



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

DEGRADACIÓN DE SUSTANCIAS HÚMICAS POR MEDIO DE OXIDACIÓN
FUERTE (OZONACIÓN)

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

PRESENTA
Abigail Lara Sánchez

TUTOR
Dra. Alejandra Martín Domínguez

MÉXICO, D. F. Noviembre 2013

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dra. María Teresa Orta Ledesma
Secretario: Dra. Alejandra Martín Domínguez
Vocal: Dra. Rosa María Ramírez Zamora
1er suplente: Dr. Ignacio Monje Ramírez
2do suplente: Dra. Anne Hansen Hansen

Lugar donde se realizó la Tesis:

Instituto Mexicano de Tecnología del Agua (IMTA)

Paseo Cuauhnáhuac 8532

Colonia Progreso

C.P. 62550

Jiutepec, Morelos

México.

TUTOR DE TESIS

Dra. Alejandra Martín Domínguez

AGRADECIMIENTOS

A la UNAM, por acogerme dentro de esta máxima casa de estudios.

Al Instituto Mexicano de Tecnología del Agua, por brindarme las instalaciones y medios para llevar a cabo este proyecto.

A la Dra. Alejandra Martín por los conocimientos transmitidos y su valioso tiempo dedicado al presente trabajo de investigación; pero sobre todo por brindarme su confianza y apoyo a pesar del tiempo transcurrido para concluir este proyecto, y por ser un ejemplo de excelente profesionalismo.

A las Doctoras María Teresa Orta Ledesma , Rosa María Ramírez Zamora y Anne Hansen Hansen, así como al Dr. Ignacio Monje Ramírez, por sus aportaciones y comentarios que permitieron mejorar notablemente la calidad de este trabajo.

A Ivan Emmanuel Villegas y Axel Falcón por aportarme las herramientas de apoyo para el análisis del mismo y sus experiencias para enriquecerlo.

A Omar Ramírez, Araceli Peralta y Cristina Araoz por la guía y apoyo en los trámites necesarios para concluir con esta etapa profesional.

DEDICATORIAS

Gracias a Dios por sus bendiciones y estar en los corazones de toda la familia, gracias Señor por brindarme fortaleza y estar acompañándome en cada etapa de mi vida.

A mis padres Jesús y Roselia que siempre me estimularon a estudiar, dándome su amor y la mejor educación que se puede recibir: en el seno de la familia; por brindarme todo su apoyo en todo momento y especialmente en esta difícil etapa, que a pesar de todas las dificultades estuvieron brindándome su mano para continuar, gracias a ustedes he alcanzado mis sueños y mis metas.

A Esteban, mi compañero inseparable e incondicional apoyo en todo lo que he emprendido, gracias por tu paciencia invaluable y por estar a mi lado en las etapas más felices y difíciles en mi vida y en estos meses de arduo trabajo.

A Abner y Aldo, las bendiciones más hermosas que recibe una mujer: mis hijos; es gratificante ver que se esfuerzan cada vez más en lo que emprenden como estudiantes y personas, gracias por su apoyo y serenidad cuando me dedicaba a esta tesis, esperando pacientemente competir momentos juntos nuevamente.

A Jesús y Belén por estar siempre cerca de todos nosotros, ofreciéndonos su cariño y ayuda incondicional, pendientes de mí y de mi trabajo, empujándome a culminar esta etapa.

Los agradecimientos que deseo expresar son numerosos porque afortunadamente he contado con muchas personas, que en algún momento, y de un modo u otro, me han brindado una ayuda sin la cual este trabajo no hubiera podido realizarse, gracias a todos mis amigos del IMTA que siempre estuvieron cerca de mí brindándome su amistad.

RESUMEN

Esta investigación tuvo como objetivo evaluar el uso de la medición conductimétrica como una herramienta de detección de los cambios estructurales de la molécula húmica al ser sometida a oxidación con ozono. Se realizó un diseño factorial 2^2 con una réplica, en donde las variables de estudio fueron las concentraciones (5 y 30 mg/l) de dos tipos de sustancias húmicas (SH) comerciales (Aldrich y Fluka), sometidas a dos tiempos diferentes de ozonación (10 y 20 min).

Las sustancias húmicas de cada marca fueron sometidas a oxidación con ozono generado “in situ” y posteriormente tituladas conductimétricamente, con HCl y NaOH.

Las variables de respuesta para analizar los cambios que la molécula sufre en su estructura, fueron: las pendientes de la curva de la titulación conductimétrica, los meq/g de ácido o base utilizados durante la titulación, la absorbancia UV a 254 nm, la concentración de carbono orgánico total (COT) y el contenido de color verdadero.

Los resultados mostraron que la titulación conductimétrica permite poner en evidencia el cambio que sufren las sustancias húmicas al ser oxidadas por el ozono, así como la modificación de la conductividad equivalente de las mismas al disminuir el pH, además la determinación de la presencia de los grupos funcionales que proporcionan acidez a la molécula (carboxílicos y fenólicos) los cuales están en función del tipo de sustancias húmicas, la concentración de las mismas y del tiempo de ozonación.

Las determinaciones de COT, absorbancia UV a 254 nm y color, confirmaron la remoción parcial de materia orgánica, la disminución de grupos cromóforos, y pérdida de aromaticidad de las moléculas después de la oxidación por ozono, lo que confirma que la oxidación de la materia orgánica natural puede originar cambios en la estructura de las moléculas originalmente presentes en el agua.

Las dos sustancias húmicas analizadas presentaron comportamientos distintos al ser ozonadas. En las sustancias húmicas Aldrich (SHA) la cantidad de grupos funcionales inicialmente ionizados fue muy pequeña, y sólo se obtuvieron a concentración alta (30 mg/l); sin embargo, con las sustancias húmicas Fluka (SHF), la cantidad de estos grupos funcionales aumentó en las dos concentraciones de estudio. Por otro lado sólo, las SHA presentaron neutralización de los grupos funcionales protonados.

En ambas sustancias húmicas se observó un decremento en la absorbancia UV a 254 nm, en el contenido de color y COT al ser sometidas a oxidación con ozono, pero sólo en las SHA aldrich se presentó un incremento de la acidez.

Con la aplicación de ozono se tiene una pérdida de aromaticidad, disminución de la concentración de COT, y del contenido de color, lo cual es indicativo de oxidación de materia orgánica que se transforma a dióxido de carbono y agua.

SUMMARY

This investigation had the objective of evaluating the use of conductometric titration as a tool to detect structural changes in the humic molecule when it was subjected to oxidation with ozone. We designed a factorial experiment with one repetition. Performed a 22 factorial design with a replica, where the variables of study were the concentrations (5 and 30 mg/l) of two types of humic substances (SH) commercial (Aldrich and Fluka); subjected to two different times ozonation (10 and 20 min).

Humic substances of each brand were subjected to oxidation with ozone generated "in situ" and subsequently analyzed with conductimetric titration with HCl and NaOH.

Response variables to analyze the changes the molecule undergoes in structure were: slope conductimetric titration curve, the meq/g of acid or base used during the titration, the absorbance UV in 254 nm, the concentration of total organic carbon (TOC) and true color content.

The results showed that conductimetric titration allowed the highlighting of the change undergone by humic substances to be oxidized by ozone, and the modification of the equivalent conductivity of them by decreasing the pH, and determining the presence of functional groups providing acid in the molecule (carboxylic and phenolic) which are based on the type of humic substances, the concentration of them and the time of ozonation.

The determination of TOC, absorbance UV in 254 nm and color confirmed the partial removal of organic matter, reduced chromophore groups, and loss of aromaticity of the molecules after the ozone oxidation, which confirms that oxidation of natural organic matter may cause changes in the structure of molecules originally present in the water.

The two humic substances studied showed different behaviors upon ozonation. Aldrich humic substances in the amount of functional groups initially ionized was very small, and only a high concentration were obtained (30 mg/l), however, Fluka with humic substances, the amount of these functional groups at the two concentrations increased in both concentrations of the study. Furthermore SHA presented only neutralization of the functional groups protonated.

Both humic substances showed a decrease in absorbance UV in 254 nm, in the content of color and TOC when they were subjected to oxidation with ozone, but only in aldrich humic substances were there increases in acidity.

With ozone application aromaticity loss is achieved, removing TOC and color concentration, which is indicative of oxidation of organic matter.

ÍNDICE GENERAL

RESUMEN	i
SUMMARY	ii
INTRODUCCIÓN	1
Contaminación del Agua	1
Problemática por la presencia de las sustancias húmica en el agua	1
HIPÓTESIS Y OBJETIVO	4
1 MARCO TEÓRICO.....	5
1.1 Sustancias húmicas.....	5
1.1.1 Generalidades	5
1.1.2 Clasificación de las sustancias húmicas (SH)	6
1.1.3 Propiedades fisicoquímicas de las SH	9
1.2 Ozono	13
1.2.1 Generalidades del ozono.....	13
1.2.2 Propiedades fisicoquímicas del ozono	14
1.2.3 Generación del ozono	16
1.2.4 Reactividad del ozono molecular	16
1.2.5 Reacciones del ozono con la materia orgánica	17
1.2.6 Objetivos de la oxidación de la materia orgánica	27
1.3 Titulaciones conductimétricas	29
1.3.1 Conductividad equivalente, Λ	29
1.3.2 Conductividad específica, K	30
1.3.3 Conductividad equivalente a dilución infinita, Λ^∞	30
1.3.4 Curvas de titulaciones conductimétricas	33
1.3.5 Titulaciones conductimétricas ácido-base	34
1.3.6 Titulación conductimétrica para la determinación de acidez total.....	35
1.3.7 Aplicación de la titulación conductimétrica con SH	38
1.4 Carbono orgánico total (COT)	40
1.5 Absorbancia UV a 254 nm	42
1.5.1 Absorción por compuestos orgánicos	44

1.6	Color	46
1.7	Diseño de experimentos	48
1.7.1	Diseño factorial	49
1.7.2	Diseño factorial 2 ²	50
1.7.3	Interpretación del diseño experimental.....	51
2	METODOLOGÍA.....	54
2.1	Descripción general.....	54
2.2	Preparación de las soluciones	55
2.3	Determinaciones analíticas	56
2.3.1	pH	56
2.3.2	Conductividad.....	56
2.3.3	Curvas conductimétricas de referencia.....	56
2.3.4	Acidez total (titulación conductimétrica).....	56
2.3.5	Absorbancia UV a 254 nm	57
2.3.6	Carbón orgánico total.....	58
2.3.7	Color verdadero (Pt-Co)	58
2.4	Oxidación de las sustancias húmicas.....	58
3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	60
3.1	Comportamiento de las pendientes durante la titulación conductimétrica de las sustancias húmicas Aldrich (SHA) y Fluka (SHF).	60
3.1.1	Gráficas de la titulación conductimétrica de SHF Y SHA	62
3.1.2	Neutralización de la NaOH libre (m1)	65
3.1.3	Protonación de los grupos funcionales inicialmente ionizados (m2).....	65
3.1.4	Exceso de HCl (m3).....	66
3.1.5	Neutralización del exceso de HCl (m4).....	66
3.1.6	Ionización de los grupos funcionales protonados (m5).	67
3.1.7	Exceso de NaOH (m6).....	67
3.2	Cuantificación del titulante utilizado con las sustancias húmicas Aldrich (SHA) y Fluka (SHF)	68
3.2.1	Cuantificación del NaOH en exceso (ml 1)	69
3.2.2	Cuantificación de los grupos funcionales inicialmente ionizados (ml 2).....	70

3.2.3	Cuantificación del H ⁺ en exceso (ml 3 y ml4)	70
3.2.4	Cuantificación de los grupos funcionales protonados (ml 5).....	70
3.2.4.1	Absorbancia UV a 254 nm, carbono orgánico total y color.....	71
4	CONCLUSIONES	76
	REFERENCIAS	77
	ANEXOS	82
	ANEXO A.....	82
	Análisis estadístico del diseño de experimentos 2 ² de SHA.....	82
	Protonación de grupos funcionales inicialmente ionizados (m2).....	82
	Exceso de HCl (m3).....	83
	Neutralización del exceso de HCl (m4).....	84
	Ionización de los Grupos Funcionales Protonados (m5).....	85
	Exceso de NaOH (m6).....	86
	Cuantificación de los grupos funcionales inicialmente ionizados (ml 2).....	87
	Cuantificación de la neutralización de los grupos funcionales protonados (ml 5)	88
	Absorbancia UV a 254 nm	89
	Concentración de COT.....	90
	Contenido de color	91
	ANEXO B	92
	Análisis estadístico del diseño de experimentos de SHF	92
	Neutralización de NaOH (m1).	92
	Protonación de los grupos funcionales ionizados (m2)	93
	Exceso del HCl (m3).....	94
	Neutralización del exceso del HCl (m4).....	95
	Exceso de NaOH (m6).....	96
	Cuantificación de la Neutralización de NaOH (ml 1).....	97
	Cuantificación de la protonación de los grupos funcionales ionizados (ml2).....	98
	Absorbancia UV a 254 nm	99
	Concentración de COT.....	100
	Contenido de color	101

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. 1 Composición elemental de SH (Schnitzer, 1985).....	10
Tabla 1. 2 Subproductos de cloración.	13
Tabla 1. 3 Propiedades físico-químicas del ozono (Roustan, 2007).....	15
Tabla 1. 4 Potencial redox de algunos agentes oxidantes (Ullmann, 1991)	16
Tabla 1. 5 Conductividad equivalente de NaCl a diferentes concentraciones.....	30
Tabla 1. 6 Conductividades equivalentes de cationes y aniones.	32
Tabla 1. 7 Pendientes obtenidas de la curva de titulación conductimétrica (Riggle, 2002).	40
Tabla 1. 8 Calidad del Agua Residual Tratada para Recarga Artificial.	41
Tabla 1. 9 Absorción de compuestos orgánicos a diferentes longitudes de onda.....	45
Tabla 1. 10 Diferentes grupos cromóforos de los compuestos orgánicos.....	45
Tabla 1. 11 Matriz de diseño factorial 2 ²	50
Tabla 2. 1 Diseño de experimentos 2 ²	54
Tabla 2. 2 Pruebas realizadas con el diseño de experimentos 2 ²	55
Tabla 3. 1 Valores obtenidos en las pendientes durante la titulación conductimétrica de las SHA y SHF.....	60
Tabla 3. 2 Valores de pH al final de cada pendiente de las SHA y SHF.	61
Tabla 3. 3 Mililitros de cada pendiente de las SHA y SHF	68
Tabla 3. 4 meq/g de cada una de las especies químicas en estudio de las SHA y SHF	69
Tabla 3. 5 Comparación del COT con respecto a la absorbancia UV a 254 nm, el color y la acidez, . . .	71

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. 1 Humificación de la materia orgánica natural.	5
Figura 1. 2 Clasificación de las sustancias húmicas.....	6
Figura 1. 3 Estructura hipotética de una sustancia húmica adaptada por Song (2004).	7
Figura 1. 4 Modelo molecular (A) de ácidos húmicos propuestos por Dragunov, Fuchs, Schitzer y Khan (Citados por Stevenson 1982).	8
Figura 1. 5 Modelo molecular (B) de ácidos húmicos propuestos por Dragunov, Fuchs, Schitzer y Khan (Citados por Stevenson 1982).	8
Figura 1. 6 Variación del Potencial Zeta de una macromolécula húmica como función de pH (Alvarez <i>et al.</i> , 2004).	12
Figura 1. 7 Efecto de la ionización sobre el tamaño molecular de un ácido húmico: (a) protonado; (b) con grupos carboxílicos ionizados; y, (c) con grupos carboxílicos y fenólicos ionizados, (d) agregación de dos moléculas protonadas de ácidos húmicos.....	12
Figura 1. 8 Resonancia de la molécula del ozono (Roustan, 2007).....	16
Figura 1. 9 Rutas de reacción del ozono con compuestos orgánicos y formación de oxidantes secundarios (Ramírez, 2008).	17
Figura 1. 10 Adición ciclo dipolar de ozono sobre enlaces insaturados.....	18
Figura 1. 11 Mecanismos de Criegee (Dore <i>et al.</i> , 1985)	18
Figura 1. 12 Reacción electrofílica del ozono con compuestos aromáticos (Langlais, 1991).	19
Figura 1. 13 Esquema de la reacción de ataque nucleofílico (Dore, 1985).	20
Figura 1. 14 Esquema de ozonación de compuestos aromáticos (Langlais, 1991).	21
Figura 1. 15 Esquema de la reacción para acoplamiento oxidativo del fenol con ozono. Chrotowski (1983).	23
Figura 1. 16 Reacción de ozono acuoso en la presencia de materia orgánica, la cual reacciona con ozono o con radicales $\cdot\text{OH}$ (Van Geluwe, 2011).	23
Figura 1. 17 Variación de la cantidad relativa de grupos $-\text{COOH}$, ph-OH en compuestos orgánicos durante la ozonación. Carbono orgánico disuelto: 3.0 ± 0.2 mg/l, pH: 8.2 ± 0.2 , temperatura: 20 ± 0.3 °C, concentración de ozono gas: 1.8 mg/min, velocidad de flujo de entrada: 150ml/min (Jing <i>et al.</i> 2008).	26
Figura 1. 18 Variación de la concentración de compuestos orgánicos polares durante la ozonación (Jing <i>et al.</i> 2008).	26

Figura 1. 19 Estructura hipotética de una sustancia húmica (a) antes y (b) después de la oxidación con O ₃ . El O ₃ reacciona selectivamente con sitios ricos en electrones (dobles enlaces, anillos aromáticos) por ciclo adición y sustitución electrofílica y puede aún romper anillos aromáticos (Song 2004).....	27
Figura 1. 20 Efecto de la ozonación sobre los ácidos húmicos (Rodríguez, 2003).....	28
Figura 1. 21 Variación de la conductividad equivalente del NaCl.....	31
Figura 1. 22 Curva de Titulación conductimétrica de HCl 10 ⁻³ M con NaOH	34
Figura 1. 23 Esquema de una titulación conductimétrica con SH.....	36
Figura 1. 24 Titulación conductimétrica de SH a una concentración de 106 mg/l	39
Figura 1. 25 Transiciones electrónicas posibles – Compuestos orgánicos.....	42
Figura 1. 26 Disminución de la potencia de una radiación monocromática como consecuencia de la absorción.....	44
Figura 2. 1 Esquema del montaje experimental utilizado para determinar la acidez total.....	57
Figura 3. 1 Acidez de sustancias húmicas Fluka y Aldrich 5 mg/l, 10 min de Ozono	63
Figura 3. 2 Acidez de sustancias húmicas Fluka y Aldrich 5 mg/l, 20 min de Ozono	63
Figura 3. 3 Acidez de sustancias húmicas Fluka y Aldrich 30 mg/l, 10 min de Ozono	64
Figura 3. 4 Acidez de sustancias húmicas Fluka y Aldrich 30 mg/l, 20 min de Ozono	64
Figura 3. 5 Blanco de sustancias húmicas Fluka (NaOH 0.0005N) y Aldrich (agua desmineralizada) ..	65
Figura 3. 6 Relación de COT (mg/l) y color de las SHA con y sin oxidación con ozono.	72
Figura 3. 7 Relación de COT (mg/l) y absorbancia UV a 254 nm de las SHA con y sin ozono	73
Figura 3. 8 Relación de COT (mg/l) y grupos funcionales ionizados con y sin oxidación con ozono. ...	73
Figura 3. 9 Relación de COT (mg/l) y grupos funcionales protonados con y sin oxidación con ozono. 74	
Figura 3. 10 Relación de COT (mg/l) y color de las SHA con y sin oxidación con ozono.	74
Figura 3. 11 Relación de COT (mg/l) y absorbancia UV a 254 nm de las SHA con y sin ozono	75
Figura 3. 12 Relación de COT (mg/l) y grupos funcionales ionizados con y sin oxidación con ozono ..	75

INTRODUCCIÓN

Contaminación del Agua

La calidad del agua para consumo humano se determina por la cantidad que contiene de organismos patógenos responsables de enfermedades tales como tifoidea, disentería, gastroenteritis, tuberculosis, cólera, hepatitis, poliomielitis, amibiasis, entre otras; así como por la presencia de sustancias tóxicas para la salud; sin embargo, el color, la turbiedad y el olor son las principales características físicas por las cuales el consumidor juzga inicialmente la calidad del agua y, por lo tanto, el servicio que se le proporciona.

La presencia de color en el agua en el ambiente natural se debe entre otras causas, a coloides orgánicos derivados de compuestos solubles y vegetación en descomposición. A este tipo de sustancias se les conoce con el nombre de "Sustancias Húmicas" (SH) e incluyen un amplio rango de moléculas que tienen similar constitución y varias propiedades comunes, pero difieren en peso molecular y en la proporción de sus grupos funcionales (MaCarthy *et al.* 1990).

El agua de fuentes superficiales contiene compuestos orgánicos naturales solubles, y entre el 80 y 90% de este material puede estar en forma de ácidos húmicos; el resto está usualmente en forma de una amplia gama de compuestos orgánicos (Gül, 2001). Las sustancias húmicas presentes en el agua superficial se dividen tradicionalmente en dos categorías llamadas ácidos húmicos y fúlvicos (Van, 2011).

La capacidad que tienen las sustancias húmicas para enlazarse a los contaminantes, se debe a su carga iónica, por lo tanto, forman complejos con iones de metales pesados e interactúan con contaminantes orgánicos no polares (Andjelkovic *et al.* 2006).

Las SH son caracterizadas por su naturaleza heterogénea física y química, la cual se debe a:

- La ausencia de una estructura discreta a nivel molecular y supramolecular.
- La amplia variedad de tamaños y formas en el estado sólido y coloidal.
- La presencia de fenómenos de agregación y dispersión en medio acuoso.
- Los diferentes grados de irregularidad de la superficie expuesta

Estas propiedades juegan un rol importante para determinar la reactividad física, química y biológica hacia superficies minerales, iones metálicos, químicos orgánicos, raíces de las plantas y microorganismos en el suelo (Rizzi *et al.*, 2004).

Problemática por la presencia de las sustancias húmica en el agua

Las sustancias húmicas presentes en las fuentes de abastecimiento provocan problemas durante las diferentes etapas de la potabilización del agua:

- Disminuyen la eficiencia de eliminación del hierro y el manganeso debido a la formación de humatos que no precipitan por oxidación.
- Disminuyen el tiempo de vida útil de las resinas de intercambio iónico, membranas de ultrafiltración y filtros de arena, debido a la depositación de la materia orgánica sobre la superficie externa, en la abertura de los poros o dentro de los mismos.
- La eficiencia de las columnas de adsorción con carbón activado se reduce hasta en un 50% en presencia de materia húmica, debido a la dificultad de transporte dentro de los poros del carbón de estas moléculas de gran tamaño.
- Disminuyen la eficiencia de los procesos de coagulación debido a que aumentan la estabilidad de las partículas en suspensión y, por su elevada carga aniónica, aumentan la demanda de coagulante.
- Adicionalmente, las sustancias húmicas son responsables de serios problemas durante los procesos de potabilización y particularmente durante la desinfección, ya que al reaccionar con el cloro producen una variedad de compuestos organoclorados, como los trihalometanos (THM's), potencialmente cancerígenos. La Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994 ("Salud ambiental, agua para uso y consumo humano-límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización") establece el nivel máximo permisible de los THM's en 0.20 mg/l. Es conveniente eliminar la materia orgánica del agua antes de aplicar cloro para evitar que se formen estos compuestos.

Debido a su alto potencial de oxidación, el ozono ha sido ampliamente usado (Masschelein, 1991; Langlais *et al.* 1991) en la desinfección de agua para consumo humano, pero en realidad la oxidación con ozono puede ser aplicada en las diferentes etapas de la potabilización: pre-oxidación, oxidación intermedia o desinfección final. Con la oxidación utilizando ozono se logra la remoción de especies inorgánicas, se aumenta la eficiencia del proceso de coagulación-floculación, se degrada la materia orgánica y se desinfecta el agua. Una de las prioridades durante la producción de agua potable, es la remoción de materia orgánica para evitar el crecimiento microbiano; la degradación de este material en el sistema de distribución, lo que genera malos olores y sabores; así como la formación de sub-productos de desinfección como los trihalometanos ya anteriormente mencionados (Camel, 1998).

Como la oxidación química no remueve eficientemente los trihalometanos formados, es más recomendable eliminar sus precursores antes de la desinfección final. Algunos autores reportan que la formación de trihalometanos disminuye con el proceso de ozonación, debido a la degradación de las sustancias húmicas a compuestos de peso molecular que son menos reactivos con el cloro (Amy *et al.* 1999; Graham, *et al.* 1994).

Van Geluwe, *et al.* (2011) reportan que las sustancias húmicas sufren cambios en su estructura con la ozonación y se considera que se generan en mayor proporción fracciones de peso molecular bajo y disminuye las fracciones de peso molecular alto, obteniéndose moléculas menos reactivas; sin embargo la generación de grupos carboxílicos y fenólicos se incrementa con este proceso, los cuales son los sitios ionizables más importante en las sustancias húmicas y determinan muchas de las propiedades de enlace en el agua natural, suelos y sedimentos (Masini *et al.* 1997), por lo que no necesariamente la oxidación con ozono reduce la reactividad de las sustancias húmicas.

Por su parte, Riggle *et al.* (2002) en sus estudios observaron que la molécula húmica cambia en su conformación con la disminución del pH, produciendo cambios en su tamaño, en su movilidad electroforética y, por lo tanto, en su conductividad equivalente; lo que le confiere mayor o menor reactividad, de aquí la importancia de conocer estos cambios y sus efectos.

