberlyst A-21, variando la concentración de la mezcla y el pH de la misma.
- Evaluar los resultados obtenidos sobre remoción de materia orgánica en agua de origen natural.

III. MARCO TEÓRICO

En esta sección se refleja la exploración y revisión de literatura donde se plasma los aspectos teóricos básicos para el estudio. En ella se aborda desde la definición de la Materia Orgánica Natural (NOM), características y clasificación, así como sus métodos de tratamientos. De igual manera se abordan las características de las resinas a utilizar así como también los métodos analíticos para la determinación de contaminantes orgánicos y principalmente los fundamentos teóricos para la interpretación de las isothermas de adsorción.

3.1 Materia Orgánica Natural

Las aguas naturales contienen concentraciones variables de diferentes compuestos orgánicos. La mayor parte del material orgánico, correspondiente al 90% está presente en forma disuelta, a lo que se denomina Carbono Orgánico Disuelto, mientras que el 10% está en forma coloidal o particulada (Rodríguez, 2003).

Esta Materia Orgánica Natural, proviene principalmente 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 en el medio acuoso, (Rodríguez, 2003). En donde la concentración y actividad de la NOM se ve influida por las características de las cuencas hidrográficas, las variaciones en la temperatura, las precipitaciones, los cambios climáticos, y las actividades tanto humanas como animales. En particular, las aguas superficiales en las zonas en que los humedales constituyen un gran porcentaje de la cobertura del suelo tienden a tener altas concentraciones de NOM.

La NOM, también puede ser clasificada de acuerdo a su biodegradabilidad. Los compuestos orgánicos que pueden ser metabolizados por las bacterias, se denominan carbono orgánico biodegradable, o carbono orgánico asimilable. De igual manera puede dividirse en dos fracciones generales (Tabla 3.1), la fracción hidrofílica e hidrofóbica, las cuales a su vez, se clasifican en hidrofílica e hidrofóbica básica, ácida y neutra. La fracción hidrofóbica, posee alta aromaticidad, elevados pesos moleculares y baja solubilidad en agua, mientras la fracción hidrofílica es menos reactiva y posee mayor solubilidad en agua.

Tabla 3.1 Clasificación de las fracciones hidrofílicas e hidrofóbicas de NOM

| Fracción | Ejemplo | Rango de Peso (Dalton) |
|---------------------|------------------------|-------------------------------|
| Hidrofóbica Neutral | Hidrocarburos | 100-70 000 |
| Hidrofóbica Básica | Aminoácidos, Proteínas | 250- 850 |
| Hidrofóbica Ácida | Ácido Húmico y Fúlvico | 450- 1 000 |
| Hidrofílica Neutral | Polisacáridos | 120-900 |
| Hidrofílica Básica | Aminoácidos, Proteínas | 100-1 000 |
| Hidrofílica Ácida | Ácidos Grasos | 250- 850 |

Fuente: Department of Environment and Conservation, 2011.

La Materia Orgánica Natural, puede clasificarse en términos generales, en sustancias húmicas, subproductos microbianos y materia coloidal, dependiendo de su origen y estructura. Las sustancias húmicas constituyen generalmente la fracción no soluble de la NOM en agua. En segundo lugar, los subproductos microbianos se componen de ácidos, con relativamente alta densidad de carga, polisacáridos, azúcares aminoácidos y proteínas. Por último, la materia orgánica coloidal, está formada principalmente por amino azúcares relativamente polares, (Haarhoff & Mamba, 2008).

La mayoría de la materia orgánica que contamina las fuentes de agua, proviene de desechos de alimentos, y de aguas residuales domésticas, agrícolas e industriales, la cual posteriormente es descompuesta por bacterias y diversos microorganismos. Muchos de estas fuentes de agua, luego son utilizadas como fuentes de abastecimiento para las plantas de tratamiento de agua potable, donde este exceso de materia orgánica genera una serie de problemas en las etapas que conforman el proceso de potabilización, como el exceso de turbiedad y color, así como también el aumento de la dosis de coagulante, lo que resulta en un incremento en la formación de lodos residuales, y además promueve el crecimiento microbiológico en los sistemas de distribución, (Matilainen & Sillanpaa, 2010).

Los constituyentes de la NOM, presentes en el agua cruda y tratada generalmente no representan un peligro directo para la salud humana, sin embargo se ha descubierto recientemente que dichos compuestos reaccionan con el cloro libre y las cloraminas, para formar los llamados subproductos de la desinfección. Estos compuestos han sido relacionados al desarrollo de varios tipos de cáncer, así como defectos de nacimiento. Estos subproductos de la desinfección generalmente incluyen trihalometanos (THMs), ácidos haloacéticos (HAAs), y haloacetoneitrilos (HANs), (Department of Environment and Conservation, 2011).

Los THMs toxicológicamente son depresores del sistema nervioso central y pueden afectar negativamente las funciones hepáticas y renales. El consumo de agua con altos contenidos de THMs se ha relacionado con la incidencia de episodios de cáncer hepático, siendo más negativo el efecto provocado por los THMs bromados frente a los clorados, pero usualmente se presentan en pequeñas concentraciones, debido a que solo se forman en la presencia de bromo (Marín, 2003).

Marín (2003) señala que un agua cruda rica en materia orgánica, sometida a cloración, experimenta una compleja serie de reacciones químicas, que conducen al rompimiento de los anillos aromáticos que la conforman y a la generación de compuestos monocarbonados y dicarbonados simples con sustituyentes halogenados en especial cloro, yodo y bromo.

El mecanismo de formación ocurre actuando el cloro por etapas como agente electrófilo que ataca las posiciones del anillo bencénico unidas a los grupos hidroxilos a los que transforma en grupos óxidos con los que el anillo pierde aromaticidad hasta que se produce el total rompimiento del mismo en unidades más pequeñas.

En la formación de THMs colaboran todas las sustancias polifenólicas presentes en el agua potable. Además los incrementos de pH, temperatura y de la dosis de cloro aplicadas en la potabilización, así como el tiempo de contacto entre el agua y el cloro, conducen a la formación de cantidades importantes de THMs en el agua tratada, (Marín, 2003).

En su mayoría, cuatro THMs se forman durante las reacciones en el proceso de desinfección, siendo estos, cloroformo, bromoformo, bromodiclorometano y clorodibromometano. Habitualmente el cloroformo predomina, debido a que los tres compuestos bromados solo se forman en presencia natural de bromo. La prevalencia en el agua tratada, así como los posibles efectos sobre la salud de los compuestos presentados anteriormente se presentan en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2 Características de los THMs más comunes

| Trihalometanos | Prevalencia | Efectos sobre la Salud |
|-----------------------|--------------------|-------------------------------|
| Cloroformo | Alta | Cancerígeno |
| Bromoformo | Moderada | Cancerígeno, Genotóxico |
| Bromodiclorometano | Moderada | Cancerígeno, Genotóxico |
| Clorodibromometano | Moderada | Cancerígeno, Genotóxico |

Fuente: Department of Environment and Conservation, 2011.

Al igual que los THMs, los ácidos haloacéticos (HAAs) son formados durante las reacciones entre el cloro y la NOM. Durante estas reacciones se han reportado la formación de nueve HAAs, siendo cinco los principales debido al grado de genotoxicidad y a la vinculación con el desarrollo del cáncer. Siendo estos, mono, di, y ácido tricloroacético, ácido bromoacético y ácido dibromoacético, (Estévez, 2006).

Los haloacetnitrilos, son formados debido a reacciones entre el cloro residual y aminoácidos. Siendo el dibromoacetnitrilo y el dicloroacetnitrilo los principales compuestos formados, los cuales debido a estudios realizados se determinó que ambos compuestos son cancerígenos y genotóxicos, (Borzelleca *et al*, 1986).

3.2 Sustancias Húmicas

En el suelo, la materia orgánica se transforma, descompone o degrada hasta mineralizarse debido a la acción de microorganismos, todo este proceso natural da lugar a la humificación, proceso evolutivo mediante el cual a partir de la modificación de tejidos originales y a la síntesis de los organismos del suelo se produce un conjunto de compuestos estables de color oscuros, amorfos y coloidales, conocidos con el nombre de Humus, (Almeida, 2004).

El Humus, también denominado sustancias húmicas está formado por una mezcla de compuestos poliméricos, que pueden definirse como polímeros de condensación de compuestos alifáticos y aromáticos que a través de procesos microbiológicos, se producen por descomposición de residuos vegetales y animales, en sedimentos de pantanos, carbón y en lugares donde se haya deteriorado la vegetación, (Doménech & Peral, 2006).

De acuerdo a Marín (2003), las sustancias húmicas pueden dividirse en dos grandes grupos, compuestos álcali solubles y álcali insolubles. Correspondiente al primer grupo se encuentra el ácido húmico, fúlvico y el ácido himatomelánico, mientras en el segundo grupo se encuentra el carbón húmico de carácter esencialmente más inorgánico que los anteriores.

Dichas sustancias también pueden ser separadas operacionalmente en fracciones, de acuerdo con su solubilidad en medio ácido o básico. Si un material que contiene sustancias húmicas se extrae con una base fuerte y se acidifica la solución resultante, los productos son, un residuo de plantas no extraíble denominado humina o ácido himatomelánico, un material que precipita del extracto acidificado llamado ácido húmico y un material orgánico que permanece en la solución acidificada denominado ácido fúlvico, (Doménech & Peral, 2006).

Las sustancias húmicas tanto solubles como insolubles, tienen un fuerte efecto sobre las propiedades del agua. En general el ácido fúlvico se disuelve en el agua y ejerce sus efectos en disolución, la humina y el ácido húmico

permanecen insolubles y afectan la calidad del agua a través del intercambio de cationes o materiales orgánicos con el agua, (Stanley, 2007).

La importancia de las sustancias húmicas presentes en el agua cruda radica por una parte en la formación de sustancias tóxicas indeseables como lo son los trihalometanos, y por otra parte en su elevada estabilidad que las mantiene en suspensión en el agua, junto a otras partículas, dotando a la misma de turbiedad y color, (Marín, 2003).

Tabla 3.3 Propiedades Químicas de los Componentes del Humus

| Propiedad | Ácidos Fúlvicos | Ácidos Húmicos | Ácido Himatomelánico |
|--|-----------------|----------------|----------------------|
| Acidez Total (moles H ⁺ /kg) | 10-12 | 5 | <5 |
| Porcentaje de Carbono | 40-45 | 50-60 | >60 |
| Porcentaje de Oxígeno | 40-45 | 30-35 | <30 |
| Porcentaje de Nitrógeno | 2-4 | 3-5 | >5 |
| Peso Molecular (g/mol) | 1000-5000 | 10 000-100 000 | >100 000 |

Fuente: Doménech & Peral, 2006.

La característica más importante del ácido fúlvico, y el húmico radica en la presencia de grupos funcionales, principalmente carboxilos y fenólicos los cuales son los más abundantes. Estos grupos no solo confieren acidez a la molécula del polímero, sino que también puede desarrollar una carga, gracias a la disociación del grupo.

3.2.1 Ácido Húmico

El ácido húmico es derivado del mineral Leonardita, una forma oxidada de lignito y está compuesto por macromoléculas polielectrolíticas, de elevado peso molecular. Estas sustancias contienen un esqueleto de carbono con un elevado grado de aromaticidad y con un alto porcentaje de su peso molecular incorporado en grupos funcionales, la mayoría de los cuales contienen oxígeno, (Stanley, 2007).

Estévez, (2006) señala que, los ácidos húmicos constituyen la fracción de las sustancias húmicas que precipitan en sustancias acuosas, cuando el pH es menor a 2. Generalmente son insolubles en agua y en casi todos los disolventes no polares, pero fácilmente dispersables en las soluciones acuosas de los hidróxidos.

3.2.2 Ácido Fúlvico

La Organización de las Naciones Unidas (1992), define el ácido fúlvico como la fracción coloreada del humus que permanece en solución luego de la separación del ácido húmico por acidificación. Donde los grupos funcionales que pueden estar presentes en su estructura son, carboxilos, hidroxilos fenólicos y alcohólicos.

En general los ácidos fúlvicos tienen un mayor contenido de oxígeno, acidez total y grupos funcionales que lo ácidos húmicos, originando una mayor actividad, (Meliton, 1995).

La estructura del ácido fúlvico (Figura 3.1) se trata de polímeros de carácter aromático, con una gran proporción de grupos hidroxilos y carboxilos, donde la gran cantidad de estos radicales da lugar a la formación de muchos enlaces Oxígeno-Hidrógeno, mediante puentes de hidrógeno, que dotan a la sustancia de un carácter polimérico y una elevada estabilidad en el agua frente a posibles procesos oxidativos inducidos en ella, como son los procesos de coagulación promovidos por sustancias coagulantes, (Marín, 2003).

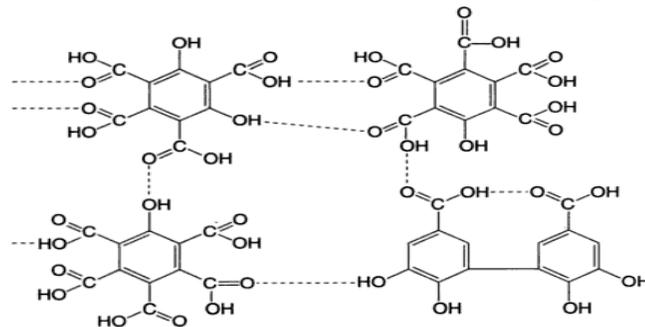


Figura 3.1 Estructura Química del Ácido Fúlvico

Fuente: Marín, 2003.

3.3 Tratamientos de Remoción de Materia Orgánica Natural

Restrepo (2007) señala que algunas plantas de tratamiento de potabilización de agua han optimizado sus procesos con el fin de reducir la NOM previo a la etapa de desinfección, en la cual se forman los subproductos de la desinfección (DBPs) por sus siglas en inglés. El tratamiento convencional es la serie de etapas más ampliamente usada, la cual incluye las etapas de Coagulación-Floculación-Sedimentación, en donde se utilizan sales metálicas que inducen la aglomeración de las moléculas que luego pueden ser removidas por sedimentación o filtración.

Así también los procesos de filtración con membranas aplican altas presiones para remover NOM a través de membranas con tamaños selectivos. Finalmente se encuentran los procesos de adsorción que utilizan carbón activado o varios tipos de resinas para remover algunos tipos de NOM antes de la desinfección, (Department of Environment and Conservation, 2011).

3.3.1 Clarificación

La clarificación del agua tiene por objeto retirar los sólidos suspendidos, sólidos finamente divididos y materiales coloidales, convirtiéndolos en partículas de mayor tamaño, que se pueden remover con mayor facilidad.

La clarificación incluye los subprocesos de coagulación, floculación y sedimentación, (Cogollo, 2010).

Coagulación

De acuerdo a Cogollo (2010) la coagulación es el proceso de formación de pequeñas partículas gelatinosas mediante la adición de un coagulante al agua y la aplicación de energía de mezclado, que desestabiliza las partículas suspendidas por neutralización de las cargas de coloides cargados negativamente. Comienza en el mismo instante en que se agrega el coagulante y dura solo fracciones de segundo. Este proceso generalmente se lleva a cabo en las unidades de mezcla rápida, con el propósito de dispersar rápida y uniformemente el coagulante añadido, (Romero, 1999).

Desde el punto de vista electrostático, el principal propósito de la coagulación es reducir el potencial por adición de iones específicos e inducir la desestabilización de las partículas para aglomerarlas.

La coagulación es el tratamiento más eficaz para la eliminación de impurezas en el agua y también puede representar un gasto elevado cuando no se realiza adecuadamente. La dosis de coagulante condiciona el funcionamiento de las unidades de sedimentación y es imposible realizar una buena clarificación si la cantidad de coagulante no es la adecuada.

La efectividad en el proceso de coagulación, determina la efectividad en las etapas posteriores al tratamiento. Cerca del 50% de la concentración de Materia Orgánica Natural es removida por sales de hierro y aluminio, aunque recientemente también se han aplicado polímeros. Sin embargo las sales de aluminio son el coagulante más ampliamente utilizado (Hendricks, 2006).

Cuando el aluminio es añadido al agua este se ioniza y reacciona con los compuestos alcalinos presentes en el agua, para formar hidróxido de aluminio, el cual precipita de la solución, bajo ciertas circunstancias. La solubilidad mínima ocurre en pH 6.2 a 25°C y pH 6.7 a 4°C, aunque el pH óptimo para la remoción de NOM, puede variar entre 5 y 7 basado en la temperatura y el nivel de Carbón Orgánico Disuelto.

La coagulación frecuentemente se ha asociado con la reducción de los DBPs. Debido a la relativamente baja reducción de ácido húmico, que por lo general constituye la fracción hidrofóbica más grande, y esta fracción a menudo es asociada con la formación de THMs y HAAs, (Department of Environment and Conservation, 2011).

Floculación

Es el proceso mediante el cual se juntan las partículas desestabilizadas o coaguladas para formar un aglomerado más grande llamado flóculo y se debe a un mecanismo de formación de puentes químicos o enlaces físicos. Operativamente, la floculación se consigue recurriendo a una mezcla moderada y prolongada que transforma las partículas coaguladas de tamaño microscópico en otras suspendidas, discretas y visibles, (Cogollo, 2010).

En la floculación una vez introducido y mezclado el coagulante, las partículas diminutas y coaguladas, son puestas en contacto unas con otras, mediante agitación lenta prolongada, tiempo durante el cual las partículas se aglomeran, incrementan de tamaño y adquieren mayor densidad. El floculador es por lo tanto, un tanque con algún medio de mezcla suave y lenta, con un tiempo de retención relativamente prolongado.

Los mecanismos de remoción del material particulado y disuelto, ocurre por diferentes mecanismos en dependencia del pH de coagulación. A niveles de pH entre 6 y 7 es probable que el mecanismo de remoción sea el de coprecipitación, para valores de pH menores a 5, la remoción se da a través de la formación de especies insolubles. De la misma manera que la floculación, la coagulación es influenciada por fuerzas químicas y físicas como la carga eléctrica de las partículas, la capacidad de intercambio, el tamaño y la concentración del flóculo.

En partículas muy pequeñas el movimiento browniano provee cierto grado de transporte entre ellas, creando la floculación pericinetica, pero en partículas grandes el movimiento browniano es lento y requiere algún mecanismo de transporte que induzca la colisión de partículas creando la floculación ortocinetica.

Sedimentación

Romero (1999), designa por sedimentación, la operación por la cual se remueven las partículas salidas de una suspensión mediante la fuerza de gravedad. Mediante este proceso se eliminan materiales en suspensión empleando un tiempo de retención adecuado. Estos sólidos están constituidos generalmente por arenas y coloides agrupados mediante las etapas anteriores de coagulación y floculación, (Cogollo, 2010).

En el proceso de purificación de agua, se emplean dos formas de sedimentación, siendo, sedimentación simple y sedimentación luego de la etapa de floculación. La sedimentación simple es un tratamiento generalmente utilizado para reducir la carga de sólidos sedimentables antes de la coagulación. La sedimentación después de la adición de coagulantes y de la floculación se emplea para remover las aglomeraciones de sólidos sedimentables que han sido

producidos por el tratamiento químico, como es el caso de la remoción de color y turbiedad, (Romero, 1999).

3.3.2 Aireación

En el tratamiento de agua potable se entiende por aireación, al proceso mediante el cual el agua mecánicamente se pone en contacto íntimo con una corriente de aire, con el propósito de modificar las concentraciones de sustancias volátiles contenidas en ella. Las funciones más importantes de la aireación comprenden, transmitir oxígeno al agua, para incrementar la concentración de oxígeno disuelto, disminuir la concentración de CO_2 y H_2S , así como también remover compuestos orgánicos volátiles, (Romero, 1999).

La flotación con aire disuelto (DAF) por sus siglas en inglés, es un proceso prácticamente idéntico al tratamiento convencional, pero la clarificación es lograda usando la flotación en lugar de la sedimentación. DAF es más efectivo que el tratamiento convencional en la remoción de NOM, bajo condiciones de pH bajo.

Una vez formado los flóculos, se hace pasar un corriente de aire desde el fondo de la cámara, lo que genera la formación de burbujas que fuerza a los flóculos hasta la cima de la cámara. Los flóculos forman lodos sobre la superficie del agua que luego es separado por un dispositivo mecánico. El agua clarificada es enviada por un filtro antes de la desinfección y distribución, (Department of Environment and Conservation, 2011).

