

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA

FACULTAD DE INGENIERIA AMBIENTAL



REMOCION DE PRECURSORES DE
TRIHALOMETANOS POR MEDIO DE FILTROS
DE CARBON ORGANICO

TESIS

PARA OPTAR EL TITULO PROFESIONAL DE

INGENIERO SANITARIO

MARIA DEL CARMEN QUEVEDO CAIÑA

SOFIA MARCELINA GOMEZ PAHUACHO

LIMA - PERU

1993

A nuestros asesores por sus consejos y el apoyo brindado en este trabajo; al Dr. Kazuhiko Ikeda por su entrega, a nuestra amiga Quim. María Luisa Esparza por su confianza y al Ing. Victor Maldonado por su dedicación.

Al Centro Panamericano de
Ingeniería Sanitaria y Ciencias
del Ambiente (CEPIS), por el
invalorable apoyo brindado en la
realización del presente
trabajo.

A todas las personas que colaboraron de alguna u otra manera en la realización del presente estudio, especialmente al Sr. Alvaro Rojas S.

A mis padres por su esfuerzo y paciencia, a mi esposo por su confianza y a mi hijo por la fuerza y entereza , a mi mejor amiga y compañera de Tesis por su paciencia y confianza; y sobre todo a Dios por el permitirme estar hoy .

S.G.P.

A mis padres por su esfuerzo, comprensión y confianza, a mis hermanos por su apoyo y paciencia, a mi compañera de Tesis por su paciencia y comprensión, a mis amigos por brindarme su amistad y sobre todo a Dios por el permitirme lograr este anhelo.

M M.Q.C.

INDICE

	Pág.
INTRODUCCION	9
- OBJETIVOS Y ALCANCES	11
- CONTENIDO DEL ESTUDIO	13
CAPITULO I	
1. COMPUESTOS ORGÁNICOS EN EL AGUA	
1.1 CONTAMINACIÓN DE LAS AGUAS SUPERFICIALES POR CARGA ORGÁNICA	16
1.1.1 PARÁMETROS INDICADORES DE CALIDAD	19
- CARBÓN ORGÁNICO TOTAL (COT)	19
- DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXIGENO (DBO)	20
- DEMANDA QUÍMICA DE OXIGENO (DQO)	21
- DEMANDA DE CLORO	21
1.2 COMPUESTOS ORGÁNICOS EN EL AGUA	22
1.2.1 COMPUESTOS ORGÁNICOS	22
1.2.2 PRESENCIA DE COMPUESTOS ORGÁNICOS EN AGUAS DE CONSUMO HUMANO	24
1.2.3 CLASIFICACIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS	25
1.2.4 METODOLOGIAS ANALITICAS PARA COMPUESTOS ORGÁNICOS ESPECIFICOS	27
- SEPARACIÓN DE COMPUESTOS ORGANICOS	27
- IDENTIFICACION Y CUANTIFICACION DE COMPUESTOS ORGANICOS	28
1.3 PRECURSORES DE TRIHALOMETANOS	30
1.3.1 NATURALEZA DE LOS PRECURSORES DE TRIHALOMETANOS	30
1.3.2 ACIDOS FULVICOS Y HUMICOS	31
- MEDICION DE ACIDOS FULVICOS Y HUMICOS	32
1.3.3 REMOCION DE LOS PRECURSORES DE TRIHALOMETANOS	33
- EFECTOS DE LA COAGULACION-FLOCULACION EN LA REMOCION DE PRECURSORES DE THMs.	34
1.4 TRIHALOMETANOS	36
1.4.1 NATURALEZA DE LOS TRIHALOMETANOS	37
1.4.2 MECANISMO DE FORMACION DE TRIHALOMETANOS	39

1.4.3	CARACTERISTICAS FISICAS Y QUIMICAS DE LOS TRIHALOMETANOS	41
1.4.4	FACTORES QUE INFLUYEN EN SU FORMACION	42
1.4.5	ANALISIS DE LOS TRIHALOMETANOS	46
1.4.6	CONTROL DE LOS TRIHALOMETANOS	47
1.4.7	EFFECTOS SOBRE LA SALUD	48

CAPITULO II

2.	ADSORCION DE COMPUESTOS ORGANICOS	52
2.1	PRINCIPIOS DE ADSORCION	53
2.2	DESCRIPCION DE INTERACCIONES DE EQUILIBRIO DE ADSORCION	56
2.3	ADSORCION DINAMICA Y PREDICCION DE MODELOS	59
2.3.1	CINETICA DE ADSORCION	62

CAPITULO III

3.	REMOCION DE COMPUESTOS ORGANICOS DEL AGUA USANDO MEDIOS ADSORBENTES	67
3.1	PRINCIPALES CARACTERISTICAS DE LOS MEDIOS ADSORBENTES	67
3.1.1	RESINAS: RESINA XAD-8	68
	- PROPIEDADES Y ESTRUCTURA	69
	- FACTORES QUE AFECTAN LA ADSORCION	72
	- REGENERACION DE RESINAS	84
	- METODOS DE LIMPIEZA	86
3.1.2	CARBON ACTIVADO	88
	- CARBON ACTIVADO-ADSORCION	91
	- PREPARACION DEL CARBON ACTIVADO	95
	- ESTRUCTURA Y PROPIEDADES	100
	- FACTORES QUE AFECTAN LA ADSORCION	101
	- REGENERACION DEL CARBON ACTIVADO	110
3.1.3	CARBON ORGANICO Y CARBON ORGANICO CON ALUMINA	110
	- ELABORACION DEL CARBON ORGANICO	111

CAPITULO IV

4.	METODOLOGIA DE LA INVESTIGACION A NIVEL DE LABORATORIO	117
4.1	CARACTERIZACION DEL AGUA A TRATAR (AGUA	

RESIDUAL-CARAPONGO, AGUA DE BOCATOMA Y AGUA FILTRADA-PLANTA LA ATARJEA)	119
4.1.1 PARAMETROS QUIMICOS: DBO, DQO, DEMANDA DE CLORO	119
4.1.2 PARAMETROS FISICOS: pH, T, TURBIEDAD	120
4.2 METODOS ANALITICOS PROPUESTOS PARA DETERMINAR SUSTANCIAS HUMICAS:	120
4.2.1 ACIDOS FULVICOS Y HUMICOS	120
4.3 REMOCION CONVENCIONAL DEL AGUA CON PRUEBA DE JARRAS (COAGULACION-FLOCULACION)	126
4.3.1 PARAMETROS FISICOS	127
4.3.2 PRUEBA DE JARRAS	127
4.4 REMOCION DE COMPUESTOS ORGANICOS DEL AGUA USANDO MEDIOS ADSORBENTES	130
4.4.1 PARAMETROS FISICOS QUIMICOS.	130
4.4.2 PRUEBAS EN COLUMNAS DE CARBON	131
- CARBON ACTIVADO	131
- CARBON ORGANICO VEGETAL	134
- CARBON ORGANICO VEGETAL CON ALUMINA	135
4.5 EVALUACION DE COMPUESTOS DE RIESGO PARA LA SALUD (TRIHALOMETANOS).	137

CAPITULO V

5. RESULTADOS

5.1 RESULTADOS DE LA METODOLOGIA DE DETERMINACION DE ACIDOS FULVICOS	139
5.1.1 PRINCIPALES CARACTERISTICAS DE LA MUESTRA QUINUAL.	139
5.1.2 RESULTADOS DE LA DETERMINACION DE ACIDOS FULVICOS EXTRAIDOS CON RESINA XAD-8	140
5.2 RESULTADOS DE LAS PRUEBAS DE REMOCION DE PRECURSORES DE THM ₈	142
5.2.1 PRINCIPALES CARACTERISTICAS DEL AGUA A TRATAR.	142
5.2.2 CARBON ORGANICO TOTAL (COT)	143
5.3 RESULTADOS DE PRUEBA DE JARRAS EN REMOCION DE PRECURSORE DE THM ₈	145
5.4 REMOCION DE COMPUESTOS ORGANICOS EN COLUMNAS CON LOS TRES TIPOS DE CARBON	148

5.5	TRIHALOMETANOS	149
5.6	RESUMEN DE RESULTADOS	151
5.6.1	PRINCIPALES CARACTERISTICAS DE LA MUESTRA QUINUAL	151
5.6.2	RESULTADOS DE LA DETERMINACION DE ACIDOS FULVICOS EXTRAIDOS CON RESINA XAD-8	151
5.6.3	PRINCIPALES CARACTERISTICAS FISICAS Y QUIMICAS DEL AGUA A TRATAR	152
5.6.4	RESULTADOS DE CARBON ORGANICO TOTAL	153
5.6.5	RESULTADOS PRUEBA DE JARRAS	153
5.6.6	REMOCION DE COMPUESTOS ORGANICOS CON FILTROS DE CARBON	155
5.6.7	REMOCION DE TRIHALOMETANOS (THM ₈)	155

CAPITULO VI

6.	COSTOS A NIVEL DE LABORATORIO	158
6.1	COSTOS DE LA INVESTIGACION	160
6.1.1	COSTO DEL PRODUCTO QUIMICO	160
6.1.1.1	CARBON ORGANICO	160
6.1.1.2	CARBON ACTIVADO	161
6.1.1.3	CARBON ORGANICO TRATADO CON ALUMINA	161
6.1.2	COSTO DEL ACONDICIONAMIENTO Y EQUIPO	161
6.1.3	COSTO DE LOS ANALISIS FISICO-QUIMICOS	162
6.1.4	COSTO DE LA MANO DE OBRA	163
6.1.5	RESUMEN GENERAL DE COSTOS	163
6.1.5.1	COSTO UNITARIO DEL ANALISIS CON CARBON ORGANICO PARA 300 ml	163
6.1.5.2	COSTO UNITARIO DEL ANALISIS CON CARBON ACTIVADO PARA 300 ml	164
6.1.5.3	COSTO UNITARIO DEL ANALISIS CON CARBON ORGANICO CON ALUMINA PARA 300 ml	164
6.1.6	COMPARACION DE COSTOS CON LOS TRES TIPOS DE CARBON UTILIZADOS	165
6.2	COSTO REFERENCIAL DEL TRATAMIENTO EN \$/M ³ DE AGUA	165
6.2.1	COSTO DEL PRODUCTO QUIMICO POR M ³	165
6.2.1.1	CARBON ORGANICO (por m ³)	166

6.2.1.2 CARBON ACTIVADO (por m ³)	166
6.2.1.3 CARBON ORGANICO TRATADO CON ALUMINA (por m ³)	166
CAPITULO VII	
7. DISCUSION DE RESULTADOS	169
CAPITULO VIII	
8. CONCLUSIONES	173
- RECOMENDACIONES	175
- OBSERVACIONES	177
CAPITULO IX	
9. ANEXOS	180
- GLOSARIO	269
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	274

INTRODUCCION

INTRODUCCION .-

Desde hace muchos años la humanidad enfrentó las epidemias ocasionadas por la presencia de agentes patógenos en el agua, prácticamente sin disponer de un mecanismo para su defensa.

Desde tiempos muy remotos el hombre se ha preocupado en mejorar su calidad de vida, su medio ambiente y las condiciones higiénicas sanitarias de su habitad. Por lo cual ha incidido en obtener una mejor calidad de agua en un principio por razones estéticas, pero posteriormente para preservar la salud, porque conoce que una mala calidad de agua produce el deterioro de la salud para quienes la consumen.

Es así que el ser humano ha utilizado desde tiempos inmemoriales diversos tipos de sustancias o compuestos para tratar el agua, uno de los cuales es el carbón activado. El cual fue utilizado inicialmente para dos propósitos: como combustible y en la medicina; conociéndose además que su uso para el tratamiento del agua data desde 200 años A. de C. Pero, ese poder adsorptivo no fue definitivamente reconocido hasta 1773 cuando Karl Willich Scheele, un químico alemán verificó mediante experimentos el poder del carbón para adsorber gases.

En la actualidad el carbón activado es utilizado para el tratamiento del agua en industrias, para pequeños flujos de agua o en países desarrollados para el abastecimiento de agua de la población, sobre todo cuando se quiere eliminar del agua compuestos de tipo orgánico que dan cierta coloración al agua, es decir si se quiere purificar el agua químicamente. Pero, el carbón activado a pesar de ser eficiente no es económico para ser usado en el abastecimiento de agua de la población.

Por tal motivo esta investigación busca una alternativa de tratamiento de agua más económica acorde con nuestra realidad logrando eliminar una de las partes de la cadena de formación de Trihalometanos. Efectuándose para ello pruebas de remoción de precursores de Trihalometanos mediante filtros de carbón orgánico a escala de laboratorio que nos permita tener una serie de datos a un bajo costo, si se les compara con pruebas a escala piloto y que servirán de ser positivas para diseñar las plantas piloto a escala media o por lo menos como primer paso que servirán de base para que futuras investigaciones determinen las condiciones óptimas de diseño para filtros de carbón.

OBJETIVO.-

La presente investigación tiene por finalidad el remover los precursores de Trihalometanos como ácidos fúlvicos por medio de filtros de carbón orgánico (tratado o no con alúmina) en el agua potable.

Encontrar una alternativa de medio filtrante adsorbente de remoción de precursores de trihalometanos.

Así como conocer la eficiencia de remoción de precursores de Trihalometanos por medio de filtros de carbón orgánico con respecto a los filtros de carbón activado; en la búsqueda de una alternativa de tratamiento para remover a estos compuestos.

ALCANCES.-

Para diseñar sistemas a escala es necesario evaluar progresivamente tres niveles de investigación:

- 1.- Pequeña escala de laboratorio usando agua coloreada en forma artificial y agua natural.
- 2.- Planta piloto a escala media usando agua natural.
- 3.- Módulo completo a escala natural.

Dentro de este contexto la presente tesis tiene como meta el cumplir con la primera etapa de la investigación referida, con la ejecución de las pruebas a escala de

laboratorio con aguas naturales.

Para lo cual se ha tenido en consideración lo sgte.:

- Adaptar y desarrollar una metodología para la medición de ácidos fúlvicos mediante adsorción con fase sólida (resina); ya que este tipo de compuesto sería uno de los parámetros a evaluar.
- Establecer la eficiencia del carbón orgánico y carbón orgánico tratado con alúmina comparándolos con el carbón activado.
- Establecer los criterios preliminares para propuesta de investigación del uso del carbón con filtros a escala piloto en una planta de tratamiento de agua.

CONTENIDO DEL ESTUDIO.-

Esta investigación abarca primera etapa del sistema de investigación es decir, la realización de pruebas a escala de laboratorio.

Dentro de este contexto se efectuó la investigación en tres fases:

La primera fase involucra el diseño y/o evaluación de una metodología para la determinación y cuantificación de precursores de THMs como ácidos fúlvicos; seleccionándose para ello la resina XAD-8 para la columna de extracción y preparándose una muestra artificial con una alta concentración de compuestos orgánicos que llamamos "muestra Quinual".

Comprobada la metodología se continuo con la segunda fase de la investigación, que comprende la remoción de precursores de THMs por medio de pruebas de Jarras según se señala en 4.3 y por medio de filtros adsorbentes. Las pruebas con los tres tipos de carbón como medio adsorbente se llevaron a cabo con las sgtes .muestras de agua: el agua residual doméstica de Carapongo, la bocatoma y el agua filtrada de la Atarjea

Y, por último dentro de lo que corresponde a la tercera fase se realizó la prueba de determinación de THMs en la muestra de Carapongo y diversas extracciones con los tres

tipos de carbón con el fin de comparar la efectividad de estos medios adsorbentes para remover a éstos compuestos.

CAPITULO I

I.- COMPUESTOS ORGANICOS EN EL AGUA

1.1 CONTAMINACION DE LAS AGUAS SUPERFICIALES POR CARGA ORGANICA

Los colectores públicos reciben las aguas residuales tanto domésticas como industriales a través de interceptores, y sus efluentes son evacuados y descargados a un curso receptor (río, lago, mar). El vertimiento de aguas residuales crudas en cursos de agua constituye un problema complejo, de intensidad y variabilidad de acuerdo a las condiciones del desecho (caudal, naturaleza, y concentración), y del curso receptor (caudal, características físico-químicas y bacteriológicas).

Las aguas residuales o desechos vertidos en cuerpos receptores influyen en el aumento de las concentraciones de nutrientes en las aguas, y de materia orgánica que requieren de oxígeno para su oxidación; además de microorganismos patógenos y en muchos casos sustancias tóxicas, que alteran la vida acuática del curso receptor.

Las aguas residuales tienen características físicas, químicas y biológicas, que permiten su clasificación en fuerte, media y débil; ver en la tabla 1.1 (1).

Los métodos mas comunes relacionados con la medición de la materia orgánica presente en el agua son: Carbono Orgánico Total (COT), Demanda química de oxígeno (DQO) y Demanda bioquímica de Oxígeno (DBO); que son técnicas internacionales de la medición de la calidad del agua.

Otro parámetro que puede usarse es la demanda de cloro (DCl_2), cuyo resultado sirve para complementar los datos obtenidos en las pruebas de DBO, DQO, y COT, (materia orgánica del agua), y así evaluar la potencialidad de que esta materia orgánica forme compuestos organoclorados.

COMPOSICION TIPICA DEL AGUA RESIDUAL DOMESTICO

CONSTITUYENTE	CONCENTRACION (mg/l)		
	FUERTE	MEDIA	DEBIL
- Sólidos totales	1200	700	350
Disueltos	850	500	250
Fijos	525	300	145
Volátiles	325	200	105
- Sólidos Suspendidos	350	200	100
Fijos	75	50	30
Volátiles	275	150	70
Sólidos sedimentables (ml/l)	20	10	5
- Demanda bioquímica de Oxígeno (DBO ₅ a 20°C)	300	200	100
- Carbón Orgánico Total (COT)	300	200	100
- Demanda Química de Oxígeno (DQO)	1000	500	250
- Nitrógeno (total como N)	85	40	20
Orgánico	35	15	8
Amoniacal libre	50	25	12
- Nitritos	0	0	0
- Nitratos	0	0	0
- Fósforo (total como P)	20	10	6
Orgánico	5	3	2
Inorgánico	15	7	4
- Cloruros	100	50	30
- Alcalinidad (como CaCO ₃)	200	100	50

Ref. (1)

TABLA 1.1

1.1.1.1 PARAMETROS INDICADORES DE CALIDAD

1.1.1.1.1 CARBON ORGANICO TOTAL (COT):

Parámetro que mide la concentración de materia orgánica en pequeñas concentraciones, presente en el agua. El ensayo se lleva a cabo inyectando un volumen conocido de muestra en un horno a alta temperatura; en presencia de un catalizador, el carbono orgánico se oxida a anhídrido carbónico, que es medido con un detector infrarrojo.

La aereación y acidificación de la muestra antes del análisis elimina errores debidos a la presencia de carbono inorgánico. El ensayo puede realizarse en muy poco tiempo; no obstante algunos compuestos orgánicos existentes pueden no oxidarse y el valor medido de COT será ligeramente inferior a la cantidad real presente en la muestra.

Valores normales de COT en aguas residuales varían desde una concentración máxima de 300 mg/l hasta 100 mg/l (1).

1.1.1.2 DEMANDA BIOQUIMICA DE OXIGENO (DBO):

Es un ensayo de simulación que sirve para determinar la cantidad de oxígeno requerido por una población microbiana (bacterias) para la oxidación bioquímica de la materia orgánica presente en la muestra analizada.

La demanda de oxígeno presente en las aguas negras y desechos industriales son debidos a los siguientes tipos de materia:

- 1) Materia Orgánica Carbonosa.- Fuentes de nutrientes para los organismos aerobios.
- 2) Materia Nitrogenada Oxidable.- Derivados de los nitritos, amoníaco y nitrógeno orgánico. Son nutrientes de bacterias específicas.
- 3) Ciertos compuestos químicos reductores como hierro ferroso, sulfito y sulfuros que reaccionan con el oxígeno molecularmente disuelto.

En las aguas domésticas crudas la mayor parte de la demanda de oxígeno se debe a la materia del primer grupo.

En los efluentes de sistemas de tratamiento biológico parte de la demanda de oxígeno puede deberse a materia del segundo grupo (3).

1.1.1.3 DEMANDA QUIMICA DE OXIGENO (DQO):

Es un ensayo de laboratorio que mide el oxígeno equivalente a la fracción de la materia orgánica presente en la muestra que es susceptible a oxidación en medio ácido. Incluye materia orgánica de origen vegetal como los ácidos húmicos y fúlvicos.

Una de las limitaciones de la DQO es la dificultad de diferenciar entre materia orgánica biológicamente oxidable y materia orgánica biológicamente inerte; además no permite medir la velocidad de estabilización de materia biológicamente oxidable en condiciones normales (2,3).

1.1.1.4 DEMANDA DE CLORO -

La demanda de cloro de un agua es igual

a la diferencia entre la cantidad de cloro añadido y la cantidad de cloro libre y/o combinado que queda al final de un período de contacto específico. Este valor varía según la cantidad de cloro añadido, la temperatura, el pH y el tiempo de contacto.

Es la parte del cloro añadido que reacciona con una serie de compuestos orgánicos e inorgánicos perdiendo su poder desinfectante al producir cloruros, ácido clorhídrico, óxido de nitrógeno y una serie de compuestos con o sin moléculas de cloro en su estructura (3).

1.2 COMPUESTOS ORGANICOS EN EL AGUA

1.2.1 COMPUESTOS ORGANICOS

El término "orgánico", fue introducido dentro de la terminología química para clasificar sustancias químicas asociadas que tienen como elemento principal al carbono y están relacionadas con organismos vegetales y animales.

La designación "orgánico" pierde connotación con la obtención de compuestos sintéticos, no

asociados con organismos vivos; este término ha persistido por convención para clasificar un grupo de compuestos químicos que tienen características comunes; por ejemplo todos ellos contienen carbón como elemento esencial en su estructura química.

Todos estos compuestos contienen principalmente Hidrógeno, Oxígeno y Nitrógeno, sin embargo también pueden contener Halógenos, Azufre, fósforo y otros elementos.

Desde el punto de vista de la contaminación ambiental, el término orgánico se refiere a compuestos o productos más específicos cuyo origen sea de:

- a.- Material procedente de efluentes domésticos o industriales tales como: proteínas, aldehidos, ácidos orgánicos, carbohidratos, úrea, surfactantes, fenoles, solventes, almidones fermentados, grasa, azúcares, etc.
- b.- Material procedente de drenaje de tierras agrícolas: biocidas organoclorados, organofosforados y otros.

- c.- Productos de metabolismo de algas y hongos tales como: alcoholes, n-heptanol.
- d.- Productos de la descomposición de residuos vegetales como sustancias húmicas (precursores de trihalometanos): ácidos húmicos, fúlvicos y hematomelánicos; que son ácidos orgánicos de gran importancia, cuando se refiere a tratamiento de agua para el consumo humano.
- e.- Compuestos formados por la desinfección del agua (aguas superficiales) mediante el uso de cloro. Estos compuestos, algunos potencialmente carcinogénicos, son genéricamente designados como organoclorados, siendo los más conocidos los trihalometanos .

1.2.2 PRESENCIA DE COMPUESTOS ORGANICOS EN AGUAS DE CONSUMO HUMANO

Muchos compuestos orgánicos son detectados en fuentes utilizados para abastecimiento público o en agua potable distribuida para consumo humano.

Estos compuestos en pequeñas concentraciones, pueden provocar en el agua distribuida problemas de orden estético, sabor desagradables; o

producir efectos tóxicos en el público consumidor.

En 1979, la Organización Mundial de la Salud (OMS), abordando un aspecto de reuso directo o indirecto del agua para consumo humano, hizo un estudio de compuestos orgánicos presentes en aguas superficiales y en sistemas públicos de abastecimiento. Más de mil compuestos fueron identificados por varias entidades operando en todo el mundo entre las cuales estaban la Agencia de Protección del Medio Ambiente de los E.E.U.U. y el Proyecto European Cost.

Doscientos ochentainueve (289) del total de compuestos identificados y cuantificadas son considerados como contaminantes del agua que merecen especial atención.

1.2.3 CLASIFICACION DE COMPUESTOS ORGANICOS

Se pueden clasificar de acuerdo a:

- 1) El tratamiento que se debe aplicar al curso de agua según el tipo de compuesto orgánico que contenga (5):

CLASE I: Compuestos orgánicos que causan olor y sabor.

CLASE II: Compuestos orgánicos sintéticos presentes en las fuentes y oriundos de actividades industriales y/o agrícolas.

CLASE III: Precursores o semejantes, son compuestos orgánicos que junto con los desinfectantes utilizados en los sistemas de tratamiento producen otros compuestos.

CLASE IV: Productos químicos orgánicos resultante de la combinación de los precursores con los desinfectantes (Trihalometanos).

CLASE V: Compuestos orgánicos naturales de importancia toxicológica directa.