En los estudios recientes sobre los cambios que sufre la estructura de las SH se emplean determinaciones analíticas complejas como la espectrofotometría de masas, resonancia magnética nuclear, cromatografía de gel, cromatografía de gases entre otras, las cuales requieren equipo especializado y/o tiempos largos de análisis; por lo tanto, la titulación potenciométrica es frecuentemente el método de elección para estudiar las propiedades ácido-base de sustancias húmicas. La presencia de grupos carboxílicos y fenólicos con diferente fuerza ácida, y adicionalmente los efectos electrostáticos (los cuales aparecen debido a la acumulación de carga sobre la macromolécula), producen curvas de titulación sin punto de inflexión brusco. Este tipo de titulaciones presentan valores de pH susceptibles a errores, debido a un amplio rango de valores de pKa de las especies titulables, (Masini *et al.* 1997), es por esta razón que se recurre a la titulación conductimétrica la cual es la más apropiada en este tipo de equilibrios y condiciones.

La titulación conductimétrica es una técnica analítica cuyo principio se basa en el cambio de la conductividad equivalente en una solución como resultado de las reacciones iónicas que se llevan a cabo, mediante la sustitución de iones con cierta conductividad equivalente por iones con diferente conductividad equivalente. Esta técnica permite la determinación de sitios ionizables (presencia de grupos carboxílicos y fenólicos) en las sustancias húmicas (Masini *et al.* 1997).

Kerc *et al.*, (2002) trabajaron en el pre-tratamiento de ácidos húmicos con ozono obteniendo una reducción del 10 – 55% en absorbancia de luz en la región de UV y de color de 20 – 80 % aplicando varias dosis de ozono (0.20 – 1 mgO₃/mgC); por su parte Chang *et al.*, (2001), reportaron que a una dosis de 4.1 mg O₃/mg COD (carbono orgánico disuelto) se obtuvo una oxidación de 27% en ácidos húmicos con un período de reacción de 2-3 min.

Las concentraciones de las SH y los tiempos de ozonación se establecieron de acuerdo a condiciones reportadas en la literatura. Según Latifoglu *et al.* (2002), las SH representan el 50% de la materia orgánica natural, mientras que Orsetti (2010) reporta del 60 – 70 %, y en las investigaciones realizadas por Jing *et al.* (2008) con ácidos fúlvicos, se aplicó ozono en un intervalo de tiempo de 10 a 50 min. Por su parte Lin *et al.* (2011) emplearon una concentración de ácidos húmicos de 10 mg/l y una dosis de entre 1 y 7 mg/l de ozono.

HIPÓTESIS Y OBJETIVO

Hipótesis:

La oxidación con ozono de las sustancias húmicas genera moléculas con una mayor cantidad de grupos funcionales y este efecto es factible observarlo combinando técnicas sencillas de análisis como la titulación conductimétrica, el COT, Absorbancia UV y color.

Objetivo general:

Evaluar los cambios estructurales de la molécula orgánica al ser sometidos a oxidación con ozono, mediante el uso de la titulación conductimétrica, COT, UV y color.

Objetivos particulares:

- Evaluar el uso de una técnica conductimétrica como un método sencillo y sensible para determinar los cambios estructurales que sufren las sustancias húmicas.
- Evaluar el efecto de la concentración de las sustancias húmicas y la dosis de O_3 , en los cambios de estructura y conductividad equivalente de la molécula mediante la titulación conductimétrica.
- Relacionar la respuesta obtenida de la conductimetría con la Absorbancia UV, contenido de COT y color.

1 MARCO TEÓRICO

1.1 Sustancias húmicas

1.1.1 Generalidades

Las aguas naturales contienen concentraciones muy variadas de numerosos compuestos naturales orgánicos e inorgánicos y estos compuestos pueden estar presentes en forma diluida y suspendida. La materia orgánica natural resulta del lavado del suelo y también de reacciones biológicas, químicas y fotoquímicas en el agua que ocurren debido a la presencia de algas y subproductos de animales y vegetales. Los principales constituyentes orgánicos en aguas naturales son una colección de ácidos orgánicos polimerizados llamados sustancias húmicas las cuales son amorfas, negras o café, hidrofílicas, sustancias poli dispersas de pesos moleculares muy variados e incluyen un rango amplio de ácidos que tienen similar constitución y varias propiedades comunes.

La humificación (Figura 1. 1) puede ser representada de la siguiente manera simplificada (Brechelt , 2004).

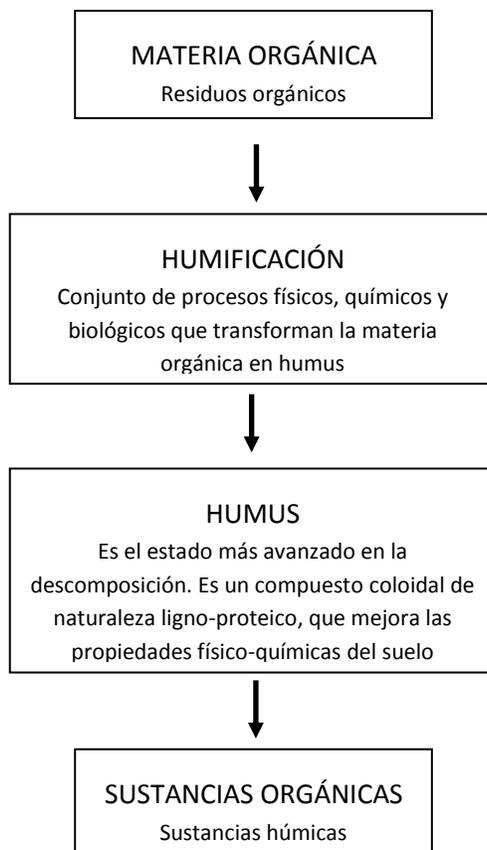


Figura 1. 1 Humificación de la materia orgánica natural.

Existen diferentes hipótesis relacionadas con la formación de sustancias húmicas, las más importantes son:

- La degradación de plantas.
- La polimerización química de fenoles y de aminoácidos excretados por los microorganismos.
- La autólisis de células microbianas y vegetales después de su muerte.
- La síntesis microbiana.

Los principales precursores de la formación de humus son en mayor parte los carbohidratos (celulosa, semicelulosa, etc.), así como la lignina y sus derivados, que parecen desempeñar un papel muy importante durante la humificación de la materia orgánica. Dada la diversidad de factores que afectan la formación de humus (vegetación, humedad, temperatura, actividad microbiana, etc.) no hablamos de una estructura molecular bien definida, sino de moléculas de peso molecular desde unos cientos hasta miles de Daltons.

1.1.2 Clasificación de las sustancias húmicas (SH)

Como las SH no se pueden clasificar de acuerdo a su estructura, generalmente toma en cuenta su solubilidad de los compuestos que constituyen la materia húmica en relación al disolvente (Stevenson, 1994). Se distinguen tres tipos que se muestran en la Figura 1. 2:

- Ácidos húmicos solubles en álcalis.
- Huminas, insolubles en álcalis.
- Ácidos fúlvicos solubles tanto en ácido como álcalis.

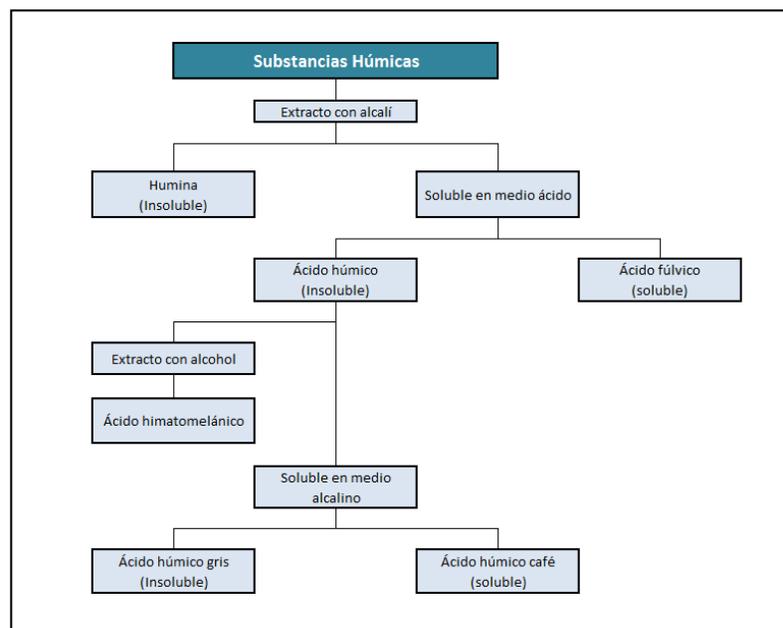


Figura 1. 2 Clasificación de las sustancias húmicas

A pesar de la diferencia de solubilidad entre ácidos húmicos y fúlvicos, ambos tienen características comunes:

- Resistencia a la degradación bacteriana;
- Carácter poli electrolítico de tipo aniónico;
- Carácter tenso activo, propiedad coloidal;
- Propiedades complejantes de elementos metálicos y productos orgánicos;
- Estructura poli funcionales compuesta por grupos (Ronald Beckett, 1990):
 - a) Carboxílicos (-COOH)
 - b) Fenólico, enólico y alcohólico (-OH)
 - c) Metoxil (-OCH₃)
 - d) Quinona, cetona e hidroquinona (C=O)
 - e) Carbonil insaturado, ester y éter así como grupos amino, amina, amida, aldehídos, ceto-ácido, anhídrido, imina, imino y péptidos entre otros

La principal diferencia de los ácidos húmicos y fúlvicos es la acidez, debida a la proporción de grupos funcionales -COOH y -OH.

También se puede observar que las proporciones de grupos funcionales -COOH y C=O aumentan con el grado de humificación de la molécula, mientras que los grupos funcionales -OH de alcoholes y fenoles, así como los grupos -OCH₃, disminuyen.

Diferentes autores (Dragunov, Fuchs, Schnitzer y Khan, citados por Stevenson, 1982; Song, 2004), propusieron la representación de la estructura química de los ácidos húmicos y fúlvicos mostradas de la Figura 1. 3 a la Figura 1. 5. Estos modelos no son exactos; sin embargo, dan una idea de su naturaleza compleja.

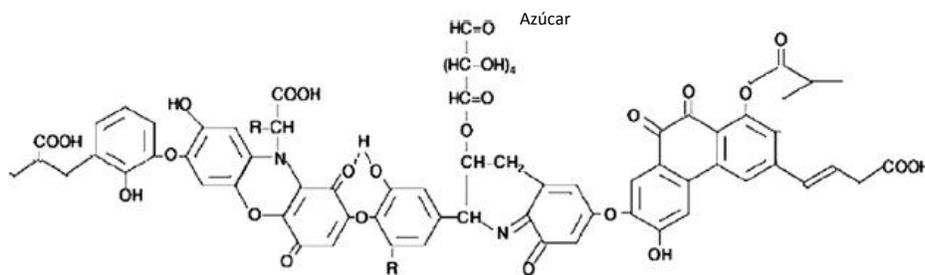


Figura 1. 3 Estructura hipotética de una sustancia húmica adaptada por Song (2004).

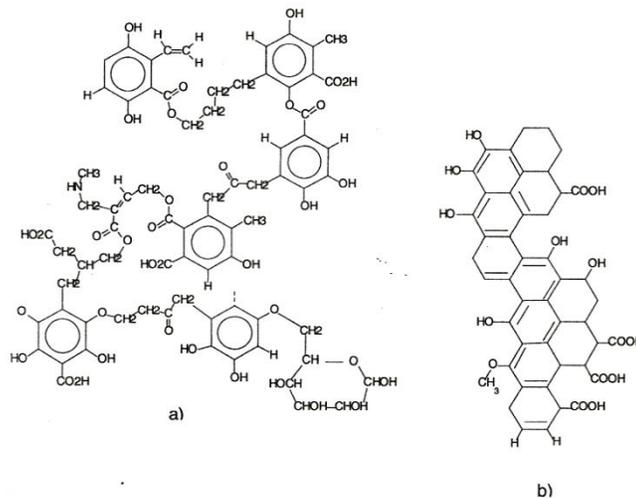


Figura 1. 4 Modelo molecular (A) de ácidos húmicos propuestos por Dragunov, Fuchs, Schitzer y Khan (Citados por Stevenson 1982).

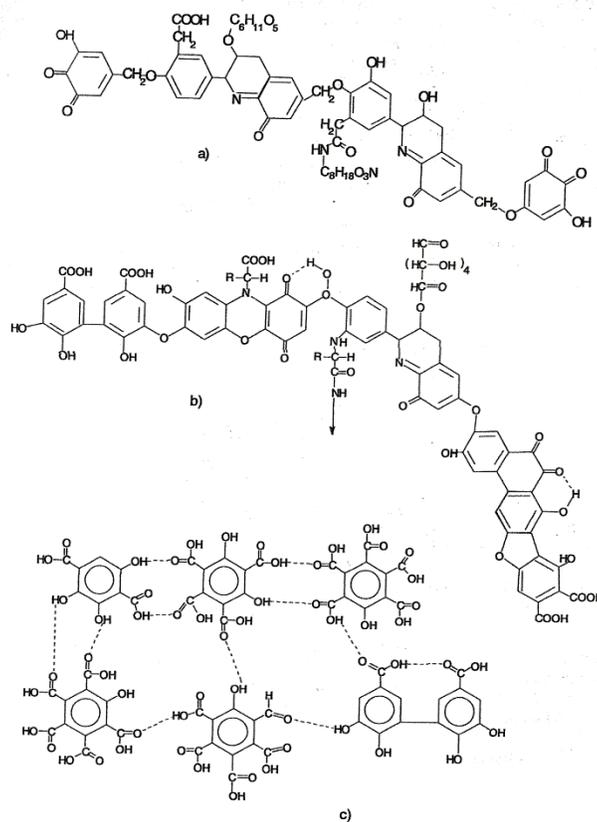


Figura 1. 5 Modelo molecular (B) de ácidos húmicos propuestos por Dragunov, Fuchs, Schitzer y Khan (Citados por Stevenson 1982).

A pesar de los numerosos estudios realizados no ha sido posible definir la estructura conformacional de las SH, debido a la variedad en tamaño e isómeros estequiométricos (Jansen *et al.* 1996). Adicionalmente, la conformación de SH puede variar significativamente debido a los cambios de pH (las SH están altamente desprotonadas en la mayoría de los ambientes acuáticos), a la concentración de catión formando complejos con metales y otros cationes y al efecto de estabilización de la energía electrostática debido a la presencia de moléculas de agua (Van Geluwe *et al.* 2011).

Las SH se componen principalmente por grupos funcionales que contienen oxígeno, los cuales son responsables de sus propiedades químicas tales como, solubilidad en agua, acidez, capacidad de formar complejos con metales, actividad superficial y adsorción a la superficie de partículas.

La carga iónica de la molécula húmica es predominantemente negativa debido a la disociación de grupos funcionales principalmente carboxílicos y fenólicos; sin embargo, existe cierta incertidumbre acerca de los efectos de heterogeneidad de otros grupos funcionales. La mayoría de los sitios de enlace de la macromolécula son usualmente atribuidos a los grupos funcionales que contienen oxígeno; otros menos abundantes como, nitrógeno y azufre, pueden ser también importantes para enlaces con cationes. Aunque las concentraciones de grupos carboxílicos y fenólicos dan las propiedades a estas sustancias, es todavía difícil cuantificar sin ambigüedad la contribución separada de cada tipo de grupos funcional en la acidez total (Andjelkovic, 2006). Por su parte, Westerhoff *et al.* (1998) realizaron determinaciones de acidez de la MON, con purga de gas nitrógeno para eliminar el dióxido de carbono, adicionaron pequeñas cantidades de solución de NaOH 0.1N a la muestra en intervalos de 30 segundos. La acidez (meq de carga por MON) se define como los meq de la base, requeridos para titular una muestra desde pH 3 hasta 8 (acidez carboxílica) y los meq de la base requerida para titular una muestra de pH 8 a 10 (acidez fenólica).

1.1.3 Propiedades fisicoquímicas de las SH

En la Tabla 1. 1 se indican las características fisicoquímicas de los dos tipos de materia húmica más frecuentes en la naturaleza y son resultado de numerosos análisis de ácidos húmicos y ácidos fúlvicos purificados y extraídos de suelos orgánicos que difieren ampliamente.

Tabla 1. 1 Composición elemental de SH (Schnitzer, 1985)

PROPIEDADES	ÁCIDO FÚLVICO	ÁCIDO HÚMICO
Color	Amarillo claro	Café claro
Masa molecular	500 - 5000	$10^4 - 10^6$
% de carbono aromático	60	-
Composición elemental %peso:		
C	40.7 - 50.6	53.8 - 58.7
O	39.7 - 49.8	32.8 - 38.3
H	3.8 - 7.0	3.2 - 6.2
N	0.9 - 3.3	0.8 - 4.3
S	0.1 - 3.6	0.1 - 1.5
Grupos funcionales (meq/g):		
Acidez total	10.3	6.7
Carboxílico	8.2	3.6
-OH Fenólico	3	3.9
-OH alcohólico	6.1	2.6
Quinónico C=O, Cetónico C=O	2.7	2.9
Métóxico	0.8	0.6
E_4/E_6	9.6	4.8

E_4/E_6 = Relación de absorbancia a 465 y 665 nm

Analizando la información de la tabla se observa lo siguiente:

- Los ácidos húmicos contienen aproximadamente 10% más de C y 10% menos de O que los ácidos fúlvicos.
- Existe una diferencia relativamente pequeña entre los dos materiales en el contenido de H, N y S.
- La acidez total y el contenido de grupos funcionales $-COOH$ en los ácidos fúlvicos es apreciablemente más grande que en los ácidos húmicos.
- Ambos materiales contienen aproximadamente la misma concentración de grupos OH fenólicos, C=O total y $-OCH_3$ por unidad de peso, pero los ácidos fúlvicos contienen más grupos $-OH$ alcohólicos que los ácidos húmicos
- La cantidad de oxígeno que se encuentra en las SH esta ligada a sus grupos funcionales, el 78% del oxígeno en los ácidos húmicos está formando parte de los grupos funcionales, mientras que en los ácidos fúlvicos el 100% los conforma.
- La relación E_4/E_6 de absorbancia de luz en la región del espectro de 465 y 665 nm de los ácidos fúlvicos es el doble de los ácidos húmicos, lo cual para algunos autores indica que los ácidos fúlvicos tienen una molécula más pequeña que los ácidos húmicos (MacCarthy, 1990; Schnitzer, 1985; Martin, 1994).

Los grupos carboxílicos y fenólicos son los sitios ionizables más importantes que están presentes en las SH y son determinantes en las propiedades de enlace a protones y metales en agua natural, suelo y sedimentos. La determinación de la concentración y los valores de pKa de grupos carboxílicos y fenólicos es el primer paso en la caracterización de acidez, capacidad de intercambio iónico y propiedades de acumulación de carga. La caracterización de los grupos carboxílicos con diferente fuerza ácida es importante en estudios relacionados a un mejor entendimiento de la estructura, biogénesis; así como las interacciones intermoleculares e intramoleculares de estos grupos en la macromolécula (Masini *et al.*, 1997).

Los estudios de varios investigadores (Thurman, 1986; Mc Donald *et al.*, 2004, Sutzkover-Gutman *et al.*, 2010) señalan que las SH consisten en esqueletos de unidades alquilo y aromáticos reticulados por una variedad de grupos funcionales, que contienen un alto contenido de carbono aromático y son de carga negativa.

Los grupos carboxílicos y fenólicos son los sitios ionizables más importantes en las SH y determinan las propiedades de enlace del protón y metales en aguas naturales, suelos y sedimentos (Masini *et al.*, 1997).

Los estudios potenciométricos de SH sugieren que la desprotonación refleja la naturaleza poli electrolítica y heterogeneidad de los grupos funcionales. La desprotonación de grupos iónicos en el ácido húmico (A^-) puede ser escrita como la disociación de un ácido mono-prótico (Masini, 1 *et al.*, 1997):



$$K_i = \frac{[H^+][A_i^-]}{[HA_i]} \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde K_i representa la constante de disociación ácida de los grupos iónicos en la molécula húmica.

En las investigaciones realizadas por Alvarez *et al.* (2004), encontraron la relación entre el potencial zeta (PZ), y el pH. El potencial zeta es una medida de la estabilidad de una partícula e indica el potencial que se requiere para penetrar la capa de iones circundante en la partícula para desestabilizarla. Por lo tanto, el potencial zeta es la potencia electrostática que existe entre la separación de las capas que rodean a la partícula.

Los resultados que obtuvieron se observan en la Figura 1. 6, muestra una disminución de los valores de PZ en intervalos de pH entre 3.6 – 4.2, y 5.9 – 6.2, con una pendiente cero entre estos dos intervalos. La primera caída de pendiente coincide con el punto de equivalencia de los ácidos carboxílicos, y la segunda a la ionización de los grupos fenólicos. La pendiente cero de la sección entre estas caídas parece indicar que las propiedades electrocinéticas de los coloides no cambian en este intervalo de pH.

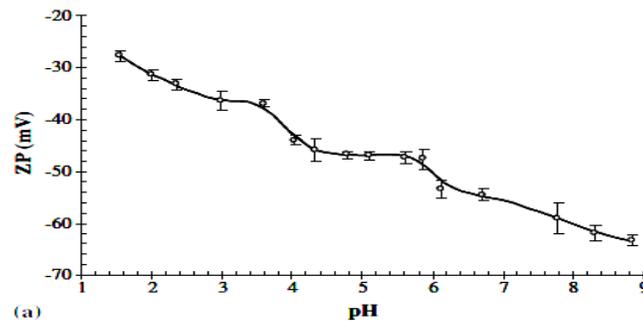


Figura 1. 6 Variación del Potencial Zeta de una macromolécula húmica como función de pH (Alvarez *et al.*, 2004).

Los grupos ácidos se ionizan con el incremento de pH, además, la repulsión electrostática intra e intermolecular aumenta con la ionización de grupos ácidos y se eliminan los protones que tienen tendencia de formar enlaces de puente de Hidrógeno, lo que dificulta aún más la agregación entre los diferentes coloides.

La simulación del proceso de agregación (Alvarez *et al.*, 2004) se muestra en la Figura 1. 7, en donde se observa que el tamaño de la molécula se incrementa con el aumento del pH, debido a la repulsión electrostática intramolecular (Figura 1. 7 a –c); mientras que, el tamaño de un agregado disminuye con el incremento de pH, debido al aumento de la repulsión molecular. De acuerdo con esto un agregado se forma por dos moléculas protonadas (Figura 1. 7 d).

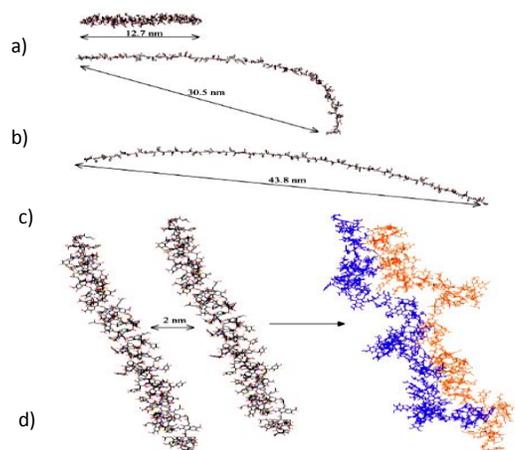


Figura 1. 7 Efecto de la ionización sobre el tamaño molecular de un ácido húmico: (a) protonado; (b) con grupos carboxílicos ionizados; y, (c) con grupos carboxílicos y fenólicos ionizados, (d) agregación de dos moléculas protonadas de ácidos húmicos.

Una de las principales características de las SH es su fuerte reactividad con halógenos, provocando un alto consumo de cloro durante el tratamiento de agua potable y producción de algunos compuestos orgánicos halogenados volátiles y no volátiles, algunos con una fuerte naturaleza mutagénica. Por lo anterior juegan un papel importante como precursores en la formación de

trihalometanos y otros compuestos organoclorados durante la cloración. La clase y la cantidad de trihalometanos dependen de varios factores como el tipo de desinfectante u oxidante empleado, la cantidad y la naturaleza de los precursores presentes en el agua, el tiempo de contacto, la dosis aplicada, la temperatura y el pH (Ramírez, 2010). Algunos de los compuestos halogenados que se forman reaccionando con las SH son los mostrados en la Tabla 1. 2.

Tabla 1. 2 Subproductos de cloración.

Clasificación de los subproductos al combinarse las SH con halógenos.	Subproductos formados
Trihalometanos:	Cloroformo Bromodiclorometano Clorodibromometano Bromoformo
Halocetonitrilos:	Bromocloroacetonitrilo Dibromoacetonitrilo Dicloroacetonitrilo Tricloroacetonitrilo
Haloácidos:	Ácido dicloroacético Ácido tricloroacético
Haloaldehídos:	Dicloroacetldehido Tricloroactaldehído
Halocetonas:	1,1- Dicloropropanona 1,1,1-Tricloropropanona 1,1-Dicloro- 2- butanona 3,3- Dicloro-2- butanona 1,1,1-Tricloro- 2- butanona
Clorofenoles:	2- Clorofenol 2,4 – Diclorofenol 2,4,6 – triclorofenol

1.2 Ozono

1.2.1 Generalidades del ozono

El ozono fue descubierto en 1840 por el científico alemán Christian Schönbein mientras realizaba experimentos con electrólisis. Demostró que se trataba de una especie química, un gas, al que debido a su olor llamó “ozono”, que se deriva del griego “ozein” (exhalar, olor); y en 1848 Hunt demostró que se trataba de una variedad alotrópica del oxígeno integrada por tres átomos de dicho elemento (Cuevas 1995). Aunque fue descubierto en esa fecha, se requirieron cerca de 50 años para que los científicos conocieran las propiedades biocidas de este oxidante.