3.3.3 Filtración

Durante la producción de agua potable, cerca del 90% de la turbiedad y el color, son removidos por la floculación y sedimentación, pero cierta cantidad de los flóculos no son removidos durante este proceso por lo cual se requiere de su remoción en una etapa diferente. Razón por la cual se usa la filtración a través de medios porosos. Esta práctica remueve eficazmente el material suspendido, medido en la práctica como turbiedad, así como también sólidos suspendidos, metales oxidados y microorganismos, generalmente estos medios son de arena y antracita, (Romero, 1999).

3.3.4 Procesos de Separación por Membranas

Una membrana puede definirse como una fase que actúa como una barrera al flujo de especies moleculares o iónicas entre las fases que separa. La membrana es generalmente heterogénea, la cual puede ser un sólido seco, un gel empapado de disolvente, o un líquido inmovilizado. Para que la membrana actúe como un dispositivo útil de separación, debe transportar algunas moléculas más rápidamente que otras. Por lo tanto debe poseer elevada

permeabilidad para algunas sustancias y baja permeabilidad para otras, (Walter & Weber, 2003).

Los tres procesos de membranas aplicados en el tratamiento de agua son, la electrodiálisis, la osmosis inversa y la ultrafiltración, donde la electrodiálisis es un proceso que ha resultado ser eficaz en la desalinización de aguas salobres. La osmosis inversa también se ha utilizado para desalinizar el agua, sin embargo posee la ventaja de separar compuestos orgánicos. La ultrafiltración no separa sales de bajo peso molecular, pero resulta muy útil para separar macromoléculas del agua, (Walter & Weber, 2003).

3.3.5 Adsorción

Walter & Weber (2003) señalan que la adsorción es un proceso mediante el cual se extrae materia de una fase y se concentra en la superficie de otra, por lo que se considera un fenómeno superficial. Las reacciones superficiales pueden ocurrir al menos parcialmente como resultado de las fuerzas activas que existen dentro de los límites de las fases o contornos superficiales, donde estas fuerzas dan lugar a energías de contorno características.

El proceso de adsorción se entiende como la materia transferida en la masa global de las fases por corrientes de conversión y las diferencias de concentración son despreciables excepto en las proximidades de la superficie de contacto entre las dos fases. A cada lado de esta interfase se supone que las corrientes desaparecen, existiendo una delgada película a través de la cual la transferencia se efectúa únicamente por difusión molecular.

La dirección de la transferencia de materia a través de la interfase, sin embargo no depende de la diferencia de concentraciones, si no de las relaciones de equilibrio, (Coulson, 1981).

La adsorción implica la acumulación en la interfase, o la concentración de sustancias en una superficie. Este proceso puede ocurrir en una interfase que separa a dos fases, tales como, líquido-líquido, gas-líquido, gas-sólido, o líquido-sólido. La sustancia que se concentra en la superficie o se adsorbe se denomina adsorbato, mientras la fase donde se adsorbe dicha sustancia, se denomina adsorbente.

La adsorción desde una solución a un sólido ocurre como resultado de una de las propiedades características de un sistema en el que interactúan disolvente, soluto y sólido. La fuerza impulsora de la adsorción puede ser una consecuencia del carácter liofóbico (no afinidad al disolvente) del soluto con respecto al disolvente en particular, o por una afinidad elevada del soluto por el sólido adsorbente.

El grado de solubilidad de una sustancia disuelta, es con mucho el factor más importante para determinar la intensidad de la adsorción. Ya que cuánto mayor atracción tiene una sustancia por el disolvente, menos posibilidad tiene de trasladarse a la superficie de una sustancia para ser adsorbida. Al contrario una sustancia hidrofóbica tendrá más posibilidades de ser adsorbida en una solución acuosa. Un gran variedad de contaminantes orgánicos tienen una estructura molecular compuesta de grupos hidrofílicos e hidrofóbicos, en este caso la parte hidrofóbica tiende a ser más activa en la superficie del soluto, mientras las parte hidrofílica tiende a permanecer en solución, (Walter & Weber, 2003).

La segunda fuerza impulsora de la adsorción proviene de la afinidad específica del soluto por el sólido.

En términos generales el proceso de adsorción se lleva a cabo haciendo pasar un fluido por un lecho de partículas sólidas, adsorbiendo éstas, los componentes del fluido. Cuando el lecho está casi saturado, el flujo se detiene y el lecho se regenera térmicamente, de modo que ocurre una desorción. Así se recupera el sólido adsorbido y el adsorbente queda listo para un nuevo ciclo de adsorción, (Geankoplis, 1998).

Contrariamente, la absorción es un proceso en el cual las moléculas o átomos de una fase interpenetran casi uniformemente en los de la otra fase, generándose una solución con ésta segunda. El término sorción incluye la adsorción y la absorción conjuntamente, es una expresión general para un proceso en el cual un componente se transfiere de una fase a la superficie de otra.

Es por esto que la adsorción se considera apropiadamente como un fenómeno superficial, las reacciones superficiales de este tipo pueden ocurrir como resultado de las fuerzas activas que existen dentro de los límites de las fases o contornos superficiales, (Walter & Weber, 2003)

3.3.5.1 Tipos de Adsorción

Walter & Weber (2003), indican que los tipos de adsorción se pueden clasificar en tres, en dependencia que la atracción entre el soluto y el adsorbente sea de tipo eléctrico, de Van der Waals o de naturaleza química.

El primer tipo de adsorción se denomina, adsorción por intercambio, siendo un proceso mediante el cual los iones de una sustancia se concentran en una superficie como resultado de la atracción electrostática en los lugares cargados de la superficie. Para dos adsorbatos iónicos posibles, presentes en igual concentración, la carga del ión es el factor determinante en la adsorción de intercambio.

La adsorción que tiene lugar debido a las fuerzas de Van del Waals se llama generalmente adsorción física, siendo ésta el segundo tipo de adsorción. En estos casos, la molécula adsorbida no está fija en un lugar específico de la superficie, sino más bien está libre de trasladarse dentro de la interfase. Esta adsorción, en general, predomina a temperaturas bajas,

Si el adsorbato sufre una interacción química con el adsorbente, el fenómeno se llama adsorción química, adsorción activa o quimisorción. Las energías de adsorción son elevadas, del orden de las de un enlace químico, debido a que el adsorbato forma enlaces fuertes localizados en los centros activos del adsorbente. Esta adsorción suele estar favorecida a una temperatura elevada. La mayor parte de los fenómenos de adsorción son combinaciones de las tres formas de adsorción resultando difícil, distinguir entre adsorción física y química, (Walter & Weber, 2003).

La diferencia más común entre los tipos de adsorción recae principalmente en el calor de adsorción. Generalmente la adsorción es un proceso exotérmico, aunque se han reportado algunos casos en donde ha sido un proceso endotérmico, este fenómeno es atribuido a un incremento en la entropía del adsorbato debido a la disociación de las moléculas, (Meenakshi & Roop, 2005).

En el caso de la adsorción física, el calor de adsorción usualmente no excede de 10 a 20 KJ/mol, mientras en la adsorción química se encuentra en el rango de 40 a 400 KJ/mol. Sin embargo el tipo de adsorción que se lleve a cabo en un sistema adsorbato-adsorbente, depende principalmente de la reactividad de la superficie, la naturaleza tanto del adsorbato como del adsorbente, así como también de la temperatura de adsorción.

La mayoría de los procesos de adsorción que impliquen compuestos orgánicos, provienen de interacciones específicas entre elementos estructurales del adsorbato y el adsorbente. Estas interacciones, pueden designarse como adsorciones específicas, las cuales pueden exhibir un amplio rango de energías de enlaces, desde valores asociados a la adsorción física, hasta valores mayores correspondientes a la adsorción química

3.3.5.2 Equilibrio de Adsorción

La adsorción positiva en un sistema sólido-líquido proviene de la separación del soluto de la solución, y su concentración en la superficie de un sólido hasta que se establezca un equilibrio dinámico en la superficie, entre la concentración del soluto que permanece en solución y la concentración superficial del soluto, existiendo una distribución definida de soluto entre ambas fases.

Cuando la superficie de un sólido es expuesta a un gas o un líquido, las moléculas del mismo golpean la superficie del sólido, siendo algunas de estas moléculas adsorbidas por el sólido, mientras otras rebotan en la misma,

denominándose desorción. Posteriormente la velocidad de adsorción irá disminuyendo, mientras la velocidad de desorción incrementará hasta que sea alcanzado un equilibrio entre estas dos fuerzas, (Meenakshi & Roop, 2005).

La forma más común de expresar el equilibrio, consiste en demostrar la cantidad de soluto adsorbido por unidad de peso de adsorbente sólido (q_e) como una función de la concentración del soluto que permanece en solución (C_e) a una temperatura fija.

Generalmente los datos experimentales sobre procesos de adsorción son representados en formas de isotermas de adsorción, porque las investigaciones de estos procesos a temperatura constante son más convenientes, ya que brindan considerable información con respecto al adsorbato y adsorbente, aunque también pueden ser representados en forma de isóbaras e isósteras de adsorción.

De acuerdo a Akhtarul *et al* (2004) una isoterma de adsorción describe el equilibrio de la adsorción de un material en una superficie a temperatura constante. Siendo una función de la variación de la adsorción con la concentración del adsorbato en la masa principal de la solución. Generalmente la cantidad de material adsorbido por peso unitario de adsorbente, aumenta al aumentar la concentración, pero no necesariamente en proporción directa.

Pueden ocurrir varios tipos de relaciones de isotermas de adsorción. La relación más común entre q_e y C_e se obtiene para los sistemas en que la adsorción desde la solución da lugar a la deposición de una capa simple de moléculas de soluto sobre la superficie del sólido. Ocasionalmente pueden formarse capas multimoleculares de soluto, generando modelos de adsorción más complejos.

En cuanto a las isóbaras de adsorción, son obtenidas a presión constante, variando la temperatura del sistema. Así mismo una isóstera es obtenida cuando para una cantidad adsorbida en equilibrio la temperatura es variada y la presión se mantiene constante en función de la temperatura.

Las ecuaciones más importantes en la determinación de las isotermas de adsorción, son los modelos establecidos por Langmuir y Freundlich ya que ambos modelos son aplicables tanto a procesos de adsorción física como química.

El modelo de Langmuir fue propuesto inicialmente para describir la adsorción en sistemas gas-sólido, basado en las siguientes suposiciones:

- Los átomos, moléculas o iones adsorbidos se encuentran adheridos a la superficie en sitios definidos.
- Cada sitio de la superficie se encuentra ocupado por un solo átomo, molécula o ión.

- La superficie del sólido es perfectamente lisa y homogénea.
- Las interacciones laterales entre las entidades adsorbidas son despreciables.

Posteriormente este modelo fue adaptado para sistemas líquidos reemplazando la presión parcial del adsorbato con su equivalente valor de concentración, manteniendo las mismas suposiciones. La isoterma de adsorción de Langmuir para sistemas líquidos se representa por la siguiente ecuación.

$$q_e = \frac{q_\infty K C_e}{1 + K C_e} \quad (3.1)$$

Donde q_e es la cantidad de soluto adsorbido en equilibrio (kg de adsorbato/kg de adsorbente); q_∞ es la capacidad de adsorción (kg de adsorbato/kg de adsorbente); C_e es la concentración de equilibrio de adsorbato en solución (kg/m³); y K es una constante empírica (m³/kg).

Siendo reordenada de forma lineal se obtiene:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_\infty} + \frac{1}{K q_\infty} \quad (3.2)$$

De acuerdo a Rodney (2010) a bajas concentraciones el modelo de isoterma de adsorción propuesto por Freundlich frecuentemente es más ampliamente utilizado. La isoterma de Freundlich se determina mediante la siguiente ecuación:

$$q_e = K C_e^{1/n} \quad (3.3)$$

Donde q_e es la cantidad de adsorbato adsorbida por unidad de masa de adsorbente (kg de adsorbato/kg de adsorbente), C_e es la concentración de adsorbato en la solución y K y n son constantes empíricamente determinadas.

En forma lineal la isoterma de Freundlich se reordena de la siguiente forma según lo indicado por Adams (1995):

$$\log q_e = \log K + \frac{1}{n} \log C_e \quad (3.4)$$

Lo cual, da como resultado una línea recta con pendiente $1/n$. La ecuación de Freundlich concuerda con la ecuación de Langmuir para datos experimentales dentro de un intervalo de concentración moderado. La ecuación de Freundlich se suele usar para comparar adsorbentes sólidos en el tratamiento de aguas.

De acuerdo a García (2014), K es un indicador aproximado de la capacidad de adsorción, mientras que $1/n$ es una función de la fuerza de adsorción en el

proceso. Si $n = 1$ entonces se obtiene una isoterma lineal. Si el valor de $1/n$ es inferior a uno indica una adsorción normal. Por otro lado, valores de $1/n$ mayores a uno indican adsorción cooperativa, las cuales se dan cuando existe una moderada atracción intermolecular entre el adsorbato y el adsorbente, y se produce una fuerte competencia por los centros de adsorción con las moléculas de disolvente. Sin embargo en términos generales si n se encuentra entre uno y diez, esto indica un procedimiento de sorción favorable. La cantidad adsorbida q_e se determina mediante la siguiente ecuación.

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{D_0} \quad (3.5)$$

En donde C_0 es la concentración inicial del contaminante, C_e es la concentración en equilibrio y D_0 es la dosificación de adsorbente (g).

Los modelos de las isotermas de Langmuir y Freundlich se presentan en la Figura 3.2.

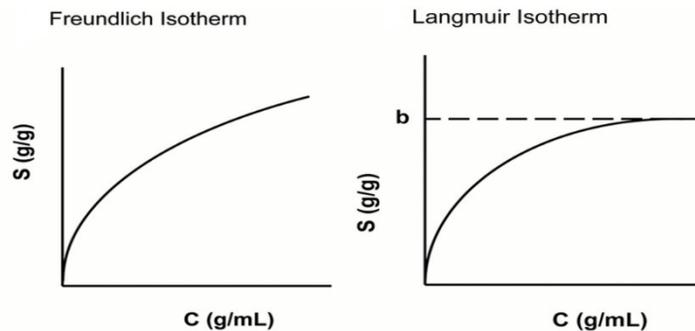


Figura 3.2 Modelos de Isotermas de Freundlich y Langmuir

Fuente: Walter & Weber, 2003.

3.3.5.3 Tipos de Isotermas de Adsorción

Las isotermas de adsorción son representaciones gráficas de las situaciones de equilibrio entre la concentración de adsorbato en la fase líquida o gaseosa y la cantidad del mismo, que no es adsorbida por el sólido a una temperatura dada.

La Figura 3.3 representa los modelos generales de la migración de las sustancias en la fase líquida en contacto con la fase sólida. En donde las curvas I y III corresponden a modelos de separación favorables y desfavorables respectivamente, indicando la dependencia curvilínea de la cantidad concentrada en la superficie sólida, con la cantidad que permanece en solución.

Igualmente la curva II representa un modelo de adsorción lineal que indica una dependencia directamente proporcional con la concentración.

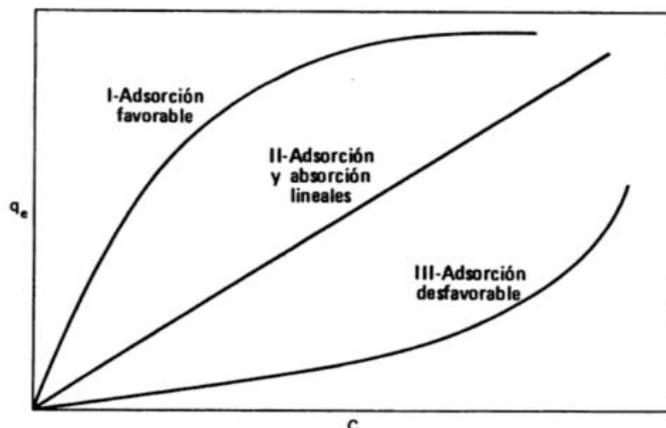


Figura 3.3 Tipos de separación por adsorción

Fuente: Walter & Weber, 2003.

Las isothermas están representadas en cinco tipos generales, presentadas gráficamente en la Figura 3.4 (Gómez & Valcárcel, 1988).

En el tipo I, la isoterma de adsorción es hiperbólica, alcanzando un valor constante asintótico a saturación relativa igual a uno. La explicación a este comportamiento es que la adsorción está restringida a una capa superficial del espesor de una molécula de adsorbente. En el tipo II, la curva de adsorción tiene una forma de S y aumenta hasta el infinito cuando la saturación relativa se acerca a la unidad, es indicativa de una adsorción física en multicapas.

En el tipo III, la curvatura de la isoterma es convexa hacia el lado de las abscisas, debido a que la cantidad de adsorbato aumenta cuando su saturación relativa se acerca a la unidad.

Los tipos IV y V, corresponden a adsorción en multicapas sobre materiales porosos. Difieren del tipo II y III por la presencia de una rama horizontal y un ciclo de histéresis en donde la curva de adsorción y desorción no coinciden, (Hougen, Watson, & Ragatz, 2006).

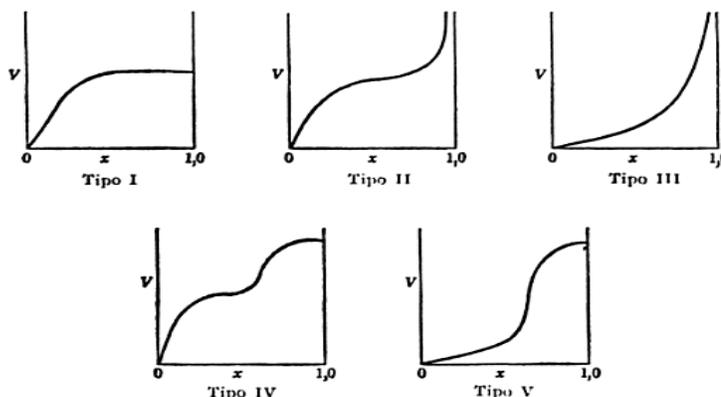


Figura 3.4 Tipos de Isothermas de Adsorción

Fuente: Hougen, Watson, & Ragatz, 2006.

3.3.5.4 Propiedades de los Adsorbentes

De acuerdo con la necesidades de separación, se han desarrollado un sin número de adsorbentes, los cuales generalmente tienen formas de gránulos o pellets cuyo tamaño se encuentra entre el rango de 0.1 mm a 12 mm. Una partícula de adsorbente tiene una estructura muy porosa, cuyo volumen alcanza hasta 50% del volumen total de la partícula.

Existen varios adsorbentes comerciales y todos se caracterizan por grandes áreas superficiales de los poros, que van desde 100 hasta más de 2000 m²/g. Uno de los más utilizados es el Carbón Activado. Éste es un material microcristalino que proviene de la descomposición térmica de madera, cortezas vegetales, carbón, etc., constando con áreas superficiales de 300 a 1200 m²/g.

Aunque el carbón activado ha resultado ser eficaz en la eliminación de la mayoría de los componentes orgánicos no remueve completamente el Carbono Orgánico Disuelto, porque algunos tamaños y fracciones de la NOM se adsorben más fácilmente que otros. Esto es debido a que las moléculas más grandes son menos propensas a tener acceso a los poros a causa de la exclusión de tamaños. De esta manera se ha demostrado que el carbón activado granular adsorbe más cantidad de la fracción hidrofóbica de la NOM, (Department of Environment and Conservation, 2011).

De igual manera se encuentra el Gel de Sílice. Este adsorbente se fabrica tratando con ácido una solución de silicato de sodio y luego secándola. Tiene un área superficial de 600 a 800 m²/g. Se utiliza principalmente para deshidratar gases, líquidos y para fraccionar hidrocarburos.

Por otra parte la Alúmina activada se prepara activando el óxido de aluminio hidratado, calentándolo para extraer el agua. Se usa ante todo para secar gases y líquidos. Las áreas superficiales fluctúan entre 200 m²/g y 500 m²/g.

Otro adsorbente ampliamente utilizado son las Zeolitas tipo tamiz molecular. Estas zeolitas son aluminosilicatos cristalinos porosos que forman una red cristalina abierta con poros de uniformidad precisa. Por tanto, el tamaño uniforme del poro es diferente al de otros tipos de adsorbentes que tienen una gama de tamaños de poro. Las zeolitas se usan para secado, separación de hidrocarburos y de mezclas y muchas otras aplicaciones.

Finalmente se encuentran los Polímeros o Resinas Sintéticas. Se fabrican polimerizando dos tipos principales de monómeros. Los que se generan a partir de compuestos aromáticos como el estireno y el divinilbenceno se usan para adsorber compuestos orgánicos no polares de soluciones acuosas. Los que provienen de ésteres acrílicos se utilizan para solutos más polares en soluciones acuosas.