2) Los productos químicos presentes :

El cuadro 1.1 presenta una clasificación de compuestos orgánicos existentes en el agua potable de acuerdo a su volatilidad y polaridad. El esquema es una generalización, hay muchas áreas traslapadas, omisiones y excepciones a la clasificación mostrada. Hay

también variaciones dentro de cada clase de compuestos químicos; ejm: compuestos donde han sustituido hidrógeno por halógenos (5).

Volatilidad \longrightarrow

POLARIDAD	VOLATILIDAD VOLATIL	SEMIVOLATIL	NO VOLATIL
Polar	Alcoholes Cetonas Acido carbo- xílicos	Alcoholes Cetonas Acido carbo- xílicos fenoles	Polielectrolito Carbohidratos Acido fúlvicos
Semipolar	Eteres Esteres Aldehídos	Eteres Esteres Aldehídos Epóxidos Heterocíclic- cos	Proteinas Carbohidratos Acidos Húmicos
No polar	Hidrocarburos Alifáticos Hidrocarburos Aromáticos	Alifático Aromáticos Alicíclicos	Polímeros noio- nicos, Ligninas Acidos Hematome- lanicos
	Bajo	Medio	Alto

Peso molecular \longrightarrow

Cuadro 1.1

1.2.4 METODOLOGIAS ANALITICAS PARA COMPUESTOS ORGANICOS ESPECIFICOS

1.2.4.1 SEPARACION DE COMPUESTOS ORGANICOS

Los métodos para la separación de compuestos orgánicos del agua se aplican de acuerdo a la clasificación de los mismos.

Para la separación de compuestos orgánicos polares y no polares no volátiles entre ellos los ácidos fúlvicos (Cuadro 1.1) puede usarse el método de extracción/elución.

Algunos de los factores que influyen en la separación de los compuestos orgánicos del agua, son la temperatura, presión, tiempo de equilibrio, intensidad iónica, pH y adsorción de partículas. Estos factores pueden ser optimizados y estandarizados para una técnica particular de separación mejorando la eficiencia de extracción.

1.2.4.2 IDENTIFICACION Y CUANTIFICACION DE COMPUESTOS ORGANICOS

Los compuestos orgánicos en el agua después de ser separados, deben ser identificados y cuantificados; con este fin se aprovechan las diferencias en sus propiedades fisicoquímicas; lo que por varios mecanismos permiten su diferenciación analítica. Siendo dos de los métodos de separación más importantes la cromatografía de gases y la cromatografía líquida.

En la cromatografía de gases es usual utilizar el detector de ionización de flama que es bastante sensible, no específico y universal para la detección de compuestos orgánicos. Sin embargo si se desea una detección más detallada y específica se debe utilizar un detector "espectrómetro de masa" aunque su rango

lineal cuantitativo es limitado.

Para los compuestos orgánicos no volátiles de alto peso molecular se utiliza la cromatografía líquida; éstos compuestos son tan grandes que contienen diferentes grupos orgánicos que interfieren en cualquier medición específica de alguna de sus propiedades, sin embargo estas características pueden observarse con diferentes detectores: Espectrofotómetro UV, fluorescencia, absorción infrarroja, resonancia magnética nuclear y fotoconductividad.

Otra forma de identificación menos específica pero no menos exacta, es la cuantificación por espectrofotometría UV/VIS; que en muy pocos casos puede cuantificar un compuesto único dentro de una mezcla de productos. Sin embargo, es la metodología que se necesita para realizar una cuantificación relativa de grupos de compuestos no definidos (por ejemplo ácidos fúlvicos y húmicos).

Otro método importante desarrollado ultimamente es el uso de ensayos biológicos como un parámetro general de cuantificación de materia orgánica biodegradable, esto significa relacionar realmente los organismos vivos y la materia orgánica presente.

1.3 PRECURSORES DE TRIHALOMETANOS

Los precursores de trihalometanos en la superficie del agua constituyen una mezcla compleja de sustancias orgánicas naturales de indeterminada estructura molecular. Estos compuestos son parcialmente removidos durante el tratamiento del agua principalmente mediante los procesos de coagulación-filtración, oxidación, intercambio iónico y adsorción.

Hasta el momento, la adsorción con carbón activado granular es la mejor alternativa de tratamiento para las aguas que contienen una gran cantidad de precursores de trihalometanos.

1.3.1 NATURALEZA DE LOS PRECURSORES DE TRIHALOMETANOS

Las sustancias húmicas, llamadas también "precursores", tienen una estructura compleja de grupos funcionales orgánicos donde principalmente se encuentran grupos ácidos; éstos compuestos dan al agua una coloración oscura. Estos precursores aparecen en el agua natural debido a la descomposición de la materia vegetal que rodea a ríos y lagos se les encuentra también en suelos y sedimentos, tanto como en las aguas subterráneas y superficiales.

A estas sustancias húmicas, se les ha dividido en tres grandes grupos:

- a) Ácidos Húmicos: solubles en soluciones básicas y precipitan en soluciones ácidas.
- b) Ácidos fúlvicos: soluble en soluciones ácidas o básicas. Es necesario mencionar que estos ácidos forman parte de la familia de los ácidos húmicos.
- c) Humina: que es una sustancia húmica similar a un polímero.

De estas sustancias, los ácidos húmicos y fúlvicos son los que más se les encuentra en las aguas naturales.

El peso molecular de los ácidos húmicos son más altos que los fúlvicos en cambio las huminas tienen pesos más ligeros. El promedio de los pesos moleculares de los ácidos fúlvicos se hallan alrededor de 1000, mientras que el rango de los ácidos húmicos está entre 2000 y 100000.

Debido a la estructura compleja de los precursores orgánicos y a las diversas vías posibles de reacción, la química de la aparición de los trihalometanos en las aguas aún no está bien definida, aunque existen varios mecanismos de reacción propuestos.

Los precursores de trihalometanos pueden causar numerosos problemas en el tratamiento del agua, siendo uno de los principales el aumento en la demanda de cloro; generación de olores y sabores característicos, y formación de trihalometanos de importancia toxicológica.

1.3.2 ACIDOS FULVICOS Y HUMICOS

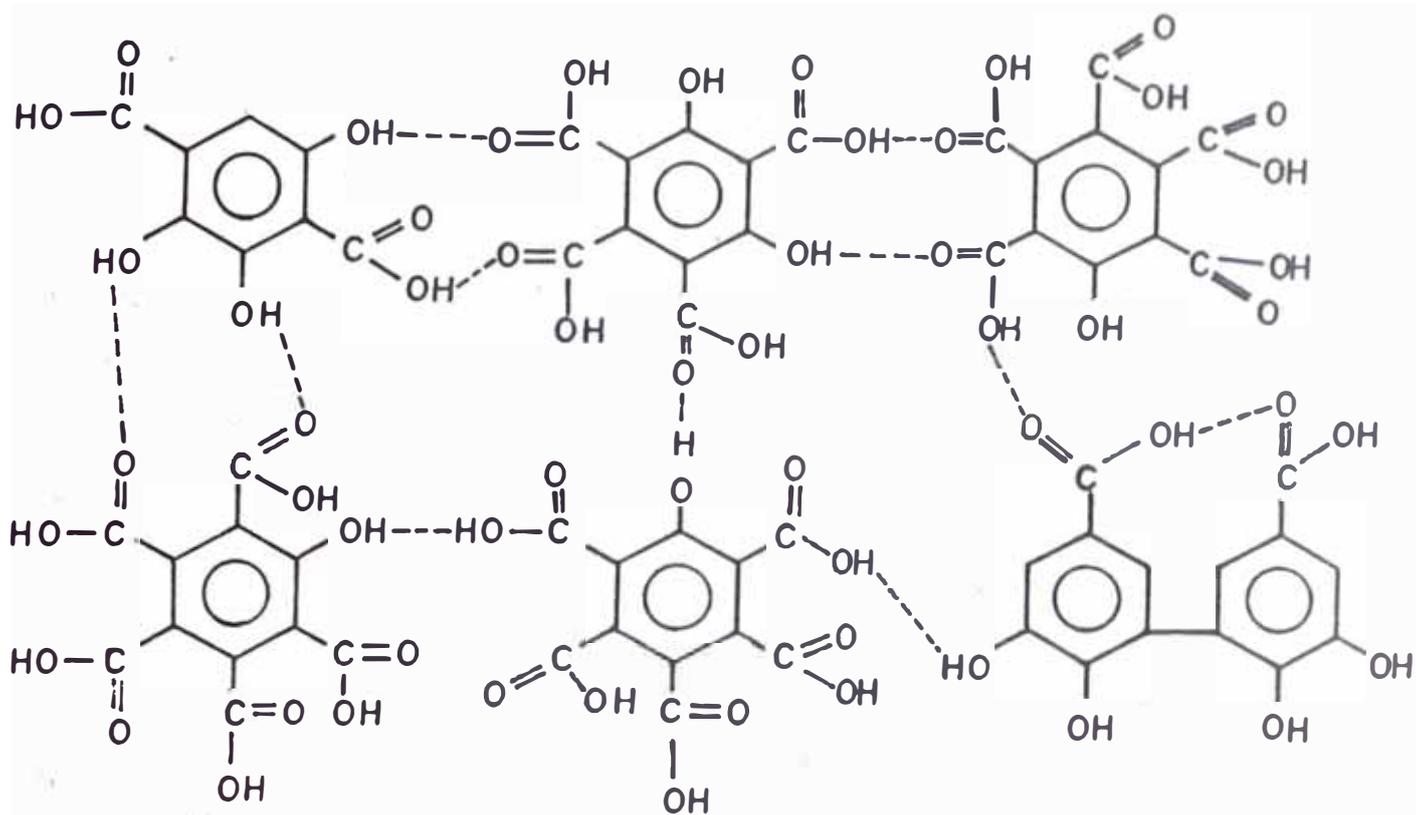
Los ácidos húmicos son definidos como la base soluble de humus, se distinguen de los ácidos fúlvicos por su solubilidad en ácido y base, mientras las huminas son la fracción no extractable del humus.

Las partículas de ácidos fúlvicos son varillas de aproximadamente 40 Å de largo, y ocupan un volumen de 1600 Å³ (20). Un número de modelos estructurales han sido propuestos para el humus, pero probablemente la mejor descripción sugerida

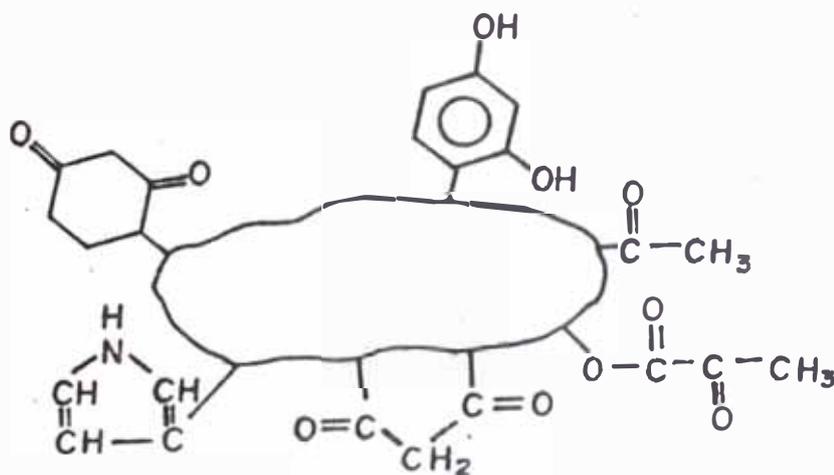
para la molécula de humus en forma simplificada se muestra en la figura 1. que es una masa amorfa con ciertos grupos funcionales sobresaliendo de esta superficie que reaccionan con el cloro para producir trihalometanos.

1.3.2.1 MEDICION DE LOS ACIDOS FULVICOS Y HUMICOS

En nuestro medio no existe un método analítico directo para determinar los ácidos húmicos y fúlvicos en el agua, la extracción y separación son procedimientos tediosos y carecen de exactitud y precisión. Para medir los ácidos húmicos se utiliza una serie de métodos, los cuales se van relacionando, determinando porcentajes, hasta obtener una aproximación cuantitativa de estos compuestos mediante la medición de parámetros genéricos. Entre estos métodos se encuentran: Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO), Demanda Química de Oxígeno (DQO), Carbón Orgánico Total (COT) y Espectrofotometría Ultravioleta (UV). Los límites de detección, sensibilidad, reproducibilidad y rapidez del análisis son considerados en la selección de la rutina de análisis de ácidos húmicos.



a) ACIDO FULVICO



b) ACIDO HUMICO

Figura 1

1.3.3 REMOCION DE PRECURSORES DE TRIHALOMETANOS

El descubrimiento de la formación de trihalometanos debido a la cloración en las aguas naturales que contienen sustancias orgánicas, ha llevado a modificar el tratamiento del agua para consumo humano en los países desarrollados. Como una alternativa esta tesis trata de encontrar una nueva forma de remoción de los precursores de trihalometanos para disminuir la formación de estos compuestos.

Las principales alternativas para remover los precursores de trihalometanos en grandes volúmenes de agua son:

- a) La utilización de Carbón Activado Granular, que es la mejor técnica para remover eficazmente los precursores de THMs.
- b) Ajustes en la fase coagulación-floculación, para aumentar la eficacia en la remoción de los precursores de THMs; estos ajustes significan modificar la dosis y concentración de coagulantes, pH y gradiente de coagulación.

1.3.3.1 EFECTOS DE LA COAGULACION FLOCULACION EN LA REMOCION DE PRECURSORES DE THMs

El proceso de coagulación-floculación que utiliza sulfato de aluminio o sulfato ferroso, ha demostrado una eficiencia relativamente buena en la remoción de compuestos orgánicos (precursores de trihalometanos)(5).

El Cuadro N° 1.2 muestra las características de los compuestos de

origen natural mas comúnmente encontrados en las aguas. Estas características tienen una influencia marcada sobre la coagulación-floculación, principalmente en lo que se refiere al peso molecular o peso equivalente.

CARACTERISTICA	SUSTANCIAS HUMICAS		
	ACIDO FULVICO	AC. HEMATOMELANICO	ACIDO HUMICO
Ocurrencia	mas frecuente	intermedio	menos frecuente
Peso molecular	bajo(200-1000)	intermedio	alto(200,000)
Peso equivalen.	bajo	intermedio	alto
Densidad de carga	alta	intermedio	baja
Difusión de luz	baja	intermedio	alta

Cuadro 1.2

Los ácidos fúlvicos poseen pesos moleculares más bajos y son los más frecuentes en las aguas naturales, necesitan dosis mucho mayores de coagulante que los ácidos húmicos. Es así que para obtener una remoción de 80% de los ácidos fúlvicos se requiere aproximadamente el doble de coagulante que los ácidos húmicos.(5)

Otro factor importante en la reducción de los precursores por coagulación-floculación es el pH del agua; se ha demostrado que la mayor remoción de ácidos fúlvicos ocurre durante la floculación a un pH entre 5 y 6 .

Babcock y Singer (6) experimentando con ácidos húmicos y fúlvicos extraídos del humus y trabajando con aparatos de prueba de jarras llegaron a las siguientes conclusiones:

- a) La coagulación de ácidos húmicos y fúlvicos con alúmina reduce el COT y la producción de cloroformo después de la cloración.
- b) La utilización de coagulantes polielectrolitos contribuye considerablemente en la mejor sedimentabilidad de los flocs, así como para la remoción de los compuestos orgánicos.

1.4 TRIHALOMETANOS

Como resultado de la formación de trihalometanos en el agua potable, se ha incrementado notablemente la importancia de la presencia de humus acuáticos en aguas naturales.

Se ha comprobado que la presencia de compuestos orgánicos halogenados es el resultado de la acción del cloro sobre aguas con color natural (humus); siendo los trihalometanos (especialmente el cloroformo) los principales compuestos encontrados.

En 1975 Rook (7) dio una presentación completa de varios factores que influyen en la formación de trihalometanos, dejando pocas dudas de la acción del cloro sobre los orgánicos naturales. Unos años más tarde EPA, presentó los resultados de la NORS (National Organics Reconnaissance Survey) mostrando que los trihalometanos podrían ser encontrados en casi todos las aguas naturales.

1.4.1 NATURALEZA DE LOS TRIHALOMETANOS

Los trihalometanos (THMs) constituyen un grupo de compuestos orgánicos que, como su nombre lo indica, se consideran derivados del metano (CH_4), en cuya estructura tres de sus cuatro átomos de hidrógeno han sido sustituidos por átomos de cloro, bromo o yodo. Por ejemplo, tres átomos de hidrógeno pueden ser reemplazados por un solo halógeno como es el caso del cloroformo (triclorometano), o por dos diferentes elementos como sucede con el bromodiclorometano; como también por cada uno de los tres como se aprecia en el yodobromoclorometano. Algunos nombres especiales: cloroformo, CHCl_3 ; bromoformo, CHBr_3 ; y yodoformo, CHI_3 .

Aunque para ser denominados se les considera como procedentes del metano, este gas nada tiene que ver con su formación real en las aguas que se desinfectan con Cloro, pues en dicho medio ellos se originan a partir de los productos orgánicos muchos más complejos que el metano y que son de común ocurrencia en las aguas superficiales, tal es el caso de los ácidos húmicos y fúlvicos.

Cabe mencionar que todos los trihalometanos

contienen en su molécula un solo átomo de Carbono. En el cuadro N° 1.3 se muestran las fórmulas de los posibles trihalometanos y sus correspondientes designaciones.

En condiciones ordinarias, los trihalometanos dominantes en las aguas potabilizadas son el Cloroformo y el Bromodiclorometano; también han sido detectados el Dibromoclorometano y el Bromoformo; el Iodoclorometano y el Iodobromoclorometano.

El término "trihalometanos totales" (TTHMs) incluye la suma aritmética de las concentraciones de los cuatro primero mencionados.

FORMULAS ESTRUCTURALES Y NOMBRES DE LOS TRIHALOMETANOS			
Fórmula		Fórmula	
1. $\begin{matrix} \text{Cl} \\ \text{H}-\text{C}-\text{Cl} \\ \text{Cl} \end{matrix}$	Nombre triclorometano Cloroformo CHCl_3	6. $\begin{matrix} \text{I} \\ \text{H}-\text{C}-\text{Cl} \\ \text{Br} \end{matrix}$	Nombre bromocloroyodo- dometano CHClBrI
2. $\begin{matrix} \text{Br} \\ \text{H}-\text{C}-\text{Cl} \\ \text{Cl} \end{matrix}$	Bromodiclorometano CHBrCl_2	7. $\begin{matrix} \text{I} \\ \text{H}-\text{C}-\text{I} \\ \text{Cl} \end{matrix}$	Clorodiyodome- tano CHClI_2
3. $\begin{matrix} \text{Br} \\ \text{H}-\text{C}-\text{Cl} \\ \text{Br} \end{matrix}$	Dibromoclorometano CHBr_2Cl	8. $\begin{matrix} \text{I} \\ \text{H}-\text{C}-\text{Br} \\ \text{Br} \end{matrix}$	Dobromoyodome- tano CHBr_2I
4. $\begin{matrix} \text{Br} \\ \text{H}-\text{C}-\text{Cl} \\ \text{Br} \end{matrix}$	Tribromometano (Bromoformo) CHBr_3	9. $\begin{matrix} \text{I} \\ \text{H}-\text{C}-\text{Br} \\ \text{I} \end{matrix}$	Bromodiyodome- tano CHBrI_2
5. $\begin{matrix} \text{I} \\ \text{H}-\text{C}-\text{Cl} \\ \text{Cl} \end{matrix}$	Dicloroyodometano CHCl_2I	10. $\begin{matrix} \text{I} \\ \text{H}-\text{C}-\text{I} \\ \text{I} \end{matrix}$	Triyodometano (Yodoformo) CHI_3

Cuadro N° 1.3.

1.4.2 MECANISMO DE FORMACION DE LOS TRIHALOMETANOS

La formación de los trihalometanos durante la desinfección del agua con Cloro libre obedece a un complicado mecanismo por el cual las especies químicas que el halógeno forma con el agua reacciona con los derivados del humus que ese medio habitualmente contiene.

La ecuación química general que representa la producción de estos componentes se representa:

a) En presencia de Cloro

CLORO LIBRE + PRECURSORES → TRIHALOMETANOS + OTROS PRODUCTOS
(Residual) (Sust.Húmicas)

$Cl_2(aq) + Precursor \longrightarrow CCl_3H + \text{otros productos}$

b) En presencia de Bromuros

$Cl_2(aq) + 2.Br^- \longrightarrow Br_2(aq) + 2Cl^- \dots\dots(a)$

$Br_2(aq) + precursor \longrightarrow CHBr_3 + \text{otros productos} \dots(b)$

Se ha trabajado mucho para tratar de esclarecer la complejidad y características de las sustancias húmicas y así dilucidar los detalles de su combinación con el cloro. Los ácidos húmicos se pueden describir como enormes masas amorfas de un heteropolímero condensado que lleva ciertos grupos funcionales los cuales sobresalen de su superficie; y que serían los que, en primer lugar, reaccionarían con el cloro para producir los THMs.

La conclusión de estos estudios es que para la formación de los THMs en las aguas se requiere por lo menos, la presencia de cloro libre y de los precursores orgánicos. Cualquiera de estos dos elementos que falte conducirá a su no formación.

Aunque son numerosas las curvas de formación de THMs que se pueden hallar en la literatura, muy poco trabajo de naturaleza práctica se ha hecho de las reacciones de los THMs; sólo se conoce los factores que influyen en la velocidad de reacción. Siendo estos la concentración de cloro y el nivel del ión bromuro antes de la desinfección con cloro.

Si se consideran dos moléculas, una orgánica y otra de cloro, se pueden escribir dos ecuaciones, la primera describirá la velocidad de consumo de cloro y la otra la tasa de reducción del precursor o inversamente, la tasa de producción de THMs. Si se asume que la reacción entre el cloro residual y el humus acuático es de primer orden, la velocidad de consumo de cloro será:

$$\frac{d[Cl_2]}{dt} = -k_1 [Cl_2] [COT] \quad (1)$$

Para resolver esta ecuación adecuadamente se asume que la acción del cloro no reduce significativamente la concentración total del material húmico presente en el agua, lo que finalmente resultará:

$$\ln [Cl_2]/[Cl_2] = -k_1 [COT] t \quad (2)$$

Por experimentación se ha comprobado que la ecuación (2) representa el comportamiento de la disminución en la concentración de cloro para este tipo de reacciones; lo que permite concluir que existe una reacción de primer orden con respecto al cloro residual.

Finalmente para relacionar mediante una sola ecuación la presencia de trihalometanos con las concentraciones de cloro activo y los precursores, se utiliza la siguiente ecuación (8):

$$\frac{dTHM}{dt} = -\frac{dC}{dt} = k_2[Cl_2][C]^m \quad (3)$$

donde "m" es el orden de la reacción con respecto a la concentración y "C" es la concentración del precursor orgánico.

Este tipo de modelos como otros de cinética permitirán una mejor formulación del diseño de plantas de tratamiento para minimizar la formación de THMs y una mejor predicción de la influencia de los parámetros ambientales sobre el funcionamiento de la planta.

1.4.3 CARACTERISTICAS FISICAS Y QUIMICAS DE LOS TRIHALOMETANOS

Los trihalometanos, en estado puro, son sustancias líquidas (cloroformo, bromoformo) y sólidas (yodoformo) a la temperatura ambiente (10° a 30°C); tanto incoloras como coloreadas, de olor característico (unos agradables y otros repulsivos); poco solubles en agua pero solubles en disolventes orgánicos.

Es conveniente hacer notar, sin embargo, que debido a las concentraciones tan pequeñas (unos pocos microgramos por litro) en que estas sustancias suelen aparecer en las aguas desinfectadas con cloro, su olor y sabor son imperceptibles, es decir, que nuestros sentidos (olfato y gusto) son incapaces de detectar tan pequeñas concentraciones de estos productos.

Respecto a las características químicas de los trihalometanos puede decirse que son compuestos estables, no fácilmente oxidables y no directamente combustibles inflamables. No se le conoce una reacción colorimétrica de suficiente sensibilidad como para detectarlos en las pequeñísimas concentraciones en que, como ya se anotó, es frecuente hallarlos en las aguas cloradas, solamente la cromatografía de gas ha permitido detectarlos y medirlos.

Las propiedades señaladas de los trihalometanos nos indican que su eliminación de las aguas por aereación solamente es eficaz en el caso de los más volátiles y que, una vez formados durante la cloración, son renuentes a su descomposición y resistentes a la oxidación aún por agentes tales como el ozono.

La ebullición del agua expulsa los trihalometanos en ella contenidos. Esta es, por lo tanto, un medio de liberar de pequeños volúmenes de agua tales productos, especialmente los clorados.

1.4.4 FACTORES QUE INFLUYEN EN SU FORMACION

Los factores más importantes que afectan la cinética de la reacción y, en algunos casos, el

producto final se describen a continuación.

La influencia precisa de los parámetros en este proceso es difícil de predecir debido a la complejidad de las reacciones del cloro y los precursores. (4,6)

a) Efecto del tiempo

La formación de trihalometanos en condiciones naturales no es instantánea. En algunas circunstancias su formación puede completarse en menos de una hora; en otras es posible que se requieran varios días antes de que ocurra la máxima producción de THMs.