El ozono fue empleado por primera vez en Oudsoon Holanda en 1893, en el tratamiento de agua para consumo humano a nivel planta piloto. En 1906 la planta de Bon Voyage en Niza, Francia,

instaló la oxidación con ozono para desinfectar agua superficial a fin de asegurar una limpieza bacteriana sin introducir olores y sabores al agua natural (Rice, 2002); dicho método fue implementado en plantas que se construyeron posteriormente en este lugar y consecuencia de ello, Niza fue nombrada “lugar del nacimiento del ozono” como sistema de tratamiento de agua potable. Hacia 1970, las tres plantas de tratamiento existentes fueron reemplazadas por una de grandes dimensiones la cual sigue utilizando ozono. A partir de esta fecha, el uso de este oxidante en la potabilización del agua siguió creciendo de manera importante. A comienzos del siglo XX, el ozono ya era utilizado en todo el mundo en más de 3000 plantas con una amplia gama de aplicaciones (Rice, 2002).

En el caso particular del tratamiento de agua, el ozono ha sido aplicado con los siguientes fines (Langlais, 1991; AWWA, 1990):

- Desinfección
- Oxidación de compuestos que imparten color, sabor y olor al agua.
- Como ayuda de la coagulación y filtración.
- Oxidación de hierro y manganeso.
- Oxidación de compuestos orgánicos (fenoles, cianuro, plaguicidas, hidrocarburos, etc.).
- Control de precursores de subproductos de desinfección.
- Incremento de la biodegradabilidad de la materia orgánica.

El ozono es un agente oxidante particularmente poderoso desde el punto de vista termodinámico y cinético. El ozono molecular reacciona selectivamente con componentes orgánicos y usualmente no los descompone completamente en dióxido de carbono y agua. Se ha encontrado que componentes orgánicos como los ácidos carboxílicos y aldehídos, permanecen después de la ozonación. La remoción total de estos componentes se ha dado en condiciones de procesos avanzados de oxidación con ozono, los cuales consisten en incluir peróxido de hidrógeno y/o radiación UV para inducir la descomposición del ozono, generando radicales hidroxilos altamente reactivos, obteniendo una completa oxidación de estos compuestos a dióxido de carbono y agua (AWWA, 1990); mientras que la ozonación normal es la aplicación de ozono únicamente.

1.2.2 Propiedades fisicoquímicas del ozono

A condiciones de presión y temperatura estándar el ozono es producido en forma gaseosa, es incoloro con un olor desagradable característico, detectable por el olfato humano a partir de concentraciones de 0.02 – 0.05 ppm.

Es 14 veces más soluble que el oxígeno en agua. La solubilidad es influenciada por la presencia de impurezas, como cationes de metales pesados, óxidos metálicos, así como la temperatura y la presión. Generalmente un aumento de la presión o la disminución de la temperatura elevan la solubilidad del ozono en la fase acuosa.

El ozono es un gas irritante azul pálido, más pesado que el aire, muy reactivo e inestable, que no puede ser almacenado y transportado, por lo que tiene que ser generado "in situ". Es explosivo y tóxico, incluso a bajas concentraciones. En la estratosfera de la Tierra se produce naturalmente (con concentraciones entre 5 y 10 ppm), protegiendo al planeta y sus habitantes mediante la absorción de la radiación ultravioleta de longitud de onda de 290-320 nm (Ullmann, 1991).

El ozono presenta la desventaja de ser relativamente inestable en solución acuosa, en aguas muy puras, el ozono tiene una vida media relativamente larga del orden de horas; sin embargo, en aguas que contienen impurezas, como aguas residuales, la vida media del ozono puede durar unos pocos segundos debido a la demanda del ozono por las impurezas propensas a ser oxidadas (Rice, 2002). Los valores para la vida media del ozono en agua destilada (pH = 7 y 20°C) varían entre 20 y 160 minutos, aumentando su inestabilidad en medio básico. Las principales propiedades físico-químicas del ozono se muestran en la Tabla 1. 3

Tabla 1. 3 Propiedades físico-químicas del ozono (Roustan, 2007).

Propiedades fisicoquímicas	Valor
Peso molecular	48 g/mol
Potencial de oxidación a 25 °C en solución alcalina	2.07 V
Temperatura crítica	-12.1 °C
Presión crítica	5.46 Mpa
Densidad crítica	0.0436 kg/dm ³
Punto normal de ebullición	-111.9 °C
Punto de fusión	-192.7°C
Densidad del gas (0°C y 1 atm)	1.354 kg/dm ³
Densidad del líquido	1.354 kg/dm ³
Densidad del sólido	1.728 kg/dm ³
Momento dipolar	0.58 D
Propiedades magnéticas	Diamagnético (gas) Paramagnético (Líqu.) Paramagnético (sol.)
Constante de Henry (agua a 20°C)	4.16 adimensional 10.1 Mpa m ³ / kgmol
Difusividad en el agua (20°C)	1.7 x 10 ⁻⁹ m ² /s

Debido a su elevado potencial redox el ozono es un oxidante químico muy potente, propiedad que puede ser utilizada para la degradación de compuestos contaminantes o para la desinfección del agua. La comparación de potenciales redox con otros agentes oxidantes se muestra en la

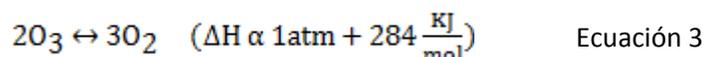
Tabla 1. 4

Tabla 1. 4 Potencial redox de algunos agentes oxidantes (Ullmann, 1991)

COMPUESTO	F ₂	Radical hidróxilo	Oxígeno atómico	Ozono	Peróxido de hidrógeno	Cloro	Acido hipocloroso	Radical peridroxil
POT. Oxidación (eV)	3.06	2.7	1.76	1.68	1.36	1.36	1.36	0.95

1.2.3 Generación del ozono

Debido a que el ozono es una molécula inestable, debe producirse en el lugar en donde se llevará a cabo la aplicación. La formación de ozono es una reacción endotérmica que requiere considerables cantidades de energía para llevarse a cabo de la siguiente forma:



1.2.4 Reactividad del ozono molecular

La molécula del ozono está compuesta por tres átomos de oxígeno, sus enlaces forman un ángulo de 117.5°, con una longitud de enlace de 0.272Å, representando como una estructura estabilizada por la resonancia (Roustan, 2007) como se muestra en la Figura 1. 8.

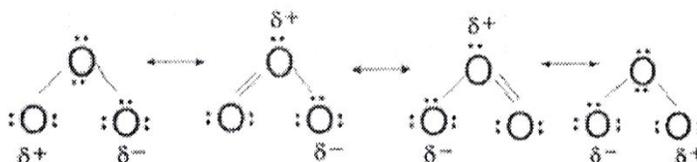


Figura 1. 8 Resonancia de la molécula del ozono (Roustan, 2007).

La estructura resonante del ozono mostrada ilustra que el ozono molecular actúa como un dipolo, como agente electrofílico y como agente nucleofílico. Las estructuras resonantes definen la naturaleza electrofílica que el ozono muestra en la mayoría de sus reacciones químicas.

En medio acuoso el ozono es capaz de oxidar compuestos orgánicos siguiendo dos rutas de reacción. Por reacción directa el ozono ataca en forma molecular (O₃), las reacciones indirectas ocurren por la descomposición del ozono en radicales libres (OH[•]) bajo condiciones de pH básicas o mediante el uso de promotores de las reacciones de descomposición (H₂O₂, UV o algunos metales).

Ambas reacciones pueden ocurrir de manera simultánea predominando una u otra como resultado de las condiciones de reacción y de los constituyentes químicos presentes en el agua. Estas reacciones son ilustradas en Figura 1. 9.

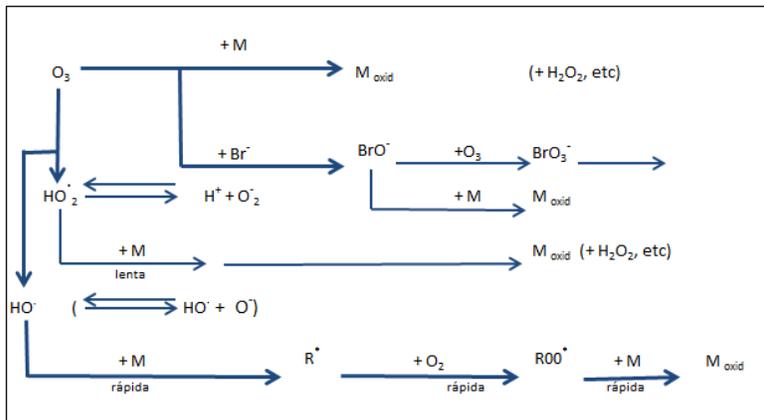


Figura 1. 9 Rutas de reacción del ozono con compuestos orgánicos y formación de oxidantes secundarios (Ramírez, 2008).

1.2.5 Reacciones del ozono con la materia orgánica

El ozono oxida varios contaminantes orgánicos en agua y es muy efectivo para la oxidación de hidrocarburos aromáticos tales como naftaleno, atracina, aromáticos hidroxilados y fenoles.

El ozono puede reaccionar con compuestos orgánicos de las siguientes maneras:

- Reacción directa
 - Ciclo adición dipolar
 - Ataque electrofílico
 - Ataque nucleofílico
- Reacción indirecta
 - Formación de radicales

Estos mecanismos se explican con detalle a continuación:

CICLO ADICIÓN DIPOLAR. Es llamado mecanismos de Criegee, corresponde al mecanismo de ciclo adición, el ozono molecular puede conducir a la adición 1-3 ciclo dipolar en enlaces insaturados, con la formación de ozónido primario (I) correspondiente a la siguiente reacción (Figura 1. 10):

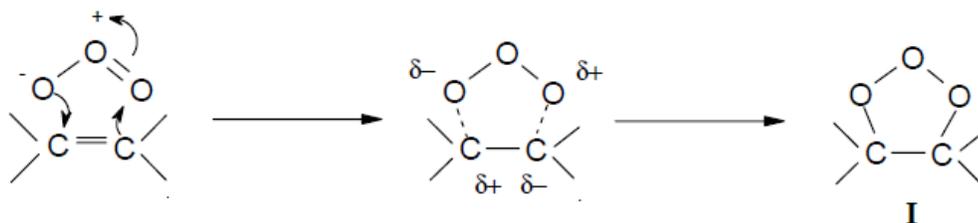


Figura 1. 10 Adición ciclo dipolar de ozono sobre enlaces insaturados.

En un solvente protónico como agua, este ozonido primario se descompone en un compuesto carbonilo (aldehído o cetona) y un zwitterion (II) que conduce rápidamente a un hidroxihidroperóxido (III) que, a su vez, se descompone en un compuesto carbonil y peróxido de hidrógeno (Figura 1. 11).

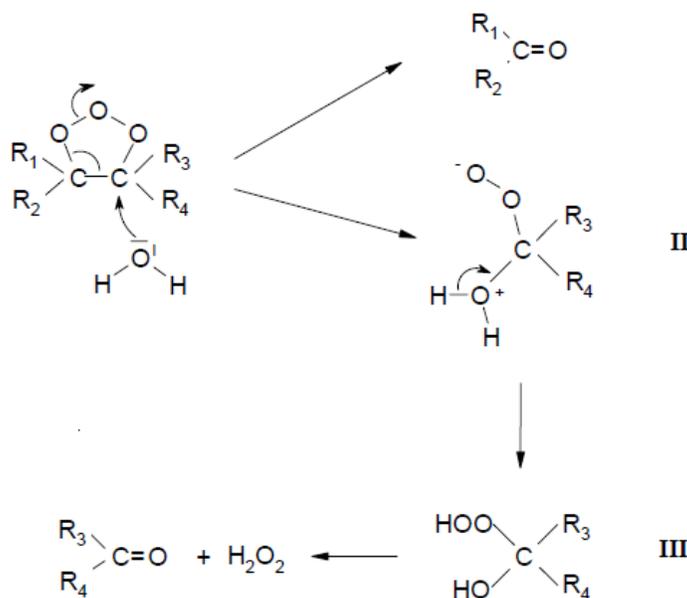


Figura 1. 11 Mecanismos de Criegee (Dore *et al.*, 1985)

ATAQUE ELECTROFILICO. La reacción electrofílica se limita a los sitios moleculares con una fuerte densidad electrónica y, en particular, a determinados compuestos aromáticos, se trata de una reacción rápida con enlaces insaturados como lo señala Von Gunten (2003) y con anillos aromáticos, esta reacción se manifiesta por un decremento en la absorbancia UV a 254 nm. Los compuestos aromáticos sustituidos con grupos donadores de electrones (OH, NH₂, y compuestos similares) muestran una alta densidad electrónica en carbonos situados en las posiciones “orto” y “para”,

siendo altamente reactivos con el ozono en dichas posiciones. Por el contrario, los compuestos aromáticos sustituidos con grupos receptores de electrones (-COOH,-NO₂) son débilmente reactivos con el ozono. En este caso, el ataque inicial de la molécula de ozono tiene lugar principalmente sobre la posición menos desactivada, la posición "meta". El resultado de esta reactividad es que los compuestos aromáticos soportan grupos de donadores de electrones (por ejemplo, fenol y anilina). Esta reacción se representa esquemáticamente de la siguiente manera (Figura 1. 12):

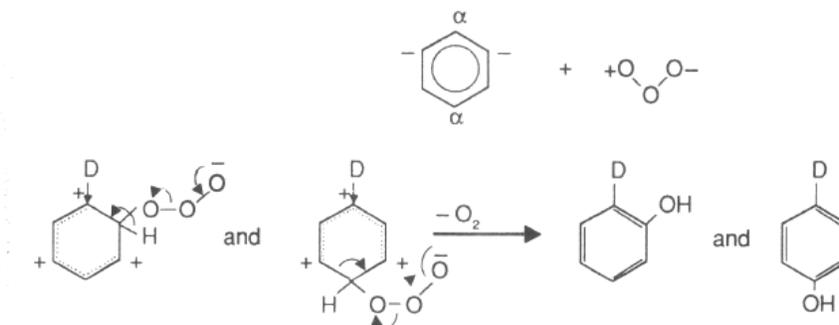


Figura 1. 12 Reacción electrofílica del ozono con compuestos aromáticos (Langlais, 1991).

El ataque inicial de la molécula del ozono conduce primero a la formación de subproductos con posiciones orto-y para-di-hidroxilados. Estos compuestos hidroxilados son altamente susceptibles a ozonación adicional. Los compuestos permiten la formación de quinoides y, debido a la apertura del ciclo aromático a la formación de productos alifáticos con grupos funcionales carbonilo y carboxilo.

ATAQUE NUCLEOFÍLICO. El mecanismo de reacción nucleofílico, se lleva a cabo sobre sitios que muestren un déficit electrónico, y más frecuentemente, sobre carbonos con grupos receptores de electrones (Figura 1. 13).

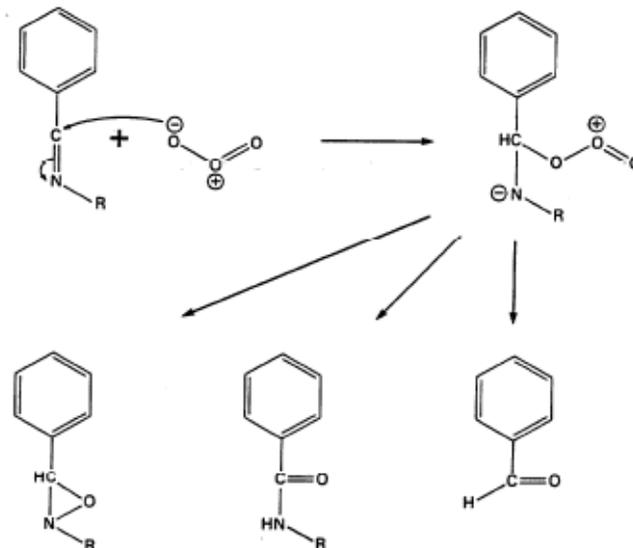


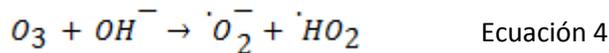
Figura 1. 13 Esquema de la reacción de ataque nucleofílico (Dore, 1985).

Las reacciones directas de ozono sobre estructuras orgánicas son selectivas a compuestos con enlaces insaturados (aromáticos y alifáticos) y con grupos funcionales específicos. Los subproductos de la ozonación de compuestos orgánicos son generalmente compuestos más polares, los cuales son más solubles en agua, menos volátiles y menos lipofílicos. Sin embargo, el ozono puede desdoblar compuestos orgánicos que contienen grupos olefínicos a cetonas pequeñas y aldehídos (Hoigné *et al.*, 1981).

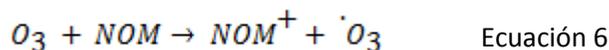
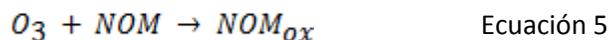
FORMACIÓN DE RADICALES. Las reacciones directas tienden a ser específicas y ocurren a una velocidad de reacción relativamente baja. La reacción de radicales ocurre como un resultado de la descomposición de ozono en agua, predominantemente para producir radicales hidroxilos. Las reacciones de hidroxilos y otros radicales ocurren a una velocidad relativamente rápida y son menos específicas que las reacciones directas, esto corresponde a una oxidación indirecta. El radical más importante es el ión $\cdot\text{OH}$, debido a su alto potencial redox (2.7 V), el cual es mayor que el del ozono, el radical $\cdot\text{OH}$ es un oxidante no selectivo que reacciona muy rápido con la mayoría de compuestos orgánicos e inorgánicos.

El mecanismo de reacción de la formación de radicales libres considera tres etapas que se describen a continuación:

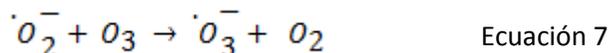
Etapas de iniciación: La descomposición del ozono es iniciada por el ión OH^- y esto permite la formación del ión superóxido (O_2^-) y un radical hidroperoxil ($\text{HO}_2\cdot$), los cuales están en un equilibrio ácido-base.



La reacción del ozono con los enlaces insaturados de la materia orgánica puede producir el radical ozonido (O_3^-) por una transferencia de electrones:



Etapas de propagación: La generación del radical $\cdot O_2^-$ es una catálisis altamente selectiva, el cual reacciona con el O_3 produciendo el radical $\cdot O_3^-$:



El $\cdot O_3^-$ se descompone con la protonación a radicales $\cdot OH$:



Etapas de término: Sucede cuando existen solutos que no liberan radicales $\cdot O_2^-$ después de reaccionar con $\cdot OH$.

En la Figura 1. 14 se muestra la reacción general de la ozonación de compuestos aromáticos.

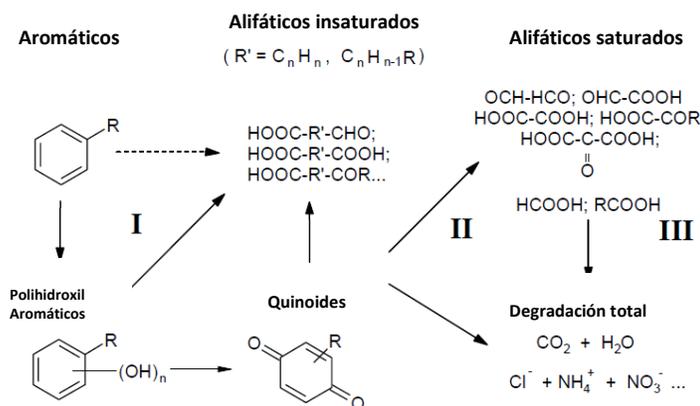


Figura 1. 14 Esquema de ozonación de compuestos aromáticos (Langlais, 1991).

La ozonación de ácidos fúlvicos en una planta de tratamiento de agua fue estudiada por Lawrence (1980), identificó los productos de la oxidación mediante cromatografía de gases y espectrofotometría de masas. Los productos predominantes de la oxidación fueron: alquilftalatos, mono y di ácidos carboxílicos y un poco de compuestos ceto-cíclicos. Después de la ozonación se tuvo un marcado incremento en la concentración de compuestos de peso molecular muy bajos e intermedios.

En las investigaciones que realizó Patience (1981), observó que el ataque del ozono sobre fenoles produce rápidamente aromáticos hidroxilados (por ejemplo: hidroquinona, catecol y trihidroxibenceno), los cuales sometidos a oxidación adicional abrieron sus anillos aromáticos generando alifáticos insaturados diácidos o aldehídoácidos. Estos ácidos intermedios pueden reaccionar con el ozono pero a una velocidad de reacción más lenta. En este estudio concluyó que la reacción de alcoholes primarios con ozono procede vía oxidación de aldehídos y en consecuencia a ácidos carboxílicos; los alcoholes secundarios son oxidados a cetonas con escisiones a ácidos carboxílicos.

Fielding *et al.* (1987) demostraron que los ácidos insaturados son realmente consumidos para formar aldehídos y aldehído-ácidos además reportó que el ozono no reacciona con alcanos; sin embargo, observaron que los alquenos reaccionaron con el ozono para formar aldehídos (producto únicamente detectado en su investigación).

La ozonación de los fenoles fue estudiada por varios autores, Rice *et al.* (1980) y Sokratova (1982) quienes reportaron que los productos generados son compuestos hidroxilados, los cuales con oxidación adicional forman quinonas, ácido mucónico cis – cis, ácido oxálico y ácido cis-butenedioico (maleico). La oxidación produce compuestos di y tri-hidroxi aromáticos y quinonas, con oxidación continua y apertura del anillo aromático para formar ácidos, tal como ácido oxálico, los cuales son menos reactivos con el ozono.

Los estudios realizados por Chrotowski (1983) señalaron que bajo condiciones alcalinas y baja dosis de ozono en soluciones acuosas de fenol (10 – 50 mg/l de sustrato) puede reaccionar a lo largo de una vía de acoplamiento oxidativo (Figura 1. 15) los cuales producen productos polimerizados. El mecanismo propuesto incluye la formación de un radical fenólico libre.

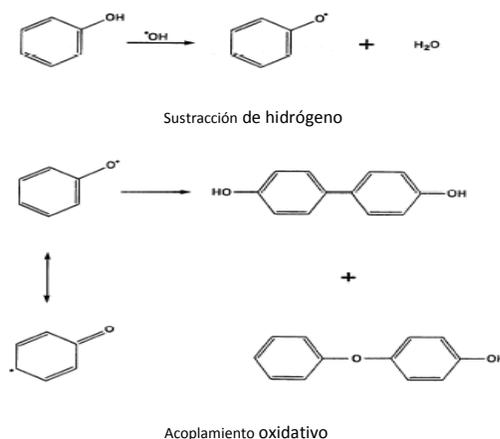


Figura 1. 15 Esquema de la reacción para acoplamiento oxidativo del fenol con ozono. Chrotowski (1983).

El modelo que representa la reacción del ozono en agua se representa en la Figura 1. 16.

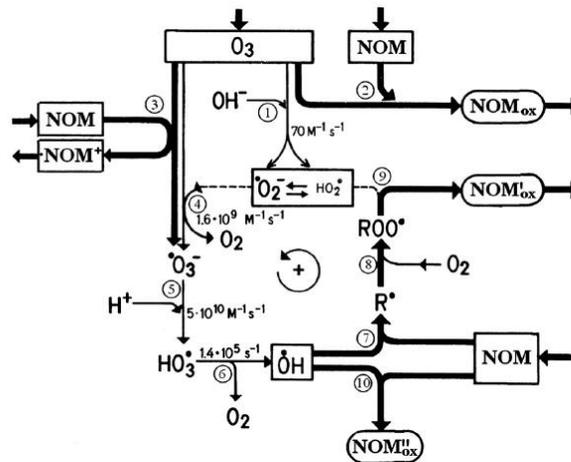


Figura 1. 16 Reacción de ozono acuoso en la presencia de materia orgánica, la cual reacciona con ozono o con radicales $\cdot\text{OH}$ (Van Geluwe, 2011).

Varios autores han descrito el mecanismo de reacción para compuestos aromáticos en dos etapas, la primera que consiste en pérdida de aromaticidad y tienen una velocidad de reacción rápida, y en la segunda etapa una reacción mucho más lenta, que consiste en la ozonación de los productos orgánicos producidos de la primera. Brunet (1980) descubrió que la segunda etapa de ozonación de compuestos aromáticos produce compuestos más polares. Durante la ozonación de compuestos aromáticos se producen pequeñas cantidades de productos resultantes de la apertura del anillo (lo que se confirma con la pérdida de aromaticidad). Durante estos estudios se observó que los productos específicos de la ozonación de compuestos aromáticos dependen de la dosis de ozono empleada. Bajas dosis de ozono y alta concentración del sustrato produjo altas concentraciones de intermediarios que contienen de 4 – 6 átomos de carbono; mientras que a altas dosis de ozono produjo menos cantidad de intermediarios de 4 – 6 átomos de carbonos y rápida producción de productos con 1 – 3 átomos de carbono.

El efecto de los sustituyentes sobre la reactividad con ozono se resume de la siguiente manera:

- Alta reactividad es conferida hacia posiciones “orto” y “para” (donadores de electrones) por los grupos funcionales tales como hidroxil y amino durante el ataque electrofílico. Por ejemplo, tanto el naftaleno y el estireno reacciona con ozono mediante el mecanismo de ciclo adición 1,3 dipolar.