3.4 Resinas Adsorbentes

Castells (2012) señala que las resinas son compuestos orgánicos de gran peso molecular con la propiedad de disponer de un residuo catiónico o aniónico intercambiable y debido a su alta porosidad a adsorción puede tener lugar fundamentalmente en el interior de las partículas, aumentando así el área de contacto.

En función del residuo a tratar se diseñan las resinas adsorbentes, siendo muy eficaz para recuperar cationes y aniones la principal desventaja es que las resinas no son selectivas y el material recolectado es una mezcla de cationes y aniones que posteriormente deberán separarse para su utilización. Inicialmente los primeros materiales aplicados en intercambio iónico fueron sustancias naturales encontradas en los suelos cercanos, como las zeolitas.

3.4.1 DAX-8

De acuerdo a SIGMA-ALDRICH (2015), DAX 8 es una resina adsorbente con moderada polaridad para compuestos con elevado peso molecular (arriba de 150 000 Da). Esta resina presenta muchos beneficios y es utilizada comúnmente para la adsorción de ácidos fúlvicos y ácidos húmicos, tratamiento de pulpa de papel, y remoción de alcoholes, surfactantes y colorantes de muestras, entre otras. En la Tabla 3.4 se presentan sus propiedades.

Tabla 3.4 Propiedades de la Resina DAX-8

| Propiedades | Características |
|--------------------------------|-----------------------|
| Matriz | Ester Acrílico |
| Tamaño de la Partícula | 40-60 Mesh |
| Tamaño del Poro | >50 nm |
| Área Superficial | 160 m ² /g |
| Capacidad de Intercambio Total | 0.79 eq/L |

Fuente: Sigma-Aldrich Co. LLC, 2015.

3.4.2 IRA 958

IRA 958, es una resina básica macromolecular de fuerte intercambio aniónico exhibiendo una funcionalidad de amonio cuaternario en una matriz de polímero acrílico reticulado. La estructura macrorreticular porosa permite la eliminación más eficiente de grandes moléculas orgánicas y proporciona una excelente resistencia a la degradación física por el desgaste y el choque osmótico. La estructura de polímero acrílico contribuye a la excelente desorción de los compuestos orgánicos durante la regeneración y es particularmente útil como un eliminador orgánico para la adsorción de la materia orgánica natural de agua superficial, (SIGMA-ALDRICH, 2015). En la Tabla 3.5 se muestran sus propiedades.

Tabla 3.5 Propiedades de la resina IRA-958

| Propiedades | Características |
|--------------------------------|-------------------------------------|
| Matriz | Estructura acrílica macrorreticular |
| Tamaño de la Partícula | 13-45 Mesh |
| Tamaño del Poro | >50 nm |
| Área Superficial | 148 m ² /g |
| Capacidad de Intercambio Total | 0.8 eq/L |

Fuente: Sigma-Aldrich Co. LLC, 2015.

3.4.3 Amberlyst A-21

Es una resina de intercambio aniónico de base débil desarrollado para la eliminación de materiales ácidos a partir de corrientes químicos acuosos y orgánicos. Se suministra en forma de base libre de humedad del agua. Después del acondicionamiento adecuado, puede ser utilizado directamente para separar materiales ácidos a partir de disolventes orgánicos, eliminar el fenol a partir de benceno así como también en la adsorción de SO₂ de corrientes de gas, (SIGMA-ALDRICH, 2015).

Tabla 3.6 Propiedades de la Resina Amberlyst A-21

| Propiedades | Características |
|--------------------------------|----------------------|
| Matriz | Estireno-DVB |
| Tamaño de la Partícula | >50nm |
| Tamaño del Poro | 22-30 malla |
| Área Superficial | 35 m ² /g |
| Capacidad de Intercambio Total | 1.3 eq/L |

Fuente: Sigma-Aldrich Co. LLC, 2015.

3.5 Métodos analíticos para la Determinación de Contaminantes Orgánicos

Ramalho (2003), señala que los contaminantes en las aguas, son normalmente una mezcla compleja de compuestos orgánicos e inorgánicos. Razón por la cual es imposible obtener un análisis completo y exacto del agua cruda.

Es por esto que se ha desarrollado una serie de métodos que permiten determinar la concentración de los contaminantes presentes en el agua, y cuya aplicación no requiere de un conocimiento completo de la composición química de la misma.

Dichos métodos se clasifican en dos grupos, métodos de evaluación para la demanda de oxígeno y métodos para la evaluación de parámetros de contenido de carbono.

El grado de solubilidad de una sustancia disuelta, resulta ser uno de los factores de mayor importancia en la determinación de la influencia de la primera de las dos fases impulsoras. Esto es debido a que mientras más hidrofílica sea una sustancia por el disolvente, menos posibilidad existe de trasladar dicha sustancia a la superficie del adsorbente. Por el contrario una sustancia hidrofóbica

presenta mayor posibilidad de ser adsorbida en una solución acuosa. Una gran variedad de contaminantes orgánicos, poseen una estructura molecular compuesta de grupos hidrofílicos e hidrofóbicos, razón por la cual la parte hidrofóbica de la molécula tiende a ser más activa en la superficie del adsorbente, mientras la parte hidrofílica tiende a permanecer en solución.

Las especies más propensas a reaccionar con el cloro para formar subproductos de desinfección se cree que son los que absorben la luz visible y/o UV a ciertas longitudes de onda. El color y la absorción de ondas UV son, por lo tanto otro indicador de la reactividad de la NOM dentro de una muestra de agua, (Department of Environment and Conservation, 2011).

3.5.1 Métodos de Evaluación para la Demanda de Oxígeno

Demanda Teórica de Oxígeno

La Demanda Teórica de Oxígeno (DTeO) corresponde a la cantidad estequiométrica de oxígeno requerida para oxidar completamente un determinado compuesto. Normalmente se expresa en mg de oxígeno por litro de solución. Su cálculo se basa en la oxidación de la sustancia, pero si la oxidación conlleva nitrificación se trata de la demanda total teórica de oxígeno, (Rodríguez M. , 2006).

Demanda Biológica de Oxígeno

De acuerdo a Doménech & Peral (2006), la Demanda Biológica de Oxígeno (DBO), es una idea de la concentración de la concentración de materia orgánica biodegradable y se calcula a partir de la medida de la disminución de la concentración de oxígeno disuelto, después de incubar una muestra durante un determinado periodo de tiempo, que generalmente son cinco días. Este análisis debe realizarse en la oscuridad para evitar la producción fotosintética de oxígeno.

Este análisis sólo evalúa, la demanda ejercida por la fracción carbonada, la del ión sulfuro y la del ión ferroso, excluyendo la fracción nitrogenada. La DBO, no mide un compuesto en especial, sino todos los biodegradables por vía aerobia. La DBO se practica tanto en una muestra que contiene sólidos, como en la fracción filtrable. Este método tiene sensibilidad máxima de 2 mg/L de O₂, por ello, se considera como una prueba de alta precisión.

Demanda Química de Oxígeno

La Demanda Química de Oxígeno (DQO), corresponde al volumen de oxígeno requerido para oxidar la fracción orgánica de una muestra susceptible a la oxidación orgánica en medio ácido con dicromato o permanganato de potasio.

Los análisis normalizados para la determinación de la DQO dan valores que varían entre el 80 y el 85% de la DTeO, dependiendo de la composición química del agua analizada, (Ramalho, 2003).

El valor de la DQO es mayor que el correspondiente valor de la DBO, puesto que el oxidante utilizado en la determinación, es más fuerte que el oxígeno y por tanto oxida a un mayor número de sustancias, (Doménech & Peral, 2006).

Métodos de Análisis de DQO

De acuerdo a Ramalho (2003) la determinación más general para la DQO, es con dicromato potásico en exceso en medio ácido, con la ayuda de catalizadores en presencia de sulfato de plata (Ag_2SO_4) que actúa como agente catalizador, y de sulfato mercurico (HgSO_4) adicionado para remover la interferencia de los cloruros.

El dicromato oxida la materia orgánica y la inorgánica presentes en la muestra, reduciéndose de Cr^{6+} a Cr^{3+} . El ensayo se realiza a $150\text{ }^\circ\text{C}$, a reflujo total durante 2 horas. Después de la digestión, el exceso de dicromato potásico se valora con Sulfato de Amonio Ferroso, denominado por sus siglas en inglés FAS, utilizando como indicador solución de ferroín, pasando la disolución de color verde a rojo.

Las reacciones implicadas en la determinación de la DQO se presentan a continuación.



La siguiente reacción se lleva a cabo, cuando en la muestra hay presencia de iones cloruros, los cuales interfieren en el resultado final.



Razón por la cual se añade en la preparación de los reactivos HgSO_4 , lo que permite evitar la interferencia de los iones cloruros.



Con HgSO_4 insuficiente:



Posteriormente en la valoración con FAS, se producen las siguientes especies.

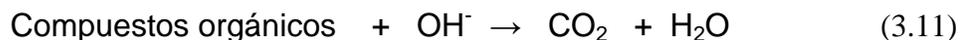


3.5.2 Evaluación de Parámetros Basados en el Contenido de Carbono

El Carbono Orgánico Total (COT), se basan en la oxidación del carbono de la materia orgánica a dióxido de carbono y la posterior determinación del mismo por adsorción en hidróxido de potasio. El COT es la suma del Carbono Orgánico Disuelto (COD) y el Carbono Orgánico en Partículas (COP), (López, 1998).

De acuerdo a Stanley (2007), el carbono orgánico disuelto, el cual ejerce una demanda de oxígeno en el agua, a menudo está en forma de sustancias tóxicas y es un indicador general del grado de contaminación del agua. La medida del Carbono Orgánico Total se considera en la actualidad, como el mejor medio para evaluar el contenido orgánico de una muestra de agua. La medida de este parámetro se ha facilitado por medio del desarrollo de métodos que en su mayor parte oxidan el contenido orgánico disuelto para producir dióxido de carbono. La cantidad de dióxido de carbono generada en dicha oxidación, se toma como la medida del Carbono Orgánico Total.

El COT, también puede determinarse por una técnica que utiliza luz ultravioleta y un agente oxidante disuelto. Generalmente se hace uso de peroxodisulfato de potasio ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$), como agente oxidante, el cual se añade a la muestra. Posteriormente se agrega ácido fosfórico a la muestra, y se procede a la aireación de la muestra lo que permite la expulsión del CO_2 , luego de la aireación se hace pasar la muestra a una cámara donde es expuesta a radiación ultravioleta a 184 nm. Dicha radiación genera la formación de radicales libres, como el ión hidroxilo, los cuales actúan como intermediarios de reacciones fotoquímicas. Estas especies activas llevan a cabo la oxidación rápida de los compuestos orgánicos disueltos, a través de la siguiente reacción general.



3.5.3 Absorbancia Ultravioleta Específica

La Absorbancia Ultravioleta Específica (SUVA), por sus siglas en inglés, se define como la absorbancia de una muestra de agua a una determinada longitud de onda que permite determinar concentración de carbono orgánico disuelto, (Aiken *et al*, 2003).

SUVA es determinada a 254 nm, medidos en m^{-1} y dividida por la concentración de Carbono Orgánico Disuelto, medido en mg/L. Es una medida de la capacidad de absorción promedio para todas las moléculas que comprenden el Carbono Orgánico Disuelto, y se ha sugerido como una posible alternativa para la detección de precursores de DBPs. También resulta un indicador útil en la determinación del grado de remoción de materia orgánica durante la coagulación, (Aiken *et al*, 2003).

3.5.4 Parámetros Físico-Químicos

Turbiedad

De acuerdo a Alcantara (1999), la turbiedad, es el parámetro que mide qué tanto es absorbida o dispersada la luz por la materia suspendida, sedimentable y coloidal del agua. Sin embargo la turbiedad no es un análisis cuantitativo de los sólidos suspendidos. En aguas superficiales se debe en gran parte a la presencia de arcilla, sílice, carbonato de calcio, azufre, hidróxido férrico y otros minerales, o vegetales finamente divididos cuyo tamaño son del orden $0.2 \mu m$ - $5 \mu m$.

La turbiedad ocasionada por materia coloidal, se debe en su mayoría a la presencia de detergentes en el agua, jabones y emulsificadores, (Jiménez, 2001). Los niveles elevados de turbiedad pueden proteger a los microorganismos contra los efectos de la desinfección, estimular el crecimiento de las bacterias y ejercer una demanda significativa de cloro. Por lo tanto en todos los procesos en los que se utiliza la desinfección, la turbiedad debe ser baja, (Organización Panamericana de la Salud, 1988).

Por lo cual a través de los años se han ido perfeccionando los métodos para la medición de turbiedad, pasando inicialmente del bombillo de Jackson y Hellige, el cual se basa en la observación de la llama de una bujía a través del líquido en examen y la determinación del espesor de la capa bajo la cual el ojo deja de distinguir la llama. Hasta el actual método nefelométrico, que se basa en la comparación de la intensidad de la luz dispersa por la muestra a unas condiciones dadas, y la intensidad de la luz pasada por una solución patrón bajo las mismas condiciones. A la mayor intensidad de luz dispersada, mayor turbiedad se encontrará en la muestra, (Alcantara, 1999).

Color

Roldán (2003), señala que el color en el agua resulta de la presencia de diferentes sustancias, como pueden ser iones metálicos naturales, humus, materia orgánica disuelta y plancton, variando el color del agua entre azul hasta rojo. En el agua natural de lagos altamente productivos, se presentan colores que van de amarillento, azul-grisáceo y pardos, siendo los principales

responsables del color amarillento, las sustancias húmicas debido a la descomposición del material alóctono.

El agua presenta color verdadero o color específico, debido a las sustancias en solución o materiales en estado coloidal. El color aparente se debe principalmente al resultado de la acción de la luz sobre los materiales particulados suspendidos, por lo tanto para conocer el color verdadero del agua, ésta debe filtrarse o centrifugarse, para liberarla de las fuentes que le proporcionan color aparente.

El color de una muestra se mide por comparación con disoluciones estándar coloreadas de cloroplatinato de potasio y cloruro de cobalto. Las medidas se realizan por espectrofotometría y los resultados se expresan en mg de Pt-Co/L, también conocidas como unidades Hazen.

IV. MARCO METODOLÓGICO

En este acápite se especifica el universo de las variables concretas que involucran cada uno de los objetivos específicos, los diferentes indicadores que se utilizarán, las fuentes y los mecanismos para su procesamiento y análisis así como también los métodos y técnicas que permitieron la realización de los experimentos.

4.1. Diseño Experimental

Hipótesis

La hipótesis tiene como propósito llegar a la comprensión del porqué entre dos elementos se establece algún tipo de relación o no, es por esto que para el análisis de este estudio, se establece como hipótesis nula, que ninguno de los factores detallados a continuación presentan una influencia significativa en el proceso, así como también se establece una hipótesis alternativa en la que se propone que al menos dos factores, si influyen significativamente en el proceso.

$$H_0 = \mu_A = \mu_B = \mu_C = \mu_D$$
$$H_1 = \text{Dos o más } \mu_i \text{ son diferentes}$$

Factores

Los factores son las variables independientes que fueron manipuladas, con el objetivo de obtener resultados que permitieran la interpretación adecuada del fenómeno ocurrido. Por lo cual esta investigación constó de los siguientes factores:

- Tipo de resina utilizada
- Valores de pH
- Concentración de la Sustancia
- Tipo de Sustancia

Niveles

Los niveles establecidos para cada factor cuantitativo, son bajo, medio y alto respectivamente. Mientras para los factores cualitativos, los niveles se encuentran en función del tipo del mismo. En la Tabla 4.1 se muestran los valores de cada nivel.

Tabla 4.1 Valores de cada nivel

| Factores Cuantitativos | | | |
|-------------------------------|-------------------|-------------------|----------------|
| Factor | Bajo | Medio | Alto |
| pH | 6 | 7 | 8 |
| Concentración de la Sustancia | 1 mg/L | 3.75 mg/L | 7.5 mg/L |
| Factores Cualitativos | | | |
| Factor | Tipo 1 | Tipo 2 | Tipo 3 |
| Resina | DAX-8 | IRA 958 | Amberlyst A-21 |
| Tipo de Sustancia | Ácido Húmico (AH) | Ácido Tánico (AT) | AH + AT |

Los valores de los niveles de pH se propusieron en función del rango establecido por las Normas CAPRE sobre Calidad del Agua para Consumo Humano, siendo éste entre 6.5 y 8.5, así como también se usó de referencia la Norma Técnica Obligatoria Nicaragüense (NTON 05 007-98), que establece, para agua Tipo 1, destinada a uso doméstico e industrial que requiera agua potable, valores de pH, entre 6 y 8.5.

Mientras los valores de la concentración de las sustancias, Acido Humico y Acido Fulvico, se propuso de acuerdo a García (2011) quien establece que la fracción húmica representa entre el 50 y 75% del carbono orgánico disuelto, y la concentración de éste en el agua de origen natural comunmente se encuentra entre 2 y 15 mg/L, por lo que se tomó el 50% de estos valores, siendo 1 y 7.5 mg/L, así mismo se tomó un valor intermedio de ambos, siendo 3.75 mg/L.

Los tipos de Sustancias indicados anteriormente son las fracciones de las que está compuesta la Materia Orgánica Natural, ya sea individualmente como la combinación de ambas. Así mismo las propuestas de resinas se realizó en base a que por sus características, son las ideales para la adsorción de materia orgánica natural.

Tratamientos

Debido a la cantidad de niveles propuestos para cada factor, se obtuvo un diseño factorial 3^K , en donde K representa la cantidad de factores, por lo tanto el número de tratamientos resulta de la combinación de los niveles de cada factor. Y ya que se requiere analizar cuatro factores, con tres niveles cada uno y a la vez considerando una sola repetición, se obtuvieron en total 81 tratamientos.

Dichos tratamientos se determinaron por medio del programa de computadora StatGraphics Centurion XVI, los cuales se presentan en la Tabla 11.1 (Anexos), ordenados en forma ascendente en función del pH.

Variable Respuesta y Unidad Experimental

La variable respuesta, para cada experimento, es el porcentaje de remoción de Materia Orgánica Natural, con cada uno de los distintos tipos de resinas, medido como Color y Turbiedad. Siendo realizados cada uno de éstos experimentos en el Laboratorio de Ingeniería Ambiental de la Facultad de Ingeniería Química, de la Universidad Nacional de Ingeniería (UNI).

Control Local

El control local consistió en tomar ciertas medidas para reducir los errores que se pudieran producir. Para esto se se tomó en cuenta las siguientes consideraciones:

- Se calibró la balanza analítica antes de realizar el pesaje de sustancias a utilizar.
- Se revisó y se lavaron los utensilios de laboratorio para que estuvieran limpios, curados, descontaminados y en buen estado.
- Se calibraron los equipos que se utilizaron para la medición de parámetros (pH, turbiedad, color).

4.2 Materiales

Se estableció como conjunto de materiales y fenómenos sujetos a investigación al agua a diferentes condiciones de pH y concentración, preparada en el laboratorio, así como también agua de origen natural, tomada de la Planta de Tratamiento de Potabilización de Agua, Juigalpa-Nicaragua, siendo seleccionada esta ubicación, porque el punto de captación de la planta es agua de origen natural, por lo que es utilizada para consumo humano, así como también porque en el proceso de tratamiento se emplean las etapas que corresponden a la clarificación.

Con base en los objetivos específicos de la investigación se diseñaron los experimentos necesarios para obtener los resultados correspondientes. Utilizando como indicadores de los experimentos, los factores señalados en cada objetivo, siendo éstos, concentración de ácido húmico y tánico, pH y los tipos de resinas.

Dichos experimentos, así como también los materiales, equipos de laboratorio y reactivos necesarios; fueron abastecidos por el Laboratorio de Ingeniería Ambiental de la Facultad de Ingeniería Química en la Universidad Nacional de Ingeniería.

Siendo éstos principalmente, las resinas poliméricas Amberlyst A-21, DAX-8 e IRA-958, así como también Ácido Húmico y Ácido Tánico. De igual manera se hizo uso del, espectrofotómetro HACH DR5000 y del turbidímetro HACH 2100P.

4.3 Técnicas y Procedimientos

Para las muestras de agua preparadas en el laboratorio se hizo uso de agua desionizada, con la cual se prepararon soluciones de 500 mL cada una, con concentraciones de 1 mg/L, 3.75 mg/L y 7.5 mg/L del correspondiente ácido, o mezcla de ambos, de acuerdo a cada tratamiento establecido en la Tabla 4.2, para lo cual se utilizó Ácido Húmico y Ácido Tánico o agalotánico, el cual se empleó principalmente a la alta solubilidad que presenta en agua y por ser de origen vegetal, (Berzelius, 1950). Así mismo, se ajustó el pH, en función de lo establecido en los tratamientos, adicionando a cada solución preparada, la cantidad necesaria de Hidróxido de Sodio (0.1 M) o Ácido Sulfúrico (0.1 M), respectivamente dependiendo si se requería incrementar o reducir el pH.