La reacción se hace menos lenta cuando aumenta la temperatura o el pH, y en presencia de bromuros. Una gran fracción de los THMs que llegan al consumidor se produce en el sistema de distribución donde el contacto del cloro libre con los precursores ocurre por un largo período de tiempo.

b) Efecto de la temperatura

En investigaciones anteriores llegaron a la conclusión de que existe una dependencia directa entre la temperatura y la formación de trihalometanos de tal manera, que por cada 10 °C de incremento se eleva al doble la tasa de formación de estos compuestos.

Las variaciones estacionales en la producción de los THMs observadas en plantas de tratamiento que utilizan la misma fuente de agua son en gran parte debidas a la

temperatura.

c) Efecto del pH

Ha sido comprobado que la tasa de formación de los THMs depende del pH. En general, la formación se eleva con el incremento del valor del pH, para las reacciones entre el cloro libre y la mayoría de los precursores aunque se han observado algunas excepciones.

Los resultados de varias investigaciones han probado una fuerte dependencia del pH; esta dependencia es que por cada unidad de aumento de pH se incrementa en tres veces la formación de trihalometanos. Esta elevación en la tasa de producción de los THMs era de esperarse, ya que una de las maneras de explicar la formación de éstos compuestos es mediante la reacción de síntesis de haloformos que tiene el mismo comportamiento.

Se ha insinuado otra explicación para el efecto del pH, en la cual la macromolécula del precursor húmico se abriría por mutua repulsión de las cargas negativas a niveles altos de pH, incrementando así la disponibilidad de sitios activos en la molécula del precursor, para la formación de trihalometanos.

d) Efectos de los bromuros

Es un hecho comprobado que el bromuro tiene una acción acentuada en la formación de los THMs, como también en la tasa de la reacción.

El efecto del bromuro en la cinética de la reacción de los trihalometanos no está bien esclarecida, pero se sabe que el mecanismo, por el cual el bromuro participa en la reacción, incluye la oxidación del bromuro a bromo y a ácido hipobromoso. El bromo competiría con el cloro por los sitios activos de las moléculas húmicas precursoras, sin embargo el primero sería más efectivo. Se concluye entonces que el bromo supera al cloro en la formación de los THMs; lo que es comprobado cuando se clora aguas que mezcladas con aguas de mar, dan origen a cantidades considerables de THMs bromados.

e) Efecto de la Dosis y el Tipo de Cloro

Se ha sostenido que los THMs se originan mediante la conocida "reacción del haloformo" la que tendría lugar entre el cloro libre y los compuestos orgánicos precursores. Sin embargo, este punto de vista actualmente es muy controvertido, debido a que, se ha demostrado que la reacción puede ocurrir por mecanismos distintos a los de la reacción del haloformo.

Se ha comprobado también que cuando las aguas se desinfectan con cloro combinado (cloraminas) o dióxido de cloro no hay formación de THMs o éstos se reducen notablemente en comparación con los originados en el empleo del cloro libre. Pero debe tenerse en cuenta que cualquier oxidante que se use para la desinfección del agua actuará recíprocamente con los

productos químicos ya presentes en el agua cruda para formar otros productos indeseables que pueden aparecer en el agua tratada. Por consiguiente, algo fundamental en la potabilización de las aguas es eliminar al máximo los precursores antes de la adición del oxidante para llevar al mínimo la demanda del desinfectante y la posible formación de subproductos nocivos.

f) Efecto de la Concentración y Características de los Precursores

El incremento en la concentración de los ácidos húmicos en presencia de cloro activo, manteniendo constantes otros parámetros, causa un aumento en la producción de trihalometanos en proporción directa a la concentración del primero.

Se han encontrado resultados similares en la producción de los THMs en aguas naturales con determinadas concentraciones de COT, que tenían concentraciones análogas de ácido húmico. Sin embargo cuando se comparan aguas de otras fuentes, solo se han hallado relaciones aproximadas entre su contenido de COT y la producción de THMs, esto se atribuye a que probablemente los precursores no son iguales en las distintas localidades aunque sean de origen natural similar.

1.4.5 ANALISIS DE LOS TRIHALOMETANOS

Se dispone de varias técnicas para la

identificación y medición de los trihalometanos dentro del rango de los microgramos por litro.

La técnica más conocida para su identificación es la de la purga-atrape, la cual ha sido perfeccionada por la EPA. Otra técnica usada es la extracción por solvente que es considerablemente más sencilla y fácilmente adaptable al muestreo automático, debido precisamente a su bajo costo, la técnica de extracción por solvente es la escogida en los análisis de rutina de los trihalometanos. Ambas técnicas requieren de la cromatografía de gas como etapa final de análisis y son de exactitud y precisión comparables.

La técnica de purga - atrape incluye remoción de los trihalometanos de la muestra de agua mediante el uso de un gas inerte como el helio y la adsorción de aquellos en una resina. Esta es calentada y el gas se hace fluir dentro del cromatógrafo para la separación y cuantificación de los trihalometanos. La técnica de extracción se realiza con solventes de bajo punto de ebullición como el tolueno o el hexano, posteriormente se inyecta el extracto en el cromatógrafo de gas, para la separación y cuantificación de los trihalometanos.

1.4.6 CONTROL DE LOS TRIHALOMETANOS

Muchas alternativas han sido consideradas en el tratamiento del agua para el control de los trihalometanos. Aquellas que han encontrado la mayor aplicación son las que incluyen los menores ajustes en la operación de los procesos unitarios existentes, tales como la reducción de las dosis de cloro o los cambios en los puntos

de cloración. Estas pequeñas modificaciones se acoplan bien para los casos de instalaciones que exceden el nivel de 100 microgramos por litro de THMs. Los suministros que tratan agua cruda con altas concentraciones de COT o de bromuros tienen que recurrir a modificaciones más sustanciales en el tratamiento.

Para el control de los niveles de trihalometanos en el agua de consumo humano se deben tomar tres medidas básicas:

- 1) El uso de un desinfectante alternativo que no produzca trihalometanos (especialmente cloroformo en el agua de consumo).
- 2) Un tratamiento específico para reducir la concentración de los precursores de trihalometanos en el agua cruda antes de la cloración (control potencial del cloroformo).
- 3) La reducción de la concentración de los trihalometanos después de formados.

1.4.7 EFECTOS SOBRE LA SALUD

Se ha demostrado que el cloroformo contenido en el agua es rápidamente absorbido por la mucosa intestinal. Este compuesto se distribuye a través de los tejidos adiposos, con una larga vida media de residencia. Su metabolismo tiene lugar en el hígado principalmente y en menor proporción en los riñones y en otros tejidos. Esta biotransformación puede convertirse en dióxido de carbono, ion cloruro, fosgeno (cloruro de carbonilo) y otros metabolitos no identificados.

Datos toxicológicos han demostrado que el cloroformo, en dosis elevada, es un carcinógeno en los roedores (ratones y ratas). Como el metabolismo de estos animales es cualitativamente similar al del hombre, se sospecha que es asimismo un carcinogénico humano. Estudios epidemiológicos también sugieren este riesgo. (7)

Investigaciones recientes han señalado una correlación positiva entre los niveles de cloroformo del agua y los carcinomas de la vejiga y del tracto intestinal bajo; sin embargo una relación clara no se ha establecido.

Mirados colectivamente los estudios epidemiológicos proporcionan suficiente evidencia para mantener la hipótesis de que los THMs en las aguas potables representa un riesgo para la salud ya que pueden estar incrementando la mortalidad por cáncer. En consecuencia, debido a la existencia del peligro potencial para el hombre, los niveles de cloroformo en el agua deben reducirse tanto como las posibilidades tecnológicas y económicas lo permitan, teniendo siempre en cuenta la utilización de métodos que no comprometan la protección contra enfermedades infecciosas transmitidas por el agua.

Por las circunstancias anotadas se han establecido regulaciones que fijan un máximo de 0.10 mg/l (100 µg/l) para los trihalometanos totales (TTHMs).

Como éstos siguen formándose después de la

adición del cloro, el máximo nivel anotado es aplicable al agua del sistema de distribución cuyas muestras para esta determinación, deben tomarse por lo menos en cuatro puntos representativos del sistema, trimestralmente.

Como los THMs se encuentran en tan pequeñas concentraciones en las aguas cloradas, podría pensarse por ello que su peligro es insignificante; pero si tenemos en cuenta que los ingerimos diariamente y de por vida, tal suposición es insostenible; ya que puede entrar en nuestro organismo diariamente, a través del agua que tomamos; quedaremos sorprendidos de la magnitud de su concentración en nuestro organismo y ya no dudaremos del daño que pueden hacernos si en realidad son cancerígenos.

CAPITULO II

II. ADSORCION DE COMPUESTOS ORGANICOS.-

La adsorción de moléculas se produce por la atracción que existe entre las moléculas del solvente y la superficie del sólido. Esta atracción es debida a la diferencia de energía (llamada tensión superficial) que existe en los átomos o moléculas que pertenecen a la capa superficial del sólido con respecto a las otras moléculas que se encuentran en el cuerpo del sólido. En ciertos sistemas, en condiciones especiales, la capa adsorbida puede tener el espesor de una sola molécula (adsorción de monocapa), pero es más común que las moléculas adsorbidas esten unidas con otras, de tal manera se construye una multicapa. Por lo que se estima que la fuerza responsable

de la adsorción depende de la naturaleza química de la superficie y de la estructura de las especies adsorbidas (9)

Por muchos años, los adsorbentes más comunes eran sólidos que se podían caracterizar aproximadamente como polares, entre los que se incluían aquellos materiales inorgánicos como los carbonatos de calcio y magnesio, silicagel y óxido de aluminio, así como las sustancias orgánicas como la sacarosa, el almidón y la celulosa. Estos adsorbentes muestran una afinidad alta para los solutos polares, en particular si la polaridad del solvente es baja (9). Tomando como base la experiencia con éstos sistemas, han surgido varias reglas generales:

- 1) Mientras más polar sea un compuesto, se adsorberá con más fuerza.
- 2) La adsorción se favorece con un peso molecular elevado.
- 3) Mientras más polar es el solvente, será mayor su tendencia para ocupar sitios en la superficie compitiendo con el soluto y, por lo tanto, el soluto se adsorberá menos.

2.1 PRINCIPIOS DE ADSORCION.-

Se define adsorción a la adherencia de un gas, líquido o material disuelto en la superficie de un sólido. La adsorción involucra la acumulación de sustancias en la

superficie del sólido y es el resultado de fuerzas que actúan entre las superficies sólidas y las moléculas superficiales, tienen su origen en interacciones electromagnéticas entre el núcleo y los electrones. Existen dos tipos de fuerza de enlace principales: la física y la química, pero además existe un tercer tipo de fuerza de enlace, que es la atracción electrostática; que se produce en la interacción entre iones y grupos funcionales cargados en la superficie sólida como ocurre en operaciones de intercambio de iones (8).

La adsorción física resulta de la acción de fuerzas de Van der Waals, fuerzas de dispersión de London y fuerzas electrostáticas clásicas (cargas de atracción y repulsión)

Las fuerzas de Van der Waals son fuerzas atractivas que decrecen rápidamente con la distancia, se deben a la interacción de dipolos permanentes o inducidos en las partículas.

Las fuerzas de dispersión de London según la Teoría de Perturbación Mecánica Cuántica, es ocasionada por el continuo movimiento de electrones de átomos y moléculas que originan fluctuaciones de polaridad en moléculas exteriores de la superficie sólida que pueden perturbar la distribución del electrón de moléculas superficiales. London (8).

También deberían ser considerados las fuerzas de repulsión mutua, las cuales se producen cuando las moléculas son acercadas unas a otras. Estas fuerzas serían significativas cuando los orbitales del electrón de las moléculas actuantes se encuentran apreciablemente próximas.

Cabe destacar que la superficie entre partículas del carbón activado es suficientemente heterogénea lo que le permite participar en los más variados mecanismos de interacción física.

La segunda categoría importante de interacción de superficie sólido-soluto es la de adsorción química. La cual se produce por la afinidad superficie-soluto. Participación y transferencia de electrones toman el lugar entre el soluto adsorbido y el adsorbente y la unión quimioadsorbida puede tener todas las características de la unión química. La unión quimioadsorbida es usualmente mas fuerte que las fuerzas físicas de Van der Waals.

La adsorción física es usualmente dominante a bajas temperaturas, en cambio la adsorción química es favorecida por altas temperaturas, desde que las reacciones químicas se producen mas rápidamente a elevadas temperaturas.

2.2 DESCRIPCION DE INTERACCIONES DE EQUILIBRIO.-

En el equilibrio del proceso de adsorción hay una distribución definida del soluto entre la fase sólida y líquida. Las isothermas de adsorción son expresiones funcionales relativas a la cantidad de soluto presente en una solución que es adsorbido por el sólido en el punto de equilibrio, y a una temperatura dada.

Las isothermas experimentales generalmente describen la capacidad del medio adsorbente (por ejemplo carbón) para adsorber compuestos orgánicos de una solución acuosa y facilitar la evaluación de la capacidad de adsorción para el tratamiento, seleccionar un apropiado carbón y determinar las condiciones de su uso.

La atracción entre superficies sólidas y moléculas próximas discutido anteriormente junto con las propiedades (área superficial, porosidad, estructura, etc) pueden ser incorporados dentro de un modelo de distribución de energía superficial en el cual la superficie sólida se percibe como generadora de energía superficial, cuya distribución de energía es dependiente de su ubicación dentro de la superficie.

Considerando la distribución de energía superficial, existe una amplia variedad de posibilidades (8). Una superficie puede ser energéticamente uniforme, con los lugares de adsorción distribuidos de un punto de muy baja

densidad, a otro de alta densidad, de tal manera que ellos forman una continuación. Si existe una barrera baja de energía se puede generar un movimiento lateral sobre la superficie del adsorbente, en cambio si la barrera de energía es alta la adsorción es localizada, no produciéndose ese movimiento lateral del soluto.

En la práctica son raras las superficies adsorbentes energéticamente uniformes. Las superficies energéticamente heterogéneas pueden ser descritas como lugares de igual energía, las cuales están agrupadas en parcelas, o sitios de diferente energía distribuidos casualmente sobre la superficie. Los lugares de densidad pueden variar desde estar distribuidos aleatoriamente hasta acercarse como una continuidad. Descripción fundamental de interacciones adsorbidas-adsorbente.

Las ecuaciones de isothermas de Langmuir y Freundlich son los dos modelos más ampliamente usados para describir "adsorción de equilibrio". La ecuación Langmuir ha sido derivada sobre la base de consideraciones termodinámicas estadística y cinética (8).

El modelo está basado en asumir adsorción localizada con la no interacción entre moléculas adsorbidas, con no más de una molécula ocupando un lugar y con todos los lugares teniendo igual energía de adsorción. Además la adsorción inmóvil es asumida, es decir la transmigración del

adsorbido en el plano superficial es impedido y no hay perturbación de la superficie del adsorbente.

Los modelos de isoterma de adsorción Langmuir tiene la forma:

$$q_e = \frac{Q^0 \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \dots\dots (4)$$

en la cual " q_e " es la cantidad del adsorbido por unidad de peso del adsorbente en equilibrio con una concentración de solución C_e , Q es la cantidad del adsorbido por unidad de peso adsorbente formando una completa monocapa en la superficie y b es una cte. derivada de la sgte. ecuación de energía de adsorción:

$$b = b_0 \cdot \exp(-E/RT) \dots\dots (5)$$

en la cual b_0 es una cte. conteniendo el término de entropía, E es la energía de adsorción, R es la cte. universal de los gases y T la temperatura absoluta.(8)

Cabe señalar que si una isoterma experimentalmente determinada esta de acuerdo con el modelo Langmuir, esto

no necesariamente quiere decir que el cuadro de la estructura física ha sido determinado.

La ecuación general Freundlich tiene la forma general:

$$q_e = K_f.C_e^{1/n} \dots \dots \dots (6)$$

en la cual K_f y n son ctes, características y q_e y C_e están definidas previamente en el modelo Langmuir (8). Teniendo en cuenta que el modelo Freundlich es consistente con una distribución exponencial del lugar de energía y de adsorción localizada (8).

2.3 ADSORCION DINAMICA Y PREDICION DE MODELOS.-

Gran parte del tiempo y costo empleados en diseñar mejoras en la adsorción de un medio adsorbente dado para un curso de agua específico serían minimizados, si en vez de utilizar para esos diseños estudios a escala piloto, se usara un esquema del modelo general que sea capaz de describir la dinámica del proceso de adsorción con cierta información básica. Un apropiado esquema del modelo general puede ayudar a la elaboración de programas piloto así como en la evaluación de los efectos de los procesos y de las variables operacionales, para mejorar y facilitar diseños de purificación por adsorción y su operación a escala (8).

Los modelos generales son propuestos para explicar la

adsorción de compuestos orgánicos, los cuales definen descripciones matemáticas del punto de quiebre de la curva (zona de transferencia de masa) y, los modelos de solución numérica (MADAM) detallan las propiedades termodinámicas de los solventes, adsorbentes y adsorbatos.

Modelo de la Zona de Transferencia de Masa. - La altura y porcentaje

del movimiento en la zona de transferencia de masa en una columna de carbón activado es usado para caracterizar los efectos de los procesos de adsorción de compuestos orgánicos. La altura de la zona de transferencia de masa es una medida del porcentaje de remoción de los solutos por los solventes; el porcentaje de movimiento de la zona de transferencia de masa, fue un concepto originalmente desarrollado por Michael (15), para describir los procesos de intercambio iónico. Michael advirtió que éste modelo era solo aplicable a sistemas de lechos fijos donde es claramente definido el intercambio iónico, esta situación ocurrirá solo cuando los solutos tengan una afinidad relativamente grande por la superficie del carbón (15).

Modelo Numérico MADAM - El modelo MADAM: (modelo de diseño y aplicación de adsorción de Michigan). Debido a que está basado en técnicas de solución numérica, no está limitado a curvas simplificadas

y expresiones de equilibrio; además puede ser apto para los aspectos dinámicos de dispersión de fluido, mezcla de sólidos, interacciones del multisoluto y crecimiento biológico sobre la superficie del carbón activado o del medio adsorbente; aspectos que deben ser excluidos en modelos de soluciones analíticas por su complejidad matemática (15).

El esfuerzo en diseñar modelos de adsorción y procesos de intercambio de iones, ha permitido desarrollar soluciones analíticas para una variedad de modelos conceptuales. En cada uno de ellos ha sido necesario el emplear tasas simplificadas y/o expresiones de equilibrio (es decir, tasas de ecuaciones de primer o segundo orden o modelos de isothermas linear o irreversible), para describir los procesos de adsorción y permitir la solución matemática (8).

El más significativo impedimento del procedimiento analítico es el de carecer de flexibilidad para la inclusión de otras variables como :.

1. Interacciones entre multicomponentes, tal como adsorción competitiva.
2. Actividad biológica, las cuales incrementan la capacidad efectiva.
3. Fluidización y mezcla de sólidos,y
4. Dispersión de líquidos.

2.3.1 CINÉTICA DE ADSORCIÓN.-

Existen esencialmente tres pasos consecutivos en la adsorción de solutos en medios adsorbentes porosos tales como carbón activado granular. El primero de ellos es el transporte del soluto a través de la película líquida o hidrodinámica del límite del lecho. Segundo, es la difusión del soluto dentro de los poros del adsorbente unido con el mecanismo de transporte intraparticular paralelo a la superficie. Finalmente la adsorción del soluto ocurre en la superficie interior unida al poro y a los espacios capilares del adsorbente.

La difusión externa o el transporte pelicular controla la transferencia del soluto a través de la película del fluido inmediatamente adyacente a la superficie externa de la partícula adsorbente. El transporte de la película está gobernada por difusión molecular; y en el caso de flujo turbulento, por difusión del reflujo de agua, los cuales controlan el espesor efectivo de la película. La magnitud del coeficiente de transferencia de masa externa k_f sería controlado por el modo de contacto del carbón activado junto con detalles operacionales y de hidrodinámica de un sistema particular. En la teoría de la película, éste coeficiente de transferencia de masa indica la difusividad libre del soluto en el líquido (D_1) y el espesor de la capa difusional (δ) mediante la

siguiente ecuación :

$$k_f = D_1 / \delta \dots\dots\dots(7)$$

Estudios teóricos del límite del lecho han motivado correlaciones funcionales para coeficientes de transferencia de masa externa en términos de sistemas de parámetros. Según Writtenden y Weber basan la sgte. correlación propuesta por Williamson para la predicción de modelos de operación de columna:

$$\frac{k_f \cdot Sc^{0.58}}{V_e} = 2,40 Re^{-0.68} \text{ (para } 0,08 < Re < 125) \dots\dots(8)$$

$$\frac{k_f \cdot Sc^{0.58}}{V_e} = 0.442 Re^{-0.31} \text{ (para } 125 < Re < 5000 \dots\dots(9)$$

$$Sc = \frac{\mu}{\delta D_1} \dots\dots(10)$$

$$Re = \frac{\delta a_p \cdot V_e}{e \mu} \dots\dots(11)$$

Donde μ , δ , y V_e representa la viscosidad del fluido, la densidad y la velocidad superficial en el lecho de adsorción, respectivamente. El radio de la partícula adsorbente es designada por " a_p ", el intersticio- fracción

vacio "e" y Sc y Re son los llamados números de Schmidt y número de Reynolds, respectivamente. Un estimado de la difusividad libre en el líquido, D_1 , del soluto es requerido para calcular k_f .

Los mecanismos de transferencia de masa intraparticular en los poros y la difusión superficial actúan en paralelo; sin embargo el más rápido de los dos mecanismos necesita ser considerado. Frecuentemente, ya sea el mecanismo de transferencia de masa externa o uno de los mecanismos de difusión intraparticular es controlado.

El modelo para la difusión del poro considera el soluto difuso dentro de los intersticios con el soluto adsorbido en los lugares vacantes de la pared del poro en una figura localizada y lateralmente inmóvil

La dinámica de transferencia de masa intraparticular puede ser descrita por un modelo que combine los mecanismos paralelos de poro y el de transporte superficial. Sin embargo, un número de investigaciones muestran que el flujo superficial generalmente predomina y que el flujo del poro puede ser olvidado.

El modelo de Diseño y Aplicación de adsorción de Michigan (MADAM) permitió el diseño de modelos de operaciones de adsorción de lecho fijo, es decir, predicción de concentración del perfil para varios adsorbentes,

configuraciones de la columna, condiciones hidrodinámicas, tipo de solutos y condiciones operacionales. MADAM esta comúnmente formulada en las sgtes. bases.

1. Operación del material adsorbente granular en un tipo de lecho fijo.
2. Gradiente de concentración no radial (es decir no canalizado).
3. Resistencia de la película externa estimada para la transferencia de masa.
4. Equilibrio local adyacente a la superficie del gránulo exterior.
5. Influencia de la variación del tiempo en la concentración del soluto.
6. Mecanismo de transporte intraparticular predominantemente difusión superficial.
7. Efectos de la tortuosidad y estrechamiento promedio sobre el radio de la partícula incluyendo el coeficiente de difusión efectiva.
8. El coeficiente de difusión superficial efectiva válido sobre el rango de concentración superficial en análisis.

Pero el caracter numérico de esa solución admite fenómenos adicionales (por ejemplo bioactividad y dispersión) que pueden ser incorporados.

CAPITULO III

III. REMOCION DE COMPUESTOS ORGANICOS USANDO MEDIOS ADSORBENTES

3.1 PRINCIPALES CARACTERISTICAS DE LOS MEDIOS ADSORBENTES

Investigaciones realizadas en los E.E.U.U. han mostrado que más de 100 compuestos orgánicos se encuentran presentes en el agua, a lo largo de todo el país. Por eso han considerado necesario reglamentar la presencia de compuestos orgánicos en el agua para consumo humano.

La mayor parte de las normas propuestas recomiendan el tratamiento de fuentes de agua contaminadas con GAC (carbón activado granular); debido a que es el material más evaluado como medio filtrante.

La remoción de los compuestos orgánicos se realiza por mecanismos de adsorción, en unidades de filtración, el medio filtrante puede ser GAC, resinas, carbón vegetal, y otros; que presentan ciertas propiedades y características que se indican a continuación. Para el desarrollo del presente trabajo se ha utilizado: la resina del tipo XAD-8, carbón activado, carbón orgánico y carbón orgánico tratado con alúmina.

3.1.1 RESINAS.-

Las resinas son materiales sintéticos orgánicos e inorgánicos con uniformidad constante y que en su mayoría tienen capacidad de intercambio iónico. Se preparan introduciendo grupos ionizables en una matriz constituida por un polímero orgánico, de los cuales el más común es el poliestireno de uniones transversales, que es un copolímero de estireno y divinilbenceno (9,13).

Siendo la resina XAD-8 la utilizada en esta investigación, se nombrará algunas de las

características más importantes de esta resina.