- Baja reactividad es conferida hacia posiciones “meta” (receptores de electrones), lo cual resulta por medio de sustitución electrofílica.

En el estudio de este mecanismo se observó que las reacciones dependen del pH, en soluciones ácidas es más probable promover un ataque directo por el ozono en lugar de un ataque de radicales.

La degradación del ozono se incrementa con el aumento de pH, en soluciones con pH alcalino el mecanismo de radicales se efectúa y se observa que en soluciones ácidas y neutras existe una degradación parcial de aminas y ácidos.

De las investigaciones realizadas con ozono en el tratamiento de SH se ha observado lo siguiente:

- A pH neutro o ácido, con o sin radicales secuestrantes, el consumo de ozono es constante cuando la concentración inicial de SH es constante también.
- A concentración constante de SH, el consumo relativo de ozono crece significativamente cuando la dosis inicial de ozono se incrementa.
- La presencia de bicarbonatos (como iones secuestrantes de radicales) estabiliza al ozono en soluciones de ácidos húmicos a pH neutro, lo que origina una disminución en la velocidad de consumo comparado con resultados obtenidos en ausencia de bicarbonatos.
- Los datos cinéticos obtenidos muestran que la reacción probablemente ocurre en dos etapas, la primera por acción directa y la segunda por el proceso de radicales libres.
- El consumo de ozono es mayor cuando la absorción UV a 254 nm de las SH es alto.
- El proceso de radicales puede ser iniciado por ciertos sitios originalmente presentes en las SH o formados durante la reacción directa y por iones hidróxil.

En sus investigaciones Westerhoff *et al.* (1998) emplearon la resonancia magnética nuclear (RMN) para estudiar los productos obtenidos por la ozonación, encontrando que disminuía la cantidad de aromáticos comparado con las fracciones alifáticas. Los resultados fueron analizados dividiendo el área debajo del espectro en los siguientes intervalos:

- Alifático I: carbonos alifáticos saturados no sustituidos incluyendo grupos metilos.
- Alifático II: carbono ligeramente enlazado con oxígeno incluyendo grupos éteres.
- Anomérico: carbono ligeramente enlazado a dos átomos de oxígeno incluyendo compuestos aceta o cetal.
- Aromáticos: la región aromática es también subdividida hacia aromáticos I conteniendo aromáticos sustituidos protonados y alquil sustituidos, y aromáticos II conteniendo carbono aromático sustituido por oxígeno y nitrógeno incluyendo fenol, éter y grupos amino.

Los principales productos que se han detectado de la ozonación de compuestos orgánicos y materia natural son compuestos con grupos aldehídos, cetonas y ácidos carboxílicos, en general, susceptibles a una degradación biológica (Ramírez, 2004); y probablemente mejore la biodegradabilidad e incremente la formación de los subproductos de la desinfección durante la cloración (Jing *et al.*, 2008).

Los estudios realizados por Von Gunten (2003) revelaron que el ozono al reaccionar con enlaces insaturados forman grupos funcionales oxigenados como aldehídos, cetónicos y especialmente grupos carboxílicos, esto lo demostró con las determinaciones mediante diferentes técnicas analíticas espectroscópicas; así mismo reportó que el O₃ preferentemente reacciona con enlaces insaturados para formar grupos funcionales saturados oxigenados, tales como grupos alcohólicos, aldehídos, carbonilos, cetónicos y especialmente carboxílicos. Este investigador también demostró que el consumo de O₃ fue directamente proporcional al contenido de carbono aromático, e inversamente proporcional con el contenido de carbono alifático.

Las cantidades de ácidos carboxílicos generados de la ozonación son aproximadamente superiores en un orden de magnitud que aquellos de aldehídos y cetonas (Nawrocki, 2003; Xie, 2004). Can y Guro (2003) observaron que una dosis alta de ozono resulta en una disminución en la concentración de aldehídos, debido a su oxidación a ácidos carboxílicos.

Los principales productos después de la ozonación consisten de cadenas cortas (<5 átomos de carbono) ácidos carboxílicos, tales como ácido fórmico, acético y particularmente ácido oxálico, y aldehídos, tales como formaldehído, acetaldehído, glioxal y metilglioxal (Xiong *et al.* 1991; Nawrocki, 2003; Hammes, 2006; Wert, 2007).

Swietlik y Sikorska (2004) y Zhan (2008) demostraron que la oxidación de materia orgánica natural con ozono genera una reducción de anillos aromáticos y enlaces conjugados, y la descomposición de fracciones aromáticas; además el número de grupos receptores de electrones como, carboxil, carbonil, hidroxil y alcoxil, incrementan durante la ozonación. El análisis de espectroscopia de masas de ácidos fúlvicos del Río Suwannee, (Reemtsma 2005), mostró que el ozono remueve preferentemente moléculas con estado de oxidación bajo (relación baja de O/C) y alto grado de insaturación (relación baja de H/C). Los productos de reacción fueron caracterizados por un número alto de grupos carboxilados.

La ozonación de ácidos fúlvicos redujo la cantidad de compuestos de alto peso molecular o compuestos orgánicos ($> 3 \times 10^4$) e incrementó la porción de compuestos de bajo peso molecular, tales como aldehídos, cetonas, hidrocarburos y ésteres por la acción del ozono directo o de radicales OH[•] (Jing *et al.* 2008), sus resultados demostraron que la ozonación cambió significativamente la estructura y la distribución de los pesos moleculares; para evaluar estos cambios determinaron el contenido relativo de grupos funcionales polares (principalmente grupos carboxílicos y fenólicos) mediante titulación potenciométrica. El contenido de grupos carboxílicos y grupos fenólicos incrementó con el tiempo de ozonación (Figura 1. 17), lo cual indica que la ozonación destruye la estructura de los ácidos fúlvicos, formando más grupos -COOH y pH-OH y transforman las propiedades de la materia orgánica durante la ozonación.

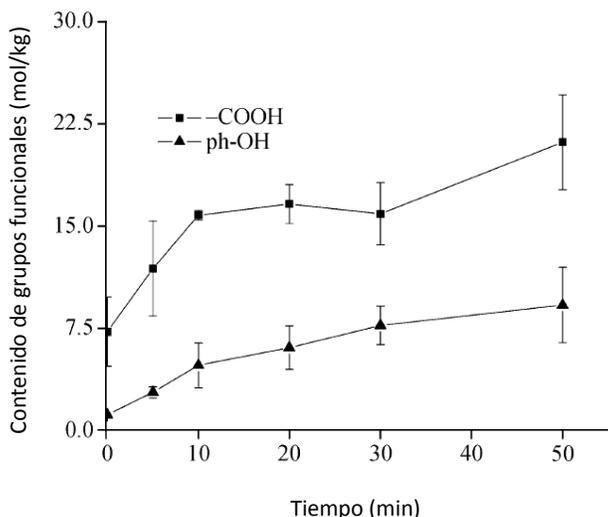


Figura 1. 17 Variación de la cantidad relativa de grupos $-COOH$, $ph-OH$ en compuestos orgánicos durante la ozonación. Carbono orgánico disuelto: 3.0 ± 0.2 mg/l, pH: 8.2 ± 0.2 , temperatura: 20 ± 0.3 °C, concentración de ozono gas: 1.8 mg/min, velocidad de flujo de entrada: 150ml/min (Jing *et al.* 2008).

La concentración relativa de los grupos polares derivados de la ozonación se muestra en la Figura 1. 18. Aparentemente, la concentración de ácidos aromáticos, ácidos alifáticos y alcoholes, incrementa de 0 a 10 minutos, disminuyendo subsecuentemente. La formación de alcoholes puede ser atribuida a la reacción entre el radical $\cdot OH$ y estructura $C-C$ vía mecanismo de abstracción de hidrógeno.

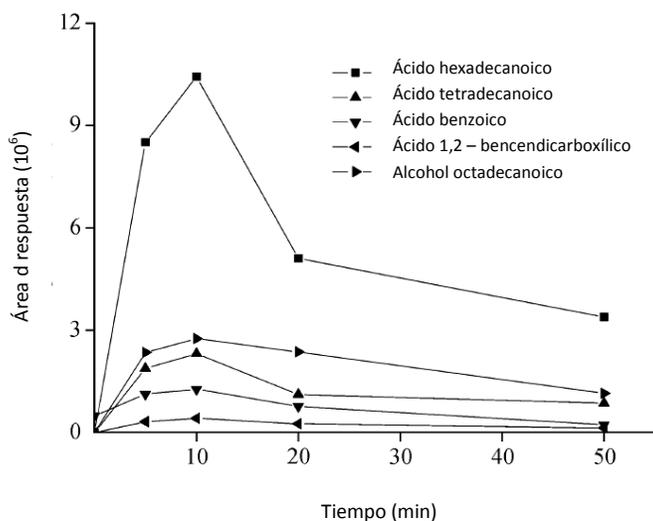


Figura 1. 18 Variación de la concentración de compuestos orgánicos polares durante la ozonación (Jing *et al.* 2008).

Como se puede observar en la Figura 1. 19 después de 10 minutos de ozonación fueron detectadas especies orgánicas de menor polaridad, después de 50 minutos se tuvo un mayor contenido de hidrocarburos saturados que aquellos formados en los 10 minutos de reacción.

La gran abundancia de enlaces insaturados en SH facilita la eficiente descomposición de estos compuestos por ozono (Van Gelawe, 2009; Van Gelawe, 2010). Los enlaces insaturados en estas moléculas son transformados a enlaces saturados oxigenados. Esto se representa esquemáticamente en la Figura 1. 19, con un modelo de estructura de un ácido húmico antes y después de la ozonación.

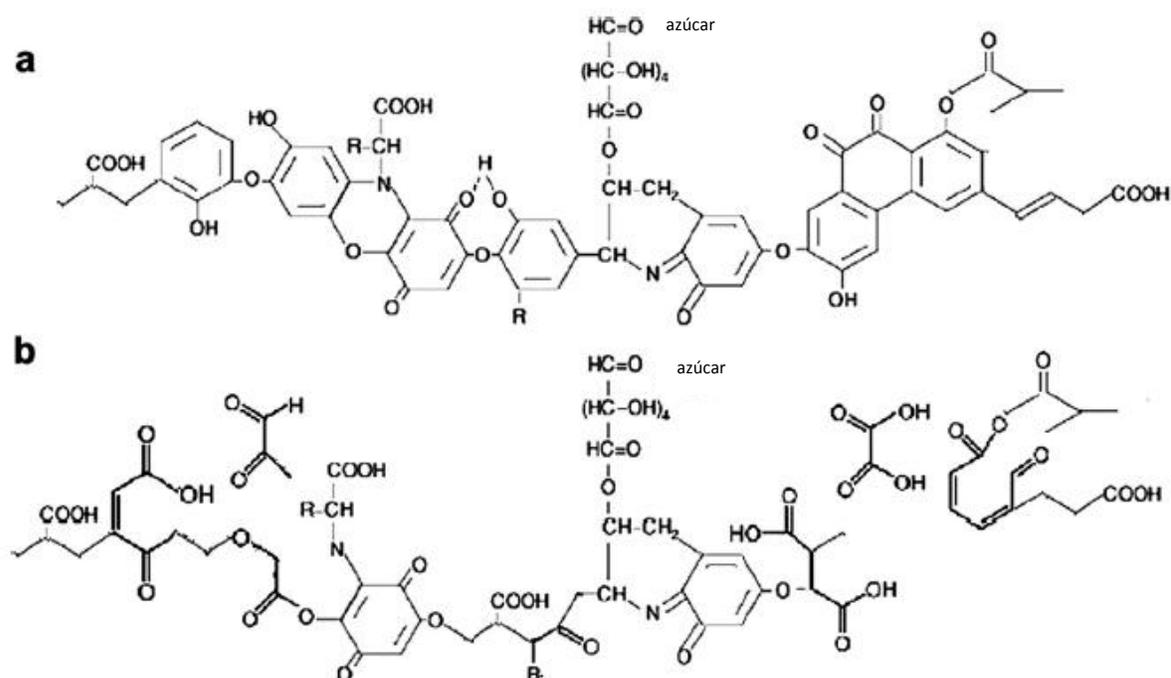


Figura 1. 19 Estructura hipotética de una sustancia húmica (a) antes y (b) después de la oxidación con O₃. El O₃ reacciona selectivamente con sitios ricos en electrones (dobles enlaces, anillos aromáticos) por ciclo adición y sustitución electrofílica y puede aún romper anillos aromáticos (Song 2004).

1.2.6 Objetivos de la oxidación de la materia orgánica

Los micro-contaminantes orgánicos se encuentran en aguas superficiales y subterráneas, siempre en conjunto con más o menos materia orgánica natural, pero en concentraciones relativamente bajas en un rango de 0.1 µg/l - 100 µg/l.

Todas las fuentes naturales de agua pueden contener materia orgánica natural, pero las concentraciones (usualmente medidas como carbono orgánico disuelto) son de 0.2 a más de 10 mg/l.

Las metas de la ozonación de la materia orgánica natural son:

- Remoción de color y absorbancia UV a 254 nm. Generalmente las aguas superficiales son coloreadas por materiales orgánicos naturales que se encuentran presentes, tales como ácidos húmicos, fúlvicos y tánicos. Tales compuestos contienen múltiples dobles enlaces, algunos de los cuales son realmente divididos por el ozono (consumo de ozono específico en un rango de 1 gr O₃/gr carbono orgánico disuelto).
- Incremento del carbono orgánico biodegradable. Para producción óptima de carbono orgánico disuelto biodegradable, el consumo específico recomendado de ozono es de alrededor de 1 – 2 g O₃/g de materia orgánica.
- Reducción en la formación potencial de subproductos de desinfección, incluyendo trihalometanos: concentraciones traza de materiales orgánicos en agua tratada con cloro produce trihalometanos. Debido a que algunos de estos compuestos son cancerígenos, la EPA (Agencia de Protección Ambiental de E.U.A.) ha establecido el nivel de contaminante máximo para el total de trihalometanos en 0.1 mg/l. La principal estrategia para controlar los trihalometanos es reduciendo sus precursores. En la preozonación, el ozono es adicionado en bajas dosis para ayudar en la coagulación y remoción parcial de los precursores de trihalometanos. La Reducción directa de la relación carbono orgánico disuelto / carbono orgánico total por mineralización: menos relevante y aplicable, debido a la alta demanda de ozono para una mineralización química directa, con más de 3 gO₃ / g de carbono orgánico disuelto inicialmente necesario para alcanzar una remoción eficiente de 20% o más.
- Reducción de las fracciones orgánicas de mayor peso molecular.
- Incremento en la acidez (grupos funcionales carboxílicos) y la polaridad.
- Disminución de la aromaticidad (incremento de la relación de carbono alifático / carbono aromático).

En la Figura 1. 20 se aprecia el efecto del ozono sobre las SH.

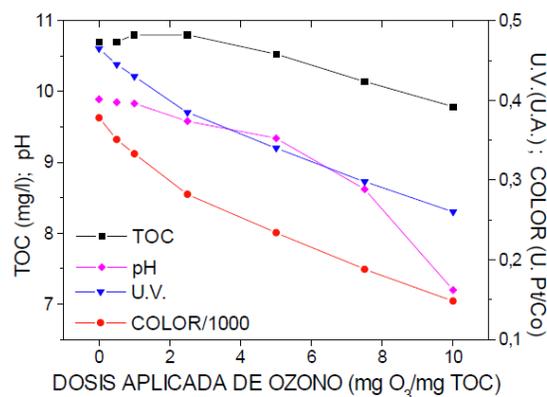


Figura 1. 20 Efecto de la ozonación sobre los ácidos húmicos (Rodríguez, 2003).

1.3 Titulaciones conductimétricas

La conductividad eléctrica de una solución, es una medida de la facilidad con la que una corriente eléctrica pasa a través de un conductor iónico (disoluciones electrolíticas) bajo la acción de un campo eléctrico producido por la diferencia de potencial aplicada. En este caso el conductor iónico puede considerarse homogéneo (siempre y cuando no existan fuerzas mecánicas o viscosas aplicadas).

La conductividad eléctrica de una solución depende directamente del número de partículas cargadas que contiene. Todos los iones contribuyen al proceso de conducción, pero la fracción de corriente eléctrica transportada por cada especie está determinada por su concentración relativa y su movilidad inherente en el medio.

Para un mismo electrólito, la conductividad específica K de sus disoluciones es función directa de la concentración de la disolución (C) y de la temperatura (T), $K = f(C, T)$, su valor depende de la concentración (número de iones presentes) y es en definitiva, la conductancia de 1 cm^3 de disolución ($L = 1 \text{ cm}$ y $S = 1 \text{ cm}^2$) y de la naturaleza del soluto.

Aunque la magnitud que se mide experimentalmente es la conductividad específica (K), no es una magnitud adecuada para el estudio del fenómeno de la conductividad de las disoluciones de los electrolitos.

Por ejemplo, las disoluciones de diferentes concentraciones tendrán siempre distinta conductividad específica, ya que cada cm^3 de las diferentes disoluciones contienen distinta cantidad de iones, y eso les hace tener distinta conductividad específica, y dado que lo que nos interesa comparar es la facilidad de transportar una corriente eléctrica de un determinado número de cargas de un electrólito, a concentraciones diferentes, es de gran utilidad definir una nueva conductividad, que es la conductividad equivalente ($\Lambda =$ conductividad por equivalente de soluto).

1.3.1 Conductividad equivalente, Λ

La conductividad equivalente Λ se define como la conductividad eléctrica de un equivalente electroquímico de soluto contenido entre electrodos separados 1 cm . Se determina mediante la siguiente ecuación:

$$\Lambda = \frac{K}{C} = \frac{1000 (K)}{C} \quad \text{Ecuación 10}$$

La ecuación permite calcular la conductividad equivalente Λ en $\text{S cm}^2 \text{eq}^{-1}$ ($\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{eq}^{-1}$) a partir del valor experimental de K , denominado conductividad específica, en $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ para una solución de concentración conocida en eq/l .

Donde:

$K =$ Conductividad específica, S cm^{-1} ó $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$

$\Lambda =$ Conductividad equivalente, $\text{S cm}^2 \text{equiv}^{-1}$

C = Concentración de la solución eq/l.

$$N = \frac{\text{Equivalentes soluto}}{V \text{ disolución}} \quad \text{Ecuación 11}$$

Donde N = normalidad de la solución, Equivalente soluto = equivalentes gramo del soluto y V = volumen de la disolución (litros). De acuerdo con esto, la conductividad equivalente (Λ) es la conductividad que tiene una disolución que contiene un equivalente gramo de soluto encerrado entre dos electrodos planos y paralelos separados 1 cm.

1.3.2 Conductividad específica, K

La conductividad específica es directamente proporcional a la longitud L e inversamente proporcional a la sección transversal S y de un conductor uniforme; entonces:

$$K = \frac{1}{R} \frac{L}{S} \quad \text{Ecuación 12}$$

Donde $1/R$ es una constante de proporcionalidad. Si estos parámetros se expresan en centímetros, K es la conductividad de un cubo de líquido de 1 cm de lado. Las unidades de la conductividad específica son $S^{-1} \cdot cm^{-1}$.

1.3.3 Conductividad equivalente a dilución infinita, Λ^∞

La conductividad equivalente de una sustancia incrementa a medida que aumenta la dilución. En la Tabla 1. 5 se muestra el comportamiento del cloruro de sodio, que puede considerarse como un electrolito fuerte típico.

Tabla 1. 5 Conductividad equivalente de NaCl a diferentes concentraciones.

Concentración NaCl [eq/l]	Λ $S^{-1} \cdot cm^2 eq^{-1}$
0.1	106.7
0.01	118.5
0.001	123.7
Dilución infinita (Λ^∞)	126,4 (Λ^∞)

La variación de la conductividad equivalente Λ se debe en parte a las fuerzas de atracción y repulsión que existen entre los iones individuales de sodio y cloruro a concentraciones finitas. Si la solución del electrolito no es infinitamente diluida, los iones se retrasan en su movimiento debido al efecto electroforético y al efecto de relajación o asimetría. El efecto electroforético se debe al movimiento de la atmósfera de iones de carga opuesta que rodean al ion. Esta atmósfera de iones arrastra moléculas de solvente; el movimiento del ion es retardado así por el flujo de solvente en sentido opuesto. El efecto de relajación o asimetría también debe su origen al movimiento de la atmósfera iónica que rodea a una partícula determinada pero en este caso, el movimiento del ion es retardado por la carga de signo opuesto que se acumula detrás de la partícula en movimiento debido a que la atmósfera iónica no tiene tiempo de ajustarse para permanecer distribuida esféricamente alrededor del ion.

Para un electrolito fuerte existe una relación lineal entre la conductividad equivalente Λ y la raíz cuadrada de la concentración (Figura 1. 21). Como puede observarse, la extrapolación de esta relación lineal hasta concentración cero permite obtener un valor límite conocido como conductividad equivalente a dilución infinita, Λ^∞ .

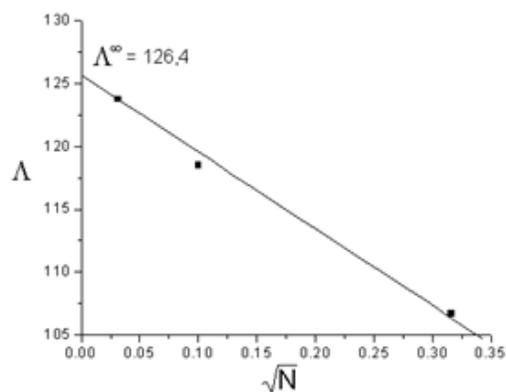


Figura 1. 21 Variación de la conductividad equivalente del NaCl

Para un electrolito débil, una representación gráfica similar es no lineal, y la evaluación directa de Λ^∞ resulta difícil.

A dilución infinita, las atracciones entre los iones son nulas; la conductividad equivalente de la solución consiste entonces en la suma de las conductividades equivalentes de cada ion individual. Esto se conoce como ley de Kohlrausch de la migración independiente de iones y se expresa:

$$\Lambda^\infty = \lambda^+ + \lambda^- \quad \text{Ecuación 13}$$

Dónde λ^+ y λ^- son las conductividades iónicas equivalentes del catión y del anión de la sal a dilución infinita. Esta expresión no es estrictamente correcta ya que los iones que tienen carga eléctrica se

influyen mutuamente; sin embargo, puede ser utilizada para estimar la conductividad de soluciones con bajas concentraciones de electrolito.

Las conductividades iónicas equivalentes individuales pueden determinarse a partir de otras mediciones electrolíticas; en la Tabla 1. 6 se muestran valores de conductividad iónica equivalente para algunos iones comunes. Obsérvese que se usan símbolos como $1/2 \text{ Mg}^{2+}$, $1/3 \text{ Fe}^{3+}$, $1/2 \text{ SO}_4^{2-}$ para enfatizar que las unidades de concentración están en equivalentes por litro.

Tabla 1. 6 Conductividades equivalentes de cationes y aniones.

Catión	λ^+ (S cm^2)	Anión	λ^- (S cm^2)
H_3O^+	349.8	OH^-	198.3
Li^+	38.7	Cl^-	76.3
Na^+	50.1	Br^-	78.2
K^+	73.5	I^-	76.8
NH_4^+	73.4	NO_3^-	71.4
Ag^+	61.9	ClO_4^-	67.4
$1/2 \text{ Mg}^{2+}$	53.1	HCO_3^-	44.5
$1/2 \text{ Ca}^{2+}$	59.5	CH_3COO^-	40.9
$1/2 \text{ Ba}^{2+}$	63.6	HC_2O_4^-	40.2
$1/2 \text{ Cu}^{2+}$	53.6	$1/2 \text{ SO}_4^{2-}$	79.8
$1/2 \text{ Pb}^{2+}$	69.5	$1/2 \text{ CO}_3^{2-}$	69.3
$1/3 \text{ Fe}^{3+}$	68	$1/2 \text{ C}_2\text{O}_4^{2-}$	74.2
$1/3 \text{ La}^{3+}$	69.6	$1/4 \text{ Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	110.5

Las diferencias que se observan en la conductividad iónica equivalente de las diversas especies se deben principalmente a la diferencia de tamaño de los iones y al grado de hidratación.

La siguiente ecuación permite estimar la conductividad de soluciones de un electrolito a partir de los datos de conductividad iónica equivalente de sus iones. En una mezcla de electrolitos se puede generalizar la ecuación a:

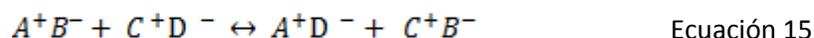
$$\Lambda = \sum_{i=1}^{\infty} (N_i * \lambda_i^-) / 1000 \quad \text{Ecuación 14}$$

Dónde N = normalidad de la solución, y λ^- = conductividad equivalente del ion. Esta ecuación, cuya aplicación se limita a soluciones diluidas, se puede emplear para predecir las diferentes curvas de titulación conductimétrica, en las cuales la concentración total de electrolitos es normalmente baja.

1.3.4 Curvas de titulaciones conductimétricas

El adicionar un electrolito a una solución de otro electrolito bajo condiciones que no producen un cambio apreciable en el volumen, afectará la conductividad de la solución dependiendo de si ocurren o no reacciones químicas. Si no ocurre una reacción iónica, como en la adición de una sal simple a otra (por ejemplo, adicionar cloruro de potasio a una solución de nitrato de sodio), la conductividad simplemente aumentará. Si ocurre una reacción iónica, la conductividad puede aumentar o disminuir. Al agregar una base a un ácido fuerte, la conductividad decrece debido al reemplazo del ion hidrógeno de alta conductividad por otro catión de conductividad más baja. Este es el principio subyacente en las titulaciones conductimétricas, es decir, la sustitución de iones con cierta conductividad equivalente por iones con diferente conductividad equivalente.