Posteriormente, para tener control de las condiciones iniciales de las muestras se tomó una alícuota de 10 mL, de cada una de las soluciones, con el que se realizó un análisis inicial de Turbiedad, de acuerdo al procedimiento establecido en Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, en la Sección 2130.A, en donde se establece que para el método nefelométrico, inicialmente se debe llenar la respectiva celda y agitar vigorosamente, para evitar que los sólidos suspendidos sedimenten, esperar a que las burbujas desaparezcan e inmediatamente introducir la celda en el turbidímetro en un ángulo de 90° y realizar la medición.

Así mismo se realizó otra medición inicial a las soluciones preparadas, el cual corresponde a color verdadero, de acuerdo al procedimiento establecido en Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, en la Sección 2120.C, en donde se indica que para mediciones de color verdadero, primero se debe lavar el filtro de membrana de dos a tres veces, haciendo pasar un filtro con tamaño de poro de 0.45 µm al menos 50 mL de agua desionizada, luego se debe filtrar la misma cantidad de muestra, y el filtrado se toma para realizar la

medición de la absorbancia, por medio del espectrofotómetro a 455 nm, presentándose el resultado en unidades de color.

Una vez realizadas las pruebas iniciales a las soluciones preparadas, se hizo pasar 60 mL de cada una, en columnas de adsorción dinámica, las cuales previamente fueron cargadas de resinas, siendo éstas, IRA-958, DAX-8 y Amberlyst A-21, cada una en una columna distinta, previamente rotulada hasta obtener en la parte inferior de la columna, la misma cantidad inicialmente añadida, a la cual se le realizarán los mismo análisis de color verdadero y turbiedad, para determinar el grado de reducción de Materia Orgánica Natural con respecto a la muestra inicial.



Figura 4.1 Columna de Adsorción Dinámica

Una vez finalizados los experimentos en agua sintética, se procedió a realizar muestreos de agua natural, en la ubicación detallada anteriormente, llevándose a cabo dos muestreos puntuales, manteniendo las muestras en total oscuridad y realizando los análisis correspondientes de color y turbiedad inicial y final luego de hacer pasar el agua por las resinas, en las 48 horas, siguientes a la captación.



Figura 4.2 Planta Potabilizadora de Juigalpa, Nicaragua

En la Tabla 4.2, se presenta un resumen tanto de los principales equipos utilizados en los experimentos, como los métodos empleados en la realización de los mismos.

Tabla 4.2 Resumen de Equipos y Métodos

| Equipo | Método |
|--------------------------------|---|
| Espectrofotómetro HACH DR5000 | Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater,(2120.C) |
| Turbidímetro HACH 2100P | Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (2130.A) |
| pHmetro Thermo Orion Star A325 | Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (4500.H ⁺) |

V. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En este capítulo se presentan los resultados de las mediciones de los parámetros físico-químicos (Color y Turbiedad) medidos en el agua preparada en el laboratorio; a diferentes pH, concentraciones y proporciones, en el caso de la mezcla, del Ácido Húmico (AH) y Acido Tánico (AT), así como la remoción con las resinas A-21, DAX-8 e IRA-958, lo cual corresponde al Acápite 5.1, posteriormente se presenta el análisis de los valores obtenidos, mediante el estudio de la Influencia del pH (Acápite 5.2.), Isotermas de Adsorción (Acápite 5.3) y los Porcentajes de Remoción (Acápite 5.4)

También se reflejan los datos obtenidos durante los 2 muestreos realizados en la Planta de Tratamiento de Agua Potable de Juigalpa-Chontales como se estableció en el acápite Materiales y Métodos.

5.1 Remoción de las Resinas

Amberlyts-21

En las Tablas 5.1, 5.2 y 5.3 se muestran los resultados antes y después de someter las muestras al método de Adsorción Dinámica donde se llevó a cabo la remoción de los parámetros Color y Turbiedad del Ácido Húmico (AH), Ácido Tánico (AT) y la mezcla Ácido Húmico-Tánico (AH-AT) con la resina A-21, los cuales se llevaron a cabo en un rango de tiempo aproximado de 15 a 20 minutos.

Así mismo se muestran los valores obtenidos en las muestras preparadas con la mezcla AH-AT, donde se utilizaron porcentajes con respecto a la concentración de 75%AH-25%AT, 50%AH-50%AT y 25%AH-75%AT para los pH 6, 7 y 8 respectivamente.

Tabla 5.1 Remoción de AH a diferentes concentraciones y pH utilizando A-21

| Concentración (mg/L) | pH | Color (mg Pt-Co/L) | | Turbiedad (NTU) | | Porcentajes de Remoción | |
|-------------------------|----|-----------------------|-------|--------------------|-------|----------------------------|-----------|
| | | Inicial | Final | Inicial | Final | Color | Turbiedad |
| 1 | 6 | 15 | 1 | 0.93 | 0.38 | 93.33 | 59.14 |
| | 7 | 15 | 1 | 0.49 | 0.39 | 93.33 | 20.41 |
| | 8 | 15 | 1 | 0.7 | 0.57 | 93.33 | 18.57 |
| 3.75 | 6 | 118 | 17 | 1.33 | 1.02 | 85.59 | 23.31 |
| | 7 | 125 | 29 | 1.05 | 0.77 | 76.80 | 26.67 |
| | 8 | 138 | 35 | 1.86 | 1.23 | 74.64 | 33.87 |
| 7.5 | 6 | 213 | 82 | 1.98 | 1.16 | 61.50 | 41.41 |
| | 7 | 214 | 85 | 2.06 | 1.34 | 60.28 | 34.95 |
| | 8 | 228 | 91 | 2.18 | 1.1 | 60.09 | 49.54 |

Tabla 5.2 Remoción de AT a diferentes concentraciones y pH utilizando A-21

| Concentración (mg/L) | pH | Color (mg Pt-Co/L) | | Turbiedad (NTU) | | Porcentaje de Remoción | |
|-------------------------|----|-----------------------|-------|--------------------|-------|---------------------------|-----------|
| | | Inicial | Final | Inicial | Final | Color | Turbiedad |
| | | 1 | 6 | 8 | 1 | 1.61 | 0.68 |
| | 7 | 11 | 1 | 0.78 | 0.66 | 90.91 | 15.38 |
| | 8 | 9 | 1 | 0.66 | 0.45 | 88.89 | 31.82 |
| 3.75 | 6 | 22 | 2 | 0.88 | 0.35 | 90.91 | 60.23 |
| | 7 | 28 | 3 | 0.66 | 0.35 | 89.29 | 46.97 |
| | 8 | 31 | 4 | 1.29 | 0.89 | 87.10 | 31.01 |
| 7.5 | 6 | 36 | 7 | 0.97 | 0.68 | 80.56 | 29.90 |
| | 7 | 39 | 9 | 1.29 | 0.97 | 76.92 | 24.81 |
| | 8 | 41 | 11 | 1.13 | 0.67 | 73.17 | 57.76 |

Tabla 5.3 Remoción de AH-AT a diferentes concentraciones y pH utilizando A-21

| Concentración (mg/L) | pH | Color (mg Pt-Co/L) | | Turbiedad (NTU) | | Porcentajes de Remoción | |
|-------------------------|----|-----------------------|-------|--------------------|-------|----------------------------|-----------|
| | | Inicial | Final | Inicial | Final | Color | Turbiedad |
| | | 1 | 6 | 32 | 5 | 0.82 | 0.5 |
| | 7 | 19 | 3 | 1.43 | 0.67 | 84.2 | 53.15 |
| | 8 | 14 | 2 | 1.38 | 0.72 | 85.7 | 47.83 |
| 3.75 | 6 | 67 | 28 | 1.4 | 1.03 | 58.2 | 26.43 |
| | 7 | 55 | 19 | 1.29 | 1.04 | 65.5 | 19.38 |
| | 8 | 42 | 13 | 1.45 | 0.95 | 69.0 | 34.48 |
| 7.5 | 6 | 195 | 125 | 2.97 | 1.82 | 35.9 | 38.72 |
| | 7 | 169 | 105 | 2.29 | 1.68 | 37.9 | 26.64 |
| | 8 | 120 | 69 | 1.26 | 1.13 | 42.5 | 10.32 |

Mediante estos datos se puede observar que existe una diferencia significativa entre los valores de Color y Turbiedad inicial tanto de Ácido Húmico y Ácido Tánico presentando el primero mayores valores de los mismos. Esto debido principalmente a las características físicas de ambos ácidos donde el AH presenta una mayor pigmentación cuando se encuentra en solución.

De igual manera se puede apreciar en los porcentajes de remoción que se obtuvieron mejores resultados con el Ácido Tánico, esto debido a que el Ácido Tánico presenta una mayor solubilidad así como también a la afinidad de la resina a adsorber sustancias polares.

DAX-8

En las Tablas 5.4, 5.5 y 5.6 se muestran los resultados antes y después de someter las muestras al método de Adsorción Dinámica donde se llevó a cabo la remoción de los parámetros Color y Turbiedad del Ácido Húmico (AH), Ácido Tánico (AT) y la mezcla Ácido Húmico-Tánico (AH-AT) con la resina DAX-8, los cuales se llevaron a cabo en un promedio de tiempo de 40 minutos.

Así mismo se muestran los valores obtenidos en las muestras preparadas con la mezcla AH-AT, donde se utilizaron porcentajes con respecto a la concentración de 75%AH-25%AT, 50%AH-50%AT y 25%AH-75%AT para los pH 6, 7 y 8 respectivamente.

Tabla 5.4 Remoción de AH a diferentes concentraciones y pH utilizando DAX-8

| Concentración (mg/L) | pH | Color (mg Pt-Co/L) | | Turbiedad (NTU) | | Porcentaje de Remoción | |
|-------------------------|----|-----------------------|-------|--------------------|-------|---------------------------|-----------|
| | | Inicial | Final | Inicial | Final | Color | Turbiedad |
| 1 | 6 | 15 | 2 | 0.93 | 0.39 | 86.67 | 58.06 |
| | 7 | 15 | 4 | 0.49 | 0.44 | 80.00 | 10.20 |
| | 8 | 14 | 7 | 0.70 | 0.64 | 78.57 | 8.57 |
| 3.75 | 6 | 92 | 58 | 1.33 | 1.03 | 75.00 | 22.56 |
| | 7 | 112 | 86 | 1.05 | 0.69 | 68.75 | 34.29 |
| | 8 | 125 | 87 | 1.86 | 1.48 | 64.00 | 20.43 |
| 7.5 | 6 | 171 | 158 | 1.98 | 1.28 | 54.97 | 35.35 |
| | 7 | 181 | 2 | 2.06 | 0.90 | 53.04 | 56.31 |
| | 8 | 189 | 34 | 2.18 | 0.79 | 51.85 | 63.76 |

Tabla 5.5 Remoción de AT a diferentes concentraciones y pH utilizando DAX-8

| Concentración (mg/L) | pH | Color (mg Pt-Co/L) | | Turbiedad (NTU) | | Porcentaje de Remoción | |
|-------------------------|----|-----------------------|-------|-----------------|-------|---------------------------|-----------|
| | | Inicial | Final | Inicial | Final | Color | Turbiedad |
| 1 | 6 | 4 | 1 | 1.61 | 0.9 | 75.00 | 40.71 |
| | 7 | 7 | 2 | 0.78 | 0.56 | 71.43 | 44.10 |
| | 8 | 15 | 5 | 0.66 | 0.49 | 66.67 | 28.21 |
| 3.75 | 6 | 19 | 6 | 0.88 | 0.4 | 68.42 | 25.76 |
| | 7 | 21 | 8 | 0.66 | 0.52 | 61.90 | 54.55 |
| | 8 | 24 | 9 | 1.29 | 0.84 | 62.50 | 21.21 |
| 7.5 | 6 | 28 | 12 | 0.97 | 0.72 | 57.14 | 34.88 |
| | 7 | 25 | 9 | 1.29 | 0.94 | 64.00 | 25.77 |
| | 8 | 28 | 13 | 1.13 | 0.87 | 53.57 | 27.13 |

Tabla 5.6 Remoción de AH-AT a diferentes concentraciones y pH utilizando DAX-8

| Concentración (mg/L) | pH | Color (mg Pt-Co/L) | | Turbiedad (NTU) | | Porcentaje de Remoción | |
|----------------------|----|--------------------|-------|-----------------|-------|------------------------|-----------|
| | | Inicial | Final | Inicial | Final | Color | Turbiedad |
| 1 | 6 | 8 | 1 | 0.88 | 0.41 | 87.5 | 53.41 |
| | 7 | 31 | 4 | 1.1 | 0.38 | 87.1 | 65.45 |
| | 8 | 16 | 2 | 1.50 | 0.71 | 87.5 | 52.67 |
| 3.75 | 6 | 36 | 5 | 1.02 | 0.56 | 86.1 | 45.10 |
| | 7 | 87 | 27 | 1.56 | 0.07 | 69.0 | 95.51 |
| | 8 | 59 | 17 | 1.3 | 0.9 | 71.2 | 30.77 |
| 7.5 | 6 | 64 | 46 | 1.58 | 1.18 | 61.7 | 25.32 |
| | 7 | 197 | 101 | 2.56 | 1.75 | 48.7 | 31.64 |
| | 8 | 190 | 95 | 2.29 | 1.47 | 47.2 | 35.81 |

IRA-958

En las Tablas 5.7, 5.8 y 5.9 se muestran los resultados antes y después de someter las muestras al método de Adsorción Dinámica donde se llevó a cabo la remoción de los parámetros Color y Turbiedad del Ácido Húmico (AH), Ácido Tánico (AT) y la mezcla Ácido Húmico-Tánico (AH-AT) con la resina IRA-958, los cuales se llevaron a cabo en un promedio de tiempo de 1 hr 20 minutos.

Así mismo se muestran los valores obtenidos en las muestras preparadas con la mezcla AH-AT, donde se utilizaron porcentajes con respecto a la concentración de 75%AH-25%AT, 50%AH-50%AT y 25%AH-75%AT para los pH 6, 7 y 8 respectivamente.

Tabla 5.7 Remoción de AH a diferentes concentraciones y pH utilizando IRA-958

| Concentración (mg/L) | pH | Color (mg Pt-Co/L) | | Turbiedad (NTU) | | Porcentaje de Remoción | |
|----------------------|----|--------------------|-------|-----------------|-------|------------------------|-----------|
| | | Inicial | Final | Inicial | Final | Color | Turbiedad |
| 1 | 6 | 15 | 1 | 0.93 | 0.69 | 93.33 | 25.81 |
| | 7 | 15 | 1 | 0.49 | 0.49 | 93.33 | 0 |
| | 8 | 15 | 1 | 0.70 | 0.56 | 93.33 | 20 |
| 3.75 | 6 | 106 | 5 | 1.33 | 0.76 | 95.28 | 42.86 |
| | 7 | 104 | 7 | 1.05 | 0.34 | 93.27 | 67.62 |
| | 8 | 129 | 9 | 1.86 | 0.80 | 93.02 | 56.99 |
| 7.5 | 6 | 198 | 28 | 1.98 | 0.92 | 85.86 | 53.54 |
| | 7 | 215 | 38 | 2.06 | 1.2 | 82.33 | 41.75 |
| | 8 | 222 | 41 | 2.18 | 0.65 | 81.53 | 70.18 |

Tabla 5.8 Remoción de AT a diferentes concentraciones y pH utilizando IRA-958

| Concentración (mg/L) | pH | Color (mg Pt-Co/L) | | Turbiedad (NTU) | | Porcentaje de Remoción | |
|-------------------------|----|-----------------------|-------|-----------------|-------|---------------------------|-----------|
| | | Inicial | Final | Inicial | Final | Color | Turbiedad |
| 1 | 6 | 11 | 2 | 1.61 | 0.93 | 81.82 | 23.01 |
| | 7 | 10 | 2 | 0.78 | 0.68 | 80.00 | 42.24 |
| | 8 | 12 | 2 | 0.66 | 0.36 | 83.33 | 12.82 |
| 3.75 | 6 | 21 | 5 | 0.88 | 0.27 | 76.19 | 45.45 |
| | 7 | 25 | 7 | 0.66 | 0.36 | 72.00 | 69.32 |
| | 8 | 26 | 9 | 1.29 | 0.88 | 65.38 | 45.45 |
| 7.5 | 6 | 30 | 10 | 0.97 | 0.68 | 66.67 | 31.78 |
| | 7 | 33 | 13 | 1.29 | 0.95 | 60.61 | 29.90 |
| | 8 | 34 | 15 | 1.13 | 0.66 | 55.88 | 26.36 |

Tabla 5.9 Remoción de AH-AT a diferentes concentraciones y pH utilizando IRA-958

| Concentración (mg/L) | pH | Color (mg Pt-Co/L) | | Turbiedad (NTU) | | Porcentaje de Remoción | |
|-------------------------|----|-----------------------|-------|--------------------|-------|---------------------------|-----------|
| | | Inicial | Final | Inicial | Final | Color | Turbiedad |
| 1 | 6 | 27 | 3 | 1.18 | 0.43 | 88.9 | 63.56 |
| | 7 | 45 | 4 | 1.38 | 0.72 | 91.1 | 47.83 |
| | 8 | 9 | 1 | 0.82 | 0.4 | 88.9 | 51.22 |
| 3.75 | 6 | 105 | 12 | 1.03 | 0.57 | 88.6 | 44.66 |
| | 7 | 86 | 8 | 1.04 | 0.48 | 90.7 | 53.85 |
| | 8 | 59 | 6 | 1.55 | 0.91 | 89.8 | 41.29 |
| 7.5 | 6 | 212 | 29 | 2.88 | 1.45 | 86.3 | 49.65 |
| | 7 | 168 | 24 | 1.41 | 1.06 | 85.7 | 24.82 |
| | 8 | 159 | 20 | 2.44 | 1.83 | 87.4 | 25.00 |

5.2 Influencia del pH sobre la capacidad de adsorción

Influencia del pH sobre la capacidad de adsorción en Ácido Húmico

En las Figuras presentes a continuación se puede observar el comportamiento de la capacidad de adsorción utilizando Ácido Húmico en función del pH con cada una de las resinas empleadas. Dichas figuras incluyen la comparación de la Capacidad de Adsorción (q_e), por cada una de las concentraciones utilizadas en los experimentos, la cual fue calculada de acuerdo a la Ecuación 3.5 del Acápito 3.3.5.2 Equilibrio de adsorción, donde D_0 es la masa de resina utilizada en cada experimento.

Las masas de resinas (D_0) utilizadas fueron 5.12 g, 9.4 g y 9.8 g de las resinas A-21, DAX-8 e IRA-958 respectivamente.