*** RESINA XAD-8.-**

Es un polímero de ester acrílico de alto peso molecular, y si se le compara con las resinas de estireno divinilbenceno (XAD-1, XAD-2, XAD-4) es más hidrofílica, presenta una alta capacidad de adsorción y además, alcanza un equilibrio de adsorción más rápido. Este adsorbente es más eficiente para la preconcentración del ácido fúlvico, lográndose obtener en la elución de éste ácido una eficiencia del 98% usando NaOH como eluyente (13,14) Son todas estas características las que determinaron su elección para la determinación de la metodología y obtención de la muestra patrón de los ácidos fúlvicos y húmicos.

La resina XAD-8 no es aromática y posee muy baja capacidad de intercambio iónico que esta en el orden de 10^{-2} m.equiv/gr (miliequivalentes por gramo) (13,14).

3.1.1.1 PROPIEDADES Y ESTRUCTURA.-

Debido a la propiedad macroporosa, los copolímeros XAD tienen una gran área superficial interna y son de tamaño de

poro variable. Una serie de polímeros son preparados usando diferente monómeros, los cuales difieren en sus propiedades polares y rigidez. La tabla 2.1 muestra las propiedades promedio de los copolímeros XAD examinados en la investigación hecha por Donald J. Pietrzyk y Chi-Hung Chu (13).

Los copolímeros XAD de la tabla 2.1 son de variada polaridad. Así, el tipo de potencial de interacción entre el soluto y el adsorbente (solvente) cubre el rango de hidrofóbico-hidrofóbico a hidrofílico-hidrofílico; el primero ocurre con el tipo de copolímero menos polar (XAD-1, XAD-2, XAD-4) y después con el polímero más polar (XAD-9, XAD-11) en el rango intermedio están los tipos de copolímero (XAD-7, XAD-8); los cuales participarán en ambos tipos de interacciones.

La cantidad de solvente embebido por los copolímeros XAD para el equilibrio de adsorción, es consistente con esas interacciones. Por ejemplo, XAD-1, XAD-2 y XAD-4 no son higroscópicos (mojados

con agua), sin embargo la resina XAD-7 si lo es; además XAD-1, XAD-2 y XAD-4 apenas absorben agua para el equilibrio de adsorción, mientras que los alcoholes y otros solventes son rápidamente absorbidos (14) particularmente por la XAD-7. En general el solvente no polar es absorbido en una mayor proporción cuando la longitud de la cadena de los alcoholes se incrementa.

COMPARACION DE RESINAS XAD

POLIMERO	ESTRUCTURA	AREA SUPERFICIAL PROMEDIO (m ² /g ^c)	DIAMETRO PROMEDIO DEL PORO (Å ^c)
XAD-1	A	100	205
XAD-2	A	300	90
XAD-4	A	780	50
XAD-7	B, X =COOR´	450	90
XAD-8	B,X= cross-link	140	240
XAD-9	B,X = COOR´S(O)R´	70	370
XAD-11	B,X = CONHR´C(O)R´	70	350

TABLA 2.1

recuperación por medio de una manipulación del pH de la muestra antes de la adsorción (9,13).

En general la adsorción de ácidos orgánicos sobre resinas XAD se ve favorecida cuando el pH es bajo y los ácidos están en su forma no disociada. (14). En cambio su elución puede ser realizada aumentando el pH en soluciones acuosas; en anteriores estudios se demostró que 0.1 N de NaOH como eluente para el ácido fúlvico en la resina XAD-8 alcanza una eficiencia de aproximadamente 98% debido a la ionización de grupos carboxilos y fenólicos. Hay que tener en cuenta que las soluciones más básicas que 0.1 N de NaOH incrementan la posibilidad de hidrolización y desnaturalización del ácido fúlvico.

Las condiciones óptimas de pH para la extracción y elución de un determinado compuesto pueden ser predecidas por medio del cálculo del coeficiente de distribución (K_D) dentro de las curvas del perfil K_D -pH obtenidas a partir de

la ecuación 12, necesitando para ello una mínima serie de datos; específicamente el K_a (o K_b).

De esta manera para ácidos débiles con constante de ionización K_a , el coeficiente de distribución K_D puede ser calculado como una función del pH por la relación:

$$K_D = \frac{\overbrace{(HA)_r}^a V}{(HA)_s W} \frac{1}{1 + K_a/(H^+)} + \frac{\overbrace{(A^-)_r}^b V}{(A^-)_s W} \frac{1}{1 + (H^+)/K_a} \dots (12)$$

Donde V es el volumen de la solución en contacto con el peso W del adsorbente, (HA) y (A^-) son las concentraciones de equilibrio de la forma neutral y la sal del ácido débil sobre el polímero "r", en la solución fase, s, y "a" y "b" son los valores prueba K_D para la forma sal, b, es cero en la ecuación y esta se simplifica al primer término (14); quedando expresada de la sgte. manera:

$$K_D = \frac{\overbrace{(HA)_r}^a V}{(HA)_s W} \frac{1}{1 + K_a/(H^+)} \dots (12)$$

Similares ecuaciones en términos de K_b pueden ser derivadas para la adsorción de una base débil.

Así por ejemplo la fig. 2 ilustra la relación entre la ecuación 12 para determinar los valores K_D como una función del pH para los copolímeros XAD y teniendo como muestra una mezcla de etanol y clorofenol. La curva es calculada por la ecuación 12 usando $pK_a = 8.48$ y valores de K_D para la forma de adsorción neutral y sal (13).

En un ejemplo más concreto la fig. 3 muestra la relación entre el pH de la solución y el coeficiente de distribución del ácido fúlvico sobre XAD-8. La más eficiente adsorción fue obtenida a muy bajo pH, aunque es muy importante evitar una posible desnaturalización del ácido fúlvico en una solución fuertemente ácida; por esta razón se recomienda un pH de 2, que es bastante bajo para conseguir una alta adsorción, pero es lo bastante alto para prevenir una posible desnaturalización de dicho ácido (13).

RELACION ENTRE K_D (ECUACION 12) COMO UNA FUNCION DEL PH

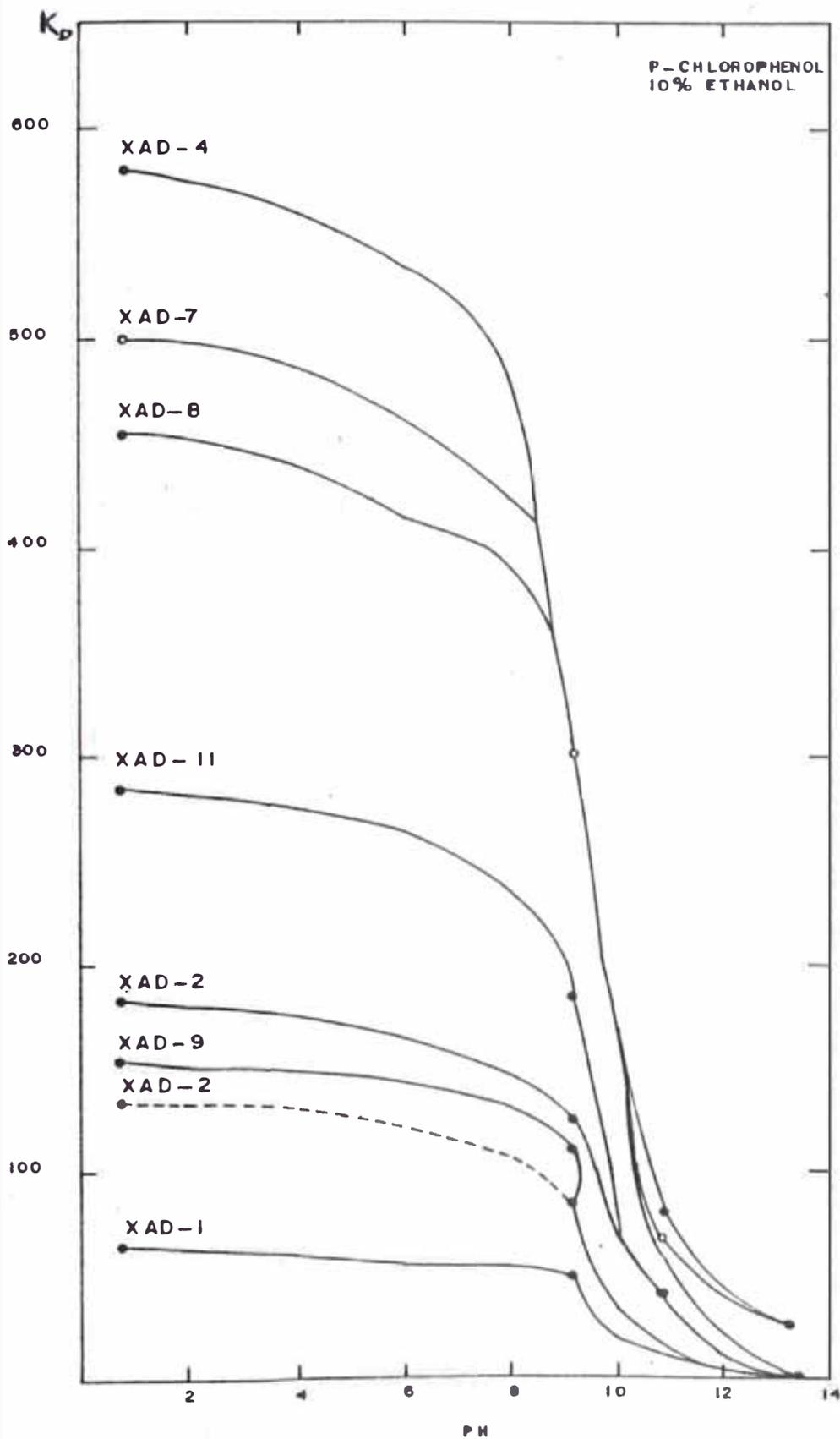


FIG. 2

EL GRAFICO MUESTRA LA DEPENDENCIA PH DE LA DISTRIBUCION DE COEFICIENTES DEL ACIDO FULVICO CON RESINA XAD-8

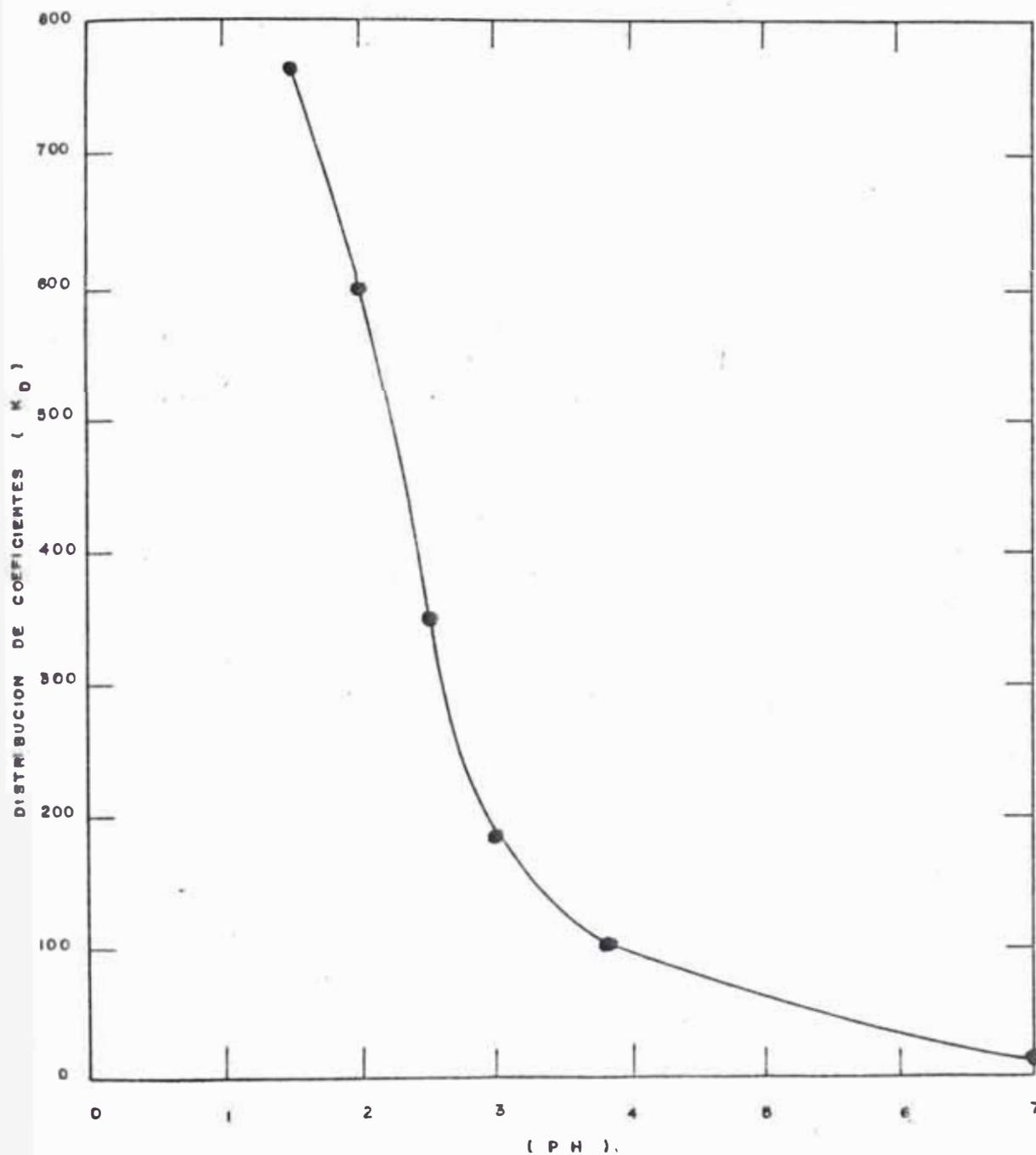


FIG. 3

El coeficiente de distribución de esta prueba se calculó con la sgte. fórmula:

$$KD = \frac{(\text{vol. de solución en ml})(\text{Peso del soluto en el copolímero})}{(\text{peso del copolímero en g})(\text{peso del soluto en solución})}$$

Efecto del solvente - Los resultados de anteriores estudios determinan que la adsorción decrece con un incremento en la concentración del solvente orgánico (13).

El poder de elución de mezclas de solventes con agua estan en el siguiente orden, : acetona > dioxane > acetonitrilo > n-propanol > etanol > metanol. Lo cual es importante conocer para determinar el tipo de solvente a utilizar en el momento de limpiar la resina.

Efecto del tamaño del poro de la resina

El efecto del tamaño de poro de la resina se observa claramente al comparar las resinas XAD-4 y XAD-2.

Debido al gran volumen que posee la resina XAD-4, su área superficial es el doble de la resina XAD-2 (la tabla 3.2 ilustra la comparación) (14).

PROPIEDADES DE LAS RESINAS

RESI- NA	COMPOSICION	DIAMETRO DEL PORO (Å)	AREA SUP. ESPECIFICA (m ² /g)	VOL.DE PORO ESPECIFICO (cm ³ /g)	SOLVENTE TOMADO g/g resina
XAD-1	ESTIRENO DIVINILBENCEN	200	100	0.69	-----
XAD-2	ESTIRENO DIVINILBENCEN	90	330	0.69	0.65-0.70
XAD-4	ESTIRENO DIVINILBENCEN	50	750	0.99	0.99-1.10
XAD-7	ESTER ACRILICO	80	450	1.08	1.89-2.13
XAD-8	ESTER ACRILICO	250	140	0.82	1.31-1.36

TABLA 3.2

Por ejemplo para el caso de ácidos cuyo peso molecular es bajo, la resina XAD-4 debe adsorber de 3 a 4 veces la capacidad de la resina XAD-2 (Sin embargo para el ácido fúlvico la capacidad de adsorción en esas resinas es inversa). Del mismo modo para los ácidos poliacrílicos de peso molecular 2000 la XAD-4 tiene solamente 1.25 veces la capacidad de la XAD-2, y

cuando el peso molecular se incrementa hasta un valor de 5000, la capacidad de XAD-4 desciende rápidamente, hasta tener solo 1/3 de la capacidad de la otra resina; y por último no tiene capacidad de adsorción para ácidos poliacrílicos de peso molecular mayores que 90,000 mol. Siendo el tamaño de poro el único factor diferente entre estas resinas (90 vs 50 A), los efectos muestran la influencia del tamaño de poro en la capacidad de adsorción de las resinas; tal como lo explican Kroeff y Pietrzyk (14).

**COEFICIENTE DE DISTRIBUCION Y EFICIENCIA DE ELUCION DEL ACIDO
FULVICO EN RESINAS XAD**

RESINA	COEFICIENTE DE DISTRIBUCION K_D^a	EFICIENCIA DE ELUCION %
XAD-1	475	70
XAD-2	515	75
XAD-4	332	70
XAD-7	1480	98
XAD-8	604	98

^a: medida a pH 2 en prueba batch.

Asimismo Chen y Schnitzer (14) indican que, las partículas que tengan un largo de 40 Å y un ancho de 7.1 Å encontrarán restricciones para la penetración en poros menores que 100 Å, tal como parece ocurrir en las resinas XAD-2 y XAD-4. Otros estudios sobre adsorción en carbón muestran que los carbones con diámetros de poro de 100 a 2000 Å tienen una alta capacidad para adsorber ácidos húmicos solubles.

Por otro lado al comparar las resinas de ester acrílico con las de divinilbenceno, las primeras adsorben mayores volúmenes de agua y alcanzan más rápidamente el equilibrio de adsorción; además el orden del incremento de la capacidad de adsorción en esas resinas es independiente del tamaño de poro.

Como ya se ha mencionado en el primer capítulo, el ácido fúlvico es una colección de moléculas que poseen grupos funcionales distintos y volúmenes particulares tan grandes como 1600 Å a pH 2. El incremento de la porosidad debido a la expansión de la cuenta (absorción de agua) permite que el ácido fúlvico penetre con mas facilidad en las resinas de ester acrílico, por lo que alcanzan el equilibrio muy rápidamente; mientras que la XAD-4, es la más lenta en lograr el equilibrio debido a su gran área superficial, tamaño de poro más pequeño

y gran capacidad de adsorción para solutos pequeños. En cambio la resina XAD-7 tan sólo en 8h alcanzó el equilibrio, lapso en el cual la XAD-8 adsorbió el 95% de su capacidad de adsorción, en cambio la XAD-1 con el diámetro de poro más grande de las resinas de estireno divinilbenceno, adsorbió 85% de su capacidad en 8h y la resina XAD-4 en el mismo tiempo solo alcanzó el 50% de su capacidad de adsorción (14).

Efecto de la Composición Química de la Resina. - Existen dos grupos básicos de resinas, el primero esta conformado por las resinas XAD-1, XAD-2, y XAD-4, son copolímeros de estireno divinilbenceno. Estas resinas son de carácter aromáticas, hidrofóbicas y no poseen capacidad de intercambio iónico. El segundo grupo lo forman las resinas de ester acrílico, XAD-7 y XAD-8 las cuales no son aromáticas y poseen una excelente eficiencia de elución, muy baja capacidad de intercambio iónico. Esas diferencias en composición afectan la humectabilidad y eficiencia de extracción y/o elución de cada tipo de resina.

La eficiencia en la elución presentada en la tabla 3.3 muestra que las resinas de ester acrílico dan una recuperación de 98% con 50 ml de 0.1 N de NaOH como eluente, y las resinas de estireno divinilbenceno sólo recuperan de 70-

75% de material adsorbido (14).

Cabe mencionar que una posible causa de la baja eficiencia de elución en las resinas de estireno divinilbenceno parece ser la compleja transferencia de carga.

Fuerza Iónica .- Este fuerte efecto se observa más cuando la muestra es agua salada; o cuando se comparen los resultados obtenidos en aguas superficiales y aguas de bebida con una gran diferencia de dureza. De esta manera la concentración de iones en una muestra de agua afecta la adsorción de los compuestos orgánicos ionizables presentes en las resinas neutras tales como XAD-2 y XAD-4. Los iones de carga apropiada neutralizarán parcialmente a los compuestos orgánicos ionizables presentes en las resinas neutras, tales como XAD-2 y XAD-4 para hacerlos mas adecuados para la adsorción (9).

Efecto de las Sustancias Húmicas .- Las sustancias húmicas son compuestos orgánicos de alto peso molecular que contienen múltiples grupos funcionales y que estan ampliamente distribuidos en el medio ambiente. Estos son conocidos como formadores de complejos fuertes, tanto con metales o compuestos orgánicos, y han sido estudiados observando su relación con los compuestos orgánicos potencialmente

tóxicos presentes en el agua de bebida, y la concentración de estos compuestos orgánicos en resinas XAD (9).

En general se ha encontrado que las sustancias húmicas son perjudiciales para la recuperación de varios compuestos de interés toxicológico para el agua, con o sin el uso de resinas XAD (9).

Se han propuesto dos teorías para explicar estas bajas recuperaciones: la primera, el ácido fúlvico, un subgrupo de sustancias húmicas, tapa los intersticios de las resinas debido a que han tenido dificultad para penetrar en los poros que tienen un diámetro interior de 100 Å. Un fenómeno similar de exclusión por tamaño ha sido reportado para la adsorción de ácidos húmicos por carbón activado granular (9). La segunda teoría propone que el fuerte enlace que existe entre las resinas y las sustancias húmicas se debe a la transferencia de carga, donde el estireno divinilbenceno actúa como un donador de un par de electrones y las sustancias húmicas (grupos nitro, fenoles, y quinona) actúan como aceptores de un par de electrones.

3.1.1.3 REGENERACION DE RESINAS.-

El solvente usado para regenerar las resinas depende mayormente de los compuestos orgánicos que han sido adsorbidos por la resina. Para

determinar el mejor solvente, es necesario considerar dos parámetros del agua ha tratar.

El primer parámetro es el contenido orgánico del agua, es decir, las clases de compuestos considerados a ser más prevalentes y el segundo parámetro es conocer el pH del agua, que es el parámetro que más influye en la adsorción de los diferentes compuestos en la resina.

Para el caso de la elución, estudios anteriores (9) indican que los mejores solventes a usar para la regeneración son los que presentan características de solubilidad similares a los de los compuestos orgánicos adsorbidos, además de los efectos de polaridad y del puente de hidrógeno. En los casos donde varias clases de compuestos son adsorbidos por la resina, se requiere de múltiples regenerantes. Por ejemplo las soluciones ácidas o básicas han sido usadas adicionalmente a los solventes orgánicos (9).

El número de veces en que la resina XAD puede ser regenerada efectivamente, sin la menor pérdida en el rendimiento es un factor que no ha sido investigado ampliamente. Huck (9), encontró que usando la resina 5 veces se produjo el mismo cromatograma de gas que una resina recientemente limpiada para la misma muestra, con la excepción de que

el nivel de impurezas en la resina fue alto comparado con la muestra obtenida con la resina fresca (9).

El número de veces que una resina XAD puede ser usada antes de su regeneración es un factor que rara vez es considerado.

3.1.1.4 METODOS DE LIMPIEZA .-

Al comparar varios métodos de concentración realizados en estudios anteriores, se observa que la principal desventaja de la adsorción con resinas ha sido el tiempo y esfuerzo necesario para lavar la resina y/o el solvente usado en su limpieza.

Los métodos de limpieza de resinas por medio de solventes usa un solvente o una mezcla de éstos, y las formas de purificación van desde el lavado simple de la resina hasta la extracción exhaustiva Soxhlet.

El más simple y, posiblemente el método más barato para la limpieza de la resina, es lavarla con los solventes que serán usados en procedimientos subsecuentes de elución. En principio, esto asegura que las impurezas de las resinas no son lixiviados dentro de la muestra durante la elución de los compuestos adsorbidos.

Muchos investigadores encontraron que un método apropiado de limpieza de las

resinas XAD-2 y XAD-4 puede obtenerse por medio del método de McNeil y otros (9). Las resinas finas primero son removidas con agua, luego el remanente de resina es empacada en cartuchos con agua o metanol. Los cartuchos son eluidos con volúmenes iguales de agua, n-hexano, acetona y luego repetidamente con n-hexano hasta no detectar contaminantes. Estos son algunos métodos simples efectivos para limpiar las resinas XAD. Sin embargo existen otros procedimientos más rigurosos, muchos de los cuales incluyen la extracción Soxhlet (usando solventes)

Pocos estudios proporcionan información sobre lo que no se debe hacer cuando se limpia una resina XAD. Por ejemplo el tratamiento con vacío a 225° C y calor de desorción en un gas inerte a 200 °C (9) para la eliminación de muchos compuestos volátiles de resinas XAD ha resultado ser menos efectivo que la extracción Soxhlet. Se cree que el calentamiento y posterior enfriamiento rompen los granos y liberan más y más contaminantes.

De todas estas pruebas los investigadores concluyeron que en la selección entre varios métodos de limpieza deben considerarse varios aspectos:

Los solventes usados para desorber los compuestos de la muestra deberán ser

usados para los mismos compuestos o similares a éstos, presentes como impurezas en la resina antes de la adsorción de la muestra. Similarmente si un compuesto mutagénico u otro tipo de compuesto son identificados, subsecuentemente por métodos analíticos (GC, HPLC, UV, GC/MS) debe considerarse los requerimientos de solventes, sensibilidades y los impurezas relevantes a ser eliminados. El lavado simple de la resina o la extracción Soxhlet utilizada dependerá de la pureza de la resina requerida y del tiempo y los fondos disponibles para este procedimiento (9).