Consideremos cómo cambiará la conductividad de una solución de un electrolito fuerte $A^+ B^-$ luego de agregar un reactivo $C^+ D^-$, suponiendo que A^+ (que es el analito) reacciona con D^- del reactivo titulante. Si el producto de la reacción AD es escasamente soluble o escasamente ionizado, la reacción se puede escribir:



En la reacción entre A^+ y D^- , los iones A^+ son reemplazados por C^+ durante la titulación. A medida que avanza la titulación, la conductividad aumenta o disminuye dependiendo de si la conductividad de C^+ es mayor o menor que la de A^+ . Durante el progreso de la neutralización, precipitación, etc., se pueden esperar, en general, cambios en la conductividad y ello se puede emplear para determinar el punto final de la reacción. Una titulación conductimétrica implica la medición de la conductividad de la muestra luego de sucesivos agregados de reactivo titulante. Se determina el punto final en un gráfico de conductividad o conductividad específica en función del volumen de titulante adicionado. Estas curvas de titulación tienen una variedad de formas dependiendo del sistema químico en investigación. En general, están caracterizadas por porciones de líneas rectas con pendientes diferentes a cada lado del punto de equivalencia.

Las mediciones conductimétricas ofrecen un medio adecuado para la determinación de puntos finales en titulaciones. Para establecer un punto final conductimétrico, se necesitan suficientes mediciones experimentales para definir la curva de titulación. Luego de corregir el cambio de volumen, se grafican los datos de conductividad en función del volumen de reactivo titulante.

Posteriormente, se extrapolan las dos porciones lineales y se obtiene el punto de equivalencia en la intersección de ambas. Debido a que las reacciones no son absolutamente completas, las curvas de titulación conductimétrica muestran invariablemente desviaciones con relación a la linealidad rigurosa en la región del punto de equivalencia. Las regiones curvas se vuelven más pronunciadas cuando la reacción en cuestión se hace menos favorable y cuando la solución resulta más diluida. Las porciones lineales de la curva se definen mejor a través de mediciones suficientemente alejadas del punto de equivalencia para que el efecto de los iones comunes impulse la reacción más cerca de completarse; las mediciones en la proximidad del punto de equivalencia, a diferencia de los métodos

potenciométricos, no tienen ningún significado. Debido a la hidrólisis, disociación, o solubilidad del producto de reacción, los valores de la conductividad medida en las cercanías del punto de equivalencia no tienen sentido en la construcción del gráfico, dado que la curva será redondeada en una o ambas ramas. En contraste con los métodos potenciométricos o con indicador, que dependen de observaciones en condiciones en las que la reacción es menos completa, el análisis conductimétrico puede emplearse con éxito para titulaciones basadas en equilibrios relativamente desfavorables. En estos casos, la técnica conductimétrica es la más ventajosa.

1.3.5 Titulaciones conductimétricas ácido-base

Las titulaciones de neutralización se adaptan particularmente bien al punto final conductimétrico, debido a la conductividad muy alta de los iones H_3O^+ y OH^- comparada con la conductividad de los productos de reacción.

La titulación de un ácido fuerte con una base fuerte se muestra en la Figura 1. 22, se observa el comportamiento de una titulación de una solución de 10^{-3} M de ácido clorhídrico con hidróxido de sodio. En la ordenada de la gráfica se representa $k \cdot 10^6$ y en las abscisas $f=V/V_{\text{eq}}$.

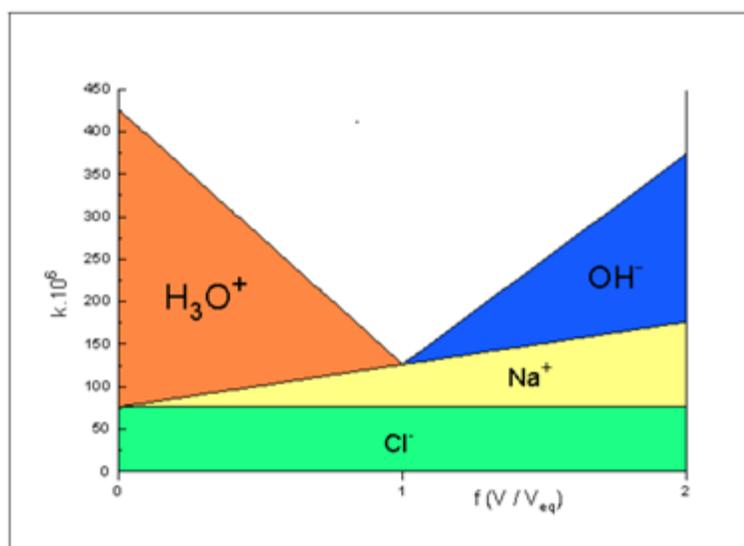


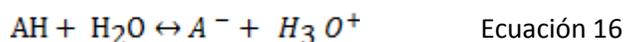
Figura 1. 22 Curva de Titulación conductimétrica de HCl 10^{-3} M con NaOH

La conductividad primero disminuye debido al reemplazo del ion hidronio por un número equivalente de iones sodio de menor movilidad y luego del punto de equivalencia, aumenta rápidamente con el agregado de base fuerte debido al aumento de las concentraciones de iones sodio e hidroxilo (este último de alta conductividad). En la práctica, con excepción de la región

inmediata al punto de equivalencia, hay una excelente linealidad entre conductividad y volumen; por lo tanto, sólo se necesitan dos o tres mediciones a cada lado del punto de equivalencia para trazar las rectas en cuya intersección se encuentra el punto final. Esta titulación es de interés práctico cuando las soluciones son oscuras o muy coloreadas, como es el caso de las SH.

1.3.6 Titulación conductimétrica para la determinación de acidez total

En una solución, la conductividad variará si el número total de iones cambia o si los iones son reemplazados por otros de movilidad diferente. Durante la neutralización de un ácido débil o de un poliacido por una base fuerte, el ácido estará presente en solución a la vez en forma disociada y no disociada.



Las proporciones relativas de las especies en solución están regidas por la ley de acción de masas:

$$\frac{(A^-)(H_3O^+)}{AH} = K \quad \text{Ecuación 17}$$

Donde K es la constante de disociación.

La titulación conductimétrica también es aplicable para ácidos débiles o poliacidos, como es el caso de las SH, en la determinación de acidez total. En esta técnica, se mide la conductividad en cada adición sucesiva del titulante y al graficar las lecturas de conductividad contra el volumen adicionado se pueden observar diferentes comportamientos en las pendientes (ascendentes y descendentes).

En la Figura 1. 23 se muestra el esquema del análisis de una SH (disuelta en solución de NaOH diluida) por medio de esta técnica. Se grafica la conductividad contra los volúmenes del titulante añadido, primero un ácido fuerte y posteriormente una base fuerte, de manera sucesiva.

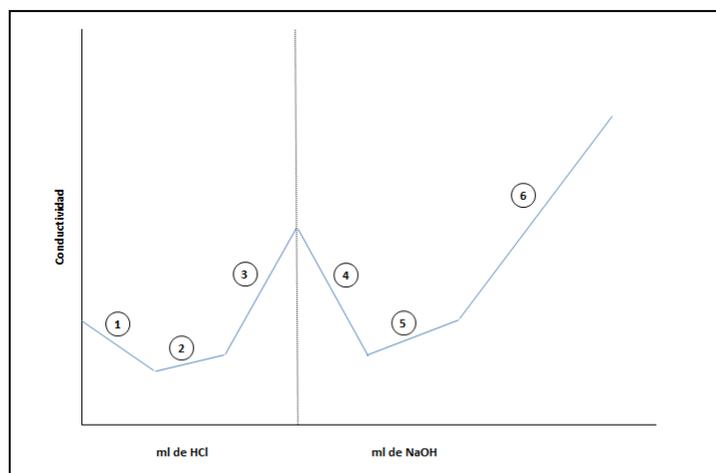


Figura 1. 23 Esquema de una titulación conductimétrica con SH.

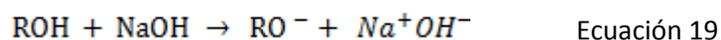
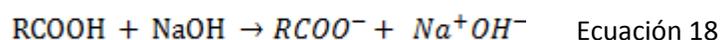
Cada una de las pendientes de la Figura 1. 23 representa la respuesta de los iones que contribuyen a la conductividad derivado de las reacciones que se suscitan al aumentar o disminuir la conductividad.

Pendiente 1

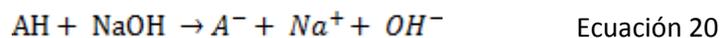
Cuando las SH se disuelven en NaOH, como es el caso de las Fluka, con la adición de HCl se lleva a cabo la neutralización de NaOH libre, generando un decremento en la conductividad al sustituirse el ion OH^- con una conductividad equivalente mayor ($\Lambda = 199.2 \text{ S cm}^2$) por el ion Cl^- con una conductividad equivalente menor ($\Lambda = 76.35 \text{ S cm}^2$). Los iones Cl^- y Na^+ ($\Lambda = 50.1 \text{ S cm}^2$) son los que contribuyen principalmente a la conductividad en esta pendiente.

Las reacciones que se llevan a cabo son:

- a) Ionización de las SH al disolverse inicialmente en NaOH.

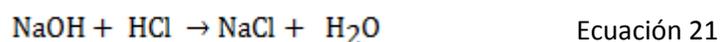


Esta reacción puede ser expresada también como:



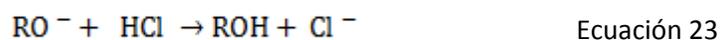
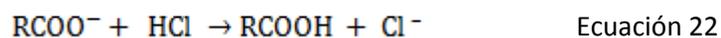
Donde A^- es conocido como el ion humato y corresponde a las especies químicas: $\text{RCOO}^- + \text{R-O}^-$

Neutralización del NaOH libre mediante HCl.



Pendiente 2:

En esta parte de la titulación conductimétrica las SH que contienen grupos funcionales ionizados, al agregar el HCl estos se protonan; la conductividad se eleva ligeramente debido al aumento de la concentración de los iones Cl^- , lo cual se explica con las reacciones siguientes:



El ion Cl^- es el responsable del comportamiento de la conductividad en esta pendiente y representa el total de los grupos funcionales ionizados. En esta reacción el ion cloruro es sustituido por la molécula ionizada la cual puede tener una conductividad equivalente mayor o menor a dicho ion, por lo tanto

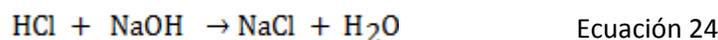
la pendiente puede aumentar o disminuir ya que la conductividad final es la diferencia entre las dos conductividades equivalentes.

Pendiente 3:

Al concluir la o las reacciones anteriores, con la subsecuente adición de HCl se observa un pronunciado incremento en la conductividad debido al aumento de la concentración de los iones H^+ (con una conductividad equivalente $\Lambda = 349.8 \text{ S cm}^2$) además del ion Cl^- .

Pendiente 4:

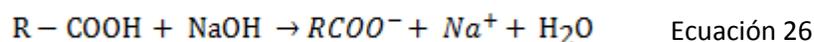
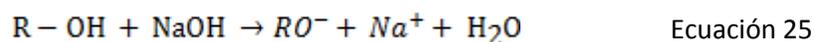
Con la adición de NaOH se lleva a cabo la neutralización del exceso de protones libres y la conductividad sufre un decremento pronunciado al sustituirse el H^+ con una conductividad equivalente mayor por el ion Na^+ con una conductividad equivalente menor. La reacción que se lleva a cabo es:



Los iones Cl^- y Na^+ son los que contribuyen principalmente a la conductividad en esta sección.

Pendiente 5:

Con la subsecuente adición de NaOH, una vez que se neutraliza todo el HCl, se lleva a cabo la neutralización de los grupos funcionales protonados de las SH y se presenta un ligero aumento en la conductividad debido al aumento de la concentración de los iones Na^+ lo cual se explica con las reacciones siguientes:



Con la reacción anterior se observa que la molécula húmica también contribuye a la conductividad de la solución.

Pendiente 6:

Finalmente al agotarse los grupos funcionales reactivos de las SH, la conductividad se incrementa bruscamente al seguir adicionando NaOH, debido a la presencia de OH^- en exceso además del ion Na^+ .

1.3.7 Aplicación de la titulación conductimétrica con SH

El tamaño y la movilidad de las SH en solución acuosa desempeñan un rol importante en las titulaciones conductimétricas. La determinación del tamaño de los ácidos fúlvicos y ácidos húmicos es complicada por su polidispersidad, y muchas técnicas han sido aplicadas a este tema con diferentes grados de éxito.

El parámetro de interés es la movilidad electroforética μ_h , del polianión húmico. La conductividad iónica del humato (Λ_h) está relacionada con la movilidad iónica (μ_h) del poli anión húmico a través de la constante de Faraday (Riggle *et al.* 2002):

$$\Lambda_h = F\mu_h \quad \text{Ecuación 27}$$

Una forma que puede adoptar el polímero húmico es “cerrarse” sobre sí mismo para aproximarse a la forma de una esfera porosa, otra posibilidad es que la sustancia húmica se encuentre desdoblada en un extremo y completamente doblada en el otro; y por último el poli-anión puede estar completamente extendido.

De estos escenarios, el que involucra una forma de geometría esférica es comúnmente el más relevante en las soluciones húmicas.

En el caso de una partícula “cerrada” sobre sí misma la movilidad electroforética de la esfera es relacionada con su radio a través de un simple coeficiente de fricción Stokes (Riggle *et al.* 2002):

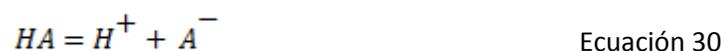
$$\mu_h = \frac{|Z_h| \cdot e}{6\pi\eta rh} \quad \text{Ecuación 28}$$

Donde:

μ_h = movilidad iónica, $|Z_h|$ = potencial zeta, e = carga electrostática, η = viscosidad de la solución, r = radio de la esfera.

En la ecuación anterior se observa que existe una relación inversa entre la movilidad y el radio de la esfera. Adicionalmente, la conductividad poli-aniónica y la conductividad de la solución, depende de iones y co-iones.

La interpretación de la curva de conductividad es complicada debido a la hidrólisis del poli-anión (A^-) y la disociación del ácido húmico (HA) como se muestra a continuación:



En este campo de estudio, Riggle *et al.* (2002) realizaron investigaciones de titulaciones conductimétricas de ácidos húmicos y fúlvicos disueltos en un ligero exceso de hidróxido de sodio y

titularon con ácido clorhídrico estandarizado. La pendiente de la curva que obtuvieron correspondía a la protonación del poli anión humato/fulvato y la relacionaron con la movilidad electroforética del poli anión y por lo tanto con sus dimensiones. Encontraron una relación prometedora entre los tamaños de estas especies y sus pendientes de conductividad. La separación de las fracciones de ácidos húmicos y la reducción de tamaño por fotólisis y sonicación generó un decremento en la pendiente obtenida. Una ligera reducción en la pendiente se observó durante el curso de la titulación y fue tentativamente adscrito a la concentración del agregado húmico expandido.

Estos investigadores (Riggle *et al.* 2002) observaron que al titular SH con HCl (Figura 1. 24), la conductividad primero disminuye abruptamente ya que el ion OH^- ($\Lambda_{\text{eq}} = 199.2 \text{ S cm}^2$ por eq) fue reemplazado por el ion Cl^- ($\Lambda_{\text{eq}} = 76.35 \text{ S cm}^2$ por eq).

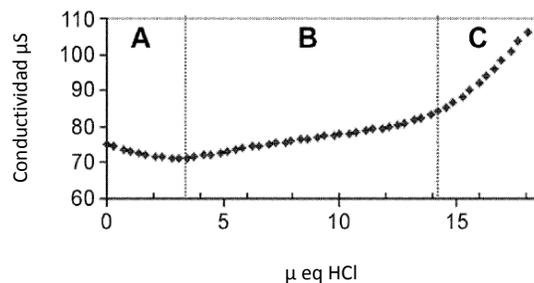


Figura 1. 24 Titulación conductimétrica de SH a una concentración de 106 mg/l

Es claro que el efecto de la hidrólisis es más significativo en los límites de las regiones A y B que se muestran en la Figura 1. 24. La región B de la curva de conductividad de material húmico tuvo dos distintas pendientes, manifestada por una ligera joroba del lado izquierdo de esta porción de la curva. La titulación de conductividad previa (base) de ácidos húmicos mostró esta característica muy similar, lo cual fue explicado en términos de dos puntos – uno para el componente ácido débil y uno para el componente ácido fuerte del material. Un efecto adicional fue propuesto: la protuberancia de la curva en la región B, puede corresponder a una manifestación del cambio en el tamaño del poli-anión (A^-) durante la titulación. Como el pH disminuye y la fuerza iónica aumenta, el agregado húmico cambió de una forma más extendida a “cerrarse” sobre sí mismo, como lo propuso Swift (1990). Esta contracción permitió una mayor movilidad a la especie, produciendo un progresivo decremento en la pendiente de la conductividad.

Las fracciones fúlvicas tienen en promedio un peso molecular más pequeño con respecto a las SH, y tienden a tener pendientes notablemente más pequeñas. De acuerdo con lo mencionado previamente, esto es consistente con la relativa movilidad del anión del fulvato, A^- , que es reemplazado por el ion Cl^- durante la titulación conductimétrica, produciéndose en la región B un pequeño incremento en la conductividad de la solución.

Las pendientes de conductividad de varios ácidos húmicos y fúlvicos resumen en la Tabla 1. 7. Se puede notar que las fracciones fúlvicas, las cuales son conocidas por tener, en promedio, tamaño molecular más pequeño, además tienden a tener pendientes notablemente más pequeñas.

De acuerdo con la discusión previa, esto es consistente con una movilidad relativa del anion fulvato A^- , reemplazado por Cl^- durante la titulación conductimétrica en la región B que produjo solamente un pequeño incremento en la conductividad de la solución. Se asume que la movilidad electroforética del humato/fulvato fue principalmente relacionado al tamaño de estas especies en solución acuosa.

Los resultados de la Tabla 1. 7 indican que el método de la pendiente de la conductividad tiene un potencial como herramienta para monitorear el tamaño de materiales húmicos disueltos. Es necesario que las pruebas de conductividad proporcionen lecturas estables en el rango de los μS , así como estudios adicionales de mediciones de tamaño cuantitativas y evaluar la utilidad de la técnica dando seguimiento a la respuesta de los solutos húmicos en solución.

Tabla 1. 7 Pendientes obtenidas de la curva de titulación conductimétrica (Riggle, 2002).

Material húmico	Valor de la Pendiente
PLVHA	0.85
LHA	0.83
SHA	1.06
PHA	1.28
NAFA	0.73
SRFA	0.31
SRHA	1.09
NAHA	1.11
LHA	0.93

1.4 Carbono orgánico total (COT)

Desde comienzo de los años 70's se ha reconocido la medición del carbono orgánico total (COT) como una técnica analítica adecuada para comprobar la calidad del agua durante el proceso de purificación para consumo humano. El COT en las fuentes de agua procede de la materia orgánica natural en descomposición y de compuestos químicos sintéticos. Ácido húmico, ácido fúlvico, aminas y urea son algunos tipos de Materia Orgánica Natural (MON). Los detergentes, fertilizantes, herbicidas, compuestos químicos industriales y compuestos orgánicos clorados son ejemplos de fuentes sintéticas.

Antes de que el agua sea tratada mediante desinfección, el COT juega un papel importante en la cuantificación de la cantidad de materia orgánica presente. Cuando el agua que contiene materia

orgánica se clora, los compuestos de cloro activo (Cl_2 , HOCl , ClO^-) reaccionan con ésta para producir subproductos clorados de la desinfección (DBP's en inglés).

Cuando las concentraciones de MON en el agua a desinfectar superan los límites establecidos (por la norma oficial mexicana NOM-127-SSA1-1994), en el proceso de desinfección se incrementa la cantidad de carcinógenos en el agua para consumo humano. Actualmente, las agencias medioambientales regulan los límites superiores de los subproductos clorados de la desinfección (DBPs) en el agua para consumo humano. El análisis de carbono orgánico total emergió como una alternativa rápida y segura con respecto a las lentas pruebas de la demanda bioquímica de oxígeno (DBO) y de la demanda química de oxígeno (DQO), tradicionalmente reservadas para evaluar la contaminación potencial de las aguas residuales. A través de los métodos analíticos recientemente publicados por la Agencia de Protección al Ambiente de E.U.A., se cuantifica la concentración de MON para prevenir la formación de DBPs en las aguas tratadas.

En México la regulación de COT para la recarga artificial de acuíferos con agua residual tratada está establecida en la norma oficial mexicana NOM-014-CONAGUA-2007, en la cual se tiene establecido los siguientes límites en la Tabla 1. 8.

Tabla 1. 8 Calidad del Agua Residual Tratada para Recarga Artificial.

Tipo de Contaminante	Tipos de Sistemas de Recarga	
	Superficial	Directo
Microorganismos Patógenos	Remoción o inactivación de microorganismos entero patógenos	Remoción o inactivación total de microorganismos entero patógenos
Contaminantes Regulados por Norma	Límites permisibles NOM-127-SSA1-1994	Límites permisibles NOM-127-SSA1-1994
Contaminantes no Regulados por Norma	$\text{DBO}_5 \leq 30 \text{ mg/l}$, $\text{COT} = 16 \text{ mg/l}$	$\text{COT} \leq 1 \text{ mg/l}$

Can y Gurol (2003) encontraron que con la oxidación de las SH utilizando ozono, en una planta de agua potable, se logra una ligera remoción de carbono orgánico disuelto (10 – 20 %) bajo condiciones económicamente aceptables, con una dosis de ozono entre 2 y 5 mg/l.

En estudios realizados por varios investigadores se detectaron diferentes resultados: Wang *et al.* (2001) señalaron una remoción de 15%, mientras Lee *et al.* (2009) cuantificaron un 5% y Song *et al.* (2010,) reportaron una remoción del 10%.

Una dosis de ozono de 7.5 mg $\text{O}_3/\text{mg C}$ transforma más del 40% del carbono orgánico total en ácidos orgánicos: acético, fórmico, oxálico, gálico, masónico, fumárico, glicólico, hexanóico y ftálico; mientras que con una baja dosis de ozono ($\leq 2 \text{ mg O}_3/\text{mg C}$) se obtuvo una remoción menor del 15%

de carbono orgánico total correspondiendo a estos ácidos orgánicos (Westerhoff *et al.* 1998). La oxidación completa de la materia orgánica se tiene cuando se genera dióxido de carbono y agua.

1.5 Absorbancia UV a 254 nm

Los átomos, iones o moléculas de una muestra de materia, poseen un número limitado de niveles de energía discretos y cuantizados, el menor de los cuales se llama estado fundamental. La excitación de los electrones para pasar a uno o varios niveles superiores se consigue suministrando suficiente energía a la muestra (Figura 1. 25).

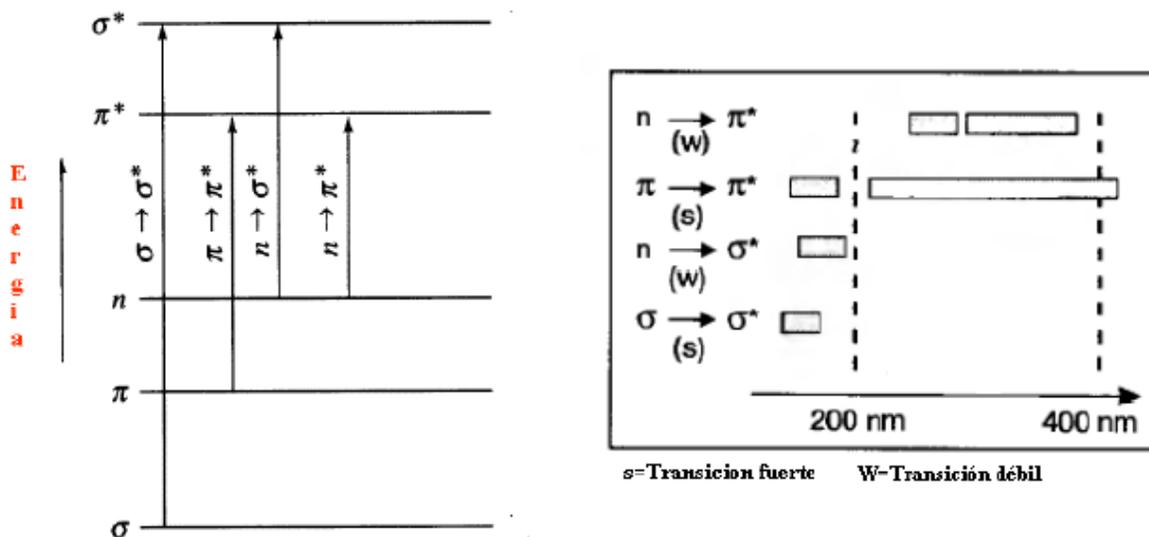


Figura 1. 25 Transiciones electrónicas posibles – Compuestos orgánicos.

Se denomina absorción de luz en la región UV al proceso por el cual una especie, en un medio transparente, capta selectivamente ciertas frecuencias de radiación electromagnética. El fotón absorbido hace pasar la especie M a un estado excitado M*, cómo se muestra en la siguiente ecuación:



Tras un corto período de tiempo (10^{-8} a 10^{-9} s), se pierde la energía de excitación, generalmente en forma de calor, y la especie vuelve a su estado fundamental, es decir,



Es importante resaltar que la vida de M* es tan corta que su concentración en cualquier instante es inapreciable, además, la energía térmica emitida es tan pequeña que no puede ser detectada, por lo

que los métodos de absorción poseen la considerable ventaja de producir poca o ninguna alteración en el sistema estudiado.