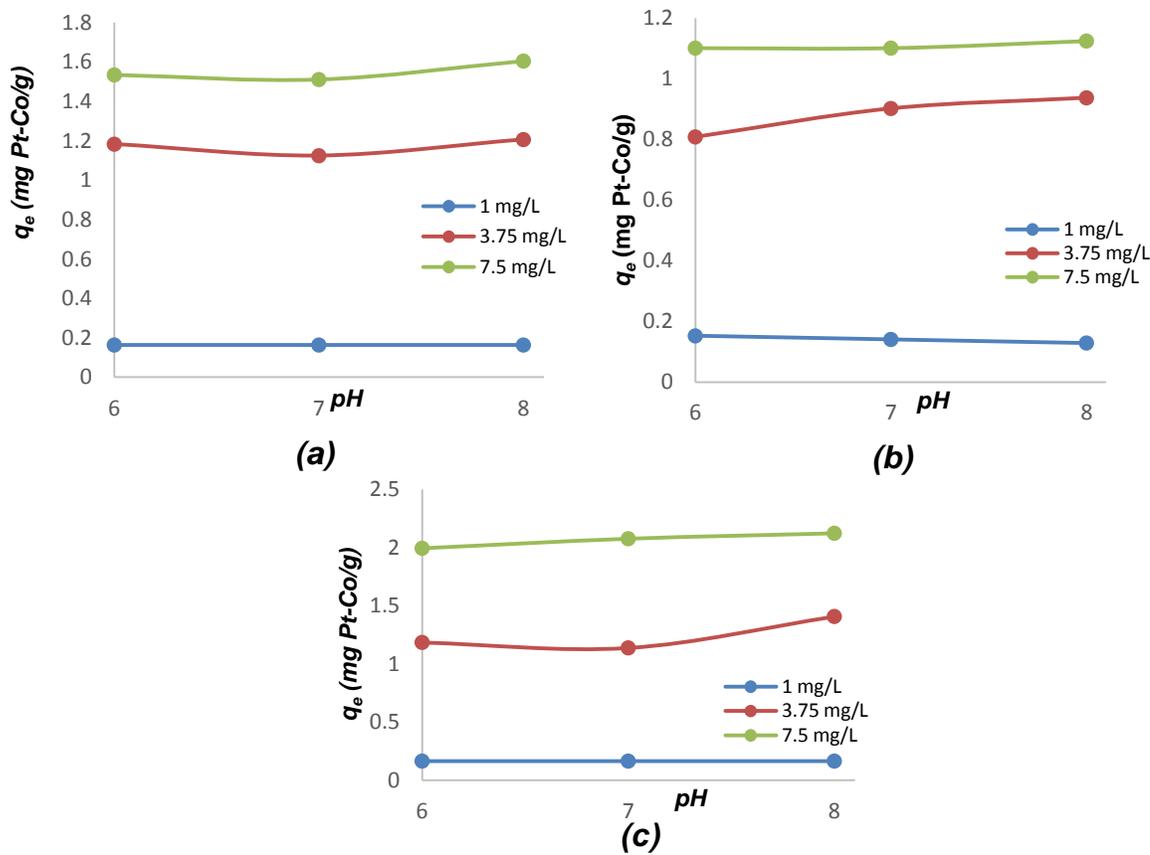


Figura 5.1 Influencia del pH sobre AH con (a) A-21, (b) DAX-8 e (c) IRA-958

En la Figura 5.1 (a), 5.1 (b) y 5.1 (c) se pudo observar que en el comportamiento de q_e no se ve influenciado por la variación del pH, ya que en términos generales q_e se mantuvo constante, a excepción de un ligero decrecimiento a pH 7 con la resina A-21 (5.1a) e IRA-958 (5.1c), mientras que para DAX-8 (5.1b) se observó un incremento de q_e en función del incremento de pH para concentración de 3.75 mg/L.

Esto se debe a que el nivel de adsorción de las resinas es parcialmente controlado por el tamaño de partícula de la misma y al presentar bajo contenido de soluto en la solución, baja solubilidad del mismo y haberse utilizado resinas macro porosas, permite que las partículas más grandes de NOM tengan mayor acceso a los sitios de adsorción, lo que mantiene casi constante q_e , (Piper, 2010).

Influencia del pH sobre la capacidad de adsorción en Ácido Tánico

A continuación se puede observar el comportamiento de la Capacidad de Adsorción (q_e) en Ácido Tánico en función del pH con cada una de las resinas utilizadas. Dichas tablas incluyen la comparación de la Capacidad de Adsorción (q_e) por cada una de las concentraciones utilizadas en los experimentos.

Las masas de resinas (D_0) utilizadas fueron 4.1 g, 9.1 g y 8.1 g de las resinas A-21, DAX-8 e IRA-958 respectivamente.

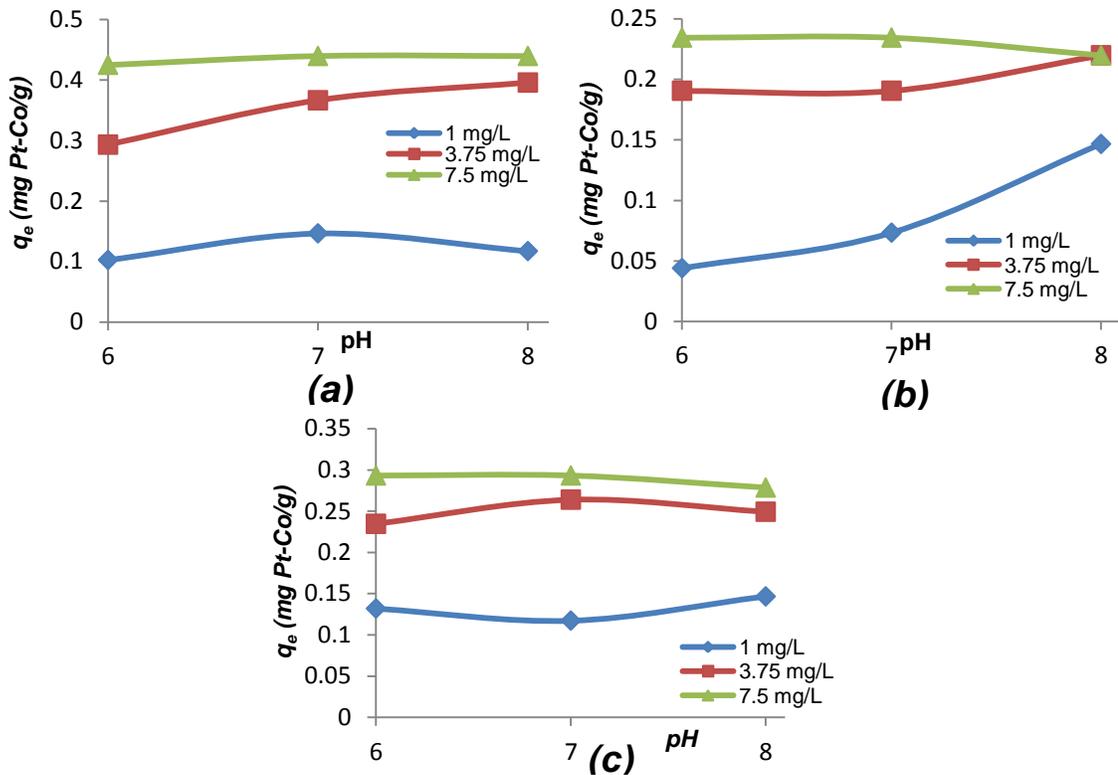


Figura 5.2 Influencia del pH sobre AT con las resinas (a) A-21, (b) DAX-8 e (c) IRA-958

Por medio de las Figuras 5.2 se logró determinar, con las resinas A-21 (5.2a) e IRA-958 (5.2c), que el pH no generó influencia significativa en q_e ya que ésta se mantuvo relativamente constante, observándose un ligero incremento a pH 8, obteniéndose los valores de q_e más altos a este valor. Lo cual puede explicarse a que a valores de pH altos hay una disminución de iones H^+ en solución y tanto los sitios de enlace como la repulsión electrostática entre el adsorbato y la solución disminuyen, generando un mejor rendimiento de la capacidad de adsorción, (Benavente, 2008).

Influencia del pH sobre la capacidad de adsorción en AH-AT

En la Figura 5.3 se puede observar el comportamiento de la Capacidad de Adsorción (q_e) para las mezclas de AH y AT en función del pH con cada una de las resinas utilizadas. Dichas figuras incluyen la comparación de la Capacidad de Adsorción (q_e) por cada una de las concentraciones utilizadas en los experimentos.

Las masas de resinas (D_0) utilizadas fueron 4.2 g, 8.02 g y 8.03 g de las resinas A-21, DAX-8 e IRA-958 respectivamente.

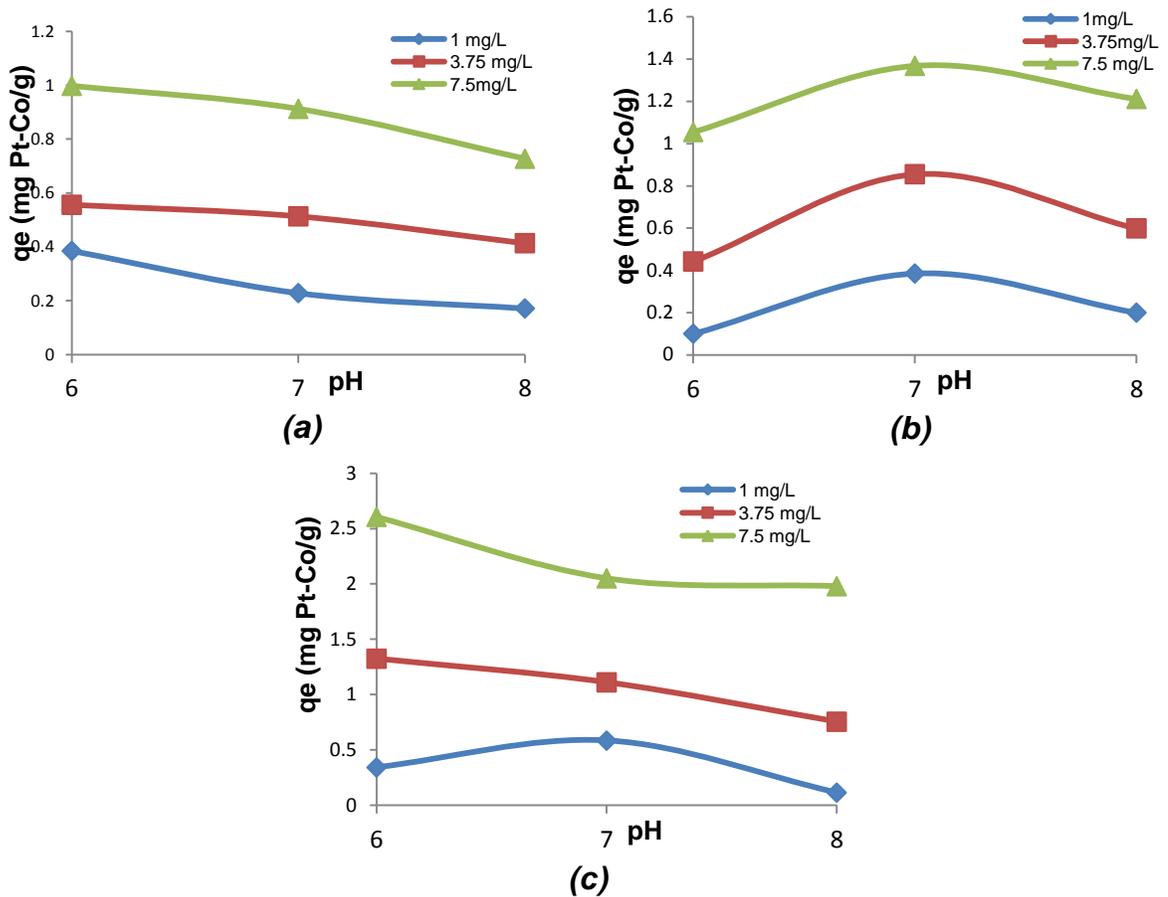


Figura 5.3 Influencia del pH sobre AH-AT con resinas (a) A-21, (b) DAX-8 e (c) IRA-958

De acuerdo a lo representado en la Figura 5.3 (a) y 5.3 (c) se puede determinar que para los experimentos llevados a cabo con distintas proporciones de AH y AT, se obtuvieron mayores valores de q_e a pH 6, con un notable decrecimiento a medida que aumentaba el pH. No obstante en la Figura 5.3 (b) se obtuvieron mejores resultados a pH 7 y para los tres casos los valores más bajos de (q_e) fueron a pH 8.

Esto se debe principalmente a que a valores de pH bajos en grado de ionización de los grupos funcionales de la NOM disminuye y la carga de las moléculas del agua se vuelve menos negativa o neutra, convirtiéndose en especies no polares y por lo tanto hidrofóbicas, (Piper, 2010).

5.3 Isotermas de Adsorción

Las isotermas de Adsorción de Ácido Húmico, Ácido Tánico y la mezcla de ambos, se muestran en las figuras presentadas a continuación, en las cuales se representa el comportamiento de q_e versus la Concentración de Equilibrio (C_e). Los experimentos que se llevaron a cabo para la realización de estas isotermas, se realizaron bajo las mismas condiciones de presión y a temperatura ambiente.

Para analizar el comportamiento que exhiben estas Isotermas de Adsorción, los resultados experimentales fueron modelados de acuerdo a la Ecuación 3.4, ya que estos se asemejan más al modelo de Isoterma de Adsorción de Freundlich que al de Langmuir, (Figura 5.4) además se obtuvo que las correlaciones entre los resultados se encuentran en $0.9893 < R^2 < 0.9934$.

Ácido Húmico

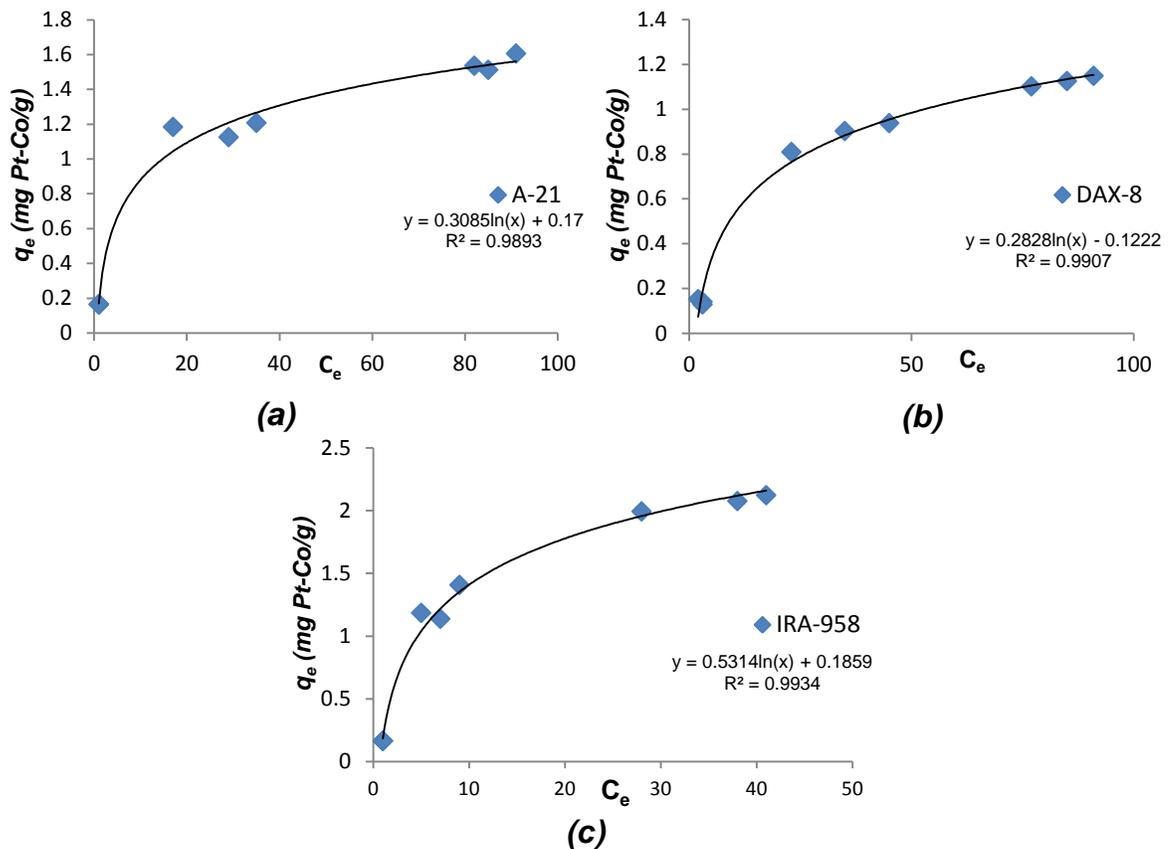


Figura 5.4 Isoterma de Adsorción con Resina (a) A-21, (b) DAX-8 e (c) IRA-958 para AH

Mediante los datos experimentales se determinó que los mejores resultados en cuanto a Capacidad de Adsorción y Correlación de Datos para Ácido Húmico, se obtuvieron con la resina IRA-958.

Ácido Tánico

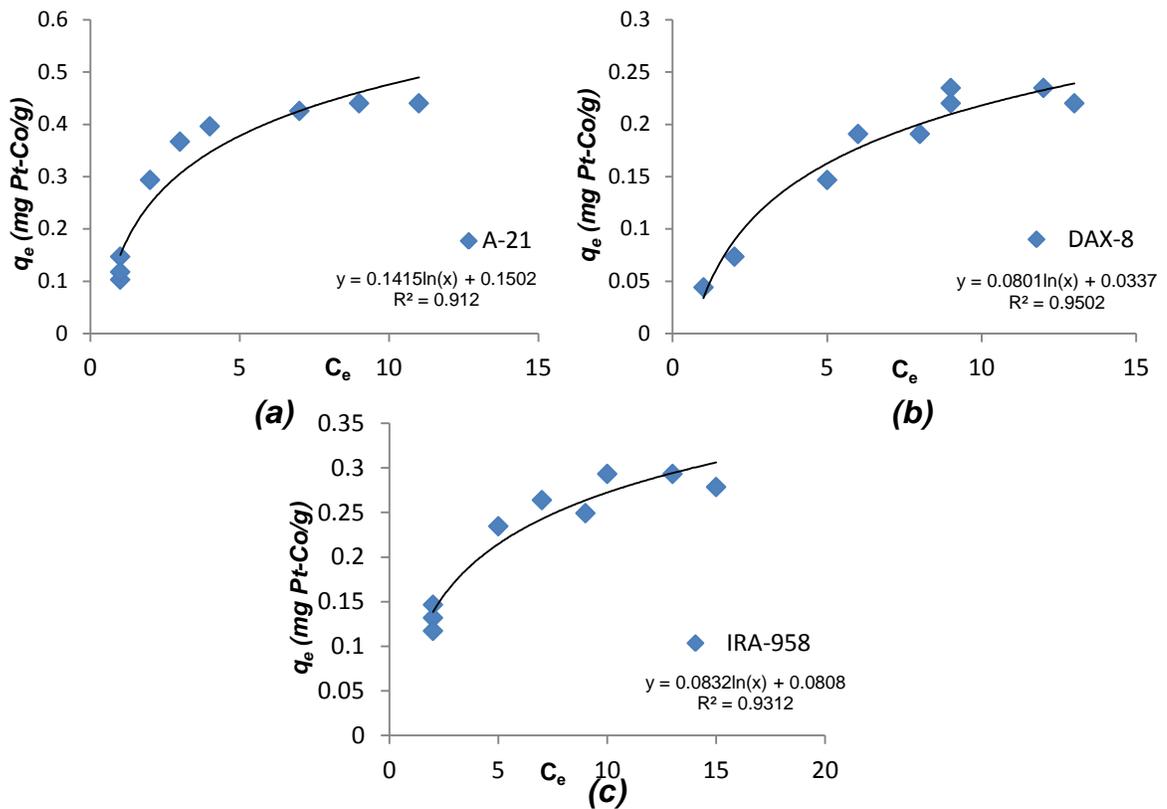


Figura 5.5 Isotherma de Adsorción con Resina (a) A-21, (b) DAX-8 e (c) IRA-958 para AT

Los resultados de q_e del AT son mucho menores en comparación con los resultados del AH, esto es debido a que el AT es más difícil de remover a causa de su bajo peso molecular, pequeño tamaño de moléculas y a la alta solubilidad que presenta, así como también a la baja concentración a la que se prepararon las soluciones de los experimentos. Esta baja concentración significa que las cargas de las especies de AT pueden ser escasas, por lo que la acumulación del adsorbato puede tomar más tiempo, (García, 2011).

Mediante los datos experimentales se determinó que los mejores resultados de Capacidad de Adsorción para Ácido Tánico, se obtuvieron con la resina A-21, aunque se obtuvo una mejor correlación entre los datos con la resina DAX-8.