3.1.2 CARBON ACTIVADO .

Es un término general aplicado a un amplio rango de materiales carbónicos, los cuales son elaborados para poseer un alto grado de porosidad y una extensa área superficial como se muestra en la fig. 4

Algunos de los materiales usados como materia prima son carbón, madera, cáscara de nuez, turba, lignita, y residuos de pulpas y de procesos de petróleo. Estos materiales pueden ser térmica o químicamente activados y producir áreas superficiales mayores de 2000 m²/g.

El carbón activado es un adsorbente muy efectivo para una gran variedad de compuestos orgánicos presentes en el agua, propiedad debida a su gran área superficial y a su alto grado de actividad superficial. Este carbón

además presenta la ventaja de que puede regenerarse eficiente y económicamente para reusarse en múltiples aplicaciones. Se muestra como ejemplo del poder de regeneración del carbón activado la tabla 3.4 (15).

Datos de volumen de poro y de área superficial para un carbón activado en diferentes condiciones

	Carbón Virgen	Carbón Agotado	Segundo ciclo de regeneración del carbón
Volumen del microporo, cm^3/g ($D < 2\text{nm}$)*	0,32	0,17	0,29
Volumen del mesoporo, cm^3/g ($2 < D \leq 60 \text{ nm}$)	0,24	0,15	0,22
Volumen del macroporo, cm^3/g ($60 < D \leq 10000 \text{ nm}$)	0,25	0,17	0,25
Volumen total del poro, cm^3/g ($D > 10000 \text{ nm}$)	0,81	0,49	0,76
Area total superficial, m^2/g	950	550	920

* D: Diámetro del poro.

TABLA 3.4

ESTRUCTURA DE LA ACTIVIDAD DEL
PORO DE CARBON

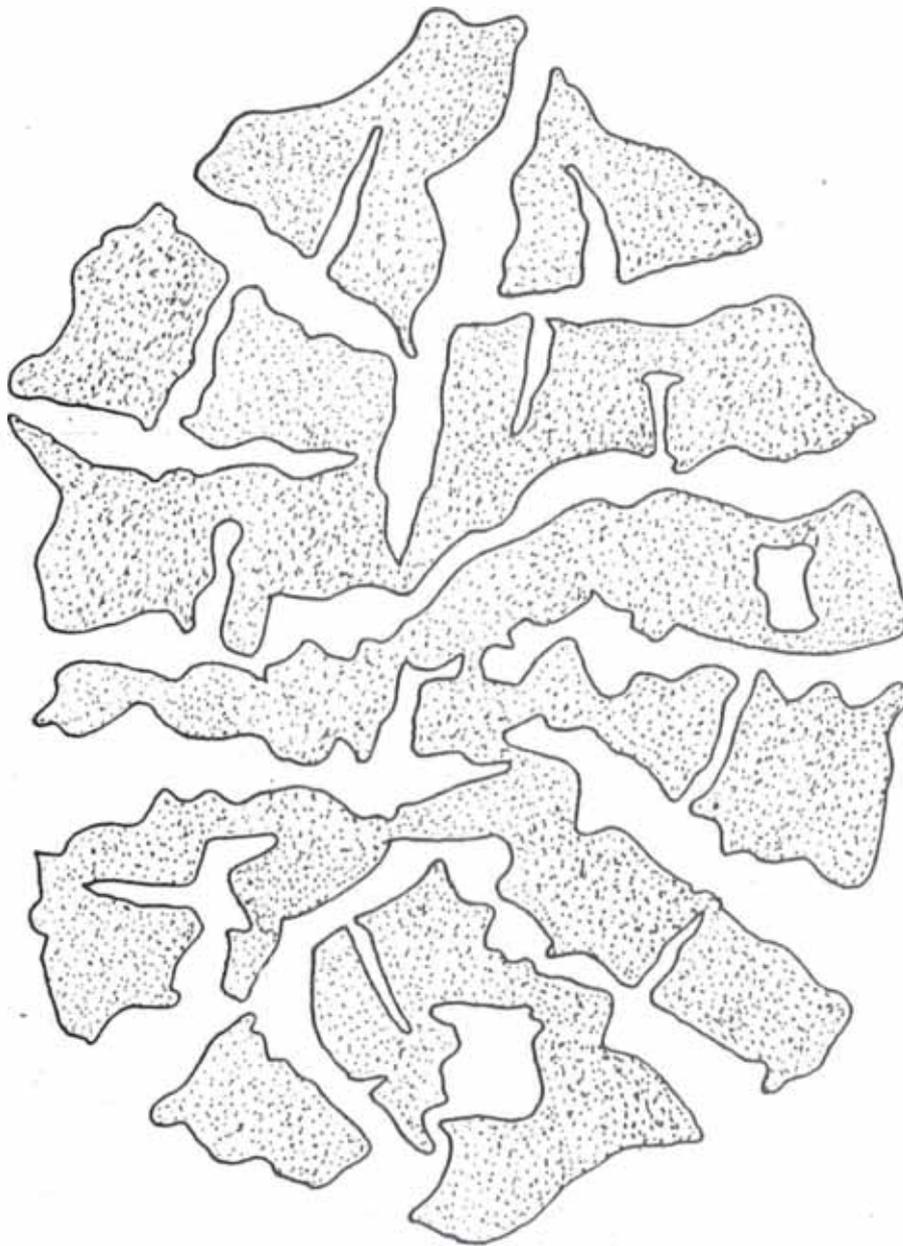


FIG. 4

3.1.2.1 CARBON ACTIVADO - ADSORCION .-

Como se explicará en las siguientes líneas los diferentes tamaños y números de poros se logran variando las condiciones de activación, con las cuales se obtienen una distribución macroporosa y microporosa. De acuerdo al uso que se le quiere dar al carbón se varia la proporción macro o microporosa (9).

Los macroporos tienen una dimensión mayor a 100 Å y dan un rápido acceso a los microporos (<100 Å), los cuales son de dimensiones moleculares. Esos pequeños microporos son los que proveen la mayor área superficial para la adsorción como se muestra en la fig. 5. En efecto el carbón utilizado para el tratamiento de agua posee más del 70% del área superficial útil en los poros que tienen un radio menor de 50 Å.

En los carbones activados de buena calidad el área superficial externa es insignificante comparada con los poros internos, por eso la capacidad de adsorción del carbón es independiente

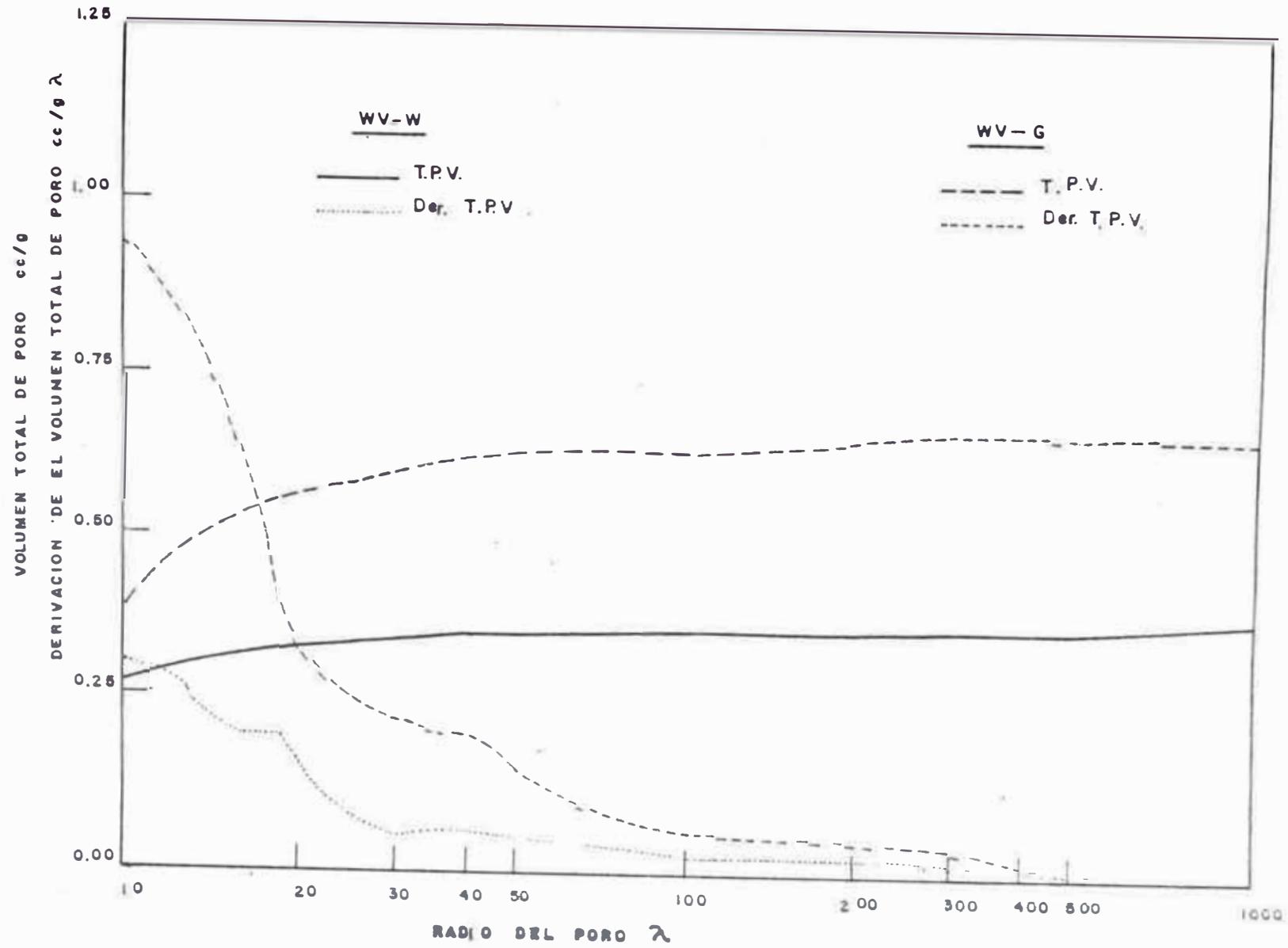
del tamaño de la partícula excepto cuando los adsorbatos son muy grandes o insolubles, sin embargo la tasa de adsorción es dependiente del tamaño de la partícula (15).

Es necesario considerar en los sistemas de adsorción el rol del carbón activado en el control de sabores y olores, el sistema de adsorción envuelve tres principales factores con se muestra en la fig. 6:

- 1) El adsorbente
- 2) El adsorbato o soluto.
- 3) El solvente.

El solvente y el soluto forman la fase líquida del sistema, al mismo tiempo el adsorbente unido al adsorbato forman la fase sólida. La adsorción entonces es el proceso por donde un adsorbato se mueve de la fase líquida a la superficie del adsorbente donde es retenido por fuerzas atractivas. Las fuerzas de atracción pueden ser físicas, químicas eléctricas o una combinación de las tres. En las

DISEÑO PARA PLANTA DE TRATAMIENTO DE AGUA



DISTRIBUCION DEL VOLUMEN DE PORO

EL SISTEMA ADSORBATO

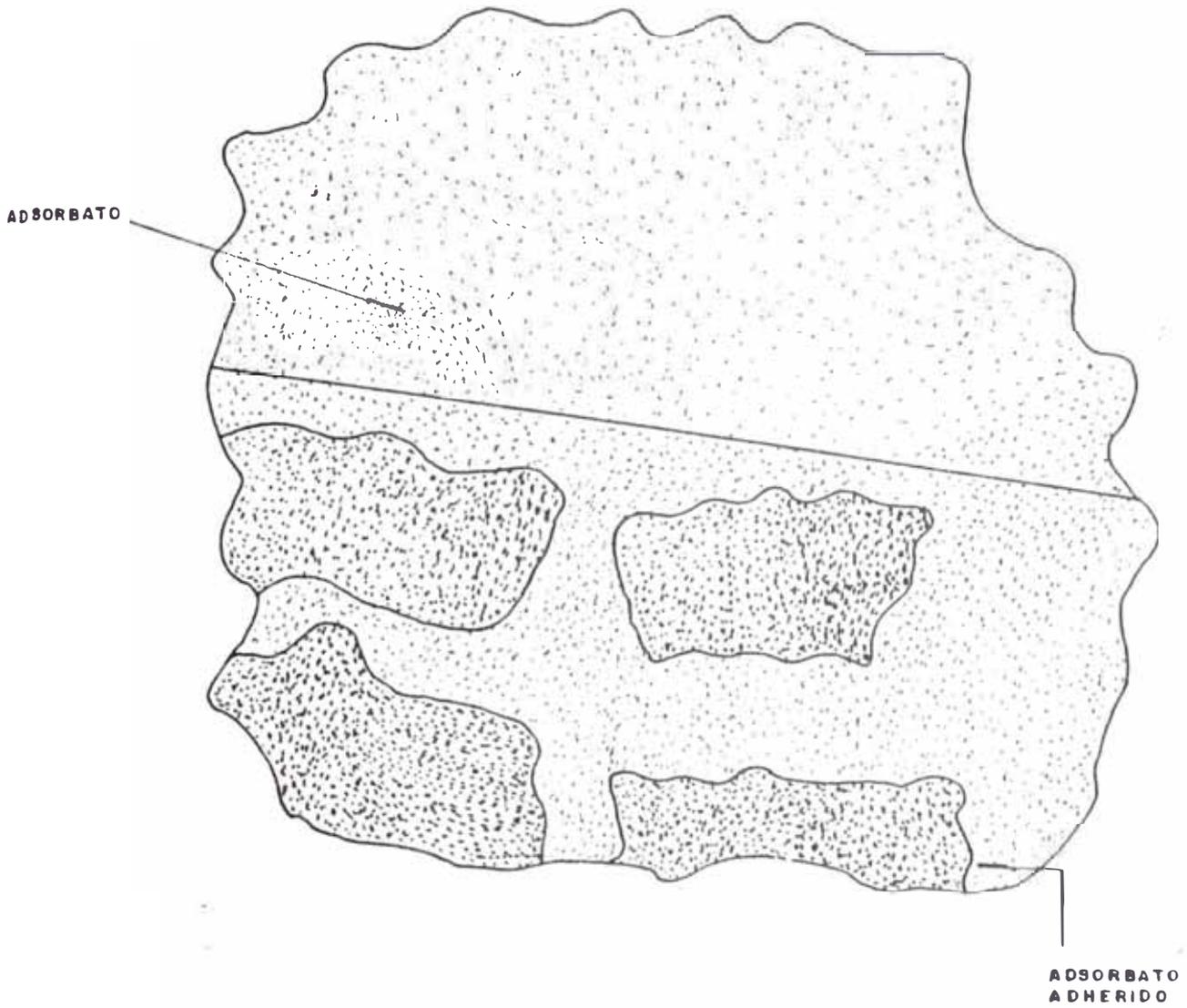


FIG. 6

soluciones de no-electrolitos, tales como las que se hallan en los sistemas de tratamiento de agua, la adsorción física es la forma más prevalente y ocurre para en la gran mayoría de adsorciones observadas (15).

3.1.2.2 PREPARACION DEL CARBON ACTIVADO:

Activación Química:

Consiste básicamente en cuatro etapas (14,16):

- a) Deshidratación en la estructura carbónica (materia prima), principalmente por el ácido sulfúrico o fosfórico concentrado saturado en cloruro de zinc. Con la deshidratación se inicia la carbonización.

- b) Carbonización por calentamiento lento de la materia prima en ausencia de oxígeno, efectuándose en dos etapas:
 - b.1 Eliminación de volátiles por encima de 170 °C para causar degradación del material carbónico y eliminar CO, CO₂ y ácido acético.

b.2 Descomposición exotérmica de la materia prima a 270° - 280 °C; formación de alquitrán, metanol y descomposición adicional de productos.

c) Pirólisis del Biolito a temperaturas que varían de 450 °C a 650 °C, en este rango de temperatura se obtiene la carbonización completa del carbón y en su estructura se forman macroporos. Las aguas de constitución ya eliminadas por el agente deshidratante, no formarán sustancias tipo alquitrán que puedan obstruir poros de transición y microporos formados.

d) Remoción del agente deshidratante (ácido sulfúrico o fosfórico concentrado) residual de la estructura carbonizada y posterior secado hasta peso constante.

La proporción entre las cantidades del agente deshidratante y el carbón seco, es llamado grado de impregnación, es un factor

importante en la activación química. El carbón de menor grado de impregnación poseerá un mayor número de microporos confiriéndole mejores características adsorbentes; de la misma manera mayores valores del grado de impregnación indican que prevalecerá la formación de macroporos y consecuentemente el área superficial no llega a ser muy significativa en si.

De esta manera, la obtención de carbón con un eficiente desarrollo superficial depende directamente de factores tales como tiempo y temperatura de pirólisis, contenido de materia volátil y de impurezas no volátiles, siendo éstos últimos los que principalmente influyen en la estructura cristalina de la cadena carbónica. Cuando la eliminación de las materias volátiles y por consecuencia en la creación de carbón activo de adsorción.

Activación física a gas (16):

En ambas formas de activación física y

química ocurre primeramente una formación de macroporos y con un rígido tratamiento técnico prevalece la formación de microporos.

En forma similar a la activación química, las formas de proceder en una activación a gas son variadas; comúnmente se emplea vapores de agua, gas carbónico o aire, siempre a temperatura alrededor de 900 °C.

Por la pérdida de peso en relación al carbón carbonizado se puede evaluar a groso modo la eficiencia del proceso, por ejemplo. si se observa una pérdida de peso hasta de 50%, prevalece un carbón activado con estructura microporosa. En cambio si la pérdida en peso esta por encima del 50% y antes del 75% el carbón presenta poros de transición y macroporos. El valor absoluto del área superficial aumenta de 3 a 5 veces y el volumen de microporos en 3 veces en relación al carbón carbonizado.

Normalmente antes de la activación se

elimina parcial o totalmente las materias volátiles (pre-coqueficado o carbonizado), en atmósfera no oxidante a temperaturas alrededor de 600 °C. El producto precoqueficado presenta un aumento de 50% en el volumen de los poros en relación al carbón en natural.

Una quimiosorción de oxígeno en la superficie del material carbónico altera las propiedades adsorbidas del mismo. El oxígeno forma complejos superficiales del tipo quinona, fenol y carboxilo, dando un carácter polar a la superficie, tornándola hidrofílica y en consecuencia la adsorción de sustancias polares aumenta para ésta activación oxidativa, donde se impregnan CO_2 , aire, vapor de H_2O ; la reacción es:



Teniendo en cuenta lo expuesto en las líneas anteriores, una oxidación parcial puede ser realizada por un tratamiento térmico lento y progresivo

hasta 300 °C en presencia de aire. La siguiente operación de activación es elevar la temperatura del carbón parcialmente oxidado a 600 °C para una carbonización (pre-coqueficado) y posteriormente activarlo a 900 °C.

Es interesante mencionar que la principal etapa del proceso en la manufactura del carbón activado es comúnmente la pirólisis del material crudo (carbón o lignita), para producir un residuo carbónico con las características deseadas (9).

3.1.2.3 ESTRUCTURA Y PROPIEDADES .-

Es importante conocer las características superficiales del adsorbente (porosidad, dimensión, área superficial) debido a que la adsorción es un fenómeno de superficie. La dimensión del área superficial del carbón es un determinante directo del grado de adsorción en solución; según la información obtenida, los carbones disponibles comercialmente tienen áreas superficiales del orden de 800 a 1200 m²/g (6) o de 500 a 1500 m²/g (15).

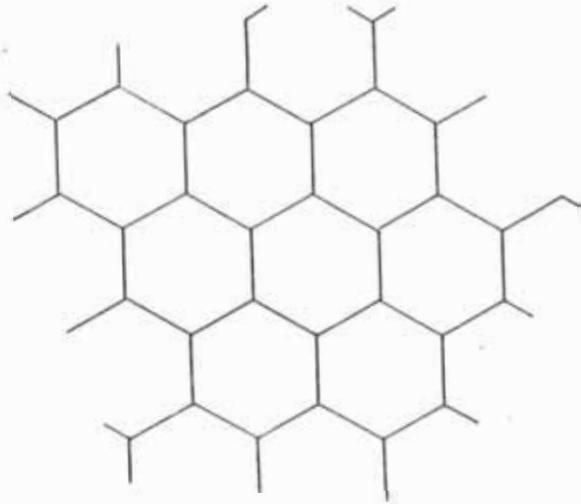
3.1.2.4 FACTORES QUE AFECTAN LA ADSORCION .-

Area Superficial y Estructura del Poro

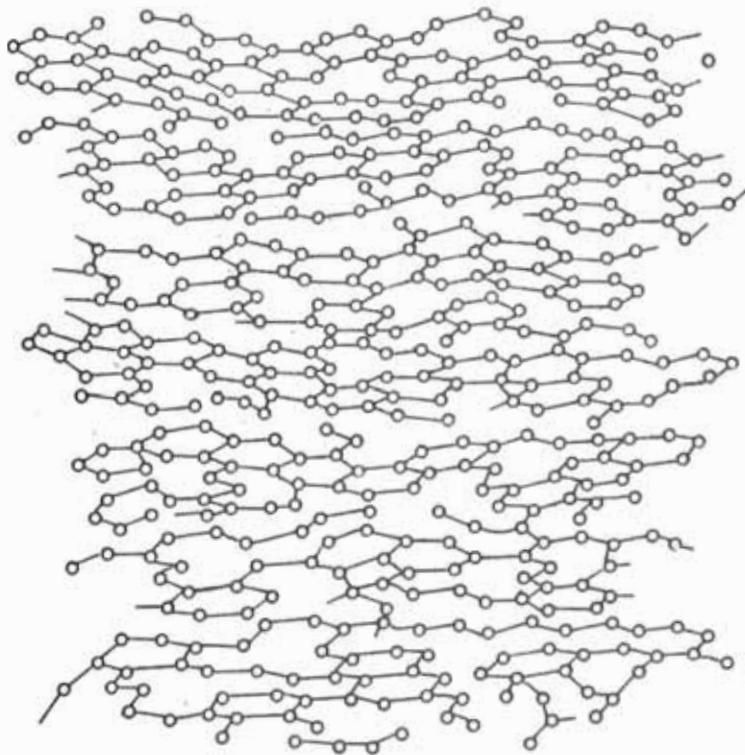
.- La adsorción es esencialmente un fenómeno de superficie, la gran área de superficie del carbón activado provee una alta capacidad de adsorción. Esta relación es cierta hasta valores por debajo de 1500 m²/g. Por encima de este nivel, la mayor proporción del área de superficie es producida por los poros finos en donde solo los compuestos orgánicos pequeños pueden ser hospedados o capturados. La fig. 7 muestra una estructura de carbón microcristalino con una pila ordenada de grafitos planos. Los microporos en el carbón activado son desarrollados quemándose una capa completa del anillo del carbón (9,22). Para los carbones activados la adsorción esta localizada en las paredes de los microporos en la superficie del carbón puro (13,14,22).

La estructura del poro puede influir proporcionalmente en la capacidad de adsorción. Si casi todas las estructuras de poro consisten de microporos (aproximadamente 1 nm de

ACTIVIDAD DE LA ESTRUCTURA DEL CARBON



MICROESTRUCTURA ADSORBENTE



MACROESTRUCTURA DE ACTIVIDADES
ADSORVENTE DEL CARBON

diámetro), los compuestos orgánicos grandes son excluidos del sistema de poro solo por su tamaño. Estos compuestos orgánicos que apenas caben en el interior del poro se difunde muy lentamente en el interior de la partícula de carbón. Cuando la estructura del poro tiene una distribución balanceada de microporos, mesoporos y macroporos (10000 nm), los porcentajes de adsorción para diferentes tipos de orgánicos son generalmente altos comparándolos con los carbones con solo un sistema de poro fino.

Polaridad Superficial y Oxígeno Quimioadsorbido .-

Existen diferentes ideas para expresar los efectos de la "oxidación superficial" en la adsorción de compuestos orgánicos.

Un punto de vista proporcionado por varios investigadores (9,13,14) es que el aumento de grupos funcionales superficiales que contienen oxígeno, que se producen por la oxidación

química o durante los procesos de activación, y por lo tanto reducen la capacidad de adsorción del carbón activado para compuestos orgánicos en la fase acuosa. La adsorción de compuestos orgánicos sobre un poro de carbón activado ocurre sobre las paredes de los microporos en la base plana del grafito. En un carbón virgen esta superficie es no polar y tiene una gran afinidad con los compuestos orgánicos. Cuando la superficie es oxidada por cloro, ozono, permanganato u oxígeno, porciones de estas superficies permanecen muy polares, adsorben agua fuertemente, por medio de un hidrógeno ligado al mecanismo, y reduce la capacidad de adsorción para compuestos orgánicos debido a un estrechamiento del poro (9,13).