La absorción se mide determinando la disminución de potencia experimentada por un haz de radiación, como resultado de su interacción con las especies absorbentes situadas en la trayectoria de dicho haz.

En la parte superior de la Figura 1. 26 se ilustra cómo un haz de radiación monocromática (de una sola longitud de onda), con una potencia incidente P_0 es atenuado a su paso a través de una solución que contiene c moles de especie absorbente por litro. La parte inferior de esta figura muestra cómo la interacción con el mismo número de especies absorbentes, ΔN , origina un descenso, ΔP , en la potencia radiante, P , del haz, es decir:

$$-\Delta P \rightarrow k P \Delta N \quad \text{Ecuación 33}$$

Donde k es una constante. El signo negativo indica que la variación de P supone una disminución de la potencia radiante. De esta relación podemos deducir la ley de Beer:

$$\text{Log} \frac{[P_0]}{[P]} = \epsilon bc \quad \text{Ecuación 34}$$

El término ϵ de esta ecuación es una constante de proporcionalidad denominada absorptividad molar, e implica que la longitud del camino óptico, b , se expresa en centímetros y c en mol por litro (la constante de proporcionalidad es numéricamente distinta y se denomina con un símbolo diferente cuando b y c tienen otras unidades. El logaritmo (en base 10) de la relación entre la potencia incidente y la potencia transmitida se denomina absorbancia y se le da el símbolo A . La absorbancia aumentará evidentemente cuanto aumente tanto b como c .

La ley de Beer se cumple igualmente en soluciones que contienen más de una especie absorbente, siempre que no haya interacción entre dichas especies. Por lo tanto, para un sistema multi-componente, la relación será:

$$A_{Total} = A_1 + A_2 + A_3 + \dots \dots A_n \quad \text{Ecuación 35}$$

$$A_{Total} = \epsilon_1 bc_1 + \epsilon_2 bc_2 + \epsilon_3 bc_3 + \dots \dots \epsilon_n bc_n \quad \text{Ecuación 36}$$

Donde los subíndices se refieren a las especies absorbentes 1, 2, n

La ley de Beer es solamente aplicable a soluciones en las que las interacciones dependientes de la concentración de las moléculas o iones absorbentes sean mínimas. Estas interacciones que generalmente comienzan a aparecer a concentraciones superiores a 0.01M, alteran las absorptividades molares y, por lo tanto, conducen a una relación no lineal entre absorbancia y concentración.

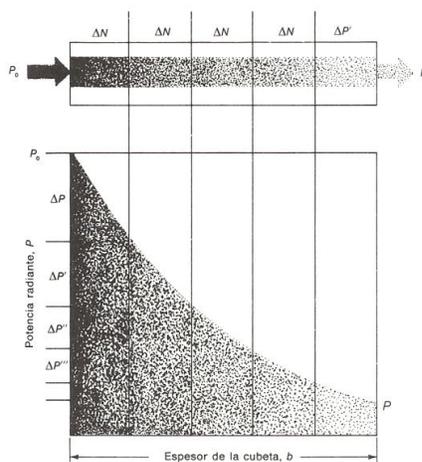


Figura 1. 26 Disminución de la potencia de una radiación monocromática como consecuencia de la absorción.

1.5.1 Absorción por compuestos orgánicos

La absorción de radiación electromagnética por moléculas orgánicas en la región de longitudes de onda comprendida entre 180 y 780 nm se origina por la interacción entre los fotones y aquellos electrones que participan directamente en la formación del enlace (y están, por tanto, asociados a más de un átomo) o bien, están localizados sobre átomos tales como oxígeno, azufre, nitrógeno y halógenos.

La longitud de onda a la que absorbe una molécula orgánica depende de la fuerza con que están unidos sus distintos electrones. Los electrones compartidos en el enlace sencillo carbono-carbono o carbono-hidrógeno están unidos tan firmemente, que la absorción ocurre sólo en la región ultravioleta del espectro ($\lambda < 180$ nm) donde también absorben los componentes del aire (esta región se conoce como ultravioleta lejano). Debido a la dificultad para realizar medidas en esta región, esta absorbancia se utiliza en raras ocasiones para fines analíticos. En la Tabla 1. 9 se muestra la transición de electrones y la energía necesaria que necesitan las moléculas orgánicas.

Tabla 1. 9 Absorción de compuestos orgánicos a diferentes longitudes de onda.

Transición	Energía λ	Absortividad	Tipos de moléculas
$\sigma \rightarrow \sigma^*$	ΔE grande ($\lambda < 150$ nm)	$\epsilon = 10 - 10,000$ l/mol.cm	Hidrocarburos saturados
$n \rightarrow \sigma^*$	ΔE pequeña ($\lambda < 150 - 250$ nm)	$\epsilon = 200 - 2,000$ l/mol.cm	Compuestos con: halógenos, N, O, S
$n \rightarrow \sigma^*$	ΔE pequeña ($\lambda < 200 - 295$ nm)	$\epsilon = 10 - 10,000$ l/mol.cm	Moléculas con heteroátomos en la parte no saturada
$n \rightarrow \sigma^*$	ΔE grande ($\lambda < 170 - 700$ nm)	$\epsilon = 100 - 20,000$ l/mol.cm	dobles enlaces etilénicos

Los electrones implicados en dobles y triples enlaces de moléculas orgánicas no están tan fuertemente unidos y son, por lo tanto, más fácilmente excitados por la radiación; así pues, las especies con enlaces insaturados generalmente presentan máximos de absorción útiles para determinaciones cuantitativas. Los grupos funcionales orgánicos insaturados que absorben en las regiones ultravioleta o visible se denominan cromóforos. En la Tabla 1. 10 se muestran diferentes grupos cromóforos de los compuestos orgánicos. Tabla 1. 10 Diferentes grupos cromóforos de los compuestos orgánicos.

Grupo funcional	Estructura	Transición
Acetileno	$\text{—C}\equiv\text{C—}$	$\pi \rightarrow \pi^*$
Amida	$\text{—C}\begin{matrix} \text{=O} \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$	$\pi \rightarrow \pi^*$ $n \rightarrow \pi^*$
Carbonilo	>C=O	$\pi \rightarrow \pi^*$
Carboxilato	$\text{—C}\begin{matrix} \text{=O} \\ \text{O}^- \end{matrix}$	$\pi \rightarrow \pi^*$ $n \rightarrow \pi^*$
Éster	$\text{—C}\begin{matrix} \text{=O} \\ \text{OR} \end{matrix}$	$\pi \rightarrow \pi^*$ $n \rightarrow \pi^*$
Etilénico	>C=C<	$\pi \rightarrow \pi^*$
Nitro	—NO_2	$\pi \rightarrow \pi^*$ $n \rightarrow \pi^*$
Oxima	>C=N—	$\pi \rightarrow \pi^*$ $n \rightarrow \pi^*$

En los estudios realizados por Xiong *et al.*, (1991) en la ozonación de SH, señala que durante el tratamiento con ozono, la máxima absorción en el espectro de UV corresponde a la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ y a la apertura de los anillos aromáticos, este tipo de reacción como lo indica Von Gunten (2003) es rápida y se manifiesta como un decremento en la absorbancia UV a 254 nm.

Por su parte Gül (2001) y Zehra *et al.* (2010) observaron que con el tratamiento con ozono, la moléculas de las SH cambian de fracciones de alto peso molecular a fracciones de bajo peso molecular por rompimiento de la molécula y pérdida de aromaticidad (apertura de los anillos aromáticos), lo que representa menor cantidad de grupos cromóforos reactivos tales como $-C=O$, $-C=C$ y NO_2 y por consiguiente menor absorbancia UV a 254 nm como ya se explicó anteriormente.

El material húmico absorbe en la región UV debido a los enlaces químicos insaturados, la estructura del anillo aromático es el principal responsable de la mayor absorbancia UV a 254 nm.

En las investigaciones que fueron realizadas por Song *et al.* (2010), se reportó una reducción de Absorbancia UV a 254 nm del 71% en un tratamiento de agua superficial con una dosis de 3.0 mg/l de ozono (tiempo de oxidación: 10 min); mientras que Wang *et al.* (2001) reportaron una reducción del 40 % en agua residual tratada biológicamente, mientras que Lee *et al.* (2009) observaron una reducción del 55% también en agua residual.

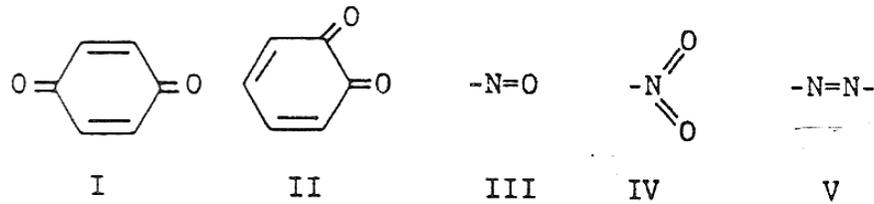
1.6 Color

Las aguas naturales presentan color cuando disuelven materiales que absorbe luz visible o cuando las partículas suspendidas esparcen la luz. Estas dos fuentes de color son las bases para distinguir entre color aparente y color verdadero. El color aparente es debido a ambas, la absorción de luz y la dispersión. El color verdadero depende exclusivamente de las especies disueltas en el agua. La dispersión de la luz es perceptible solamente cuando el tamaño de las partículas está dentro campo de longitud de onda visible (400 – 800 nm), es posible eliminar el efecto de la dispersión de la luz por filtración a través de una membrana de 0.45 μm . La diferencia entre color aparente y color verdadero está relacionada a la turbidez del agua (Langlais *et al.*, 1991).

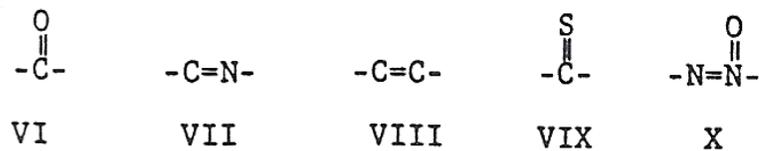
El color implica la presencia de sustancias que absorben luz a longitudes de onda visibles (400 – 800 nm). Esto sugiere compuestos con estructuras poli aromáticas, aromáticas sustituidas, poli enos, moléculas heterocíclicas condensadas o iones complejos (por ejemplo carotenoides, ácidos húmicos, permanganato, humatos de manganeso o fierro.

La mayoría de las moléculas responsables de la coloración del agua contiene uno o varios anillos aromáticos y absorben luz a 254 nm, a pesar de que no todos los anillos aromáticos producen color existe una correlación entre el color y la aromaticidad cuando el color es principalmente atribuido a compuestos tipo húmicos.

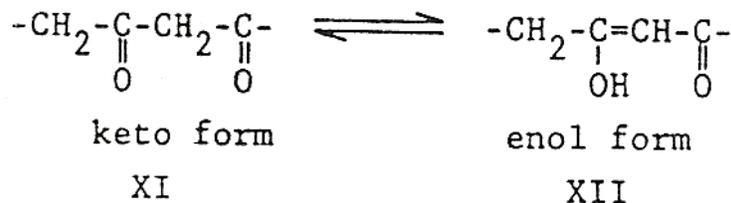
La parte de una molécula orgánica responsable de producir color es llamada cromóforo; sin embargo, no se han definido con exactitud, algunos de los más comunes son los siguientes (Langlais, 1991):



Otras estructuras no saturadas considerados cromóforos son (Langlais, 1991):



Un solo doble enlace generalmente no es suficiente para producir color, pero si algunos están presentes, conjugados, un intenso color se desarrolla. Es considerado en la literatura que el color oscuro de las SH es principalmente causado por estructuras como las quinonas (I y II) y cetónicas C = O en conjugación, como se muestra a continuación (Stevenson, 1982):



El color de agua con bajas concentraciones de calcio es aún más pronunciado debido a que es capaz de precipitar SH (Langlais et al., 1991). El color café y amarillo de muchas fuentes de aguas naturales pueden ser atribuidas a la presencia de SH (Gül, 2001).

La oxidación con cloro y dióxido de cloro puede lograr un satisfactorio abatimiento de color, pero la ozonación es el tratamiento más eficientemente mencionado en la literatura para remover el color por oxidación.

El tratamiento con ozonación de SH permite una rápida decoloración (Killops, 1986), debido a que las moléculas responsables de la coloración del agua contienen uno o varios anillos aromáticos y a pesar de que no todos los anillos aromáticos producen color existe una correlación directa entre el color y la aromaticidad cuando el color es principalmente atribuido a este compuesto. Por su parte Laurence et al. 1980; Gilbert, 1988 observaron un decremento en la absorbancia en la región UV debido a la

pérdida de aromaticidad. Esto puede ser atribuido a una despolimerización de los materiales húmicos formando fracciones orgánicas de peso molecular más pequeño.

1.7 Diseño de experimentos

El diseño de experimentos es la aplicación del método científico para generar conocimiento acerca de un sistema o proceso por medio de pruebas planeadas adecuadamente. Esta herramienta se ha consolidado en la industria actual como un conjunto de técnicas estadísticas y de ingeniería, que permiten lograr la máxima eficiencia en los procesos con el mínimo costo.

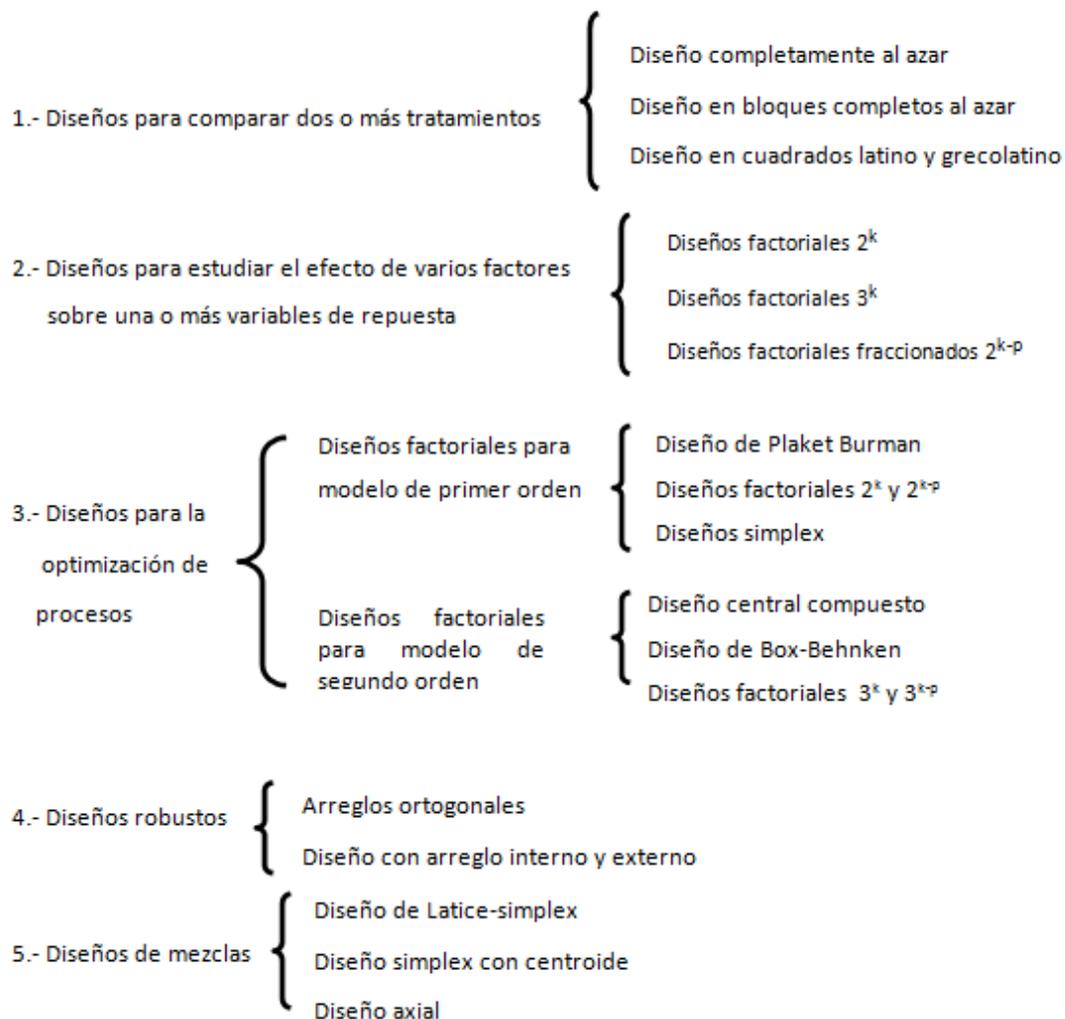
El diseño de experimentos consiste en planear un conjunto de pruebas experimentales, de tal manera que los datos generados puedan analizarse estadísticamente para obtener conclusiones válidas y objetivas acerca del sistema o proceso (Gutiérrez, et al., 2004).

Existen muchos diseños experimentales para estudiar la gran diversidad de problemas o situaciones que ocurren en la práctica. Esta cantidad de diseños hace necesario saber cómo elegir el más adecuado para una situación dada. A continuación se citan los cinco aspectos que más influyen en la selección de un diseño experimental:

1. El objetivo del experimento.
2. El número de factores a controlar.
3. El número de niveles que se prueban en cada factor.
4. Los efectos que interesan investigar.
5. El costo del experimento, tiempo y precisión deseada.

El objetivo del experimento se ha utilizado como un criterio general de clasificación de los diseños experimentales, mientras que los otros cuatro aspectos son útiles para subclasificarlos.

De acuerdo con su objetivo, los diseños experimentales se pueden dividir de acuerdo al número de factores y el tipo de efectos que se pretende estudiar según las restricciones existentes (Gutiérrez et al., 2004).



1.7.1 Diseño factorial

Un diseño de experimentos factorial es el conjunto de puntos experimentales o tratamientos que pueden formarse considerando todas las posibles combinaciones de los niveles de los factores, siendo los factores de estudio las variables que se quieren analizar. Uno de los objetivos particularmente más importante que en ocasiones tiene un diseño factorial es determinar una combinación de niveles de los factores en la que el desempeño del proceso sea mejor (Gutiérrez et al., 2004).

Para estudiar la manera en que influye cada factor sobre la variable de respuesta es necesario elegir al menos dos niveles de prueba para cada uno de ellos. Con el diseño factorial completo se corren aleatoriamente todas las posibles combinaciones que pueden formarse con los niveles de los factores a investigar. Así, la matriz de diseño es el conjunto de puntos experimentales o tratamientos que pueden formarse considerando todas las posibles combinaciones de los niveles de los factores.

1.7.2 Diseño factorial 2^2

Para el análisis del presente experimento se seleccionó el diseño factorial 2^2 , por medio del cual se estudia el efecto de los factores sobre varias variables de respuestas; sin tratar de optimizar el proceso porque no se trabajó con un agua real, sino con un agua sintética, por lo que nuestro único interés es verificar si hay influencia de las variables en estudio y de qué tipo.

Este tipo de diseños se basa en el hecho de que, cuando se quieren estudiar varios factores, es más eficiente variar todos a la vez siguiendo ciertas reglas establecidas, que el variar uno a la vez manteniendo los demás fijos (Gutiérrez et al., 2004).

Los efectos que podemos obtener con este Diseño de Experimentos son los siguientes:

Efecto de un factor: Es el cambio observado en la variable de respuesta debido a un cambio de nivel en el factor.

Efecto principal: Es igual a la respuesta promedio observada en el nivel alto de un factor, menos la respuesta promedio en el nivel bajo.

Efecto de interacción: Dos factores interactúan de manera significativa sobre la variable de respuesta cuando el efecto de uno depende del nivel en que está el otro.

Un plan factorial completo a dos niveles permite responder de manera óptima a las siguientes preguntas:

- ¿Qué factores influyen sobre el fenómeno estudiado?
- ¿Qué tanto influyen?
- ¿Hay interacciones entre los factores?

La matriz de efectos permite obtener información sobre:

- La media
- Los k efectos principales
- $k(k-1)/2$ Interacciones dobles
- $k(k-1)(k-2)/(3 \times 2)$ interacciones triples, y así sucesivamente hasta la única interacción de los k factores (ABC....K).

Un plan factorial completo permite estimar no solo el efecto de los factores, sino todas las interacciones que ocurren entre ellos.

La

Tabla 1. 11 muestra la matriz para un diseño factorial 2^2 , que es el que se utilizó en este estudio. En este tipo de diseños experimentales, A y B son los factores de estudio, el signo menos representa nivel bajo del factor (a) y el signo más representa el nivel alto (b).

Tabla 1. 11 Matriz de diseño factorial 2^2 .

Totales	A	B
1	-	-
2	+	-
3	-	+
4	+	+

En este diseño existen tres factores de interés: los dos efectos principales (A y B) y el efecto de la interacción (AB) (Gutiérrez et al., 2004).

Los diseños factoriales que involucran menos de cuatro factores se corren replicados para poder ser analizados por pruebas estadísticas sobre los efectos de interés. Si se hacen n réplicas, el número de corridas experimentales es $n(a \times b)$, siendo a y b los niveles de los factores.

1.7.3 Interpretación del diseño experimental

El análisis de varianza ANOVA (por su acrónimo en inglés), es la técnica central en el análisis de datos experimentales. La idea general de esta técnica es separar la variación total en las partes, con la que contribuye cada fuente de variación en el experimento (Gutiérrez et al., 2004).

El ANOVA descompone la varianza de la respuesta en diversos componentes: uno para cada efecto principal, uno para cada interacción y uno para el error experimental.

La Tabla del ANOVA muestra los siguientes componentes:

Valor P: El Valor-P asociado al probar la hipótesis nula de que el efecto no está presente. Un Valor-P menor que un nivel crítico (como un 0.05 si está operando el nivel de significancia del 95%) indica que el correspondiente efecto es estadísticamente significativo a un nivel de significancia.

Suma de Cuadrados: Éste mide el incremento sobre la varianza del error experimental, si cada término fuera eliminado por separado del modelo. La suma de cuadrados totales para el error también se incluye, donde:

$$SC_{error} = \sum_{i=1}^n e_i^2 = \sum_{j=1}^n (Y_i - \hat{Y}_j)^2 \quad \text{Ecuación 37}$$

e_i es el i -ésimo residual, que mide la diferencia entre la respuesta observada para la corrida (i) con respecto al valor predicho por la estimación del modelo.

Suma de cuadrados totales: Es una medida de la variabilidad total de los datos, calculado por:

$$SC_{total} = \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^n (Y_{ij} - \hat{Y}_{...})^2 \quad \text{Ecuación 38}$$

Donde $\hat{Y} =$

$$\hat{Y} = \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^n (Y_{ij} / nk), \text{ es decir, la media muestral de todas las observaciones.}$$

Suma de cuadrados del efecto: Se calcula usando los totales de los factores A($Y_{i...}$), B($Y_{j...}$) y C($Y_{k...}$)

$$SS_A = \sum_{i=1}^a \left(\frac{Y_{i...}^2}{bcn} - \frac{Y_{...}^2}{abcn} \right) \quad \text{Ecuación 39}$$

$$SS_B = \sum_{j=1}^b \left(\frac{Y_{j...}^2}{acn} - \frac{Y_{...}^2}{abcn} \right) \quad \text{Ecuación 40}$$

$$SS_C = \sum_{k=1}^c \left(\frac{Y_{k...}^2}{abn} - \frac{Y_{...}^2}{abcn} \right) \quad \text{Ecuación 41}$$

R-Cuadrada: El porcentaje de la variabilidad en la variable respuesta que ha sido considerado por el modelo estimado, calculado por

$$R^2 = 100 \left(1 - \frac{SC_{error}}{SC_{total}} \right) \% \quad \text{Ecuación 42}$$

El rango del R-cuadrado va de 0 al 100% y mide que tan bien el modelo estimado explica los datos observados de la respuesta, por lo que son deseables valores próximos a 100. En general, para fines de predicción se recomienda un coeficiente de determinación de al menos un 70% (Gutiérrez et al., 2004).

Cuadrados Medios: El cuadrado medio asociado con cada término, se obtiene al dividir la suma de cuadrados asociadas entre sus grados de libertad. El cuadrado medio del error (CME) estima la varianza del error experimental.

$$\sigma^2 = CME = \frac{SC_{error}}{G.L._{error}} \quad \text{Ecuación 43}$$

G.l._{error} Corresponde a los grados de libertad asociados con el error experimental.

Cociente-F: Un cociente F divide el cuadrado medio de un efecto (CM_{efecto}) por el cuadrado medio del error:

$$F = \frac{CM_{efecto}}{CME} \quad \text{Ecuación 44}$$

El cociente F es utilizado para determinar la significancia estadística de cada efecto.

Grados de libertad: Los grados de libertad de cualquier efecto principal son iguales al número de niveles del factor menos uno.

2 METODOLOGÍA

2.1 Descripción general

El presente estudio se realizó con dos tipos de SH comerciales marcas Aldrich (SHA) y Fluka (SHF), las cuales fueron sometidas a un proceso de oxidación con ozono, para determinar la modificación de su estructura molecular mediante titulación conductimétrica con HCl y NaOH, medición de COT, Absorbancia en la región UV y color verdadero.

Para evaluar los cambios estructurales de la molécula húmica al someterla al proceso de oxidación se utilizó un diseño de experimentos 2^2 con una réplica, utilizando la concentración de SH y el tiempo de ozonación como factores de estudio. Las variables de respuesta se analizaron mediante el paquete comercial Statgraphic Centurión XV.II.