Ácido Húmico-Ácido Tánico

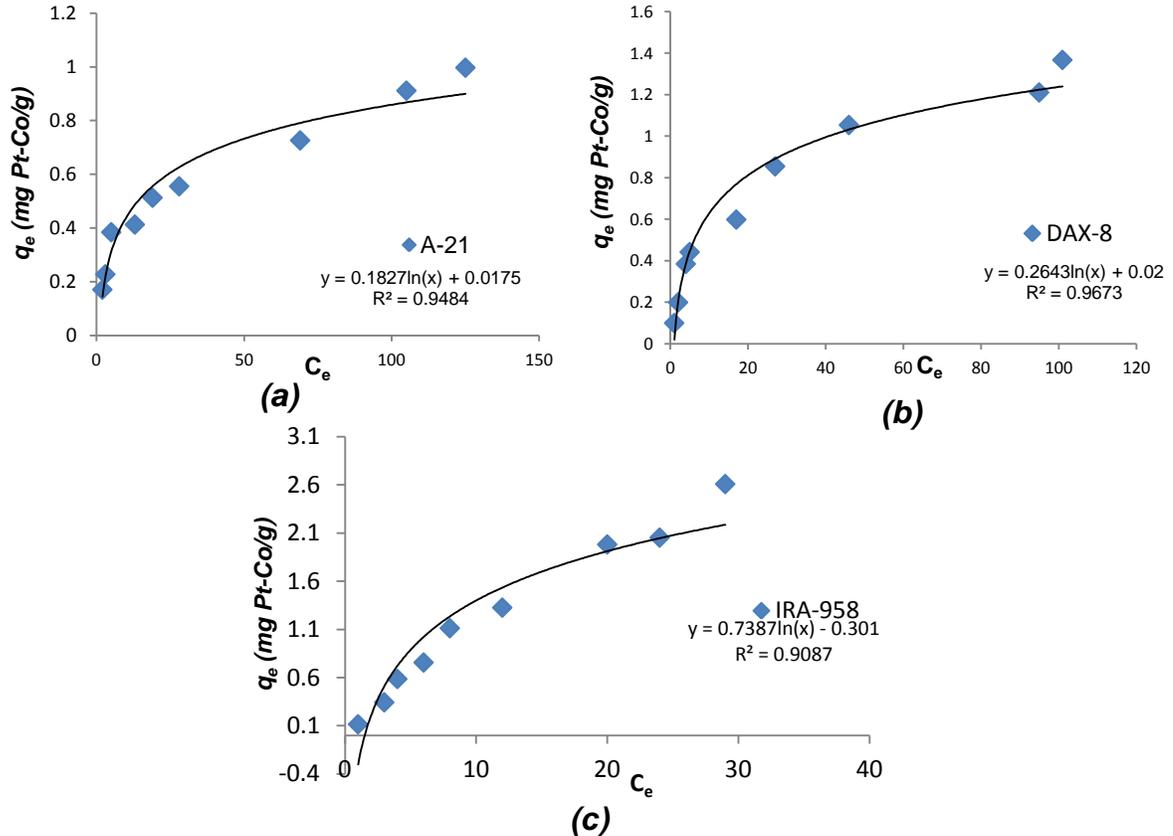


Figura 5.6 Isotherma de Adsorción con Resina (a) A-21, (b) DAX-8 e (c) IRA-958 para la mezcla AH-AT

Mediante los datos experimentales se determinó que los mejores resultados de q_e para AH + AT, se obtuvieron con la resina IRA-958, aunque se obtuvo una mejor correlación entre los datos con la resina DAX-8.

Las Figura 5.4, Figura 5.5 y Figura 5.6 demostraron que los modelos experimentales obtenidos se ajustaron perfectamente a la Isotherma de Freundlich (Figura 3.2), lo que de acuerdo a Walter & Weber, (2003) indica que el modelo de adsorción, representa una dependencia proporcional entre la Capacidad de Adsorción y la Concentración del soluto en solución.

El modelo empírico de Freundlich, también permitió determinar la heterogeneidad en los sitios de adsorción, llevándose a cabo no sólo en la superficie, como lo establece el modelo de Langmuir, sino también en los poros internos del adsorbente, de igual manera permitió establecer que durante el proceso prevaleció la adsorción en multicapas, (Piper, 2010).

Sin embargo, para corroborar la efectividad de la adsorción, se comparó los datos obtenidos de las constantes K y n , con los estándares de referencia.

Los cuales señalan que K es un indicador aproximado de la capacidad de adsorción. Su valor indica que la naturaleza del proceso de adsorción es favorable o no, para lo cual si el valor es mayor a uno, se considera no favorable, lineal si es igual a uno, y favorable si se encuentra entre cero y uno, (Ibáñez, 1989)

En cuanto a la pendiente $1/n$, es una función de la fuerza de adsorción durante el proceso, donde valores menores a uno, indican un proceso de adsorción normal, por lo que mientras más pequeño sea el valor, más fuerte es la capacidad de adsorción, (Stanley, 2007).

Tabla 5.10 Constantes Empíricas de las Isotermas de Adsorción

| <i>Tipo de Sustancia</i> | <i>Resina</i> | k [(mg/g)*(L/mg)] ^{1/n} | $1/n$ | n |
|--------------------------|---------------|---------------------------------------|-------|------|
| AH | A-21 | 0.17 | 0.56 | 1.78 |
| | DAX-8 | 0.08 | 0.73 | 1.36 |
| | IRA-958 | 0.20 | 0.76 | 1.33 |
| AT | A-21 | 0.14 | 0.55 | 2.02 |
| | DAX-8 | 0.05 | 0.69 | 1.45 |
| | IRA-958 | 0.10 | 0.50 | 1.83 |
| AH+AT | A-21 | 0.16 | 0.39 | 2.59 |
| | DAX-8 | 0.14 | 0.57 | 1.76 |
| | IRA-958 | 0.14 | 0.81 | 1.23 |

De acuerdo a los valores obtenidos de k y n , y a lo señalado anteriormente, se logró demostrar que el proceso de adsorción para todos los experimentos llevados a cabo, es favorable y presentan a la vez un alto grado de capacidad de adsorción.

5.4 Agua Natural

Al concluir los experimentos con agua preparada en el laboratorio se procedió a aplicar el mismo procedimiento en agua de origen natural, por lo cual los resultados se muestran a continuación en la Tabla 5.11.

Tabla 5.11 Resultados de Análisis en Agua de Origen Natural

| Agua Natural Cruda (Primer muestreo) | | | | | | | | |
|--|-----------|------|--------------------|--------|-----------------|-------|------------------|----------------------|
| Resina | Masa (mg) | pH | Color (mg Pt-Co/L) | | Turbiedad (NTU) | | % Remoción Color | % Remoción Turbiedad |
| | | | Inicial | Final | Inicial | Final | | |
| | | | A-21 | 3891.0 | 7.25 | 9 | | |
| DAX-8 | 7972.7 | 7.25 | 9 | 2 | 22.9 | 1.12 | 77.88 | 95.11 |
| IRA-958 | 7960.8 | 7.25 | 9 | 1 | 22.9 | 2.81 | 88.89 | 87.73 |
| Agua Natural Cruda (Segundo muestreo) | | | | | | | | |
| A-21 | 3891.0 | 7.72 | 10 | 4 | 26.1 | 3.19 | 60.00 | 87.78 |
| DAX-8 | 7972.7 | 7.72 | 10 | 2 | 26.1 | 1.09 | 80.00 | 95.82 |
| IRA-958 | 7960.8 | 7.72 | 10 | 2 | 26.1 | 2.79 | 80.00 | 89.31 |

De acuerdo a los datos presentados, los mejores porcentajes de remoción en cuanto a Color y turbiedad se obtuvieron con las resinas DAX-8 e IRA-958, de igual manera se obtuvo un mayor porcentaje de remoción de turbiedad que de color, ya que se determinaron mayores valores de turbiedad, a causa de la presencia de sólidos en suspensión.

Los datos anteriores también se compararon con los valores de color y turbiedad que se logran alcanzar en la planta de potabilización de Juigalpa, Chontales, luego de la etapa de clarificación, previo a la etapa de filtración rápida de arena. En esta planta se emplea el tratamiento convencional aplicando Sulfato de Aluminio como coagulante, estos datos se presentan en la Tabla 5.12.

Tabla 5.12 Valores de Color y Turbiedad para Agua Tratada

| <i>Agua Natural Tratada (1er muestreo)</i> | | | |
|---|-----------------------|---------------------|--------------------------|
| | <i>Inicial</i> | <i>Final</i> | <i>% remoción</i> |
| Color (mg Pt-Co/L) | 9 | 2 | 77.78 |
| Turbiedad (NTU) | 22.9 | 1.49 | 93.49 |
| <i>Agua Natural Tratada (2do muestreo)</i> | | | |
| Color (mg Pt-Co/L) | 10 | 6 | 40.00 |
| Turbiedad (NTU) | 26.1 | 0.85 | 96.74 |

5.4 Porcentajes de Remoción

A continuación se presenta la comparación de los mejores porcentajes de remoción de Color, tanto para las tres resinas utilizadas, como para el Agua Natural Cruda (ANC) y el Agua Natural Tratada (ANT).

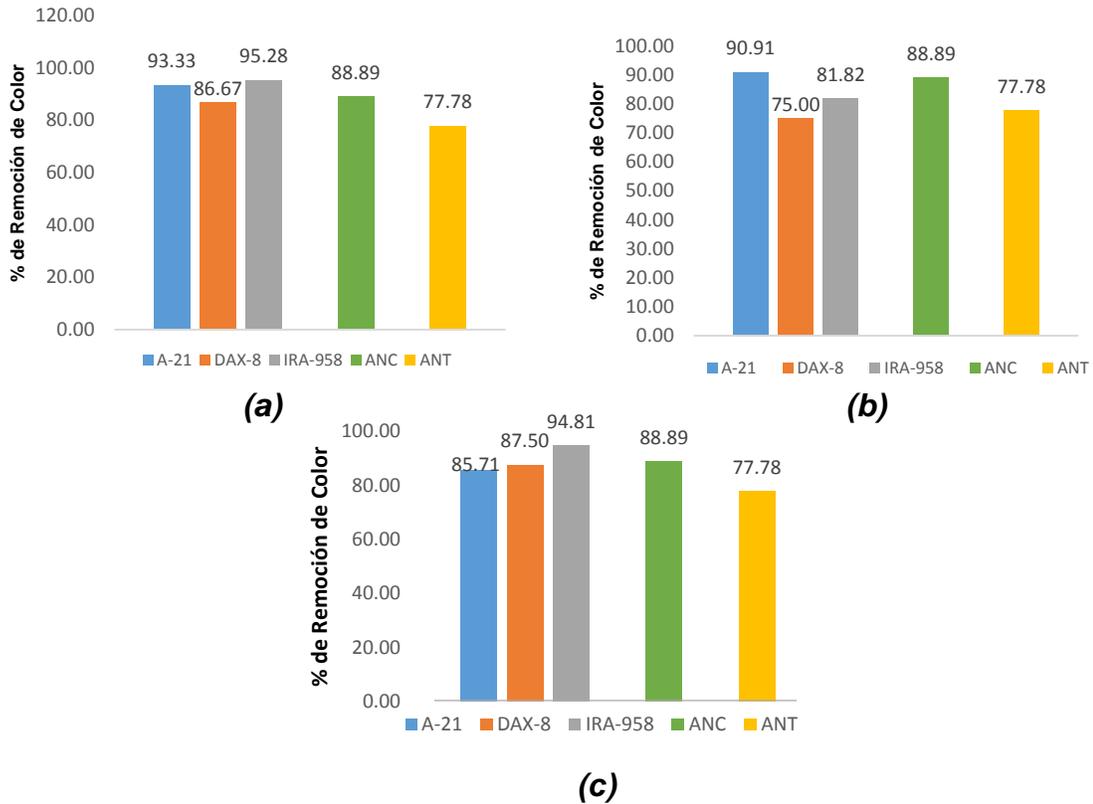


Figura 5.7 Porcentajes de Remoción de Color con (a) AH, (b) AT y (c) AH+AT

De acuerdo a la Figura 5.7 se logró determinar que en general, los valores mayores de remoción se obtuvieron con la resina A-21, seguida de IRA-958 y por último con DAX-8, siendo en la mayoría de los casos, mayores a los resultados del agua cruda, esto debido a que durante estos experimentos no se controló ninguna condición. Sin embargo se logró demostrar que aplicando adsorción con resinas adsorbentes, se logra alcanzar un 11.11 % de mejora con respecto al tratamiento convencional.

Así mismo se presenta la comparación de los mejores porcentajes de remoción de Turbiedad, tanto para las tres resinas utilizadas, como para el Agua Natural Cruda (ANC) y el Agua Natural Tratada (ANT).

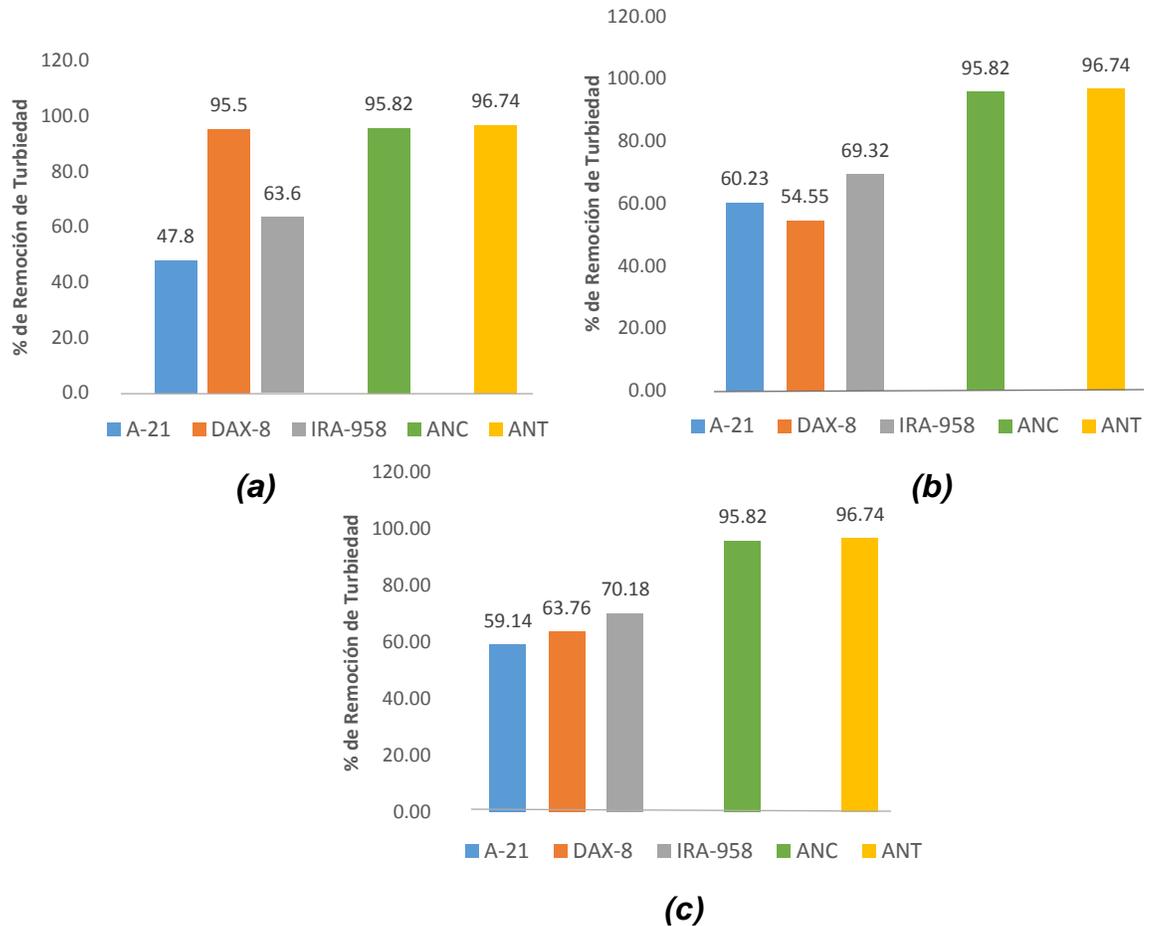


Figura 5.8 Porcentajes de Remoción de Turbiedad con (a) AH, (b) AT y (c) AH+AT

De acuerdo a la Figura 5.8 se logró determinar que en general, los valores mayores de remoción se obtuvieron con la resina IRA-958, a excepción de la mezcla para la cual se obtuvo mejores resultados con DAX-8, siendo en todos los casos, mucho menores a los resultados del agua cruda. Sin embargo se logró demostrar que aplicando adsorción con resinas adsorbentes al agua cruda se logra alcanzar un máximo de 48.02 %, 41.27% y 25.64% de mejora con respecto a los resultados para las resinas A-21, DAX-8 e IRA-958 respectivamente.

5.5 Análisis Estadístico

De igual manera, para corroborar estadísticamente la efectividad de los resultados se realizó un análisis de varianza de los datos obtenidos.

En este procedimiento se ejecutó un análisis de varianza de varios factores para el Porcentaje de Remoción. Se realizaron varias pruebas y gráficas para determinar qué factores tienen un efecto estadísticamente significativo sobre la variable de respuesta. También se evaluó la significancia de las interacciones entre los factores, lo que permitió tomar una decisión con respecto a las hipótesis propuestas. Así mismo las pruebas-F en la tabla ANOVA permitieron identificar los factores significativos.

Tabla 5.13 Análisis de Varianza para el Porcentaje de Remoción de NOM

| Fuente | Suma de Cuadrados | Gl | Cuadrado Medio | Razón-F | Valor-P |
|--|-------------------|-----------|----------------|---------|---------|
| EFFECTOS PRINCIPALES | | | | | |
| A:pH | 188.631 | 2 | 94.3155 | 2.90 | 0.0648 |
| B:Concentración de la Sustancia | 6833.38 | 2 | 3416.69 | 104.97 | 0.0000 |
| C:Tipo de Sustancia | 403.294 | 2 | 201.647 | 6.20 | 0.0040 |
| D:Tipo de Resina | 3086.19 | 2 | 1543.09 | 47.41 | 0.0000 |
| INTERACCIONES | | | | | |
| AB | 37.9882 | 4 | 9.49705 | 0.29 | 0.8819 |
| AC | 74.0347 | 4 | 18.5087 | 0.57 | 0.6866 |
| AD | 136.392 | 4 | 34.098 | 1.05 | 0.3927 |
| BC | 407.386 | 4 | 101.846 | 3.13 | 0.0229 |
| BD | 918.863 | 4 | 229.716 | 7.06 | 0.0001 |
| CD | 4221.71 | 4 | 1055.43 | 32.43 | 0.0000 |
| RESIDUOS | 1562.33 | 48 | 32.5485 | | |
| TOTAL | 17870.2 | 80 | | | |

Los valores-P prueban la significancia estadística de cada uno de los factores. Puesto que 6 valores-P son menores que 0.05, estos factores tienen un efecto estadísticamente significativo sobre el Porcentaje de Remoción con un 95.0% de nivel de confianza.

Y ya que la Razón-F es mayor en la mayoría de los casos tanto para los efectos principales así como en las interacciones, se rechaza la hipótesis nula que se estableció en el Acápito 4.1, y se acepta la hipótesis alternativa, con lo que se confirma al menos dos de los factores, si influyen significativamente en el proceso de adsorción y por lo tanto en el Porcentaje de Remoción.

No obstante para determinar la resina con la que se obtuvo valores más altos de remoción de NOM, se realizó un gráfico de medias por el método de LSD de Fisher con un 95.0 % de significancia,(Figura 5.9) con lo que se estableció que la resina IRA-958 presenta mayores de Porcentajes de Remoción.

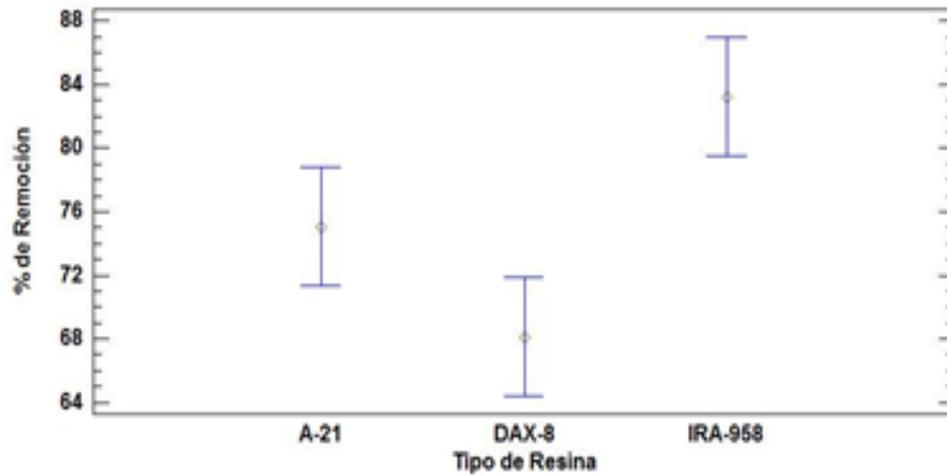


Figura 5.9 Porcentajes de Remoción en función del tipo de Resina

VI. CONCLUSIONES

A través de la realización de los experimentos planteados se logró de manera satisfactoria determinar la capacidad de adsorción de las resinas DAX-8, IRA-958 y Amberlyst A-21, en la remoción de ácido húmico y tánico. Esto se logró mediante el estudio de la remoción del Ácido Húmico a través de la medición de color inicial y final, usando como adsorbente las resinas DAX-8, IRA-958 y Amberlyst A-21, variando la concentración del ácido y el pH del mismo.

Con lo cual se demostró que la resina IRA-958 presentó mayores valores de la Capacidad de Adsorción en la remoción del Ácido Húmico, siendo del orden máximo de 2.12 mg Pt-Co/g, obteniéndose de igual manera un máximo de 95.28 Porcentaje de remoción de NOM.