Tamaño de la partícula .- Weber y Morris (15) y Zogorski (15) demostraron que reduciendo el tamaño de la partícula del GAC se aumenta el % de adsorción; siendo el % de adsorción inversamente proporcional al cuadrado del diámetro de la partícula de carbón.

A pesar de los diferentes puntos de vista de los investigadores, la capacidad de alcanzar el equilibrio de adsorción del carbón activado no parece estar relacionado al tamaño de la partícula para compuestos orgánicos de tamaño moderado.

El coeficiente de uniformidad de una muestra de carbón activado es una medida de la distribución del tamaño de la partícula y da una buena indicación de cual lecho de carbón es el que estratifica primero en el lavado.

Propiedades químicas y físicas de las sustancias adsorbibles

Son muchas las sustancias que pueden ser adsorbidas de una solución por el carbón activado, pero el grado de adsorción es muy variable. Por ejemplo el yodo puede ser adsorbido en igual cantidad en peso del carbón empleado y muchas sales inorgánicas no son adsorbidas de manera apreciable en ninguna condición. Entre esos extremos se encuentran solutos que representan todos los grados de adsorción (15).

Debido a la diversidad del poder adsorbente de los carbones, no es posible indicar la adsorbilidad de diferentes solutos; pero si se podrían indicar ciertas tendencias como las siguientes:

- En moléculas de estructura semejante, la adsorción puede aumentar con el tamaño de la molécula, esto ocurre para series homólogas de ácidos alifáticos, alcoholes y cetonas.
- Para compuestos de estructura diferentes, el factor tamaño es a menudo compensado con creces por influencias de la constitución.
- Los grupos hidroxilo, amino, carboxilo y carbonilo disminuyen por lo general la adsorbilidad, pero el grado de influencia dependen de la estructura química de la molécula huésped (15).

Influencia del disolvente .- Casi todas las sustancias se adsorben más

fácilmente de soluciones acuosas que de soluciones orgánicas. Esto se debe en parte, a que muchos disolventes orgánicos son fuertemente adsorbidos y compiten con el soluto para ocupar la superficie del carbón. En algunos casos se adsorbe mejor el disolvente, con lo cual el soluto queda más concentrado en la solución restante, este fenómeno se conoce con el nombre de adsorción negativa.

Generalmente un aumento en la solubilidad en el agua puede explicar la disminución de la adsorbilidad de un compuesto dado. Pero, una baja solubilidad no indica necesariamente una alta adsorbilidad; muchos compuestos que sólo son ligeramente solubles no pueden ser adsorbidos y por otro lado, algunas sustancias muy solubles como el ácido metílico son fuertemente adsorbidas (15).

Adsorción de solutos mezclados .- La presencia simultánea de dos o más solutos puede producir variados efectos. Algunas sustancias no afectan

la adsorbilidad de otros compuestos, pero comúnmente se observa algún cambio, debido a que cuando se encuentran en una solución varias sustancias adsorbibles, se disputan la superficie del carbón; por lo tanto cada una de ellas tiene una menor posibilidad de poder ser adsorbida en una mezcla que en una solución que solo tiene un soluto.

Por lo general no todos los solutos tienen la misma capacidad desplazante, la sustancia que es más fuertemente adsorbida cuando esta sola tiene el mayor poder desplazante en una mezcla. El grado en que diferentes sustancias se desplazan unas a otras en la superficie del carbón no es el mismo; inclusive se han encontrado casos en que un compuesto adsorbido aumenta la adsorción de otras sustancias (15).

Influencia del pH :- Existe cierta influencia del pH sobre el carbón, aunque no es muy claro todavía en que grado afecta el equilibrio de la adsorción. Dicha influencia varía con

el tipo de carbón, pero dicho efecto es insignificante comparado con el cambio producido por el pH sobre la adsorbilidad de muchos solutos (8,15).

De esta manera, la adsorción de ácidos orgánicos aumenta cuando el pH de la solución desciende por adición de un ácido mineral; esto ocurre porque el ácido mineral reduce la ionización del ácido orgánico con lo que aumenta la proporción de éste en la forma no ionizada y más adsorbible.

Recíprocamente cuando se eleva el pH de un ácido orgánico con un álcali, disminuye su adsorción a consecuencia de la formación de una sal débilmente adsorbible. Un principio similar es aplicable a la adsorción de una base orgánica, como la anilina. Sin embargo en este caso se invierte la dirección de la influencia del pH; la adsorción disminuye a medida que baja el pH hasta un punto en el cual se forma una sal no adsorbible.

3.1.2.5 REGENERACION DEL CARBON ACTIVADO.-

Existe similitud entre la fabricación del carbón activado y su regeneración. Siendo los tres pasos de regeneración los sgtes:

1. El secado a 100 °C, donde la humedad y los compuestos orgánicos volátiles adsorbidos son desadsorbidos térmicamente.
2. Pirólisis de los compuestos orgánicos adsorbidos no volátiles a 650° - 750 °C; producidos por pirólisis depositados en los poros.
3. Activación de la superficie, quemando los poros a 870° - 980 °C en presencia de vapor; el contenido de oxígeno de la atmósfera de reactivación es controlado todo el tiempo.

3.1.3 CARBON ORGANICO y CARBON ORGANICO CON ALUMINA.-

Se denomina carbón orgánico al material que es producido por la carbonización de la madera y que tiene la propiedad de producir un calor más intenso que ésta.(20)

En su elaboración se usa la madera en trozos o

aserrín como materia prima y según el tipo de carbonización empleada, puede producir subproductos como metanol, alquitrán y ácido acético.

El carbón orgánico con alumina es el producto de la mezcla del carbón vegetal con un volumen determinado de alúmina a una concentración dada (10%), para mejorar las condiciones adsorbentes de este compuesto.

Además es necesario mencionar que el carbón vegetal no es usado como medio adsorbente, pero por razones técnicas y económicas estamos estudiando la posibilidad de usar estos carbones con los mismos fines que el carbón activado en lo que respecta al tratamiento de agua; que es el motivo de la presente tesis.

3.1.3.1 ELABORACION DEL CARBON ORGANICO .-

La industria de la carbonización de la madera puede dividirse en tres ramas (20):

1. Carbonización en horno abierto, sin recuperación de subproductos, para la producción de carbón vegetal.

2. Carbonización de maderas duras en hornos de recuperación de subproductos, para producir carbón, ácido acético y metanol como productos principales.

3. Carbonización de maderas blandas en hornos de recuperación de subproductos, para producir carbón, aceite volátil de trementina, alquitrán de pino y otros productos.

1. Carbonización en horno abierto .- El carbón se produce en los hornos por ignición de parte de la materia prima y la regulación de la entrada de aire para ocasionar la combustión parcial de la madera. Se pueden usar muchos tipos de hornos, desde el primitivo de fosa en el suelo, hasta el Connecticut o de bloques de hormigón. Aunque los detalles en los materiales, construcción, forma y tamaño varían mucho, el principio de operación es análogo en todos ellos.

La materia prima para estos hornos puede ser la madera en trozos y los residuos de aserraderos; su

elaboración varía desde 4 - 5 días hasta varias semanas. Los productos volátiles producidos durante la carbonización se escapan por una o más salidas del horno que se encuentran en la parte alta y se queman en el aire, quedando el carbón en el horno como producto para el mercado.

2. Carbonización de madera dura con recuperación de subproductos.- Al instalar retortas y hornos con calentamiento externo se mejoraron los medios para el aprovechamiento del líquido crudo y el refine de los productos comerciales. Los productos volátiles desprendidos durante la carbonización que no se condensan por refrigeración con agua se denominan volátiles no condensables, éstos son principalmente dióxido de carbono, monóxido de carbono, metano e hidrógeno.

La porción condensable de los productos volátiles recibe el nombre de ácido piroleñoso. Este ácido

contiene, además de los alquitranes disueltos y sedimentados, cantidades industrialmente recuperables de ácido acético y metanol. Los rendimientos de estos productos y del carbón varían según el horno, la eficiencia del proceso y la especie de madera.

3. Carbonización de madera resinosa con recuperación de subproductos .- Se emplea el método del horno, análogo al de carbonización industrial de la madera dura. La materia prima debe seleccionarse con cuidado para que contenga 20% o más de resina, puesto que existe relación directa entre las resinas y las propiedades de alquitrán de pino. Esta materia prima resinosa se encuentra en los tocones de pino viejo de hoja larga y de pino caribe.

La naturaleza y los rendimientos de los productos de la carbonización de madera resinosa pueden variar mucho con el contenido de resina de la madera, con las condiciones de la

carbonización en las distintas
plantas y con los procedimientos de
refino.

CAPITULO IV

IV.- METODOLOGIA DE LA INVESTIGACION A NIVEL DE LABORATORIO

En la presente investigación se busca comparar la eficiencia de remoción de compuestos orgánicos (ácidos fúlvicos y húmicos) con diferentes medios adsorbentes: carbón activado, carbón orgánico y carbón orgánico con alúmina. Pero, previamente es necesario diseñar una metodología para la cuantificación de éstos ácidos por medio de la elaboración de una muestra estándar; para ello es necesario contar además con una resina, que en nuestro caso es la resina XAD-8.

Asi mismo, fue necesario trabajar con aguas referenciales

naturales y artificiales de distinta concentración de ácidos húmicos y fúlvicos. Las pruebas experimentales se realizaron a escala de laboratorio en dos etapas:

I ETAPA .-

Se verifica la metodología para separar los ácidos fúlvicos de los ácidos húmicos y la determinación de los primeros, contando para ello con una muestra sintética llamada quinquinal, obtenida de raíces y hojas de plantas de origen selvático. Con esta agua artificial se determinó el pH óptimo y el rango de longitud de onda donde existe una mayor concentración de los ácidos fúlvicos.

II ETAPA .-

Se realiza las pruebas de filtros de carbón con diferentes concentraciones de compuestos orgánicos presentes en aguas naturales tales como agua residual doméstica (Planta Carapongo), agua de la bocatoma y filtrada (planta La Atarjea).

Efectuándose el tratamiento de los datos en el rango de longitud de onda seleccionado en la etapa anterior, para obtener el porcentaje de remoción de cada medio adsorbente.

4.1 CARACTERIZACION DEL AGUA A TRATAR : AGUA RESIDUAL (CARAPONGO), AGUA DE BOCATOMA Y AGUA FILTRADA-(PLANTA LA ATARJEA)

Con la información anterior, se procede a determinar las principales características físicas y químicas de las aguas a investigar, cuyo orden de mayor a menor grado de concentración de ácidos húmicos y fúlvicos es: agua residual Carapongo (desagüe doméstico), agua de bocatoma y agua filtrada de la planta #1 de "La Atarjea". Las características principales de dichas aguas están dadas por los parámetros físicos y químicos que se mencionan a continuación.

4.1.1 PARAMETROS QUIMICOS: DBO, DQO, DEMANDA DE CLORO, COT

Para la determinación de las principales características químicas de las diferentes muestras utilizadas en esta investigación como son la Demanda Química de Oxígeno (DQO), la Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO) y la Demanda de Cloro; se procedió según la metodología que se encuentra detallada en los Métodos Estandar Para El Exámen de Aguas y Aguas De Desecho (2,18). Se presenta un esquema general de dicha metodología en los diagramas #4.1, #4.2, 4.2a, #4.3 y #4.3a

respectivamente (anexo #1).

De otro lado para la obtención del Carbón Orgánico Total (COT), se procedió según la metodología que se detalla en el anexo #2 y que esta esquematizada en el diagrama #4.4 (anexo #1).

4.1.2 PARAMETROS FISICOS : pH, TEMPERATURA, TURBIEDAD

Asimismo la determinación de éstos parámetros, se llevaron a cabo según la metodología de los Métodos Estandar anteriormente mencionados. Utilizando para estos casos un potenciómetro ORION 201, un turbidímetro HATCH y un termómetro de vidrio en grados centígrados.

4.2 METODOS ANALITICOS PROPUESTO PARA DETERMINACION DE SUSTANCIAS HUMICAS:

4.2.1 ACIDOS FULVICOS Y HUMICOS

Los ácidos fúlvicos y húmicos no son compuestos tóxicos propiamente dichos, pero sí son precursores comprobados de compuestos tóxicos por lo que su análisis puede influir en las medidas a tomar para el tratamiento del agua.

El desarrollo de la metodología para la medición de ácidos húmicos y fúlvicos se realizó en el Laboratorio del CEPIS en el año 1991.

Los pasos a seguir son:

- 1) Preparar una muestra rica en material húmico :
 - a) Pesar 270 gr. de corteza de tallos y hojas de plantas oriundas de la selva, llamada "Corteza Quinual".
 - b) Medir 6 litros de agua destilada.
 - c) Macerar la corteza en el agua durante 7 días en un balde tapado o en otro recipiente apropiado.
 - d) Filtrar el macerado en papel Wathman # 40.
 - e) El filtrado, llevarlo a pH 12 adicionándole óxido de Calcio con agitación constante.
 - f) Realizar un segundo filtrado con el mismo tipo de filtro; al líquido obtenido se le denomina muestra patrón o muestra quinual (ver anexo #1, diagrama #4.5)

- 2) Seleccionar la dilución apropiada de la muestra patrón, con el siguiente

procedimiento:

- a) Realizar diferentes diluciones de la muestra patrón con agua destilada como por ejemplo : 1/1,1/2,1/4,1/5,1/10,1/20
- b) Utilizar el espectrofotómetro UV/VIS (UV/VIS) en cada una de las diluciones hechas a fin de obtener sus espectros.
- c) Escoger la concentración apropiada, tal que el pico máximo no tenga una absorbancia > 1.5 U.A.(unidades de absorbancia).

3) Determinar el rango de longitud de onda útil para su cuantificación.

- a) Escoger longitudes de onda por medio del trazado de curvas de Abs. vs.Conc. a diferentes longitudes de onda para obtener el rango de correlación lineal ($r \approx 1$) .

4) Seleccionada la dilución de trabajo y el rango de correlación lineal, se determina el pH óptimo mediante los sgtes. pasos:

- a) Preparar soluciones buffer de los siguientes pHs: 1, 2, 4, 5, 6, 7, 8,

9.2, 10, 10.8, 12 y 13, según la metodología del manual elaborado por MERCK (19).

- b) Se prepara soluciones a la concentración seleccionada con la muestra quinal y usando como agua de dilución cada una de las soluciones buffer.
- c) Se lee en el UV/VIS cada solución para comparar los espectros y determinar el pH apropiado.

5) Posteriormente se procede a seleccionar la resina. Para el proceso de concentración de ácidos fúlvicos se estima por las referencias bibliográficas (13,14) que la más eficiente para nuestro estudio es la resina del tipo XAD-8.

6) Preparación de la columna de resina XAD-8. La metodología usada en la preparación de los filtros con resina XAD-8 para la cuantificación de los ácidos fúlvicos consiste en:

1. Empacado de la resina.-

Pesar 5 gr. de resina XAD-8 en un vaso de 100 ml.

Embeber la resina con un volumen

determinado de etanol (30 ml).

- Colocar en el fondo de la columna una capa fina de fibra de vidrio.
- Verter la resina junto con el alcohol en la columna previamente lavada (ver procedimiento de lavado en diagrama #4.9 anexo #1), cuidando que no queden burbujas de aire.
- Colocar una segunda capa de fibra de vidrio en la parte superior de la cama de resina. La altura de la columna es de 8 cm y 15 mm de diámetro.

2. Pre-lavado del filtro de resina.- antes de poder ser usado el filtro de resina es necesario someterlo a un prelavado.

- Hacer discurrir por el filtro 50ml de una solución de hidróxido de sodio de pH 12 a un flujo de 1 ml/min
- Posteriormente pasar por el filtro 50ml de una solución de ácido clorhídrico de pH 2; también a un flujo de 1ml/min.

3. Extracción de los ácidos fúlvicos.-

- Medir 300 ml de muestra quinal.
- Acidificar la muestra quinal hasta un pH 2 con ácido clorhídrico (1:1). A

esta muestra la llamaremos muestra
quinual original; leer esta muestra en
el UV/VIS

- Pasar esta solución a través de la
columna o filtro de resina a un flujo
de 1ml/min colectando fracciones de
10ml cada una.
- Leer en el UV/VIS las fracciones
(volúmenes determinados en nuestro
caso 10 ml) seleccionadas (cada 4 o 5
fracciones). Ver diagrama #4.6- anexo
#1 (ver condiciones de uso del
espectrofotómetro - anexo #4)

4. Elución de ácidos fúlvicos.-

- Hacer discurrir por el filtro anterior
100 ml de hidróxido de sodio 0.1N a pH
12 a un flujo de aproximadamente
10ml/25min.
- Leer cada una de las fracciones de 10
ml en el UV/VIS.
- Posteriormente a cada fracción se le
acidifica con HCl diluido, hasta que
su pH sea igual a 2 y se
- Lee en el espectrofotómetro UV/VIS
(ver anexo #1, diagrama #4.7).

5. Cálculos para hallar el porcentaje de remoción.-

Para ejecutar esto utilizamos el espectro obtenido en el espectrofotómetro de arreglo de diodos marca HP8452A y una celda de paso de luz de 1cm.

- Con los espectros UV/VIS tanto de las fracciones de los procesos de extracción como el de elución; se les compara con el de la muestra original.
- Se realiza un tratamiento a los datos de absorbancia de cada fracción. Obteniéndose por comparación con el espectro de la muestra original el porcentaje de remoción de los ácidos fúlvicos a través del filtro de resina XAD-8. Los resultados se muestran en la tabla 5.1

6. Lavado de la resina.- después de ser usada la resina se lava con:

- 50 ml de etanol (cabeza y cola) a un flujo de 10 ml/min, o hasta que decolore la resina.
- Posteriormente lavar a un flujo superior (aprox. 15 ml/min) con 50 ml

de agua destilada.

- Pasar a través de la columna 30 ml de HCl 1N (10 ml agua destilada + 10 ml HCl).

En los casos en que la resina estaba muy sucia hubo la necesidad de lavarla con una mezcla de etanol (20 ml) y acetato de etilo (30ml), dejándola en remojo durante 2 días.

4.3 REMOCION CONVENCIONAL DE COMPUESTOS ORGANICOS CON PRUEBA DE JARRAS (COAGULACION-FLOCULACION).

Se utiliza para esta prueba el agua de la bocatoma de la planta de tratamiento "La Atarjea", efectuándose con la finalidad de evaluar y comparar el uso del carbón activado y carbón con alúmina como complemento al tratamiento convencional de coagulación con alúmina; con el fin de optimizar la remoción de compuestos orgánicos (precursores de trihalometanos).

4.3.1 PARAMETROS FISICOS

Se emplearon dos parámetros : la turbidez y el espectro de absorbancia.

La turbidez se determinó utilizando el turbidímetro HATCH, tal como se detalla en 4.1.2 y la lectura de espectros se realizó en el espectrofotómetro de arreglo de diodos

marca HP8452A y una celda de paso de luz de 1cm.

4.3.2 PRUEBA DE JARRAS

Siendo el procedimiento seguido para la determinación de la dosis óptima de sulfato de aluminio el siguiente:

- a.- Medir la temperatura, la turbiedad y el pH de la muestra ha analizar.
- b.- Preparar diferentes dosis del coagulante, que en nuestro caso es sulfato de aluminio.
- c.- Armar el equipo convencional de prueba de jarras, con 4 vasos que tienen una capacidad de 2 lt cada uno.
- d.- Se hace girar las paletas a 100 RPM y se agrega mediante las jeringas las dosis de coagulantes, durando la etapa de mezcla rápida 1 min.
- e.- Disminuir la velocidad de rotación de las paletas a 40 RPM; dejando flocular el agua durante 15 min.
- f.- Se apaga el equipo y se colocan los sifones para la toma de muestras , dejando que sedimente durante 15 min.
- g.- Después de transcurrido este tiempo se toman las muestras (30 ml por vaso)

cebando los sifones, para determinar su turbiedad.

h.- Se grafica turbidez final vs. dosis (ppm), determinándose la dosis óptima.

Con la misma agua de la bocatoma de la planta la Atarjea se realiza las pruebas de jarras "A" y "B".

PRUEBA DE JARRAS "A".-

Conocida la dosis óptima de coagulante se realiza una prueba de jarras similar al procedimiento anterior, pero en el paso (e) se agrega a los cuatro vasos la misma dosis de sulfato de aluminio. Determinándose de la misma manera la turbiedad final de cada vaso.

PRUEBA DE JARRAS "B".-

De manera similar se procedió para el caso del uso de sulfato de aluminio y carbón, empleándose junto con el coagulante un peso determinado de carbón activado o carbón orgánico.

El procedimiento seguido es igual que en el caso de la determinación de la dosis óptima, exceptuándose el paso (e) y (h) que son los sgtes:

- e.- Se disminuye la velocidad de rotación de las paletas a 40 RPM; agregándose inmediatamente la cantidad de carbón seleccionado, dejándose mezclar durante 15 min. Se apaga el equipo y se continúa con los siguientes pasos. Leyéndose los valores de turbidez respectivos.
- h.- Se lee en el UV/VIS cada muestra.

Posteriormente se compara los resultados de turbiedad de las pruebas de jarras "A" y "B".

4.4 REMOCION DE COMPUESTOS ORGANICOS DEL AGUA USANDO MEDIOS ADSORBENTES

Se realizó en forma similar a las pruebas en resinas para remover compuestos orgánicos (ácidos fúlvicos) por medio de carbón activado, carbón orgánico y carbón orgánico con alúmina. Teniendo como muestras a analizar las aguas provenientes de la entrada a las lagunas de carapongo, agua de bocatoma y agua filtrada de la planta "La Atarjea"; y de esta manera comparar cual de estos medios es el más eficiente.

Las pruebas se realizaron teniendo en cuenta las siguientes condiciones:

Flujo = 10 ml/min.
Volumen muestra = 300 ml
Altura del lecho = 8.5 cm
Malla seleccionada = #20 (0.84 mm)
Peso de carbón = 3 gr
Diámetro de la columna = 15 mm

4.4.1 PARAMETROS FISICOS Y QUIMICOS

Los parámetros físicos y químicos utilizados para esta evaluación son los mismos que en los puntos 4.1.1 y 4.1.2 (exceptuando la turbidez).

4.4.2 PRUEBAS EN COLUMNAS DE CARBON

La metodología utilizada para los tres casos fue similar, siendo el único factor diferente el medio adsorbente: carbón activado, carbón orgánico vegetal y carbón orgánico tratado con alumina.

4.4.2.1 CARBON ACTIVADO.— en la preparación de la columna adsorbente se siguieron los sgtes. pasos:

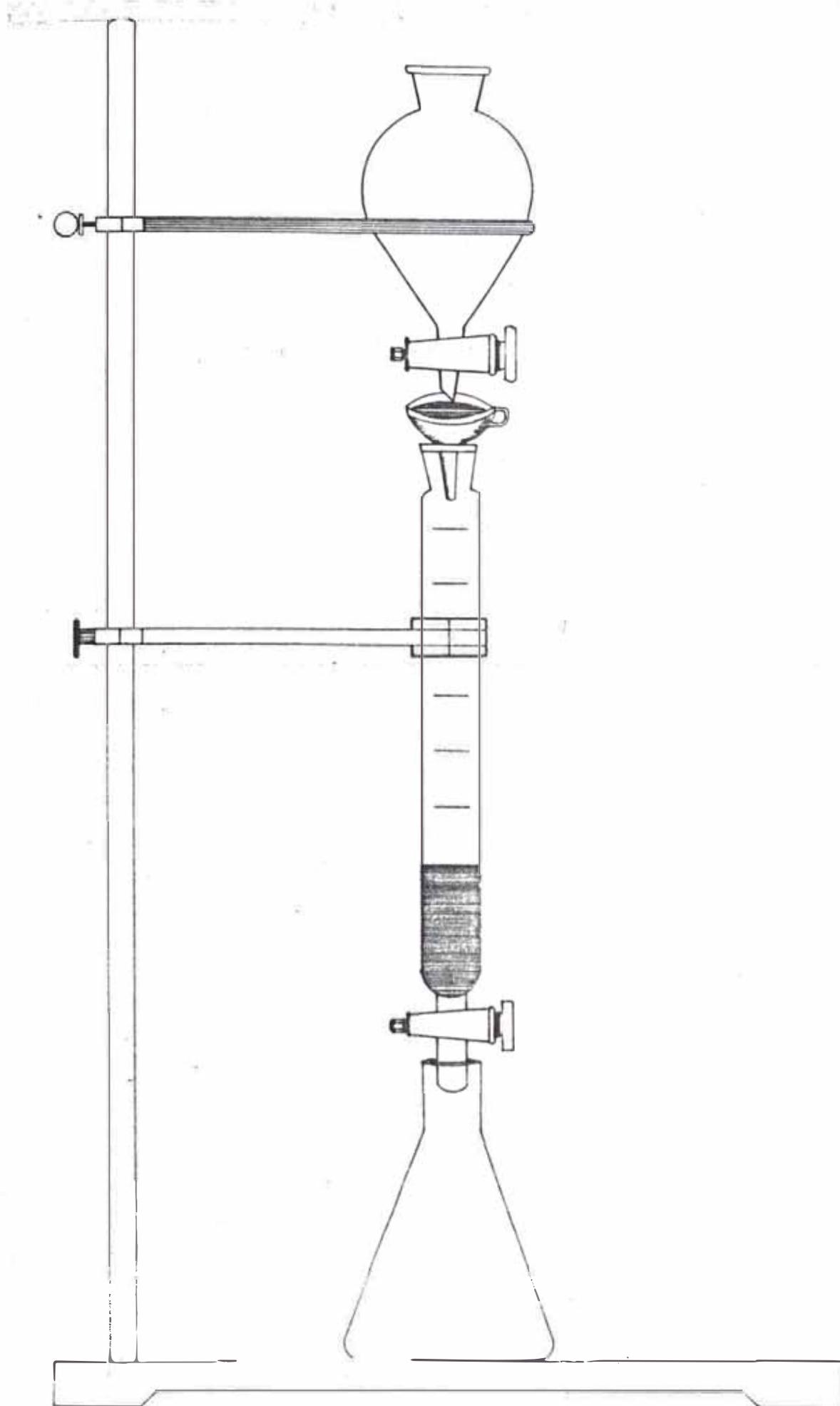
- a) Pesar 3 gr de carbón activado granular para adsorción de impurezas del agua, procesado por medio de una activación físico-química (tipo Activated Charcoal MI

8679 Barneby cheney Columbus
OH10.43219).

- b) Embeber el carbón en 30 ml de agua ultrapura, durante unos minutos.
- c) Someter a la columna de vidrio, igual que la utilizada para la resina XAD-8, a un tratamiento previo (ver diagrama # 4.9 - anexo #1).
- d) Preparar la columna con carbón activado como medio adsorbente en forma similar a la preparada con la resina, tal como muestra la figura # 8.