Las variables analizadas se escogieron con base en las experiencias de trabajos hechos en este tema (Martín, 1994) y en la teoría básica de titulación conductimétrica y SH. De acuerdo a las observaciones realizadas en el trabajo mencionado y en la literatura especializada (Sparks, 1995), la determinación de la acidez total por el método conductimétrico es una herramienta sensible y sencilla para identificar la presencia de grupos funcionales en las SH.

El diseño de experimentos para el presente estudio se planteó considerando los siguientes valores de los factores de análisis, para los dos tipos de sustancias húmicas (Tabla 2. 1).

Tabla 2. 1 Diseño de experimentos 2^2 .

Factores	Nivel bajo	Nivel alto	Unidades
Concentración	5	30	mg/l
Tiempo de Ozonación	10	20	Min

Con la información anterior se diseñaron las pruebas a realizar para cada tipo de SH, las cuales fueron realizadas de manera aleatoria y se muestran en la Tabla 2. 2.

Tabla 2. 2 Pruebas realizadas con el diseño de experimentos 2².

No. Prueba	A mg/L	B min
1	5	10
2	30	10
3	5	20
4	30	20
5	5	10
6	30	10
7	5	20
8	30	20

Las variables de respuesta de este estudio fueron las siguientes:

- Las pendientes de la curva de acidez total, obtenidas durante la titulación conductimétrica.
- Volumen (ml) de titulante utilizado en cada cambio de pendiente.
- Absorbancia UV a 254 nm.
- Concentración de carbono orgánico total.
- Color verdadero.

2.2 Preparación de las soluciones

Las sustancias húmicas aldrich (SHA) se disolvieron directamente en agua desmineralizada, manteniéndola en agitación (en una parrilla marca accuPlate) durante varias horas (6 - 12 hr) hasta la completa disolución de la materia orgánica. Para comprobar la dilución se midió la absorbancia UV a 254 nm (mediante un espectrofotómetro UV-VIS marca Hewlett Packard modelo 8452a de arreglo de diodos), hasta que el valor se estabilizó.

Las sustancias húmicas Fluka (SHF) se disolvieron en una solución de NaOH. Para establecer la concentración adecuada de la base, se hicieron pruebas a diferentes concentraciones hasta encontrar la más baja en la que se disolvieran totalmente, la cual correspondió a 0.0005N. De la misma forma que las SHA, se midió la absorbancia UV a 254 nm hasta que el valor se estabilizó.

La solución de NaOH 0.0005N para disolver las SHF se preparó de la siguiente manera:

Solución de NaOH 0.1N.- Se pesaron 4 g de NaOH, se vaciaron en un matraz aforado de 1 litro y se disolvieron con agua desmineralizada.

Solución de NaOH 0.0005N.- Se tomaron 10 ml de la solución anterior, se colocaron en un matraz aforado de 2 litros y se diluyeron con agua desmineralizada.

Las soluciones de las pruebas diseñadas de ambas sustancias húmicas se prepararon partiendo de una solución concentrada usando su respectivo diluyente.

Solución concentrada de 100 mg/l. – Se pesó 0.1 g de SH, se vació en un matraz aforado de 1 litro, se disolvió y diluyó al aforo.

Solución de 5 mg/l.- Se tomaron 100 ml de la solución concentrada de 100 mg/l, se colocaron en un matraz aforado de 2 litros y se diluyó al aforo.

Solución de 30 mg/l.- Se tomaron 600 ml de la solución concentrada de 100 mg/l, se colocaron en un matraz aforado de 2 litros y se diluyó al aforo.

2.3 Determinaciones analíticas

2.3.1 pH

Para las mediciones de pH se utilizó un potenciómetro ORION modelo 420 A. El potenciómetro fue calibrado antes de realizar las mediciones correspondientes de cada una de las pruebas, utilizando el procedimiento CAPT-08 del manual de control de calidad del laboratorio de Potabilización del IMTA.

2.3.2 Conductividad

Para medir la conductividad se utilizó un conductímetro marca ORION 130. El conductímetro fue calibrado antes de realizar las mediciones correspondientes de cada una de las pruebas, utilizando el procedimiento CAPT-09 del manual de control de calidad del laboratorio de Potabilización del IMTA.

2.3.3 Curvas conductimétricas de referencia

Con la finalidad de analizar la respuesta de las curvas conductimétricas en presencia de SH y ozono, se calcularon primero las pendientes teóricas, considerando la conductividad equivalente del ácido y la base presentes durante la titulación. Lo anterior se llevó a cabo aplicando la ecuación mencionada en el capítulo de marco teórico (Conductividad Equivalente a Dilución Infinita, Λ^∞), ecuación 14.

Para este cálculo se emplearon las reacciones que se llevan a cabo en cada una de las etapas de la titulación (mencionadas en el marco teórico) al agregar el HCl y el NaOH en agua desmineralizada. Estos datos se compararon con los resultados obtenidos en laboratorio al analizar la respuesta del sistema en ausencia de SH y ozono (Blanco), a las mismas concentraciones y volúmenes utilizados durante la titulación con materia orgánica.

Los valores obtenidos de las pendientes teóricas y el blanco sirvieron de base para verificar si la presencia de SH, con y sin ozono, tenía un efecto significativo en la respuesta de la titulación conductimétrica.

2.3.4 Acidez total (titulación conductimétrica)

1. Se toman 500 ml de la solución de SH a analizar y se vacían a un vaso de precipitados de un litro.

2. Se burbujea de manera constante nitrógeno a la solución, mediante un difusor de cerámica colocado en el fondo del recipiente, para mantener una atmósfera libre de CO_2 .
3. Las sondas de pH y conductividad se dejan en el interior de la solución durante toda la prueba y ésta se mantiene sometida a agitación magnética.
4. Una vez que las lecturas de pH y conductividad se estabilizan, se efectúan adiciones sucesivas de 0.2 ml de HCl 0.1N cada minuto aproximadamente, tomando lecturas de pH y conductividad en cada adición. Para el caso de las SHF se agregaron 4 ml de HCl 0.1 N para acidificar hasta un pH de 3.5 aproximadamente, y 3 ml para las soluciones de SHA hasta un pH de 3. Este pH es considerado como mínimo en la literatura para evitar una modificación permanente de la estructura molecular de las SH, aunque algunos autores consideran que se puede disminuir el pH hasta 2.
5. Al término de la titulación con HCl se adicionan entre 9 y 10 ml de NaOH 0.1 N, en volúmenes sucesivos de 0.2 ml, tomando lecturas de pH y conductividad de la misma manera como se realizó con el HCl.

Los datos de conductividad se graficaron con respecto al volumen utilizado de HCl y NaOH, para obtener los cambios de pendiente que se relacionan con las interacciones que se suscitan entre las soluciones titulantes y las moléculas orgánicas.

En la Figura 2. 1 se presenta, de manera esquematizada, el montaje experimental con el que se llevó a cabo la titulación conductimétrica.

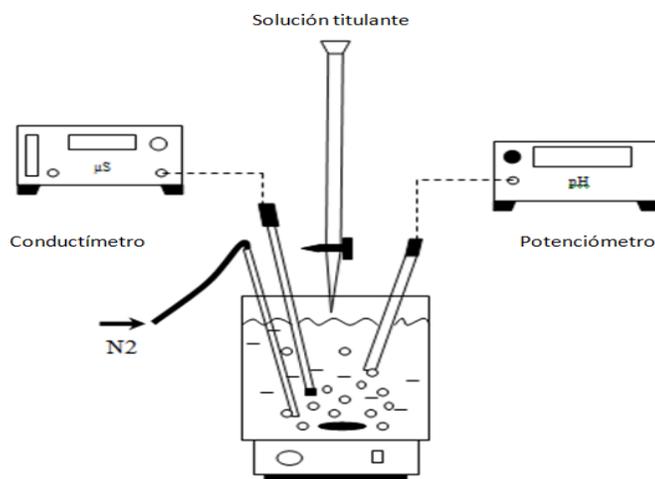


Figura 2. 1 Esquema del montaje experimental utilizado para determinar la acidez total

2.3.5 Absorbancia UV a 254 nm

Para esta medición se utilizó un Espectrofotómetro UV-VIS marca Hewlett Packard modelo 8452a de arreglo de diodos, el cual se ajustó a cero con agua desmineralizada antes de cada lectura.

2.3.6 Carbón orgánico total

En este análisis se utilizó un equipo de carbono orgánico total marca Shimadzu modelo TOC-5000A.

2.3.7 Color verdadero (Pt-Co)

La determinación de color se hizo en un espectrofotómetro Marca Hach, utilizando el método 120 del manual del equipo a 455 nm. El equipo se ajustó a cero con agua desmineralizada.

2.4 Oxidación de las sustancias húmicas

Para llevar a cabo la oxidación de las sustancias húmicas se utilizó un ozonador portátil marca Redi modelo 102 de dos reactores fabricado en España con adaptación a un rotámetro marca Gilmont con escala 5 a 80 l/min, el cual permitía regular la presión y el flujo. El ozono es generado a partir de aire; la metodología y las condiciones del presente estudio se basaron en los estudios realizados por Uribe dirigidos por González 1998.

En cada prueba del diseño de experimentos se siguieron los siguientes pasos:

1. De los 2 litros de cada solución preparada previamente, se dividieron en dos partes iguales, la primera fue utilizada como referencia (sin ozonar) y la segunda sometida a la ozonación durante el tiempo establecido en el diseño.
2. En un reactor cerrado con entrada y salida de gas de 1 litro de capacidad que contenía la muestra a ozonar, se le colocó un difusor de cerámica en forma de cilindro con tamaño de poro de 10 μm , que a su vez estaba conectado a la manguera del equipo de producción de ozono. La solución se mantuvo en agitación con un agitador magnético.
3. Las condiciones de prueba se basaron en el estudio "Evaluación del efecto de la preoxidación en la filtración lenta para la remoción de materia orgánica" llevado a cabo por Uribe (1998); con un flujo de gas de 1.6 l/min la dosis de ozono aplicada fue de 15.6 mg O_3/l y de 31.2 mg O_3/l para 10 y 20 minutos respectivamente.
4. Concluido el tiempo de ozonación, se apagó el equipo.

Es importante mencionar que las pruebas diseñadas se hicieron repetidas debido a que se aplicó un diseño de experimentos 2^2 con matriz duplicada.

Al término del proceso de oxidación de cada prueba se llevan a cabo las determinaciones analíticas de las variables de respuesta, pasando directamente en la siguiente secuencia:

1. Acidez total (titulación conductimétrica) descrita previamente.
2. Absorbancia UV a 254 nm. Se tomaron muestras aproximadamente de 100 ml antes y después de la ozonación y se midió la absorbancia UV a 254 nm.

3. Contenido de COT. Se tomaron muestras aproximadamente de 100 ml antes y después de la ozonación, las cuales se preservaron con H₂SO₄ a pH < 2. Cada muestra se filtró a través de una membrana de 0.45 µm de tamaño de poro previo al análisis.
4. Contenido de color verdadero: Se tomaron muestras aproximadamente de 100 ml de la solución antes y después de la ozonación, y se filtraron a través de un papel filtro Whatman No. 41 antes de cada lectura.

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Comportamiento de las pendientes durante la titulación conductimétrica de las sustancias húmicas Aldrich (SHA) y Fluka (SHF).

El análisis del valor de las pendientes obtenidas en las pruebas realizadas en el diseño de experimentos 2² y que involucran la presencia de SHA y SHF en los dos niveles de estudio, se presentan en la Tabla 3. 1 y en la Tabla 3. 2.

En la Tabla 3. 1 se indica el valor obtenido de las pendientes teóricas, de referencia (Ref) y de cada una de las pruebas, al llevar a cabo la titulación conductimétrica y en la

Tabla 3. 2 se presentan los pH obtenidos al final de cada una de las pendientes con los dos tipos de SH.

El análisis estadístico y los resultados del mismo se encuentran ubicados en la sección de anexos para su consulta.

Tabla 3. 1 Valores obtenidos en las pendientes durante la titulación conductimétrica de las SHA y SHF.

Prueba	A mg/l	B min	SHA					SHF						
			m2	m3	m4	m5	m6	m1	m2	m3	m4	m5	m6	
Teórica	0	0	15.2	85.2	-60	25.3	49.8	-25.3	15.28	85.2	-60	N/A	49.84	
Blanco	0	0	N/A	85.46	-60.49	N/A	49.33	-25.02	N/A	85.48	-60.21	N/A	49.71	
Ref.	5	0	15.75	85.55	-61.25	25.4	45.58	-25.83	7.38	82.95	-60.3	0	48.35	
Ref.	30	0	15.75	84.54	-60.68	25.5	45.83	0	7.87	81.52	-60.43	0	47.37	
Experimento 1														
4	5	10	0	85.07	-61.71	25.25	47.33	-26.18	7.36	82.72	-60.45	0	47.23	
1	30	10	15.25	82.36	-61.33	28.61	46.6	0	7.82	81.52	-60.27	0	47.32	
5	5	20	0	84.13	-61.98	30.54	46.73	-26.98	7.2	81.15	-60.7	0	46.83	
7	30	20	15.5	82	-61.75	28.64	46.7	0	7.75	80.03	-60.72	0	47.27	
Repetición del Experimento 1														
2	5	10	0	85.26	-61.44	25.5	47.66	-26.23	7.43	82.88	-60.36	0	47.32	
3	30	10	15.25	82.73	-61.25	28.18	46.53	0	7.9	81.34	-60.36	0	47.52	
8	5	20	0	84.51	-61.86	30.79	46.52	-26.91	7.15	81.88	-60.88	0	46.98	
6	30	20	15.25	82.08	-61.2	28.44	46.84	0	7.65	80.14	-60.85	0	47.32	
Significancia Estadística			A	A, B	A	A, AB	A, AB	A, B, AB	A, B	A, B	A, B	B,	N/A	A, B, AB

Donde: A = concentración de SHA y SHF, B = tiempo de ozonación, m = pendiente de la curva de la titulación conductimétrica, y N/A = No aplica.

Tabla 3. 2 Valores de pH al final de cada pendiente de las SHA y SHF.

Prueba	A mg/l	B min	pH de SHA						pH de SHF						
			Inicial	m2	m3	m4	m5	m6	Inicial	m1	m2	m3	m4	m5	m6
Blanco	0	0	6.70	N/A	3.31	6.83	N/A	11	10.94	6.31	N/A	3.83	6.56	N/A	11.24
Ref.	5	0	6.56	4.00	3.27	4.00	9.66	11.05	9.86	7.06	5.22	3.51	6.28	N/A	10.96
Ref.	30	0	5.72	4.83	3.38	6.7	9.95	11	7.66	N/A	5.23	3.88	8.39	N/A	11.12
Experimento 1															
4	5	10	6.33	N/A	3.23	5.91	9.44	10.92	9.66	7.29	5.37	3.6	7.66	N/A	11.1
1	30	10	5.72	4.55	3.29	5.58	9.87	10.99	7.51	N/A	5.22	3.86	8.03	N/A	11.16
5	5	20	6.21	N/A	3.31	7.06	9.89	11	9.42	7.11	5.48	3.55	7.28	N/A	11.08
7	30	20	5.61	4.88	3.67	5.04	10.48	11.2	7.34	N/A	5.2	3.49	8.21	N/A	10.98
Repetición del Experimento 1															
2	5	10	6.3	N/A	3.28	6.05	9.54	10.96	9.3	7.27	5.32	3.57	7.6	N/A	10.96
3	30	10	5.75	4.66	3.24	5.7	9.96	11.19	7.57	N/A	5.18	3.85	8.1	N/A	11.19
8	5	20	6.23	N/A	3.35	6.89	9.84	11.05	9.23	7.08	5.5	3.58	7.31	N/A	11.05
6	30	20	5.64	4.72	3.71	5.28	10.33	11.17	7.34	N/A	5.24	3.42	8.27	N/A	11.17

Donde el pH inicial corresponde al principio de la prueba y el pH de cada pendiente al medido al final de cada una de las pendientes.

Como se describió en el marco teórico, la m1 corresponde a la respuesta del sistema durante la neutralización del NaOH libre en el caso de las SHF, la m2 a la protonación de grupos funcionales inicialmente ionizados, la m3 al exceso de HCl, la m4 a la neutralización del exceso del HCl, la m5 a la neutralización de los grupos funcionales protonados y la m6 al exceso de NaOH.

Los valores de las pendientes m1, m3, m4 y m6, en todos los experimentos, deberían ser iguales a los teóricos y/o los blancos porque dependen solamente de la presencia y neutralización de los iones H^+ y OH^- en exceso, sin embargo, en los resultados obtenidos en este estudio se observa que esto no ocurre así.

Lo interesante de este efecto es que, para que el valor de la pendiente sea diferente, es necesario que con cada adición de HCl o NaOH la conductividad equivalente de la molécula se modifique. Si se tratara sólo de un cambio estructural (mayor o menor número de grupos funcionales) por la concentración de las SH o la oxidación de las mismas con el ozono, lo que se modificaría sería la conductividad inicial de la solución, pero el valor de la pendiente sería el mismo porque dependería solamente de los iones Cl^- o Na^+ agregados.

Para explicar este comportamiento se tiene que considerar lo mencionado en la literatura.

Riggle *et al.* (2002) encontraron que la molécula húmica modifica su configuración al variar el pH, el polión cambia de una forma más expandida a una forma más comprimida, es decir, "se cierra" sobre sí misma conforme el medio es más ácido, ya que al protonarse los grupos funcionales ionizados disminuye la repulsión entre ellos. Esta neutralización de iones modifica la configuración de la molécula conforme cambia

el pH, modifica su conductividad equivalente y, por lo tanto, la conductividad de la solución; este efecto también se observa cuando aumenta la concentración de las SHA. En ese estudio muestran que la oxidación con ozono también genera una variedad de compuestos orgánicos de diferentes tamaños y conformaciones, que pueden potenciar o disminuir este efecto.

Los mismos autores explican que los contra-iones condensados penetran en la estructura esférica del polión y son forzados a viajar con él, debido a que la molécula orgánica también tiene algunos sitios con carga positiva (Hayes, 1989).

Por otro lado, Alvarez *et al.* (2004) observaron en su investigación que el valor absoluto del potencial zeta de las SH (originalmente negativo) tiende a cero cuando baja el pH, debido a la protonación de los grupos funcionales. Con base en la ecuación de la ley de Stokes (Riggle *et al.* 2002)

$$\mu_h = \frac{|Z_h| * e}{6\pi\eta r_h} \quad \text{Ecuación 45}$$

Donde: μ_h = movilidad iónica, $|Z_h|$ = potencial zeta, e = carga electrostática, η = viscosidad de la solución y r_h = radio de la esfera, se observa que el potencial zeta es directamente proporcional a la movilidad electroforética; por lo que al disminuir ésta se esperaría que también lo hiciera la conductividad equivalente.

De la misma manera, el potencial zeta es más negativo (aumenta su valor absoluto) a medida que sube el pH ya que se ionizan los grupos funcionales y confieren más carga negativa a la molécula; esto debería aumentar su movilidad electroforética, sin embargo, debido a la carga negativa de los grupos funcionales, éstos tienden a repelerse provocando que la molécula se “expanda” y aumente su radio lo que a su vez disminuye su movilidad según la ecuación de la ley de Stokes (ecuación 45).

Por otro lado, cuando dos macromoléculas poli electrolíticas de carga común alcanzan su punto de repulsión; la dimensión de la fuerza repulsiva y la distancia a la cual ocurre depende de varios factores: magnitud de la carga, el tamaño de la macromolécula, la fuerza iónica de la solución y la identidad del contra-ion. Considerando dos poli electrólitos (A^-) cargados, en presencia de contra-iones disociados (Na^+), la repulsión de carga entre las dos moléculas disminuye y pueden aproximarse antes de que la fuerza de repulsión ocurra.

Otro aspecto importante que hay que tomar en cuenta para analizar los resultados obtenidos en este estudio, es que no es fácil saber a qué pH se disocian las SH. Alvarez *et al.* (2004) mencionan que los grupos carboxílicos se protonan en un intervalo de pH entre 3.6 y 4.2, mientras que los grupos fenólicos entre 5.9 y 6.2; sin embargo, Westerhoff *et al.* (1998) encontraron en sus investigaciones que los grupos carboxílicos se protonan entre un pH de 3 y 8, y que pH's de 8 a 10 le corresponden a los grupos funcionales fenólicos.

En los subcapítulos siguientes se analizará el comportamiento de cada pendiente obtenida con los dos tipos de sustancias húmicas estudiadas.

3.1.1 Gráficas de la titulación conductimétrica de SHF Y SHA

Las gráficas obtenidas de la titulación conductimétrica se muestran a continuación.

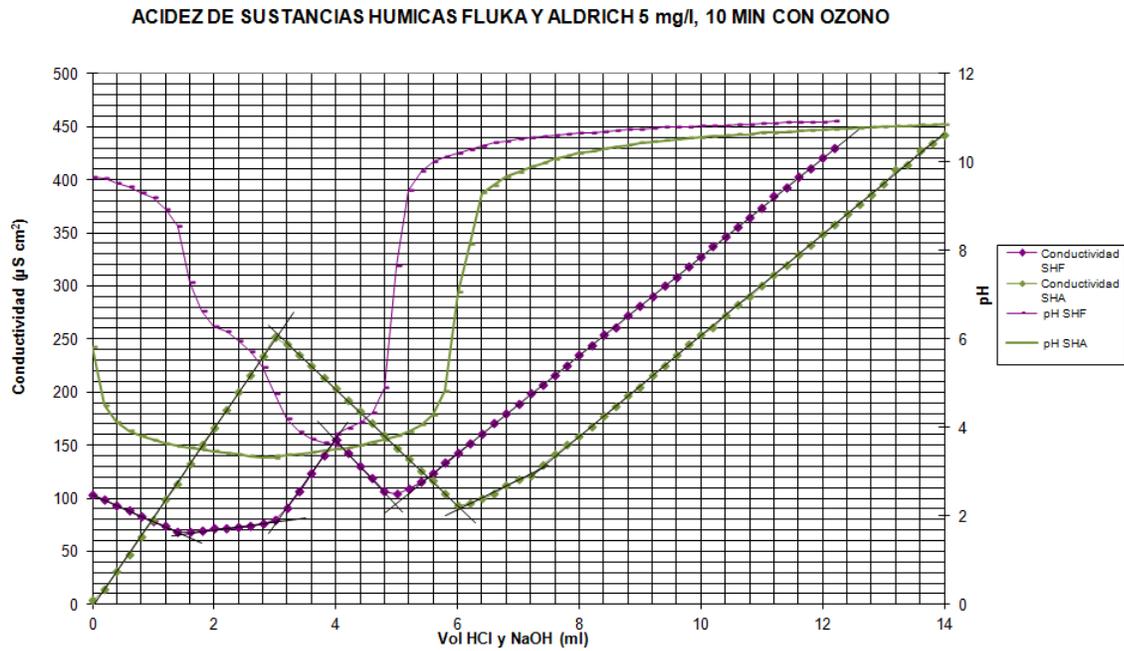


Figura 3. 1 Acidez de sustancias húmicas Fluka y Aldrich 5 mg/l, 10 min de Ozono

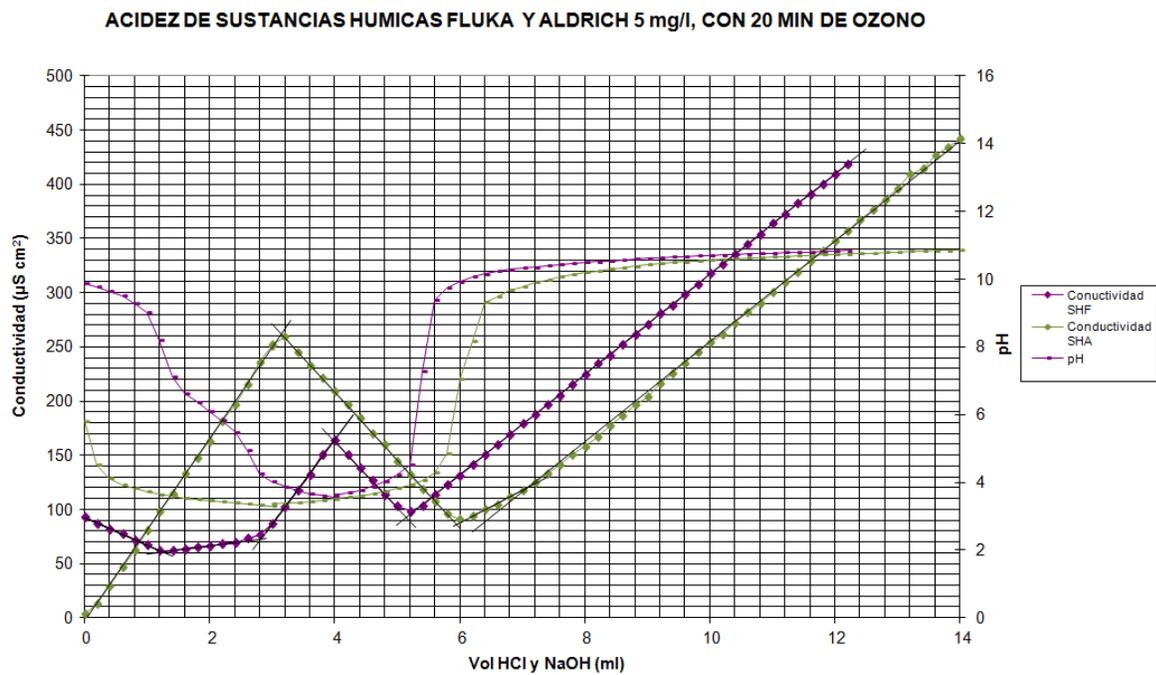


Figura 3. 2 Acidez de sustancias húmicas Fluka y Aldrich 5 mg/l, 20 min de Ozono

ACIDEZ DE SUSTANCIAS HUMICAS FLUKA Y ALDRICH 30 mg/l CON 10 MIN DE OZONO

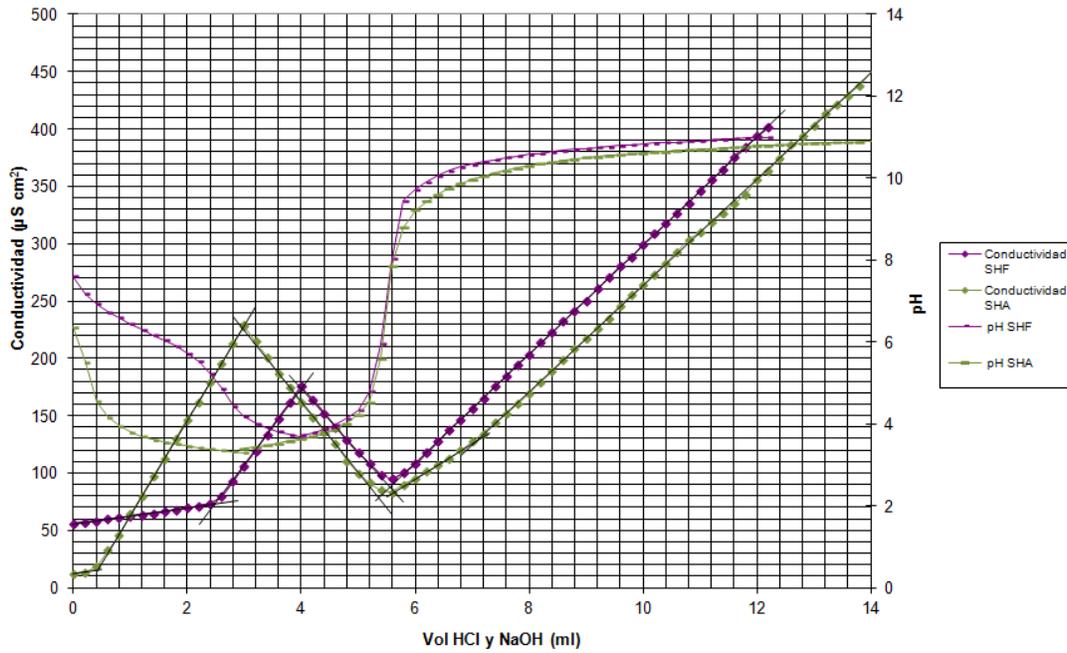


Figura 3. 3 Acidez de sustancias húmicas Fluka y Aldrich 30 mg/l, 10 min de Ozono