Así mismo se obtuvo que la resina Amberlyst A-21, obtuvo valores máximos de la Capacidad de Adsorción de 0.4398 mg Pt-Co/g en la remoción de Ácido Tánico, y 90.91% de remoción de NOM.

Posteriormente en los análisis de remoción de la mezcla de Ácido Húmico y Tánico, se logró un resultado máximo de capacidad de adsorción con la resina IRA-958, siendo éste de 2.60 mg Pt-Co/g, así como 91.10% de remoción de NOM.

De esta manera al aplicar el mismo procedimiento en agua de origen natural, se logró determinar que la resina IRA-958 permitió obtener los mejores resultados en cuando al porcentaje de remoción de color, siendo éste de 88.89%, mientras de turbiedad se logró un 95.82% de remoción.

Con esto se establece que la resina IRA-958, tiene una mayor capacidad de remoción de la fracción hidrofóbica del agua, lo que se debe principalmente, a las características de la resina, como el tamaño de partícula, y el tamaño de poro, así como también al tiempo de contacto, siendo éste aproximadamente 1hr 20min.

Mientras Amberlyst A-21 tiene una mayor tendencia a adsorber la fracción hidrofílica del agua, así mismo se logró determinar mediante los resultados de capacidad de adsorción que la fracción predominante en agua de origen natural, es la fracción hidrofóbica.

De igual manera se comprobó estadísticamente, a través del método de LSD de Fisher con un 95.0% de significancia que la resina que presenta mayores valores de Porcentaje de Remoción es IRA-958.

VII. RECOMENDACIONES

Es de vital importancia continuar con la investigación enfocada en la remoción de Materia Orgánica para prevenir la formación de los sub-productos de la desinfección.

Por lo que se recomienda realizar este estudio, con un enfoque dirigido a la cinética del proceso de adsorción con este tipo de resinas poliméricas. Así mismo se recomienda realizar nuevos estudios que permitan la implementación de nuevos métodos de tratamiento para potabilizar el agua, como es el caso del uso del carbón activado, modificando la superficie del mismo, en función de la caracterización de la fuente de agua, con el objetivo de que sea más selectivo con los contaminantes presentes en esa muestra en específico.

De igual manera es recomendable realizar estudios tomando en cuenta otros métodos de análisis para determinar el Porcentaje de Remoción de NOM de estas resinas de manera más precisa como DBO, DQO, UV, SUVA y otros parámetros fisicoquímicos así como también el estudio de diferentes variables como Temperatura, Presión y el aumento de rangos tanto de pH y concentraciones de los compuestos.

Así mismo se recomienda realizar estudios económicos en la implementación del proceso de adsorción en el tratamiento de potabilización.

VIII. NOMENCLATURA

| | |
|----------------------|---|
| C_e | Concentración de Equilibrio |
| C₀ | Concentración Inicial del Contaminante |
| D₀ | Masa del Adsorbente Utilizado (g) |
| mg Pt-Co/ L | Unidades Hazen |
| NTU | Unidades Nefelométricas |
| q_e | Cantidad de Solute Adsorbido en equilibrio (kg adsorbato/kg adsorbente) |
| q_∞ | Capacidad de Adsorción (kg adsorbato/kg adsorbente) |

IX. ABREVIATURAS

| | |
|--------------|--|
| AH | Ácido Húmico |
| ANC | Agua Natural Cruda |
| ANT | Agua Natural Tratada |
| AT | Ácido Tánico |
| CAPRE | Comité de Calidad de Agua para América Central y el Caribe |
| COT | Carbono Orgánico Total |
| DAF | Flotación con Aire Disuelto |
| DBO | Demanda Biológica de Oxígeno |
| DPBs | Subproductos de la Desinfección |
| DQO | Demanda Química de Oxígeno |
| DTeO | Demanda Teórica de Oxígeno |
| HAAs | Acido Haloacéticos |
| HANs | Haloacetanitrilos |
| NOM | Materia Orgánica Natural |
| SUVA | Absorbancia Específica Ultravioleta |
| THMs | Trihalometanos |

X. LISTA DE REFERENCIAS

Citas Bibliográficas

- Adams, M. (1995). *Fundamento de Química de Suelos*. Caracas,Venezuela: Universidad de Venezuela.
- Aiken, G., Bergamaschi, B., Fram, M., Fujii, R., & Mopper, K. (2003). *Evaluation of Specific Ultraviolet Absorbance as an Indicator of the Chemical Composition and Reactivity of Dissolved Organic Carbon*. California, Estados Unidos: American Chemical Society.
- Akhtarul, I., Maksudur, R., & Salatul, M. (2004). *Adsorption Equilibrium and Adsorption Kinetics: A Unified Approach*. Sylhet, Bangladesh: University of Science and Technology.
- Alcantara, A. (1999). *Ingeniería Sanitaria I, Manual de Prácticas*. Santo Domingo,República Dominicana: Instituto tecnológico de Santo Domingo.
- Almeida, J. (2004). *Efecto de la Fertilización Ecológica y Química en el Rendimiento de la Nueva variedad de Soya INIAP 307*. Milagro,Ecuador: Universidad Agraria del Ecuador.
- Berzelius, J. (1950). *Tratado de Química Mineral, Vegetal y Animal*. Madrid, España: Imprenta de José María Alonso.
- Borzelleca, F., Condie, E., & Hayes, J. (1986). *Toxicology of Haloacetonitriles*. Maryland, Estados Unidos: Environmental Health Perspectives .
- Castells, X. (2012). *Tecnologías Aplicables al Tratamiento de Residuos* . Madrid, España: Díaz de Santos .
- Cogollo, M. (2010). Clarificación de agua usando coagulantes polimerizados: Caso del hidroxicloruro de aluminio. *Universidad Nacional del Colombia* , 19-21.
- Coulson, J. (1981). *Ingeniería química: Operaciones básicas* . Sevilla,España: Editorial Reverté S.A.
- Department of Environment and Conservation. (2011). *Study on Characteristics and Removal of Natural Organic Matter in Drinking Water Systems in Newfoundland and Labrador*. Terranova, Canadá: Autor .
- Doménech, X., & Peral, J. (2006). *Química Ambiental de Sistemas Terrestres*. Madrid España: Editorial Reverté S.A.
- Estévez, V. (2006). *Efectos de la Aplicación de tres Ácidos Húmicos Comerciales con Diferentes Dosis en el Cultivo de Brócoli*. Ibarra, Ecuador: Universidad Católica de Ecuador.
- García, I. (2011). *Removal of Natural Organic Matter to Reduce the Presence of Trihalomethanes in Drinking Water*. Stockholm,Sweden: KTH Chemical Science and Engineering.
- Geankoplis, C. (1998). *Procesos de Transporte y Operaciones Unitarias* . México, Ciudad de México: Compañía Editorial Continental S.A de C.V.
- Gómez, A., & Valcárcel, M. (1988). *Técnicas Analíticas de Separación*. Barcelona, España: Reverté S.A.

- Haarhoff, J., & Mamba, B. (2008). *Characterisation of Natural Organic Matter (NOM) and its Removal Using Cyclodextrin Polyurethanes*. Sun City, South Africa: Water Institute of Southern Africa.
- Hendricks, D. (2006). *Water Treatment Unit Processes: Physical and Chemical*. Florida, Estados Unidos: Taylor and Francis Group.
- Hougen, A., Watson, K., & Ragatz, R. (2006). *Principios de los Procesos Químicos: Balance de Materia y Energía*. Barcelona, España: Reverté S.A.
- Ibáñez, J. (1989). *Fundamentos de los Procesos de Transporte y separación en Membranas*. Madrid, España: Universidad de Murcia.
- Jiménez, B. (2001). *La Contaminación Ambiental en México*. México D.F, México : Limusa.
- López, E. (1998). *El Problema del Biofouling en Intercambiadores de Calor-Condensadores Refrigerados con Agua de Mar*. Santander, España: Servicio de Pulicaciones de la Universidad de Cantabria.
- Marín, R. (2003). *Fisicoquímica y Microbiología de los Medios Acuáticos: Tratamiento y Control de Calidad de Aguas*. Madrid, España: Ediciones Díaz de Santos S.A.
- Matilainen, A., & Sillanpaa, M. (2010). *Removal of Natural Organic Matter from Drinking Water by Advanced Oxidation Processes*. Mikkeli, Finlandia: University of Eastern Finland.
- Meenakshi, G., & Roop, B. (2005). *Activated Carbon Adsorption*. Florida, Estados Unidos: Taylor and Francis Group.
- Meliton, A. (1995). *Fundamentos de Químicas de Suelos*. Caracas, Venezuela: Anauco Ediciones, C.A.
- Organización de las Naciones Unidas. (1992). *Manual de Sistemas de Labranza para América Latina*. Roma, Italia: Autor.
- Organización Panamericana de la Salud. (1988). *Control de la Calidad del Agua Potable en Sistemas de Abastecimiento PAra Pequeñas Comunidades. Guías Para la Calidad del Agua Potable*.
- Piper, C. (2010). Development of a Rapid Fractionation Tool for Natural Organic Matter . *United Utilities* , 35-36.
- Ramalho, R. (2003). *Tratamiento de Aguas Residuales* . Sevilla, España: Editorial Reverté S.A.
- Restrepo, I. (2007). *Avances en Investigación y Desarrollo en Agua y Saneamiento para el Cumplimiento de las Metas del Milenio*. Cali, Colombia: Universidad del Valle.
- Rodríguez. (2003). *Procesos de potabilización del agua e influencia del tratamiento de ozonización*. Madrid, España: Ediciones Días de Santos.
- Rodríguez, M. (2006). *Depuración de Aguas Residuales: Modelización de Procesos de Lodos Activados*. Madrid, España: Ministerio de Edicación y Ciencia.
- Roldán, G. (2003). *Bioindicación de la Calidad del Agua en Colombia*. Medellín, Colombia: Universidad de Antioquía.
- Romero, J. (1999). *Potabilización de Agua* (Tercera ed.). México DF, México: AlfaOmega.

- Stanley, E. (2007). *Introducción a la Química Ambiental*. México D.F, México : Ediciones REVERTÉ S.A de C.V.
- Villaseñor, J. (2001). *Eliminación Biológica de Fósforo en Aguas Residuales Urbanas*. Castilla, España: Universidad de Castilla.
- Walter, J., & Weber, J. (2003). *Control de la Calidad del Agua*. Barcelona, España: Reverté S.A.

Citas Web

- Calderón, F. (2009). *Determinación de la Demanda Bioquímica de Oxígeno por el método respirométrico*. Recuperado el 02 de Abril de 2015, de http://www.drcalderonlabs.com/Metodos/Analisis_De_Aguas/Determinacion_DBO5_Metodo_Respirometrico.htm
- EcuRed. (2010). *EcuRed: Adsorción*. Recuperado el 24 de Julio de 2015, de <http://www.ecured.cu/index.php/Adsorci%C3%B3n>
- Guizard, C. (1999). *Técnicas Membranarias de Filtración de Líquidos*. Recuperado el 19 de Abril de 2015, de <http://www.firp.ula.ve/archivos/cuadernos/S451B.pdf>
- Hyflux Membranes. (2008). *Microfiltration*. Recuperado el 18 de Abril de 2015, de <http://www.hyfluxmembranes.com/index.asp>
- Rodney, J. (2010). *Physical Chemistry: Methods, Techniques and Experiments*. Recuperado el 19 de Junio de 2015, de <http://infohost.nmt.edu/~jaltig/Langmuir.pdf>
- SIGMA-ALDRICH. (2015). *Amberlite IRA 958 Chloride Form*. Recuperado el 15 de Junio de 2015, de <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/fluka/06478?lang=en®ion=NI>
- SIGMA-ALDRICH. (2015). *Amberlyst® A21 free base*. Recuperado el 15 de Junio de 2015, de <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/216410?lang=en®ion=NI&gclid=CPjh-aLBn8YCFQqSaQodH1UOuw>
- SIGMA-ALDRICH. (2015). *Supelite DAX 8*. Recuperado el 19 de Junio de 2015, de <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/supelco/20278?lang=en®ion=NI>
- Valenzuela, C. (2005). *Academia de Ciencias Matemáticas, Físico-Químicas y Naturales de Granada*. Recuperado el 24 de Julio de 2015, de <http://wdb.ugr.es/~academia/discursos/5%20Cristobal%20Valenzuela%20Calahorro.pdf>

XI. ANEXOS

11.1. Método Espectrofotométrico de Medición de Color (2120.C)

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater

2120 COLOR*(1)

2120 A. Introduction

Color in water may result from the presence of natural metallic ions (iron and manganese), humus and peat materials, plankton, weeds, and industrial wastes. Color is removed to make a water suitable for general and industrial applications. Colored industrial wastewaters may require color removal before discharge into watercourses.

1. Definitions

The term “color” is used here to mean true color, that is, the color of water from which turbidity has been removed. The term “apparent color” includes not only color due to substances in solution, but also that due to suspended matter. Apparent color is determined on the original sample without filtration or centrifugation. In some highly colored industrial wastewaters color is contributed principally by colloidal or suspended material. In such cases both true color and apparent color should be determined.

2. Pretreatment for Turbidity Removal

To determine color by currently accepted methods, turbidity must be removed before analysis. Methods for removing turbidity without removing color vary. Filtration yields results that are reproducible from day to day and among laboratories. However, some filtration procedures also may remove some true color. Centrifugation avoids interaction of color with filter materials, but results vary with the sample nature and size and speed of the centrifuge. When sample dilution is necessary, whether it precedes or follows turbidity removal, it can alter the measured color.

Acceptable pretreatment procedures are included with each method. State the pretreatment method when reporting results.

3. Selection of Method

The visual comparison method is applicable to nearly all samples of potable water. Pollution by certain industrial wastes may produce unusual colors that cannot be matched. In this case use an instrumental method. A modification of the tristimulus and the spectrophotometric methods allows calculation of a single color value representing uniform chromaticity differences even when the sample exhibits color significantly different from that of platinum cobalt standards. For comparison of color values among laboratories, calibrate the visual method by the instrumental procedures.

4. Bibliography

OPTICAL SOCIETY OF AMERICA. 1943. Committee Report. The concept of color. *J. Opt. Soc.*

© Copyright 1999 by American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater

GHASSEM, M. & R.F. Christman. 1968. Properties of the yellow organic acids of natural waters. *Limnol. Oceanogr.* 13:583.

2120 C. Spectrophotometric Method

1. General Discussion

a. Principle: The color of a filtered sample is expressed in terms that describe the sensation realized when viewing the sample. The hue (red, green, yellow, etc.) is designated by the term "dominant wavelength," the degree of brightness by "luminance," and the saturation (pale, pastel, etc.) by "purity." These values are best determined from the light transmission characteristics of the filtered sample by means of a spectrophotometer.

b. Application: This method is applicable to potable and surface waters and to wastewaters, both domestic and industrial.

c. Interference: Turbidity interferes. Remove by the filtration method described below.

2. Apparatus

a. Spectrophotometer, having 10-mm absorption cells, a narrow (10-nm or less) spectral band, and an effective operating range from 400 to 700 nm.

b. Filtration system, consisting of the following (see Figure 2120:1):

- 1) *Filtration flasks,* 250-mL, with side tubes.
- 2) *Walter crucible holder.*
- 3) *Glass Gooch filtering crucible with fritted disk,* pore size 40 to 60 μm .
- 4) *Calcined filter aid* *#(2)
- 5) *Vacuum system.*

3. Procedure

a. Preparation of sample: Bring two 50-mL samples to room temperature. Use one sample at the original pH; adjust pH of the other to 7.6 by using sulfuric acid (H_2SO_4) and sodium hydroxide (NaOH) of such concentrations that the resulting volume change does not exceed 3%. A standard pH is necessary because of the variation of color with pH. Remove excessive quantities of suspended materials by centrifuging. Treat each sample separately, as follows:

Thoroughly mix 0.1 g filter aid in a 10-mL portion of centrifuged sample and filter to form a precoat in the filter crucible. Direct filtrate to waste flask as indicated in Figure 2120:1. Mix 40 mg filter aid in a 35-mL portion of centrifuged sample. With vacuum still on, filter through the precoat and pass filtrate to waste flask until clear; then direct clear-filtrate flow to clean flask by means of the three-way stopcock and collect 25 mL for the transmittance determination.

b. Determination of light transmission characteristics: Thoroughly clean 1-cm absorption

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater

cells with detergent and rinse with distilled water. Rinse twice with filtered sample, clean external surfaces with lens paper, and fill cell with filtered sample.

Determine transmittance values (in percent) at each visible wavelength value presented in Table 2120:I, using the 10 ordinates marked with an asterisk for fairly accurate work and all 30 ordinates for increased accuracy. Set instrument to read 100% transmittance on the distilled water blank and make all determinations with a narrow spectral band.

4. Calculation

a. Tabulate transmittance values corresponding to wavelengths shown in Columns *X*, *Y*, and *Z* in Table 2120:I. Total each transmittance column and multiply totals by the appropriate factors (for 10 or 30 ordinates) shown at the bottom of the table, to obtain tristimulus values *X*, *Y*, and *Z*. The tristimulus value *Y* is *percent luminance*.

b. Calculate the trichromatic coefficients *x* and *y* from the tristimulus values *X*, *Y*, and *Z* by the following equations:

$$x = \frac{X}{X + Y + Z}$$
$$y = \frac{Y}{X + Y + Z}$$

Locate point (*x*, *y*) on one of the chromaticity diagrams in Figure 2120:2 and determine the dominant wavelength (in nanometers) and the purity (in percent) directly from the diagram.

Determine hue from the dominant-wavelength value, according to the ranges in Table 2120:II.

5. Expression of Results

Express color characteristics (at pH 7.6 and at the original pH) in terms of *dominant wavelength* (nanometers, to the nearest unit), *hue* (e.g., blue, blue-green, etc.), *luminance* (percent, to the nearest tenth), and *purity* (percent, to the nearest unit). Report type of instrument (i.e., spectrophotometer), number of selected ordinates (10 or 30), and the spectral band width (nanometers) used.

6. Bibliography

HARDY, A.C. 1936. Handbook of Colorimetry. Technology Press, Boston, Mass.

11.2. Método Nefelométrico de Medición de Turbiedad (2130.A)

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater

2130 TURBIDITY*#(1)

2130 A. Introduction

1. Sources and Significance

Clarity of water is important in producing products destined for human consumption and in many manufacturing operations. Beverage producers, food processors, and potable water treatment plants drawing from a surface water source commonly rely on fluid-particle separation processes such as sedimentation and filtration to increase clarity and insure an acceptable product. The clarity of a natural body of water is an important determinant of its condition and productivity.

Turbidity in water is caused by suspended and colloidal matter such as clay, silt, finely divided organic and inorganic matter, and plankton and other microscopic organisms. Turbidity is an expression of the optical property that causes light to be scattered and absorbed rather than transmitted with no change in direction or flux level through the sample. Correlation of turbidity with the weight or particle number concentration of suspended matter is difficult because the size, shape, and refractive index of the particles affect the light-scattering properties of the suspension. When present in significant concentrations, particles consisting of light-absorbing materials such as activated carbon cause a negative interference. In low concentrations these particles tend to have a positive influence because they contribute to turbidity. The presence of dissolved, color-causing substances that absorb light may cause a negative interference. Some commercial instruments may have the capability of either correcting for a slight color interference or optically blanking out the color effect.

2. Selection of Method

Historically, the standard method for determination of turbidity has been based on the Jackson candle turbidimeter; however, the lowest turbidity value that can be measured directly on this device is 25 Jackson Turbidity Units (JTU). Because turbidities of water treated by conventional fluid-particle separation processes usually fall within the range of 0 to 1 unit, indirect secondary methods were developed to estimate turbidity. Electronic nephelometers are the preferred instruments for turbidity measurement.

Most commercial turbidimeters designed for measuring low turbidities give comparatively good indications of the intensity of light scattered in one particular direction, predominantly at right angles to the incident light. Turbidimeters with scattered-light detectors located at 90° to the incident beam are called nephelometers. Nephelometers are relatively unaffected by small differences in design parameters and therefore are specified as the standard instrument for measurement of low turbidities. Instruments of different make and model may vary in response.†#(2) However, interinstrument variation may be effectively negligible if good

© Copyright 1999 by American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater

user-prepared formazin. Most secondary standards have been carefully prepared by their manufacturer and should, if properly used, give good agreement with formazin. Prepare formazin primary standard only as a last resort. Proper application of secondary standards is specific for each make and model of nephelometer. Not all secondary standards have to be discarded when comparison with a primary standard shows that their turbidity value has changed. In some cases, the secondary standard should be simply relabeled with the new turbidity value. Always follow the manufacturer's directions.