Se empaca la columna, se vierte agua ultrapura evitando la formación de burbujas. Además se coloca fibra de vidrio en la parte inferior y superior del medio adsorbente; en el primer caso para que sirva como soporte y evite la compactación del carbón y en el segundo caso para impedir la flotación de los granos del carbón cuando se haga discurrir la muestra de agua.

- e) Antes de ser usada la columna, es necesario lavarla con



ABSORCION EN COLUMNAS

FIG. 6

aproximadamente 200 ml de agua ultrapura hasta obtener un espectro similar al del agua destilada en el UV/VIS.

- f) Hacer discurrir 300 ml de muestra "original" (Carapongo, bocatoma, etc) a un flujo de 1 ml/min y recolectar la muestra filtrada en fracciones de 10 ml cada una.
- g) Leer en el UV/VIS la muestra "original" y la muestra filtrada cada 4 o 5 fracciones.
- h) Cuantificar el porcentaje de remoción.

4.4.2.2 CARBON ORGANICO VEGETAL.- la metodología para la preparación de la columna con carbón orgánico vegetal fue la sgte:

- a) Triturar y tamizar el carbón orgánico vegetal que se expende en forma comercial a través de mallas de diferente abertura (20, 40, 60, 80, 100); seleccionándose el carbón que tenía granulometría similar al carbón activado usado en el procedimiento anterior. Siendo la malla seleccionada la número 20 (Φ 0.84 mm).

b) Pesar 3 gr. de carbón orgánico tamizado y empacar la columna de vidrio de la misma manera que con el carbón activado, siendo los pasos subsiguientes similares al caso anterior.

4.4.2.3 CARBON ORGANICO VEGETAL CON ALUMINA.- el procedimiento seguido es similar al utilizado con carbón activado en 4.4.2.1 (pasos a y b), pero empleándose como medio adsorbente el carbón orgánico vegetal al cual se le sometió al tratamiento que se detalla a continuación:

Preparación del Carbón Orgánico con Alumina:

Teniendo como materia prima al carbón orgánico y una solución de sulfato de aluminio a una concentración de 1 % se procede como sigue:

- Moler el carbón orgánico
- Posteriormente tamizar el carbón en las mallas # 10, 20, 30, 40 y 50;
- Seleccionar el carbón que tiene granulometría similar al carbón activado utilizado en las pruebas de laboratorio del presente trabajo. En nuestro caso el

carbón que es retenido en la malla #20 (0.84 mm)

- Pesar 3 y 5 g del carbón seleccionado en cápsulas de porcelana y agregarles la solución de sulfato de aluminio al 1% en cantidades de 5 y 10 ml respectivamente.
- Posteriormente esta preparación es introducida a la mufla; con la temperatura de 105 °C, que fue seleccionada de las siguientes pruebas:

PRUEBAS	T°	RESULTADO
Primer tratamiento	700 °C	Se calcina
Segundo tratamiento	200 °C	Se calcina
Tercer tratamiento	105 °C	Se observa una mejor mezcla, evaporándose el líquido.

La preparación permanece en la mufla por un periodo de 2 horas para lograr la evaporación del agua, luego es introducido a un horno para su enfriamiento y posterior uso.

- c) Los pasos siguientes; el empacado, el lavado y la cuantificación del porcentaje de remoción de la columna de carbón orgánico tratado con alúmina es

igual que en los items respectivos de la metodología con carbón activado.

4.5 EVALUACION DE COMPUESTOS DE RIESGO PARA LA SALUD (TRIHALOMETANOS)

Los trihalometanos (THMs) son compuestos formados de la materia orgánica presente en las aguas naturales debido a las sustancias químicas usadas en el tratamiento oxidativo (cloro activo). Se ha determinado que éstos compuestos podrían causar cáncer.

Se efectuó esta determinación con el fin de comparar la capacidad de remoción de éstos compuestos por los medios adsorbentes; como información complementaria y de interés para nuestro estudio.

Para analizar THMs se utiliza un cromatógrafo de gases con detector ECD. Se detalla en el anexo # 5 las principales condiciones del equipo y el resumen de la metodología utilizada. Asimismo se presenta en los anexos #6, 7, y 8 las condiciones de uso del cromatógrafo.

CAPITULO V

V.- RESULTADOS

5.1 RESULTADOS DE METODOLOGIA DE DETERMINACION DE ACIDOS FULVICOS

5.1.1 PRINCIPALES CARACTERISTICAS DE MUESTRA QUINUAL

Para tener una idea general de la concentración de materia orgánica de la muestra quinquenal se determinaron las características de la misma, presentando los sgtes valores promedio :

pH = 7.2
DQO = 617.449 mg/l
DBO = 301.75 mg/l
CT = 199.98 mg/l
CI = 0.93 mg/l
COT = 199.05 mg/l

5.1.2 RESULTADOS DE LA DETERMINACION DE ACIDOS FULVICOS EXTRAIDOS CON RESINA XAD-8

a) Selección de la concentración óptima

Se procedió según la metodología descrita en 4.2.1; seleccionándose la concentración que presentó un pico máximo de 1.5 u.a. con el fin de obtener resultados representativos. Se seleccionó la concentración 1/5, tal como muestra la gráfica # 5.1 (Anexo #9)

b) Selección del rango de longitud de onda.

Para obtener el rango de longitud de onda donde existe una mayor concentración de los ácidos fúlvicos, realizamos el cálculo matemático de regresión lineal, con las diferentes concentraciones a diferentes longitudes de onda (190 nm 820 nm). Obteniendo el rango de longitud de onda de 250 nm a 450 nm, en el cual se presenta un coeficiente de correlación aproximadamente 1. (ver anexo 10).

c) Selección del pH óptimo:

Después de haber encontrado la concentración óptima y el rango de longitud de onda, procedemos a verificar el pH óptimo de trabajo. Para lo cual comparamos los

diferentes espectros de pHs que se indican en 4.2.1 (gráfico # 5.2 - anexo #11).

Escogemos los espectros de pH 2, 7, y 11; los cuales analizamos matemáticamente por medio de la segunda derivada respecto a la longitud de onda; los cuales se presentan en los gráficos N^o 5.2, N^o 5.3, y N^o 5.4, en donde se demuestra que el pH 2, en el cual basamos nuestra investigación, presenta menos interferencias en la obtención de ácidos fúlvicos con la resina XAD-8.

d) Resultados de remoción de ácidos fúlvicos con la resina XAD-8.

Seleccionada la concentración, el rango de longitud de onda y el pH óptimo; realizamos una serie de pruebas teniendo como muestras: el macerado de raíces y aguas residuales de Carapongo cuyos resultados promedios se muestran a continuación:

MUESTRA	RESINA XAD-8	
	% EXTRACCION	% ELUCION
QUINUAL	86.50	78.81
CARAPONGO	85.39	27.31

TABLA Nº 5.1

5.2 RESULTADOS DE LAS PRUEBAS DE REMOCION DE PRECURSORES DE THMs

5.2.1 PRINCIPALES CARACTERISTICAS DEL AGUA A TRATAR

En los sgtes. cuadros se muestran las principales características químicas y físicas promedios de las diferentes muestras usadas en la presente investigación.

a) Características químicas

MUESTRA DE AGUA	DQO (mg/l)	DBO (mg/l)	DEMANDA DE CLORO (mg/l)
A.R. CARAPONGO	302.79	158.15	4.8
BOCATOMA (ATARJEA)	10	3.90	2.10
AGUA FILTRADA (ATARJEA)	NO DETEC TABLE	NO DETEC TABLE	0.7

TABLA Nº 5.2

b) Características físicas

MUESTRA DE AGUA	pH	TEMP. (°C)	TURBIEDAD (U.T.)
A.R. CARAPONGO	7.4	21.7	151.0
BOCATOMA (ATARJEA)	8.0	16.9	15
AGUA FILTRADA (ATARJEA)	7.5	16.5	0.2

TABLA Nº 5.3

5.2.2 CARBON ORGANICO TOTAL

Obtuvimos los valores de Carbón Orgánico Total por diferencia entre los datos de el Carbón Total y el Carbón Inorgánico respectivo. Se presentan dos cuadros de valores; el primero muestra el valor promedio de COT de las diferentes muestras del presente estudio y el segundo muestra el valor promedio de COT después de haber pasado por el medio adsorbente.

a) Valores promedio de COT de las muestras analizadas

MUESTRA	CT mg/l	CI mg/l	COT mg/l
CARAPONGO	49.45	28.48	20.97
RIO RIMAC (BOCATOMA)	37.06	27.34	4.77
FILTRADA	27.89	26.00	1.89

TABLA Nº 5.4

b) Valores de COT promedios y remanentes de la muestra pasada por el medio adsorbente.

MEDIO ADSORBENTE	MUESTRA	CT (mg/l)	CI (mg/l)	COT (mg/l)
CARBON ACTIVADO	CARAPONGO	10.98	7.84	3.15
	BOCATOMA RIO RIMAC	9.59	8.25	1.34
	A. FILTRADA	17.28	15.09	2.19
CARBON ORGANICO	CARAPONGO	31.32	14.27	17.05
	BOCATOMA	20.06	17.34	2.72
	A. FILTRADA	23.11	21.26	2.08(*)
C. ORGANICO-ALUMINA	CARAPONGO	50.26	29.01	1.25
	BOCATOMA	20.73	17.69	3.04
	A. FILTRADA	28.88	25.98	2.90 (*)

(*) Corresponde al valor de una sola muestra.

TABLA Nº 5.5

5.3 RESULTADOS PRUEBA DE JARRAS EN REMOCION DE PRECURSORES DE THMs:

Para esta prueba se utilizó agua de la bocatoma de la Planta de tratamiento "La Atarjea", se efectuó con el fin de evaluar y comparar éste método alternativo de remoción de precursores de trihalometanos.

Se obtuvo en primer lugar la dosis óptima del coagulante, con el cual se realizaron las siguientes pruebas utilizando carbón activado y carbón orgánico; efectuadas en la etapa "A" y "B".

a.1) Prueba "A":

Muestra: Bocatoma- Planta Atarjea
Turbidez inicial - 14 U.T.
Temp = 16.2 °C
pH = 7.8
Coagulante = Sulfato de alúmina (1%)
Dosis óptima = 17.5 ppm

VASO #	VOL (lt)	DOSIS (mg/l)	TURBIDEZ FINAL "A" (UT)
1	2	17.5	1.8
2	2	17.5	1.1
3	2	17.5	1.0
4	2	17.5	1.2

TABLA Nº 5.6

a.2) Prueba "B"

Muestra: Bocatoma- Planta Atarjea

Turbidez inicial - 14 U.T.

Temp = 16.2 °C

pH = 7.8

Coagulante = Sulfato de alúmina (1%)

Dosis óptima = 17.5 ppm

Carbón = activado y orgánico

VASO #	VOL (lt)	PESO CARBON (gr)	TIPO DE CARBON	TURBIDEZ FINAL "B" (UT)
1	2	5	ACTIVADO	1.8
2	2	3	ACTIVADO	1.3
3	2	5	ORGANICO	1.5
4	2	3	ORGANICO	0.8

TABLA Nº 5.7

Nota.- La turbidez final "A" se refiere a la turbidez presentada por el agua de la bocatoma de la Atarjea, a la que se ha agregado la dosis óptima de coagulante (Prueba de jarras "A").

La turbidez final "B" se refiere a la turbidez presentada por el agua obtenida por el procedimiento anterior, a la que se le ha pasado por una prueba de jarras con carbón activado o carbón orgánico (Prueba de Jarras "B").

b.1) Prueba "A":

Muestra: Bocatoma- Planta Atarjea
Turbidez inicial = 15 U.T.
Temp = 16.0 °C
pH = 7.8
Coagulante = Sulfato de alúmina (1%)
Dosis óptima = 17 ppm

VASO #	VOL (lt)	DOSIS (mg/l)	TURBIDEZ FINAL "A" (UT)
1	2	17	1.8
2	2	17	1.1
3	2	17	1.5
4	2	17	1.0

TABLA Nº 5.8

b.2) Prueba "B":

Muestra: Bocatoma- Planta Atarjea
Turbidez inicial = 15 U.T.
Temp = 16.0 °C
pH = 7.8
Coagulante = Sulfato de alúmina (1%)
Dosis óptima = 17 ppm
Carbón = activado y orgánico

VASO #	VOL (lt)	PESO CARBON (gr)	TIPO DE CARBON	TURBIDEZ FINAL "B" (UT)
1	2	5	ACTIVADO	3.0
2	2	3	ACTIVADO	1.8
3	2	5	ORGANICO	4.0
4	2	3	ORGANICO	2.2

TABLA Nº 5.9

5.4 REMOCION DE COMPUESTOS ORGANICOS EN COLUMNAS CON LOS TRES TIPOS DE CARBON

Una vez determinada la metodología para la determinación de ácidos fúlvicos se realizaron una serie de pruebas para obtener la eficiencia en la remoción de los precursores de trihalometanos. Se muestra a continuación los resultados promedio de las pruebas realizadas:

MUESTRA	MEDIO FILTRANTE (% remoción)		
	CARBON ACTIVADO	CARBON ORGANICO	CARBON CON ALUMINA
CARAPONGO	70.77 %	58.18 %	35.04 %
BOCATOMA	46.53 %	14.88 %	17.61 %
FILTRADA	1.83 %	0	0

TABLA Nº 5.10

5.5 TRIHALOMETANOS

Se realizó esta determinación con el fin de comparar la eficiencia de remoción de los trihalometanos tales como el cloroformo, el bromodiclorometano, el dibromoclorometano y bromoformo por medio del uso de los tres tipos de columnas de carbón del presente estudio (carbón activado, carbón orgánico y carbón orgánico con alúmina) teniendo como muestra el agua residual de Carapongo, y cuyos resultados se muestran a continuación:

a) Filtro con carbón activado

MUESTRA	CLORO FORMO Cl_3CH ($\mu g/l$)	BROMODICLORO METANO Cl_2BrCH ($\mu g/l$)	DIBROMOCLO ROMETANO $ClBr_2CH$ ($\mu g/l$)	BROMO FORMO Br_3CH ($\mu g/l$)	THMs ($\mu g/l$)
Quinual	0.22	0.24	0	2.25	0.46
PROMEDIO de 20 extracc.	0.20	0	0	6.39	0.20

TABLA Nº 5.11

b) Filtro con carbón orgánico

MUESTRA	CLORO FORMO Cl ₃ CH (µg/l)	BROMODICLO ROMETANO Cl ₂ BrCH (µg/l)	DIBROMOCLO ROMETANO ClBr ₂ CH (µg/l)	BROMO FORMO Br ₃ CH (µg/l)	THMs (µg/l)
Quinual	0.22	0.24	0	2.25	0.46
PROMEDIO de 10 extracc.	0.21	0	0	5.29	0.21

TABLA Nº 5.12

c) Filtro con carbón con alumina

MUESTRA	CLORO FORMO Cl ₃ CH (µg/l)	BROMODICLO ROMETANO Cl ₂ BrCH (µg/l)	DIBROMOCLO RO METANO ClBr ₂ CH (µg/l)	BROMO FORMO Br ₃ CH (µg/l)	THMs (µg/l)
Quinual	0.22	0.24	0	2.25	0.46
PROMEDIO de 15 extracc.	0.16	0	0	5.45	0.16

TABLA Nº 5.13

Nota.- El valor que aparece en la columna de THMs en la tabla de la presente página, no incluyen al bromoformo debido a que este compuesto es muy inestable y no representa un valor muy confiable.

5.6 RESUMEN DE RESULTADOS

5.6.1 PRINCIPALES CARACTERISTICAS DE LA MUESTRA QUINUAL

presentando los sgtes valores promedio :

pH = 7.2
DQO = 617.449 mg/l
DBO = 301.75 mg/l
CT = 199.98 mg/l
CI = 0.93 mg/l
COT = 199.05 mg/l

5.6.2 RESULTADOS DE LA DETERMINACION DE ACIDOS FULVICOS EXTRAIDOS CON RESINA XAD-8

- a) Concentración óptima : 1/5
- b) Rango de longitud de onda en donde existe una mayor proporción de ácidos húmicos : 250 nm - 450 nm
- c) pH óptimo: pH 2, y ligeramente menos eficiente 6-7
- d) Resultados de remoción de ácidos fúlvicos con la resina XAD-8.

MUESTRA: QUINUAL

EXTRACCION PROMEDIO : 86.50 %

ELUCION PROMEDIO: 78.81 %

MUESTRA: A. RESIDUAL CARAPONGO

EXTRACCION PROMEDIO : 85.39 %

ELUCION PROMEDIO: 27.31 %

5.6.3 PRINCIPALES CARACTERISTICAS FISICAS Y QUIMICAS

DEL AGUA A TRATAR : como valores promedio

a) Agua residual de Carapongo :

DQO = 302.79 mg/l

DBO = 158.10 mg/l

DEMANDA DE CLORO = 4.8 mg/l

pH = 7.4

T° = 21.7 °C

TURBIEDAD = 151 U.T.

CT = 49.45 mg/l

CI = 28.48 mg/l

COT = 20.97 mg/l

b) Agua de la bocatoma de la planta la Atarjea :

DQO = 7.5 mg/l

DBO = 3.92 mg/l

DEMANDA DE CLORO = 2.00 mg/l

pH = 8.5

T° = 16.9 °C

TURBIEDAD = 14.5 UT

CT = 37.06 mg/l

CI = 27.34 mg/l

COT = 4.77 mg/l

c) Agua filtrada de la planta de la Atarjea

DQO = NO DETECTABLE

DBO = NO DETECTABLE

DEMANDA DE CLORO = 0.7 mg/l

pH = 7.3

T° = 16.4 °C

TURBIEDAD = 0.2 UT

CT = 27.89 mg/l

CI = 26.00 mg/l

COT = 1.89 mg/l

5.6.4 RESULTADOS DE CARBON ORGANICO TOTAL (COT)

Valores de COT promedio remanentes de muestras pasadas por el medio adsorbente.

MUESTRA	COT (mg/l)		
	CARBON ACTIVADO	CARBON ORGANICO	CARBON CON ALUMINA
A.R. CARAPONGO	3.15	17.05	1.25
BOC. RIO RIMAC	1.34	2.72	3.04
FILTR. ATARJEA	2.19	2.08	2.90

TABLA NO 5.14

5.6.5 RESULTADOS PRUEBA DE JARRAS :

Prueba #1 y 2:

Muestra: Bocatoma- Planta Atarjea

Turbidez inicial = 14 U.T.

Temp = 16.2 °C

pH = 7.8

Coagulante = Sulfato de alúmina(1%)
 Dosis óptima = 17.5 ppm
 carbón = orgánico y activado

VASO #	VOL (lt)	DOSIS (mg/l)	PESO CARBON (gr)	TIPO DE CARBON	TURB. FINAL "A" (UT)	TURB. FINAL "B" (UT)
1	2	17.5	5	ACTIVADO	1.8	1.8
2	2	17.5	3	ACTIVADO	1.1	1.3
3	2	17.5	5	ORGANICO	1.0	1.5
4	2	17.5	3	ORGANICO	1.2	0.8

TABLA Nº 5.15

Prueba #3 y 4:

Muestra: Bocatoma- Planta Atarjea

Turbidez inicial = 15 U.T.

Temp = 16.0 °C

pH = 7.8

Coagulante = Sulfato de alúmina (1%)

Dosis óptima = 17 ppm

Carbón = activado y orgánico

VASO #	VOL (lt)	DOSIS (mg/l)	PESO CARBON (gr)	TIPO DE CARBON	TURB. FINAL "A" (UT)	TURB. FINAL "B" (UT)
1	2	17	5	ACTIVADO	1.8	3.0
2	2	17	3	ACTIVADO	1.1	1.8
3	2	17	5	ORGANICO	1.5	4.0
4	2	17	3	ORGANICO	1.0	2.2

TABLA Nº 5.16

5.6.6 REMOCION DE COMPUESTOS ORGANICOS CON FILTROS DE CARBON

Se realizaron una serie de pruebas para obtener la eficiencia en la remoción de los precursores de trihalometanos. Se muestra a continuación los resultados de las pruebas realizadas:

MUESTRA	MEDIO FILTRANTE (% Remoción Promedio)		
	CARBON ACTIVADO	CARBON ORGANICO	CARBON CON ALUMINA
CARAPONGO	70.77 %	58.18 %	35.04 %
RIO RIMAC- BOCATOMA	46.53 %	14.88 %	17.61 %
FILTRADA	1.83 %	0	0

TABLA Nº 5.17

5.6.7 REMOCION DE TRIHALOMETANOS (THMs)

Teniendo como muestra el agua residual de Carapongo, se evaluo la remoción de THMs cuyos resultados promedio se muestran a continuación: Filtro con carbón activado, carbón orgánico y carbón orgánico con alúmina.

MUESTRA ORIGINAL FILTRADA POR :	CLOROFORMO Cl_3CH ($\mu g/l$)	BROMODI CLOROMETANO Cl_2BrCH ($\mu g/l$)	DIBROMOCLO ROMETANO $ClBr_2CH$ ($\mu g/l$)	BROMOFOR MO Br_3CH ($\mu g/l$)	THMs ($\mu g/l$)
ORIGINAL	0.22	0.24	0	2.25	0.44
C. ACTIVADO	0.20	0	0	6.39	0.20
C. ORGANICO	0.21	0	0	5.29	0.21
C. ORGANICO ALUMINA	0.16	0	0	5.45	0.16

TABLA Nº 5.18

Nota.- El valor que aparece en la columna de THMs en la tabla de la presente página, no incluyen al bromoformo debido a que este compuesto es muy inestable y no representa un valor muy confiable.

CAPITULO VI

VI.- COSTOS A NIVEL DE LABORATORIO

Durante la última década se le ha dado importancia a la presencia de compuestos orgánicos en el agua potable, particularmente en los de origen sintético, debido a sus posibles implicancias en la salud.

Dentro de los compuestos orgánicos, las sustancias húmicas, que son las causantes del color, han sido durante un largo tiempo un problema para la industria de abastecimiento de agua. Diferentes estudios han demostrado que las sustancias húmicas y otros halogenados orgánicos se producen durante la cloración.

En nuestra opinión el problema es más general desde que esto incluye la interacción de apreciables cantidades de productos orgánicos con cualquier proceso de desinfección, aún la destrucción parcial de los productos adversos, inevitablemente generan compuestos desconocidos o sustancias difíciles de detectar.

Desde el punto de vista sanitario este problema puede resolverse mediante una marcada reducción de la concentración de material orgánico residual previo al proceso de desinfección.

El tratamiento con carbón activado es un proceso alternativo que remueve a los precursores de THMs, y alcanza niveles permisibles de 0.1 mg/l de THMs en el agua potable.

Por lo expuesto anteriormente este estudio tiene como objetivo la búsqueda de un medio de adsorción que nos permita la remoción de los Precursores de THMs., este medio podría ser el carbón orgánico o carbón orgánico con alúmina.

Debido a que el presente trabajo es una investigación a nivel de laboratorio se han presentado inicialmente los costos reales del estudio, para posteriormente tener un costo

referencial no exactamente en valor sino en proporción uno de otro.

6.1 COSTOS DE LA INVESTIGACION

Para la elaboración de estos costos se ha considerados los siguientes puntos

6.1.1 Costo del Producto Químico

6.1.2 Costo del Acondicionamiento y Equipos

6.1.3 Costo de los Análisis Físico-Químicos

6.1.4 Costo de la mano de Obra

6.1.5 Resumen General de Costos

6.1.6 Comparación de Costos con los tres tipos de carbón utilizados.

6.1.1 COSTO DEL PRODUCTO QUIMICO

Se ha utilizado carbón orgánico vegetal, carbón activado y carbón orgánico tratado con alúmina.

6.1.1.1 CARBON ORGANICO

<u>DESCRIPCION</u>	<u>UNID.</u>	<u>CANT.</u>	<u>P.U.</u>	<u>P.P.</u>
- Carbón Orgánico	Kg	0.005	\$1.20	\$0.006

6.1.1.2 CARBON ACTIVADO

<u>DESCRIPCION</u>	<u>UNID.</u>	<u>CANT.</u>	<u>P.U.</u>	<u>P.P.</u>
- Carbón Activado	Kg	0.005	\$67.36	\$0.336

6.1.1.3 CARBON ORGANICO TRATADO CON ALUMINA

<u>DESCRIPCION</u>	<u>UNID.</u>	<u>CANT.</u>	<u>P.U.</u>	<u>P.P.</u>
- Carbón Orgánico Tratado con Alúmina	Kg	0.005	\$4.25	\$0.021

6.1.2 COSTO DEL ACONDICIONAMIENTO Y EQUIPO

En el acondicionamiento se esta considerando el desgaste del equipo empleado para el acondicionamiento de cada columna de filtración, por un día de trabajo, la misma para los tres tipos de carbón.

En el costo de Equipos se considera el valor del alquiler por un día de trabajo.

D E S C R I P C I O N	UND.	CANT.	P.U.	P.P.
- Acondicionamiento	Und.	1	\$0.24	\$0.24
- Colector de Fracc.	Hr.	8	7.00	56.00
- Espectrofotómetro UV/VIS	Hr.	4	15.00	60.00
T O T A L				\$116.24

TABLA Nº 6.1

6.1.3 COSTO DE LOS ANALISIS FISICO-QUIMICOS

D E S C R I P C I O N	Nº ANALISIS	P.U.	P.P.
- pH	2	\$0.20	\$0.40
- Demanda de cloro	2	2.60	5.20
- DBO	2	5.20	10.40
- DQO	1	6.50	6.50
- COT	6	15.00	90.00
- THMs (*)	6	10.00	60.00
TOTAL			\$172.50

(*) Esta prueba se realizó por una sola vez con una sola muestra de agua

TABLA Nº 6.3

6.1.4 COSTO DE MANO DE OBRA

DESCRIPCION	UND.	P.U.	P.P.	P.P.
- Especialista	01	6	1.66	\$ 9.96
- Tesista	02	6	1.03	6.18
- Técnico de Laboratorio	01	6	0.73	4.38
- Operario	01	6	0.62	3.72
TOTAL				\$24.24

TABLA Nº 6.3

6.1.5 RESUMEN GENERAL DE COSTOS

6.1.5.1 COSTO UNITARIO DEL ANALISIS CON CARBON ORGANICO PARA UN VOLUMEN DE 300 ml.

ITEM	DESCRIPCION	TOTAL
9.1	Producto Químico (9.1.1)	\$ 0.011
9.2	Acondicionamiento y Materiales	116.24
9.3	Análisis Fisico-Químico	172.50
9.4	Mano de Obra	24.24
	SUB-TOTAL	312.98
	IMPREVISTOS (10%)	31.30
	TOTAL GENERAL	344.29

TABLA Nº 6.4

**6.1.5.2. COSTO UNITARIO DEL ANALISIS
CARBON ACTIVADO PARA 300 ml.**

ITEM	DESCRIPCION	TOTAL
9.1	Producto Químico (9.1.2)	\$ 0.33
9.2	Acondicionamiento y Materiales	116.24
9.3	Análisis Físico-Químico	172.50
9.4	Mano de Obra	24.24
	SUB-TOTAL	313.31
	IMPREVISTOS (10%)	31.33
	TOTAL GENERAL	344.64

TABLA Nº 6.5

**6.1.5.3 COSTO UNITARIO DEL ANALISIS CON
CARBON ORGANICO CON ALUMINA PARA
300 ml**

ITEM	DESCRIPCION	TOTAL
9.1	Producto Químico (9.1.2)	\$ 0.026
9.2	Acondicionamiento y Materiales	116.24
9.3	Análisis Físico-Químico	172.50
9.4	Mano de Obra	24.24
	SUB-TOTAL	313.00
	IMPREVISTOS (10%)	31.30
	TOTAL GENERAL	344.30

TABLA Nº 6.6

**6.1.6 COMPARACION DE COSTOS CON LOS TRES TIPOS
DE CARBON UTILIZADOS**

DESCRIPCION	COSTO
- Carbón Orgánico	\$ 344.29
- Carbón Activado	\$ 344.64
- Carbón Orgánico Tratado con Alúmina	\$ 344.30

TABLA Nº 6.7

6.2 COSTO REFERENCIAL DEL TRATAMIENTO EN \$/M3 DE AGUA

Para la elaboración del costo de tratamiento en \$/m³. de agua por medio de carbón activado, orgánico y orgánico con alúmina, se ha considerado el costo del producto químico por m³. de agua tratada. Teniendo en cuenta solo el costo del material empleado (medio adsorbente) para tratar 1 m³ de agua.

6.2.1 COSTO DEL PRODUCTO QUIMICO POR M3.

Se ha utilizado carbón orgánico vegetal, carbón activado y carbón orgánico tratado con alúmina:

6.2.1 CARBON ORGANICO (por m3)

<u>DESCRIPCION</u>	<u>UNID.</u>	<u>CANT.</u>	<u>P.U.</u>	<u>P.P.</u>
- Carbón Orgánico	Kg	5.00	\$1.20	\$ 6.00

6.2.2 CARBON ACTIVADO (por m3.)

<u>DESCRIPCION</u>	<u>UNID.</u>	<u>CANT.</u>	<u>P.U.</u>	<u>P.P.</u>
- Carbón Activado	Kg	0.50	\$ 67.36	\$33.68

6.2.3 CARBON ORGANICO TRATADO CON ALUMINA (por m3.)

<u>DESCRIPCION</u>	<u>UNID.</u>	<u>CANT.</u>	<u>P.U.</u>	<u>P.P.</u>
- Carbón Orgánico Tratado con Alúmina	Kg	10.00	\$4.25	\$42.50

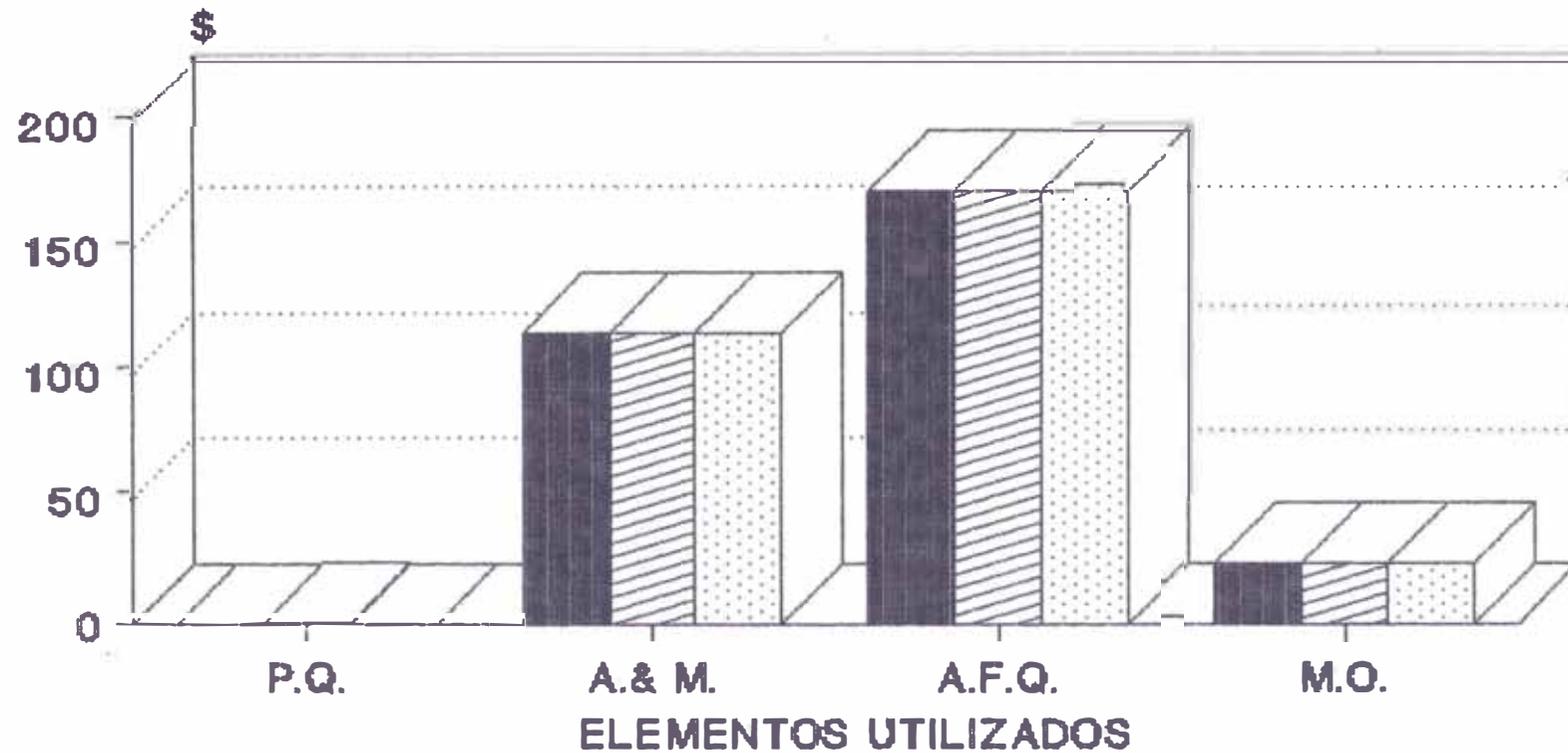
Se presenta a continuación la relación proporcional que podría costar el tratar el m3. de agua con estos tres tipos de carbón tomando como base el carbón activado.

D E S C R I P C I O N	COSTO/M3.	PROPORCION ESTIMADA
- CARBON ACTIVADO	33.68	1.00
- CARBON ORGANICO	6.00	0.18
- CARBON ORGANICO + ALUMINA	42.50	1.26

Este costo aproximado es para aguas con alto contenido de compuestos orgánicos.

Como se observa el costo del carbón orgánico es aproximadamente la quinta parte del costo del carbón activado, sin embargo la eficiencia de tratamiento del carbón activado es mayor.

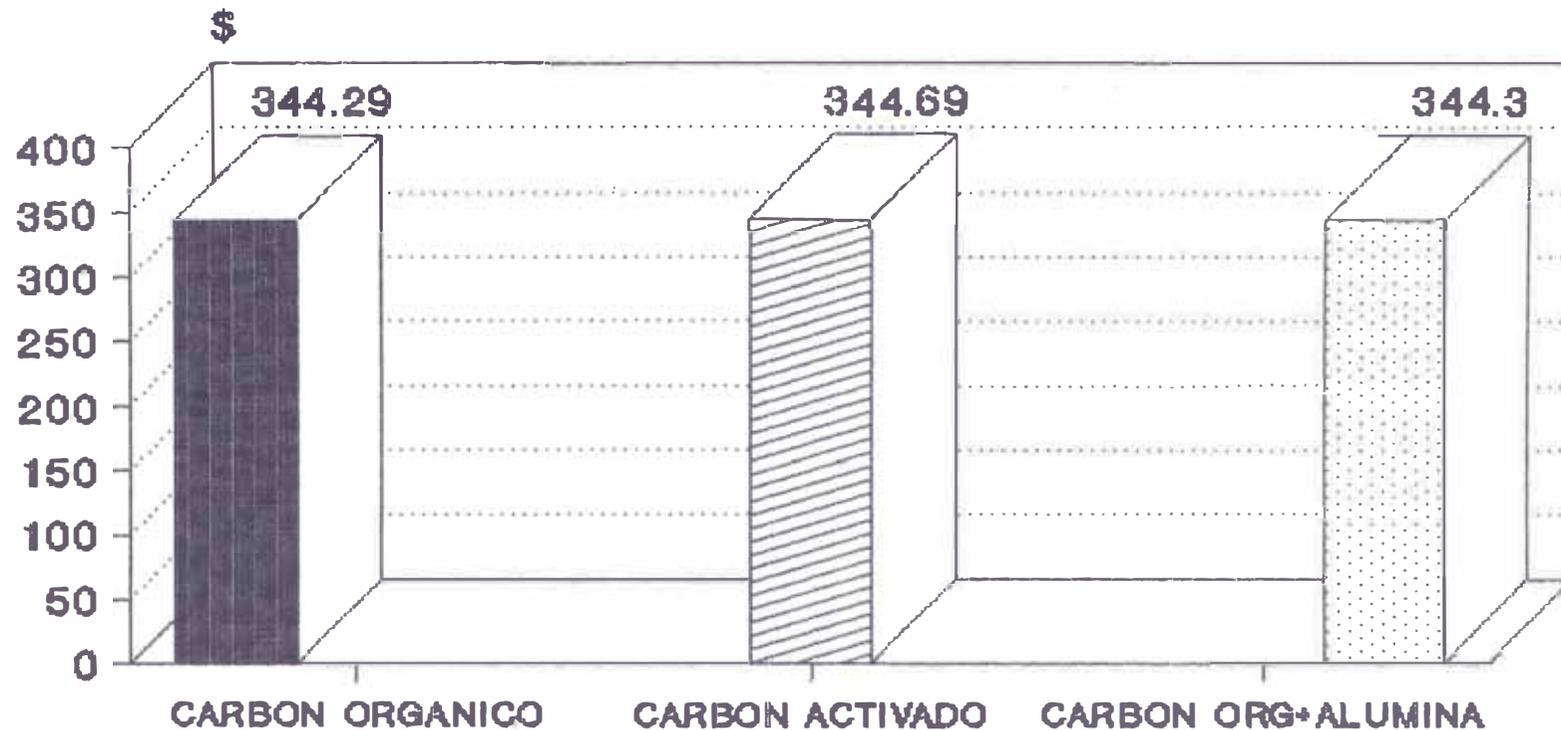
COMPARACION DE COSTOS UNITARIOS DE LOS TRES TIPOS DE CARBON



 CARBON ORGANICO
 CARBON ORG.+ALUMINA

 CARBON ACTIVADO

COMPARACION DE COSTOS DE LOS TRES TIPOS DE CARBON



 CARBON ORGANICO
 CARBON ORG.+ALUMINA

 CARBON ACTIVADO

CAPITULO VII

VII.- DISCUSION DE RESULTADOS

Debido a que en la actualidad en el Perú, la información con respecto a compuestos orgánicos es reducida, incompleta e indefinida y, se han realizado hasta la fecha pocos estudios que nos permitan tener conocimiento y experiencia en la determinación de éstos compuestos y a la vez fijar las condiciones y consideraciones para su evaluación; por lo que nos encontramos con la necesidad de :

- 1.- Preparar una muestra patrón, rica en compuestos orgánicos (llamada muestra quinquenal).
- 2.- Diseñar una metodología para identificar los ácidos fúlvicos y húmicos cualitativamente y cuantitativamente. En el primer caso los ácidos fúlvicos y húmicos han sido identificados por medio de la resina XAD-8 y cuantitativamente utilizando uno de los métodos más conocidos que es la espectrofotometría; que en nuestro caso presenta la ventaja de tener como equipo de medición uno de los últimos espectrofotómetros de arreglo de diodos que trabaja conjuntamente con una computadora personal.
- 3.- Identificados los ácidos fúlvicos y húmicos se realizaron las pruebas con los tres diferentes medios filtrantes

- A) Carbón Activado
- B) Carbón Orgánico
- C) Carbón Orgánico tratado con alúmina

Por el punto (2) de la presente discusión se nota que el carbón activado es más efectivo que el carbón orgánico y el carbón tratado con alúmina. Sin embargo el carbón activado es aplicable en países desarrollados debido al elevado costo de su elaboración; pero una posibilidad menos cara aunque también menos eficiente es el carbón orgánico.

4.- Para complementar la evaluación de la efectividad de los medios filtrantes adsorbentes se realizó pruebas con el agua residual de Carapongo que contienen además de los ácidos húmicos y fúlvicos compuestos organoclorados. Por lo que se hizo discurrir a través de los tres tipos de medios adsorbentes utilizados en la anterior prueba, para evaluar su capacidad de remoción de Trihalometanos. Los resultados fueron positivos.

5.- Asimismo en forma paralela se realizaron pruebas en batch (prueba de jarras), con distintas cantidades de carbón activado y carbón orgánico. La efectividad se evaluó por medio de parámetros como la turbidez y absorción espectrofotométrica. No se obtuvieron resultados satisfactorios.

CAPITULO VIII

VIII.- CONCLUSIONES :

- La metodología para preparar ácidos húmicos y la separación de los ácidos fúlvicos de los primeros según lo descrito es buena.
- Se comprobó que la resina XAD-8 posee gran capacidad de adsorción, y puede remover compuestos orgánicos hasta en un 86 % (muestra quinal) y en 85 % en aguas residuales.
- Se comprobó que el pH = 2 es adecuado para la remoción de ácidos fúlvicos y húmicos pero esto no descarta los valores de pH comprendidos entre 6 y 7.
- El carbón activado demuestra ser el mejor medio adsorbente para aguas con una elevada concentración de compuestos orgánicos. Logrando alcanzar una eficiencia de 70 % para aguas turbias (150 UT) y de 46 % para aguas con una turbidez de aproximadamente 15 UT.
- El carbón orgánico presenta una remoción de 58 % para aguas que presentan una turbidez alrededor de 150 UT y una DBO de 150 ppm, en cambio su eficiencia baja hasta un valor de 15 % para aguas con una turbidez de alrededor de 15 UT y DBO de 4 ppm, comprobándose que el carbón orgánico es bueno para remover compuestos orgánicos de aguas naturales con

una eficiencia del 60 % con respecto a la del carbón activado. Todo esto con las condiciones hidráulicas y fisico-químicas de la investigación.

- En el caso del carbón con alúmina remueve compuestos orgánicos pero en menor proporción si se le compara con el carbón activado o carbón orgánico. Alcanzando un máximo de 35 % para aguas turbias (150 UT).
- Los tres medios filtrantes son efectivos para remover THMs, alcanzando una eficiencia para aguas turbias de 56 % con carbón activado, de 54 % con carbón orgánico y de 65 % con carbón orgánico tratado con alúmina (No considerando el bromoformo por ser muy inestable). Tal como lo indica la prueba realizada con agua residual de Carapongo.

En las pruebas de jarras, realizada con aguas claras y usando como coagulante sulfato de aluminio, no se obtuvieron los resultados esperados ya que el carbón orgánico o activado imparten al agua cierto color oscuro al agua y los flóculos formados son frágiles y se rompen fácilmente.

Para aguas tratadas como el agua filtrada de la planta la Atarjea, las pruebas mostraron que los medios filtrantes adsorben muy poca concentración de compuestos orgánicos.

RECOMENDACIONES

- Se debe estudiar las condiciones adecuadas para lograr una mayor disminución en la concentración de compuestos orgánicos. Considerando para tal efecto el uso de baterías de filtros o la disminución significativa de la tasa de filtración.
- Cuando la resina XAD-8 se colmate, usar para su lavado una mezcla de acetona y etanol en la proporción 3 a 2
- Para posteriores estudios similares a escala de laboratorio o escala piloto, el lavado de los filtros de carbón debe realizarse con agua muy limpia o de preferencia ultrapura, para impedir que el agua añada ciertos compuestos al medio filtrante.
- Continuar estudiando nuevas condiciones fisicoquímicas e hidráulicas de los medios filtrantes para optimizar la remoción de precursores de Trihalometanos.
- En algunos lugares es posible mantener la concentración de THMs a niveles aceptables mediante un cuidadoso control de las prácticas de cloración y por remoción parcial de los precursores de THMs por coagulación y filtración.

- Se deben efectuar estudios de caracterización y cuantificación de compuestos orgánicos (incidiendo en los precursores de THMs), en las fuentes utilizadas para el abastecimiento de agua potable.

- Realizar estudios de tratabilidad de compuestos orgánicos, observando los procesos, operaciones unitarias y sistemas considerados viables para la realidad peruana.

OBSERVACIONES.-

- En cuanto a la regeneración del carbón orgánico y del carbón orgánico con alúmina no se pudo realizar (como la regeneración del carbón activado), debido a que esto se efectúa mediante procesos a altas temperaturas; lo que no soporta el carbón orgánico debido a que se calcina.

- En lo referente a la limpieza se realizó con agua ultrapura, demorándose el lavado en promedio 16 horas, no pudiéndose usar otras soluciones (solventes) para evitar cambios en la estructura del carbón.

- Para las pruebas realizadas con carbón se seleccionó éstos tres tipos de carbón por las sgtes. razones:
 - a) Carbón Activado Granular.- Debido a que es el medio adsorbente más estudiado y conocido para remover compuestos orgánicos, habiéndose realizado diversas investigaciones que demuestran que el carbón activado presenta una gran eficiencia remocional de compuestos orgánicos eliminando olores, sabores y purificando aguas poluídas de impurezas orgánicas persistentes.

b) Carbón Orgánico.- Por ser un tipo de carbón común de bajo costo, fácil obtención; y como alternativa de medio adsorbente.

c) Carbón Orgánico Con Alúmina .- Se buscó mejorar la capacidad de adsorción del carbón orgánico, bajo un tratamiento simple con la solución de sulfato de aluminio.

- Por otro lado las muestras a analizar se seleccionaron mediante las sgtes. consideraciones:

- * Sean muestras naturales

- * La concentración de compuestos orgánicos de las muestras naturales sea variable.

- * Las muestras sean de fácil obtención para realizar las pruebas.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS :

1. METCDALF, EDDY Tratamiento y depuración de aguas residuales, 1972
2. CASTRO DE E, MARIA LUISA. Procedimientos Simplificados de Análisis Químicos de Aguas Residuales, DOC.TEC #10 CEPIS, 1983
3. JIMENO B, ENRIQUE. Análisis de Agua y Desagüe, FIA-UNI, 1988
4. CACERES LOPEZ OSCAR, Desinfección del agua, OPS, MINISTERIO DE SALUD, 1990
5. HESPANHOL IVANILDO, Remocao de Compostos Organicos e Aguas de Consumo Humano. Revista DAE N° 123, 1980
6. BABCOCK DB and SINGER P. Clorination and Coagulation of Humic and Fulvic Acids, Journal AWWA, March 1979
7. SANTA MARIA L. SANCHEZ, Tribalometanos Una investigación Util, 1984
8. MICHAEL J. Mc. GUIRE and IRWIN H. SUFFET, Activated Carbon Adsorption Vol I y II, Phase Aqueous, 1981
9. FLORES M, MARIA, Técnicas de Separación, Extracción y concentración de Compuestos Orgánicos en el agua, 1990
10. A. RHODES TRUSELL and MARK D. UMPHRES; The Formation of Trihalomethanes, Journal AWWA, 1978
11. WRC, WATER RESEARCH CENTER, Organics Compounds in Drinking Water and Operational and Economic Assesment, 1980
12. ALBERT R. TRUSELL and MARK D. UMPHERS, An Overview of the Analysis of Trace Organics in Water, Journal Awwa 1978
13. DONALD J. PIETRZYK and CHI HUNG CHU, Amberlite XAD Copolymers in Reversed Phase Gravity Flow and High Pressure Liquid Chromatographic, Analytical Chemistry vol 49 #6, 1977.
14. ALKEN G.R, THURMAN E.M, Comparison of XAD Macroporous Resins for the Concentration of Fulvic Acid from Aqueous Solution Analytical Chemistry vol 51, 1979.
15. SANLES, ROBERT Water Treatment Plant Design, Analytical Chemistry, 1979
16. CAIO Fco. DE ASIS Y ALEM S. PEDRO, Activación de Carbones Brasileños y sus Posibilidades de Uso en el Campo del Saneamiento, Journal AWWA 1975

17. MC GUIRE, M.J. Adsorption of Organics from Domestic Water Supplies, Journal AWWA, 1978
18. STEPHEN J. RANDTKE, Uso del Carbón Activado en el Tratamiento de las Aguas Residuales., Analytical Chemistry vol 50, 1975
19. AWWA, APHA And WPCF, Métodos Estándar para Aguas y Aguas de Desecho, 1991
20. MERCK, Tablas de Determinación de Buffer, 1990
21. RAYMOND B. KIRK, Enciclopedia de Tecnología Química, Tomo III, 1961