4. Procedure

a. General measurement techniques: Proper measurement techniques are important in minimizing the effects of instrument variables as well as stray light and air bubbles. Regardless of the instrument used, the measurement will be more accurate, precise, and repeatable if close attention is paid to proper measurement techniques.

Measure turbidity immediately to prevent temperature changes and particle flocculation and sedimentation from changing sample characteristics. If flocculation is apparent, break up aggregates by agitation. Avoid dilution whenever possible. Particles suspended in the original sample may dissolve or otherwise change characteristics when the temperature changes or when the sample is diluted.

Remove air or other entrained gases in the sample before measurement. Preferably degas even if no bubbles are visible. Degas by applying a partial vacuum, adding a nonfoaming-type surfactant, using an ultrasonic bath, or applying heat. In some cases, two or more of these techniques may be combined for more effective bubble removal. For example, it may be necessary to combine addition of a surfactant with use of an ultrasonic bath for some severe conditions. Any of these techniques, if misapplied, can alter sample turbidity; *use with care*. If degassing cannot be applied, bubble formation will be minimized if the samples are maintained at the temperature and pressure of the water before sampling.

Do not remove air bubbles by letting sample stand for a period of time because during standing, turbidity-causing particulates may settle and sample temperature may change. Both of these conditions alter sample turbidity, resulting in a nonrepresentative measurement.

Condensation may occur on the outside surface of a sample cell when a cold sample is being measured in a warm, humid environment. This interferes with turbidity measurement. Remove all moisture from the outside of the sample cell before placing the cell in the instrument. If fogging recurs, let sample warm slightly by letting it stand at room temperature or by partially immersing it in a warm water bath for a short time. Make sure samples are again well mixed.

b. Nephelometer calibration: Follow the manufacturer's operating instructions. Run at least one standard in each instrument range to be used. Make certain the nephelometer gives stable readings in all sensitivity ranges used. Follow techniques outlined in ¶s 2b and 4a for care and handling of sample cells, degassing, and dealing with condensation.

c. Measurement of turbidity: Gently agitate sample. Wait until air bubbles disappear and pour sample into cell. When possible, pour well-mixed sample into cell and immerse it in an

© Copyright 1999 by American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater

ultrasonic bath for 1 to 2 s or apply vacuum degassing, causing complete bubble release. Read turbidity directly from instrument display.

d. Calibration of continuous turbidity monitors: Calibrate continuous turbidity monitors for low turbidities by determining turbidity of the water flowing out of them, using a laboratory-model nephelometer, or calibrate the instruments according to manufacturer's instructions with formazin primary standard or appropriate secondary standard.

5. Interpretation of Results

Report turbidity readings as follows:

| Turbidity Range <i>NTU</i> | Report to the Nearest <i>NTU</i> |
|-------------------------------|--|
| 0–1.0 | 0.05 |
| 1–10 | 0.1 |
| 10–40 | 1 |
| 40–100 | 5 |
| 100–400 | 10 |
| 400–1000 | 50 |
| >1000 | 100 |

When comparing water treatment efficiencies, do not estimate turbidity more closely than specified above. Uncertainties and discrepancies in turbidity measurements make it unlikely that results can be duplicated to greater precision than specified.

6. Reference

1. U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. 1993. Methods for Determination of Inorganic Substances in Environmental Samples. EPA-600/R/93/100 - Draft. Environmental Monitoring Systems Lab., Cincinnati, Ohio.

7. Bibliography

- HACH, C.C., R.D. VANOUS & J.M. HEER. 1985. Understanding Turbidity Measurement. Hach Co., Technical Information Ser., Booklet 11, Loveland, Colo.
- KATZ, E.L. 1986. The stability of turbidity in raw water and its relationship to chlorine demand. *J. Amer. Water Works Assoc.* 78:72.
- MCCOY, W.F. & B.H. OLSON. 1986. Relationship among turbidity, particle counts and bacteriological quality within water distribution lines. *Water Res.* 20:1023.
- BUCKLIN, K.E., G.A. MCFETERS & A. AMIRTHARAJAH. 1991. Penetration of coliform through municipal drinking water filters. *Water Res.* 25: 1013.

11.3. Método para Medición de pH (4500 H⁺)

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater

4500-H⁺ PH VALUE*#(1)

4500-H⁺ A. Introduction

1. Principles

Measurement of pH is one of the most important and frequently used tests in water chemistry. Practically every phase of water supply and wastewater treatment, e.g., acid-base neutralization, water softening, precipitation, coagulation, disinfection, and corrosion control, is pH-dependent. pH is used in alkalinity and carbon dioxide measurements and many other acid-base equilibria. At a given temperature the *intensity* of the acidic or basic character of a solution is indicated by pH or hydrogen ion activity. Alkalinity and acidity are the acid- and base-neutralizing capacities of a water and usually are expressed as milligrams CaCO₃ per liter. Buffer capacity is the amount of strong acid or base, usually expressed in moles per liter, needed to change the pH value of a 1-L sample by 1 unit. pH as defined by Sorenson¹ is $-\log [H^+]$; it is the “intensity” factor of acidity. Pure water is very slightly ionized and at equilibrium the ion product is

$$\begin{aligned} [H^+][OH^-] &= K_w & (1) \\ &= 1.01 \times 10^{-14} \text{ at } 25^\circ\text{C} \end{aligned}$$

and

$$\begin{aligned} [H^+] &= [OH^-] \\ &= 1.005 \times 10^{-7} \end{aligned}$$

where:

- [H⁺] = activity of hydrogen ions, moles/L,
- [OH⁻] = activity of hydroxyl ions, moles/L, and
- K_w = ion product of water.

Because of ionic interactions in all but very dilute solutions, it is necessary to use the “activity” of an ion and not its molar concentration. Use of the term pH assumes that the activity of the hydrogen ion, a_{H^+} , is being considered. The *approximate* equivalence to molarity, [H⁺] can be presumed only in very dilute solutions (ionic strength <0.1).

A logarithmic scale is convenient for expressing a wide range of ionic activities. Equation 1 in logarithmic form and corrected to reflect activity is:

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater

$$(-\log_{10} a_{\text{H}^+}) + (-\log_{10} a_{\text{OH}^-}) = 14 \quad (2)$$

or

$$\text{pH} + \text{pOH} = \text{p}K_w$$

where:

$$\text{pH} = -\log_{10} a_{\text{H}^+} \text{ and}$$

$$\text{pOH} = -\log_{10} a_{\text{OH}^-}$$

Equation 2 states that as pH increases pOH decreases correspondingly and vice versa because $\text{p}K_w$ is constant for a given temperature. At 25°C, pH 7.0 is neutral, the activities of the hydrogen and hydroxyl ions are equal, and each corresponds to an approximate activity of 10^{-7} moles/L. The neutral point is temperature-dependent and is pH 7.5 at 0°C and pH 6.5 at 60°C.

The pH value of a highly dilute solution is approximately the same as the negative common logarithm of the hydrogen ion concentration. Natural waters usually have pH values in the range of 4 to 9, and most are slightly basic because of the presence of bicarbonates and carbonates of the alkali and alkaline earth metals.

2. Reference

1. SORENSON, S. 1909. Über die Messung und die Bedeutung der Wasserstoff Ionen Konzentration bei Enzymatischen Prozessen. *Biochem. Z.* 21:131.

4500-H⁺ B. Electrometric Method

1. General Discussion

a. Principle: The basic principle of electrometric pH measurement is determination of the activity of the hydrogen ions by potentiometric measurement using a standard hydrogen electrode and a reference electrode. The hydrogen electrode consists of a platinum electrode across which hydrogen gas is bubbled at a pressure of 101 kPa. Because of difficulty in its use and the potential for poisoning the hydrogen electrode, the glass electrode commonly is used. The electromotive force (emf) produced in the glass electrode system varies linearly with pH. This linear relationship is described by plotting the measured emf against the pH of different buffers. Sample pH is determined by extrapolation.

Because single ion activities such as a_{H^+} cannot be measured, pH is defined operationally on a potentiometric scale. The pH measuring instrument is calibrated potentiometrically with an indicating (glass) electrode and a reference electrode using National Institute of Standards and

© Copyright 1999 by American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater

2 months or more by adding one thymol crystal (8 mm diam) per 200 mL solution.

c. Saturated calcium hydroxide solution: Calcine a well-washed, low-alkali grade CaCO_3 in a platinum dish by igniting for 1 h at 1000°C . Cool, hydrate by slowly adding distilled water with stirring, and heat to boiling. Cool, filter, and collect solid Ca(OH)_2 on a fritted glass filter of medium porosity. Dry at 110°C , cool, and pulverize to uniformly fine granules. Vigorously shake an excess of fine granules with distilled water in a stoppered polyethylene bottle. Let temperature come to 25°C after mixing. Filter supernatant under suction through a sintered glass filter of medium porosity and use filtrate as the buffer solution. Discard buffer solution when atmospheric CO_2 causes turbidity to appear.

d. Auxiliary solutions: 0.1N NaOH, 0.1N HCl, 5N HCl (dilute five volumes 6N HCl with one volume distilled water), and acid potassium fluoride solution (dissolve 2 g KF in 2 mL conc H_2SO_4 and dilute to 100 mL with distilled water).

4. Procedure

a. Instrument calibration: In each case follow manufacturer's instructions for pH meter and for storage and preparation of electrodes for use. Recommended solutions for short-term storage of electrodes vary with type of electrode and manufacturer, but generally have a conductivity greater than $4000 \mu\text{mhos/cm}$. Tap water is a better substitute than distilled water, but pH 4 buffer is best for the single glass electrode and saturated KCl is preferred for a calomel and Ag/AgCl reference electrode. Saturated KCl is the preferred solution for a combination electrode. Keep electrodes wet by returning them to storage solution whenever pH meter is not in use.

Before use, remove electrodes from storage solution, rinse, blot dry with a soft tissue, place in initial buffer solution, and set the isopotential point (¶ 2a above). Select a second buffer within 2 pH units of sample pH and bring sample and buffer to same temperature, which may be the room temperature, a fixed temperature such as 25°C , or the temperature of a fresh sample. Remove electrodes from first buffer, rinse thoroughly with distilled water, blot dry, and immerse in second buffer. Record temperature of measurement and adjust temperature dial on meter so that meter indicates pH value of buffer at test temperature (this is a slope adjustment).

Use the pH value listed in the tables for the buffer used at the test temperature. Remove electrodes from second buffer, rinse thoroughly with distilled water and dry electrodes as indicated above. Immerse in a third buffer below pH 10, approximately 3 pH units different from the second; the reading should be within 0.1 unit for the pH of the third buffer. If the meter response shows a difference greater than 0.1 pH unit from expected value, look for trouble with the electrodes or potentiometer (see ¶ 5a and ¶ 5b below).

The purpose of standardization is to adjust the response of the glass electrode to the instrument. When only occasional pH measurements are made standardize instrument before each measurement. When frequent measurements are made and the instrument is stable, standardize less frequently. If sample pH values vary widely, standardize for each sample with a buffer having a pH within 1 to 2 pH units of the sample.

© Copyright 1999 by American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater

b. Sample analysis: Establish equilibrium between electrodes and sample by stirring sample to insure homogeneity; stir gently to minimize carbon dioxide entrainment. For buffered samples or those of high ionic strength, condition electrodes after cleaning by dipping them into sample for 1 min. Blot dry, immerse in a fresh portion of the same sample, and read pH.

With dilute, poorly buffered solutions, equilibrate electrodes by immersing in three or four successive portions of sample. Take a fresh sample to measure pH.

5. Trouble Shooting

a. Potentiometer: To locate trouble source disconnect electrodes and, using a short-circuit strap, connect reference electrode terminal to glass electrode terminal. Observe change in pH when instrument calibration knob is adjusted. If potentiometer is operating properly, it will respond rapidly and evenly to changes in calibration over a wide scale range. A faulty potentiometer will fail to respond, will react erratically, or will show a drift upon adjustment. Switch to the millivolt scale on which the meter should read zero. If inexperienced, do not attempt potentiometer repair other than maintenance as described in instrument manual.

b. Electrodes: If potentiometer is functioning properly, look for the instrument fault in the electrode pair. Substitute one electrode at a time and cross-check with two buffers that are about 4 pH units apart. A deviation greater than 0.1 pH unit indicates a faulty electrode. Glass electrodes fail because of scratches, deterioration, or accumulation of debris on the glass surface. Rejuvenate electrode by alternately immersing it three times each in 0.1N HCl and 0.1N NaOH. If this fails, immerse tip in KF solution for 30 s. After rejuvenation, soak in pH 7.0 buffer overnight. Rinse and store in pH 7.0 buffer. Rinse again with distilled water before use. Protein coatings can be removed by soaking glass electrodes in a 10% pepsin solution adjusted to pH 1 to 2.

To check reference electrode, oppose the emf of a questionable reference electrode against another one of the same type that is known to be good. Using an adapter, plug good reference electrode into glass electrode jack of potentiometer; then plug questioned electrode into reference electrode jack. Set meter to read millivolts and take readings with both electrodes immersed in the same electrolyte (KCl) solution and then in the same buffer solution. The millivolt readings should be 0 ± 5 mV for both solutions. If different electrodes are used, i.e., silver: silver-chloride against calomel or vice versa, the reading will be 44 ± 5 mV for a good reference electrode.

Reference electrode troubles generally are traceable to a clogged junction. Interruption of the continuous trickle of electrolyte through the junction causes increase in response time and drift in reading. Clear a clogged junction by applying suction to the tip or by boiling tip in distilled water until the electrolyte flows freely when suction is applied to tip or pressure is applied to the fill hole. Replaceable junctions are available commercially.

6. Precision and Bias

By careful use of a laboratory pH meter with good electrodes, a precision of ± 0.02 pH unit and an accuracy of ± 0.05 pH unit can be achieved. However, ± 0.1 pH unit represents the limit of

11.4 Tratamientos del Diseño Experimental

Tabla 11.1 Tratamientos del Diseño Experimental

| Tratamiento | pH | Tipo de Sustancia | Tipo de Resina | Concentración (mg/L) |
|-------------|----|--------------------------------|----------------|----------------------|
| 1 | 6 | AH | DAX-8 | 3.75 |
| 2 | 6 | AT | DAX-8 | 3.75 |
| 3 | 6 | (AH,50%)+(AT,50%) ¹ | IRA 958 | 1 |
| 4 | 6 | AT | Amberlyst A-21 | 7.5 |
| 5 | 6 | (AH,25%)+(AT,75%) | DAX-8 | 3.75 |
| 6 | 6 | AT | Amberlyst A-21 | 3.75 |
| 7 | 6 | AH | IRA 958 | 1 |
| 8 | 6 | (AH,50%)+(AT,50%) | IRA 958 | 3.75 |
| 9 | 6 | (AH,25%)+(AT,75%) | DAX-8 | 1 |
| 10 | 6 | AT | IRA 958 | 1 |
| 11 | 6 | AH | IRA 958 | 7.5 |
| 12 | 6 | AH | Amberlyst A-21 | 1 |
| 13 | 6 | AT | IRA 958 | 3.75 |
| 14 | 6 | (AH,75%)+(AT,25%) | Amberlyst A-21 | 3.75 |
| 15 | 6 | (AH,25%)+(AT,75%) | DAX-8 | 7.5 |
| 16 | 6 | (AH,75%)+(AT,25%) | Amberlyst A-21 | 7.5 |
| 17 | 6 | AH | Amberlyst A-21 | 7.5 |
| 18 | 6 | AH | Amberlyst A-21 | 3.75 |
| 19 | 6 | AT | IRA 958 | 7.5 |
| 20 | 6 | (AH,50%)+(AT,50%) | IRA 958 | 7.5 |
| 21 | 6 | AT | DAX-8 | 1 |
| 22 | 6 | AT | Amberlyst A-21 | 1 |
| 23 | 6 | AT | DAX-8 | 7.5 |
| 24 | 6 | AH | DAX-8 | 1 |
| 25 | 6 | AH | DAX-8 | 7.5 |
| 26 | 6 | AH | IRA 958 | 3.75 |
| 27 | 6 | (AH,75%)+(AT,25%) | Amberlyst A-21 | 1 |
| 28 | 7 | (AH,50%)+(AT,50%) | DAX-8 | 1 |
| 29 | 7 | (AH,25%)+(AT,75%) | IRA 958 | 3.75 |
| 30 | 7 | AH | DAX-8 | 3.75 |
| 31 | 7 | AT | DAX-8 | 7.5 |
| 32 | 7 | AH | IRA 958 | 1 |
| 33 | 7 | AH | DAX-8 | 1 |

¹ Los valores que se encuentran entre paréntesis, corresponden al ácido y al porcentaje en peso que cada uno aporta a la concentración correspondiente.

| | | | | |
|----|---|-------------------|----------------|------|
| 34 | 7 | (AH,50%)+(AT,50%) | Amberlyst A-21 | 1 |
| 35 | 7 | AH | IRA 958 | 3.75 |
| 36 | 7 | (AH,75%)+(AT,25%) | DAX-8 | 3.75 |
| 37 | 7 | (AH,50%)+(AT,50%) | Amberlyst A-21 | 3.75 |
| 38 | 7 | (AH,25%)+(AT,75%) | IRA 958 | 1 |
| 39 | 7 | AT | Amberlyst A-21 | 1 |
| 40 | 7 | AT | Amberlyst A-21 | 3.75 |
| 41 | 7 | AT | Amberlyst A-21 | 7.5 |
| 42 | 7 | (AH,75%)+(AT,25%) | DAX-8 | 7.5 |
| 43 | 7 | (AH,25%)+(AT,75%) | IRA 958 | 7.5 |
| 44 | 7 | AT | DAX-8 | 1 |
| 45 | 7 | AH | IRA 958 | 7.5 |
| 46 | 7 | AH | Amberlyst A-21 | 7.5 |
| 47 | 7 | AT | DAX-8 | 3.75 |
| 48 | 7 | AH | Amberlyst A-21 | 3.75 |
| 49 | 7 | AT | IRA 958 | 3.75 |
| 50 | 7 | AH | DAX-8 | 7.5 |
| 51 | 7 | AT | IRA 958 | 1 |
| 52 | 7 | (AH,50%)+(AT,50%) | Amberlyst A-21 | 7.5 |
| 53 | 7 | AH | Amberlyst A-21 | 1 |
| 54 | 7 | AT | IRA | 7.5 |
| 55 | 8 | AH | Amberlyst A-21 | 1 |
| 56 | 8 | (AH,50%)+(AT,50%) | DAX-8 | 3.75 |
| 57 | 8 | AH | DAX-8 | 1 |
| 58 | 8 | (AH,75%)+(AT,25%) | IRA 958 | 1 |
| 59 | 8 | AH | Amberlyst A-21 | 7.5 |
| 60 | 8 | AT | IRA 958 | 3.75 |
| 61 | 8 | AT | Amberlyst A-21 | 7.5 |
| 62 | 8 | AH | IRA 958 | 1 |
| 63 | 8 | AT | DAX-8 | 1 |
| 64 | 8 | AH | Amberlyst A-21 | 3.75 |
| 65 | 8 | (AH,25%)+(AF,75%) | Amberlyst A-21 | 1 |
| 66 | 8 | AH | IRA 958 | 7.5 |
| 67 | 8 | AT | DAX-8 | 3.75 |
| 68 | 8 | AH | DAX-8 | 7.5 |
| 69 | 8 | AH | DAX-8 | 3.75 |
| 70 | 8 | (AH,25%)+(AT,75%) | Amberlyst A-21 | 3.75 |
| 71 | 8 | AT | IRA 958 | 7.5 |
| 72 | 8 | AT | Amberlyst A-21 | 3.75 |

| | | | | |
|----|---|-------------------|----------------|------|
| 73 | 8 | (AH,75%)+(AT,25%) | IRA 958 | 7.5 |
| 74 | 8 | (AH,25%)+(AT,75%) | Amberlyst A-21 | 7.5 |
| 75 | 8 | AT | Amberlyst A-21 | 1 |
| 76 | 8 | AT | DAX-8 | 7.5 |
| 77 | 8 | AH | IRA 958 | 3.75 |
| 78 | 8 | (AH,75%)+(AT,25%) | IRA 958 | 3.75 |
| 79 | 8 | AT | IRA 958 | 1 |
| 80 | 8 | (AH,50%)+(AT,50%) | DAX-8 | 7.5 |
| 81 | 8 | (AH,50%)+(AT,50%) | DAX-8 | 1 |