ACIDEZ DE SUSTANCIAS HUMICAS FLUKA Y ALDRICH 30 mg/l, CON 20 MIN DE OZONO

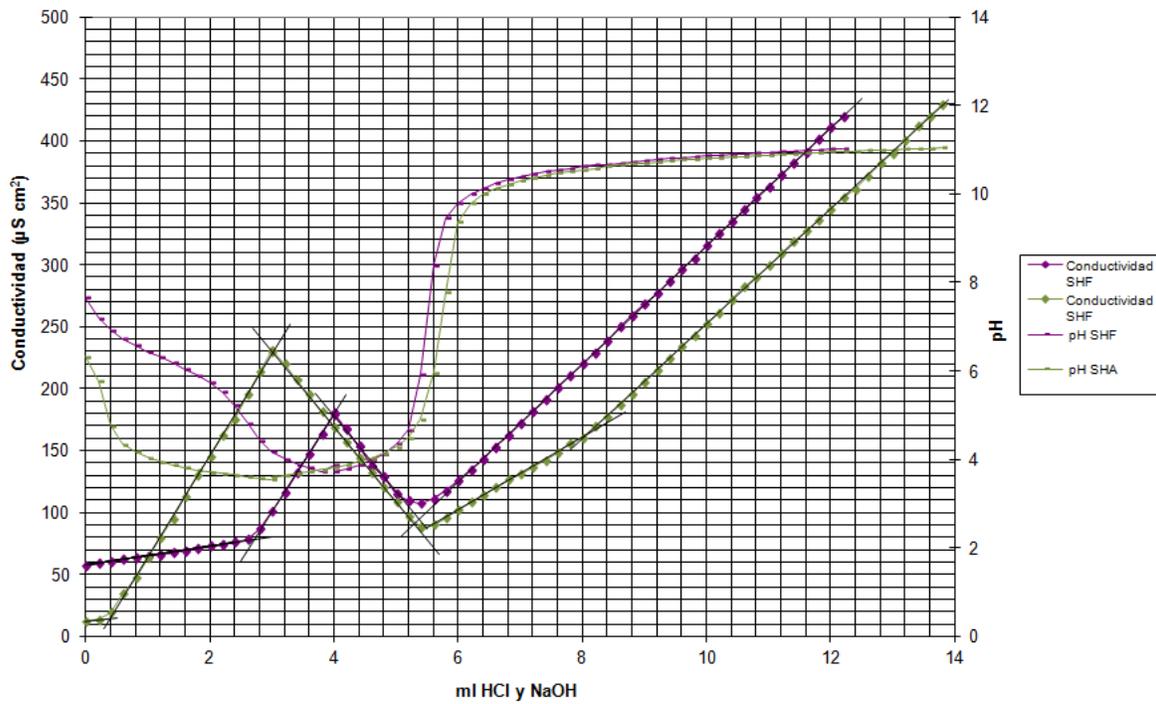


Figura 3. 4 Acidez de sustancias húmicas Fluka y Aldrich 30 mg/l, 20 min de Ozono

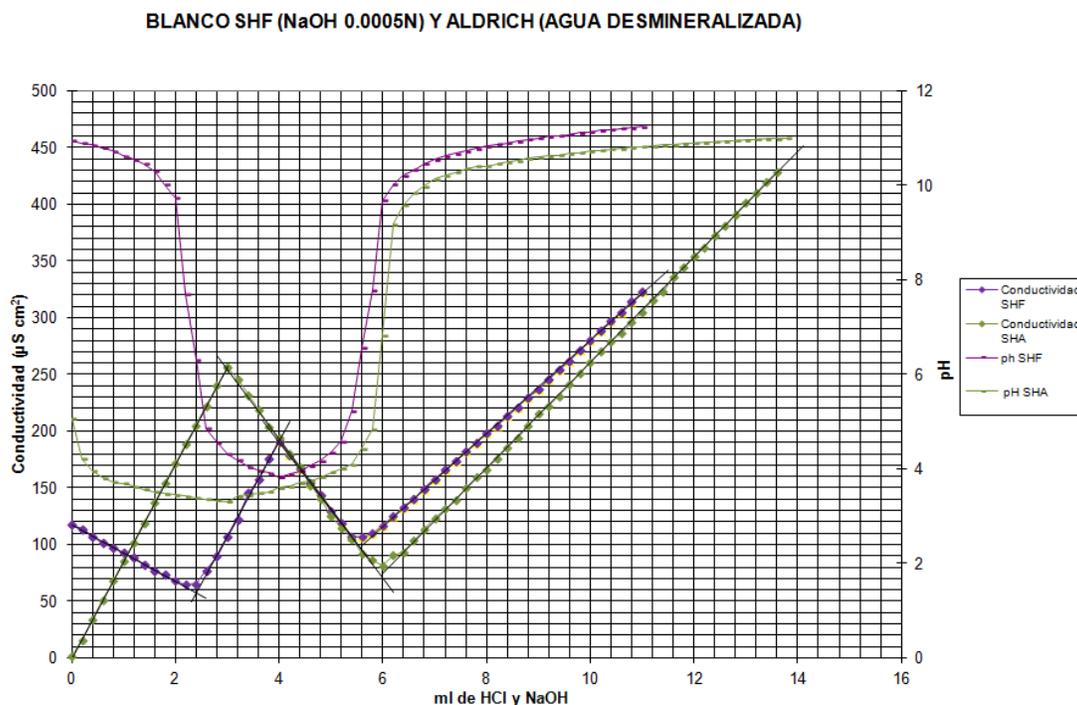


Figura 3. 5 Blanco de sustancias húmicas Fluka (NaOH 0.0005N) y Aldrich (agua desmineralizada)

3.1.2 Neutralización de la NaOH libre (m1)

Como se muestra en la Tabla 3. 1, en el caso de las SHA no existe la pendiente m1 porque no fueron disueltas en NaOH, y tampoco aparece para las SHF a la concentración de 30 mg/l debido a que toda la base agregada sirvió para ionizar los grupos funcionales y no hubo OH⁻ en exceso.

Los resultados muestran que, en comparación con el blanco y el teórico, la presencia de SHF a 5 mg/L hace más negativa la pendiente y que este efecto aumenta cuando la molécula es oxidada con ozono. Esto podría significar, según lo explicado en párrafos anteriores, que la conductividad equivalente de la SHF está disminuyendo conforme baja el pH y que el ozono acentúa este efecto.

El análisis estadístico indica que, tanto la concentración de las SHF como el tiempo de ozonación, así como la interacción entre estas variables, tienen un efecto significativo en el valor de la pendiente m1. Sin embargo, es importante señalar que este resultado seguramente hubiera sido diferente si se hubiera agregado NaOH en exceso en el caso de la concentración de 30 mg/l.

3.1.3 Protonación de los grupos funcionales inicialmente ionizados (m2)

Como ya se dijo anteriormente, la existencia de la pendiente m2 en la curva de la titulación conductimétrica, indica que hay grupos funcionales ionizados (A) en la molécula de estudio. A medida que se agrega el reactivo valorante (HCl) estos grupos se protonan (AH) y ya no contribuyen a la conductividad de la solución; sin embargo, esta última no disminuye porque al mismo tiempo se están agregando iones Cl⁻. Esto implica

que la conductividad resultante de la solución, al ir agregando el ácido, es la diferencia entre la conductividad equivalente del ion Cl^- y la del ion A^- . Si la conductividad equivalente del primero es mayor que la del segundo la conductividad aumenta, si es lo contrario la conductividad disminuye.

En el caso de las dos SH sin ozonar (soluciones Ref.) la pendiente es positiva, pero con un valor casi a la mitad del que correspondería a la sola presencia del ion Cl^- en el caso de las SHF. Esto indica que la conductividad equivalente de las SHA es casi despreciable en comparación a la de los cloruros, pero la de las SHF es casi la mitad de la de estos iones. En el caso de las SHF se observa además un valor ligeramente mayor de la pendiente con la concentración; siguiendo el mismo razonamiento anterior: la conductividad equivalente de las SHF disminuye más al variar el pH cuando la concentración es menor.

En presencia de ozono se observa que, a la concentración más baja (5 mg/l), en las SHA desaparecen los grupos ionizados. Esto no ocurre con las SHF, las cuales mantienen la misma tendencia que sin ozono al variar la concentración.

El análisis estadístico indica que, en el caso de las SHA, sólo la concentración de las mismas tiene un efecto significativo en el valor de la pendiente m_2 ; sin embargo, si el diseño de experimentos considerara la ausencia total de ozono como uno de los puntos de contraste, el resultado sería diferente. Es evidente al observar el valor de referencia en la tabla de resultados, que la presencia del ozono es la que modifica la estructura de la molécula, sin importar que sean 10 ó 20 minutos de ozonación.

Por los valores pH's que se tienen en esta etapa de la titulación conductimétrica, los grupos funcionales que se estarían protonando en las dos moléculas orgánicas, serían los carboxílicos.

3.1.4 Exceso de HCl (m3)

Una vez que todos los grupos carboxílicos inicialmente ionizados en la molécula húmica reaccionaron con el ácido agregado, la conductividad aumenta por el exceso de HCl.

Teóricamente, el valor de la pendiente m_3 sólo depende de la cantidad de HCl añadido durante la titulación, ya que una vez que todos los grupos funcionales inicialmente ionizados de la molécula se protonizan, no se lleva a cabo ninguna interacción entre las SH y los protones (H^+); sin embargo, los resultados con los dos tipos de SH muestran que el valor de la pendiente es menor que la teórica y el blanco al aumentar la concentración, y este efecto se acentúa todavía más en presencia de ozono.

Los resultados con las SHA y las SHF muestran que el ozono modifica la estructura de la molécula húmica y aparentemente también su capacidad para reaccionar con la disminución del pH, ya que a mayor tiempo de ozonación, con las dos concentraciones, la pendiente se aleja más de la teórica. El análisis estadístico del diseño de experimentos confirma que las dos variables tienen un efecto significativo en el valor de la pendiente.

3.1.5 Neutralización del exceso de HCl (m4)

La pendiente m_4 corresponde a la respuesta del sistema al neutralizar, con los iones OH^- agregados durante la titulación, los protones (H^+) que quedaron libres en la etapa anterior.

Teóricamente la pendiente m_4 sólo depende de la concentración de los iones Na^+ agregados durante la titulación, ya que los OH^- se neutralizan con los protones libres en la solución; sin embargo, los resultados de las SHA muestran que el valor de la pendiente es mayor a la teórica y el blanco, lo que significa que la conductividad es menor que la esperada por la neutralización de los protones. En el caso de las SHF el valor de la pendiente se aproxima más al blanco, al igual que el de las SHA de referencia con 30 mg/l.

Durante la titulación, la presencia de iones Na^+ aumenta y posiblemente esta especie química permite la aproximación de las moléculas para formar agregados que aumenten en tamaño y, por lo tanto, disminuyen su conductividad equivalente. Este efecto es más evidente en el caso de las SHA.

El análisis estadístico del diseño de experimentos con SHA indica que la única variable que tiene un efecto significativo en el valor de la pendiente m_4 es la concentración, mientras que para las SHF la variable significativa es el tiempo de ozonación.

3.1.6 Ionización de los grupos funcionales protonados (m_5).

La existencia de la pendiente m_5 indica la interacción de los iones OH^- con los grupos funcionales protonados existentes en la molécula húmica. En el caso de las SHF no se detectó esta pendiente, por lo que pareciera que en la etapa anterior, al mismo tiempo que se neutralizaban los protones en exceso, también se neutralizaron los grupos funcionales ionizados. En la tabla de pH's se observa que en las pruebas con las SHA apenas se rebasó el valor de 7 en una de ellas, mientras que en las SHF el pH estuvo entre 7.2 y 8.3, lo que indicaría que ya todos los grupos funcionales se encontraban ionizados al iniciar la pendiente m_5 .

En el caso de las SHA, con las cuales sí se observó la ionización de grupos funcionales, teóricamente está pendiente sólo dependería de la concentración del ion Na^+ , puesto que el ion OH^- que se agrega ioniza los grupos funcionales protonados de la molécula y no contribuye al aumento de la conductividad; sin embargo, en todas las pruebas se obtienen valores más elevados que el valor teórico, efecto que va en el mismo sentido de lo observado por Alvarez *et al.* (2004), es decir, que al aumentar el pH aumenta el potencial zeta y por lo tanto su conductividad equivalente, aunque de manera diferente dependiendo de la concentración de la SH y del tiempo de ozonación.

El análisis estadístico indica que, tanto la concentración de las SHA como la interacción entre esta y el tiempo de ozonación, influyen significativamente en el valor de la pendiente.

3.1.7 Exceso de NaOH (m_6)

Teóricamente, la pendiente m_6 depende de la concentración de los iones Na^+ y OH^- libres, al no reaccionar este último con otra especie química; sin embargo, las pendientes obtenidas fueron menores a la teórica y el blanco, ocurriendo el mismo fenómeno que en el caso de la pendiente m_4 .

El análisis estadístico indica que en el caso de las SHA, la concentración y la interacción de esta con el tiempo de ozonación, influyen significativamente en el valor de la pendiente. En el caso de las SHF, las dos variables y su interacción son importantes.

3.2 Cuantificación del titulante utilizado con las sustancias húmicas Aldrich (SHA) y Fluka (SHF)

En la

Tabla 3. 3 se presentan los ml de ácido o base utilizados en cada etapa de la titulación, y en la Tabla 3. 4 los meq/g correspondientes para ambas sustancias húmicas (SHA y SHF). En todas las reacciones del presente estudio se mantiene una relación estequiométrica 1:1 en meq/g, los cuales se calcularon considerando el volumen utilizado entre los dos puntos de inflexión en cada una de las pendientes.

Tabla 3. 3 Mililitros de cada pendiente de las SHA y SHF

Prueba	A mg/l	B min	SHA				SHF				
			HCl		NaOH		HCl			NaOH	
			ml2	ml3	ml4	ml5	ml1	ml2	ml3	ml4	ml5
Teórica	0	0	N/A	3	3	N/A	2.5	N/A	1.5	1.5	N/A
Blanco	0	0	N/A	3	3	N/A	2.5	N/A	1.5	1.5	N/A
Ref.	5	0	0.61	2.39	2.33	1.06	1.67	1.31	1.07	1.06	0
Ref.	30	0	0.6	2.45	2.5	1.35	0	2.32	1.68	1.71	0
Experimento 1											
4	5	10	0	3.1	3.03	1.32	1.48	1.55	0.97	0.96	0
1	30	10	0.54	2.51	2.5	1.78	0	2.56	1.44	1.52	0
5	5	20	0	3.02	2.95	1.55	1.22	1.59	1.19	1.22	0
7	30	20	0.56	2.55	2.55	2.79	0	2.6	1.4	1.44	0
Repetición del Experimento 1											
2	5	10	0	3.09	3.09	1.29	1.44	1.59	0.97	1	0
3	30	10	0.55	2.56	2.5	1.77	0	2.52	1.48	1.52	0
8	5	20	0	3.11	3.02	1.56	1.22	1.59	1.19	1.22	0
6	30	20	0.56	2.58	2.5	2.78	0	2.61	1.39	1.4	0
Significancia Estadística			A			A, B, AB	A, B, AB	A			

Donde ml= mililitros de titulante utilizado entre cada cambio de pendiente.

Tabla 3. 4 meq/g de cada una de las especies químicas en estudio de las SHA y SHF

Prueba	A mg/l	B min	meq/g SHA				meq/g SHF				
			HCl		NaOH		HCl		NaOH		
			m2	m3	m4	m5	m1	m2	m3	m4	m5
Teórica	0	0	N/A	0.3	0.3	N/A	0.25	N/A	0.15	0.15	N/A
Blanco	0	0	N/A	0.3	0.3	N/A	0.25	N/A	0.15	0.15	N/A
Ref.	5	0	0.061	0.239	0.233	0.106	0.167	0.131	0.107	0.106	0
Ref.	30	0	0.06	0.245	0.25	0.135	0	0.232	0.168	0.171	0
Experimento 1											
4	5	10	0	0.31	0.303	0.132	0.148	0.155	0.097	0.096	0
1	30	10	0.054	0.251	0.25	0.178	0	0.256	0.144	0.152	0
5	5	20	0	0.302	0.295	0.155	0.122	0.159	0.119	0.122	0
7	30	20	0.056	0.255	0.279	0	0.26	0.14	0.144	0	
Repetición del Experimento 1											
2	5	10	0	0.309	0.309	0.129	0.144	0.159	0.097	0.1	0
3	30	10	0.055	0.256	0.25	0.177	0	0.252	0.148	0.152	0
8	5	20	0	0.311	0.302	0.156	0.122	0.159	0.119	0.122	0
6	30	20	0.056	0.258	0.25	0.278	0	0.261	0.139	0.14	0
Significancia Estadística			A	A	A	A, B, AB	A, B, AB	A	A, B, AB	A, B, AB	N/A

Dónde: meq/g = mili equivalentes gramo de ácido o base utilizados en cada pendiente.

3.2.1 Cuantificación del NaOH en exceso (ml 1)

Como se explicó anteriormente, esta etapa de la curva de titulación sólo se observó en las SHF a la concentración más baja (5 mg/L). Si se compara la solución de referencia a 5 mg/l con el blanco (

Tabla 3. 3), se observa que se agregaron 0.83 ml menos de HCl para neutralizar los iones OH^- en exceso cuando hay materia orgánica, lo que corresponde a 0.083 meq/g; esta misma cantidad de iones OH^- es la que reaccionó con los grupos funcionales de la molécula húmica, ionizándolos.

Al aplicar ozono, y entre mayor sea el tiempo de ozonación, los mililitros requeridos de HCl en esta etapa disminuyen, lo que significa que menos OH^- quedaron libres en la solución porque hubo más grupos funcionales que reaccionaron con la base. En otras palabras, el ozono aumentó la cantidad de grupos funcionales que pudieron ionizarse.

El análisis estadístico indica que las dos variables de estudio y su interacción influyen significativamente en la cantidad de ácido agregado en esta etapa, sin embargo, el resultado puede estar sesgado porque en el caso de la concentración de 30 mg/l, no se pudo observar el efecto del tiempo de ozonación.

3.2.2 Cuantificación de los grupos funcionales inicialmente ionizados (ml 2)

En este punto de la curva conductimétrica las dos sustancias húmicas presentan una cierta cantidad de grupos funcionales ionizados, que dependen de sus características iniciales, su concentración y el tiempo al que fueron sometidas a la oxidación con ozono.

En el caso de las SHA cuando no se aplica ozono (soluciones Ref.), la cantidad de grupos funcionales inicialmente ionizados es prácticamente la misma (0.06 meq/g) en ambas concentraciones de estudio (5 y 30 mg/l). Con la aplicación del ozono estos grupos desaparecen en la solución de 5 mg/l y disminuyen ligeramente en la de 30 mg/l, independientemente del tiempo de ozonación. El hecho de que en el diseño no se incluyera un nivel de prueba sin ozono, sesgó los resultados y pareciera que solamente la concentración de materia orgánica influye en la cantidad de grupos ionizados; sin embargo, al comparar con las referencias, es evidente que el ozono sí disminuye los grupos funcionales de las SHA, sobre todo cuando la concentración de estas es baja.

Un comportamiento totalmente diferente se observó en las SHF. Con esta molécula sí se observa una diferencia significativa en la cantidad de grupos funcionales ionizados al variar la concentración, aún sin ozono, y además la cantidad de grupos funcionales aumenta cuando se oxidan las SH, independientemente del tiempo de ozonación. En el análisis estadístico la única variable que resulta significativa es la concentración, ya que en el diseño no se incluyó un nivel sin ozono.

3.2.3 Cuantificación del H⁺ en exceso (ml 3 y ml4)

La cantidad de H⁺ libres en la solución (después del punto de inflexión de la m2), se puede cuantificar de dos formas: con el volumen de ácido utilizado entre los puntos de inflexión de la pendiente m3 y con el de NaOH consumido en la pendiente m4; además ambos deben ser iguales.

Debido a que el volumen de HCl que se agrega a todas las soluciones de estudio es la misma: 3 ml en el caso de las SHA y 4 ml con las SHF, la cantidad de protones en exceso va a depender de lo que ocurra durante las etapas de la titulación correspondientes a la m1 y m2. Entre más H⁺ se consuman en estas etapas iniciales de la titulación, menor será el valor obtenido en las m3 y m4.

En la Tabla 3. 4, se observa que los meq/g utilizados en m3 y m4 son prácticamente iguales en cada prueba, lo que indica que no hay consumo de OH⁻ por grupos funcionales en esta etapa, y que solamente se está neutralizando el exceso de H⁺.

3.2.4 Cuantificación de los grupos funcionales protonados (ml 5)

En teoría, el total de grupos funcionales que tienen las moléculas húmicas pueden ser cuantificados en esta etapa de la titulación conductimétrica. Se parte de la idea que las SH tienen en su estructura, tanto grupos protonados como ionizados, pero estos últimos se protonan durante la etapa de la m2 con el HCl adicionado.

En el caso de las SHA, fue notorio que la cantidad de grupos funcionales neutralizados en esta etapa superó la cantidad de grupos funcionales protonados en la etapa inicial de la titulación (ml2), lo que indica que la molécula húmica, al pH inicial de las pruebas, contaba con más grupos funcionales protonados que ionizados.

También se comprobó que con este tipo de SH, a mayor concentración hay más grupos protonados que ionizados, y que el ozono favorece la presencia de grupos protonados, pero disminuye la de los grupos ionizados. Esto concuerda con lo observado por Westerhoff *et al.* (1998) quienes demostraron en sus estudios que el ozono y los radicales libres $\cdot\text{OH}$ oxidan el carbono orgánico produciendo generalmente compuestos moleculares de más bajo peso molecular y más polares, es decir, la ozonación incrementa el contenido de grupos funcionales carboxílicos, incrementando así la hidrofiliidad.

En el caso de las SHF, los grupos inicialmente ionizados, los cuales se detectaron en la m2, ya no aparecieron en esta parte de la titulación en ninguna de las soluciones de estudio. Este comportamiento requiere un mayor análisis, y se sale de los alcances del presente trabajo.

3.2.4.1 Absorbancia UV a 254 nm, carbono orgánico total y color

En la Tabla 3. 5 se muestran los resultados de absorbancia UV a 254 nm, concentración de COT (mg/l) y color (U Pt-Co) de las SHA y SHF al aplicar ozono y sin aplicarlo (valores de referencia).

Tabla 3. 5 Comparación del COT con respecto a la absorbancia UV a 254 nm, el color y la acidez, .

Prueba	SHA							SHF				
	A	B	COT	UV	Color	Grupos ionizados	Grupos protonados	COT	UV	Color	Grupos ionizados	Grupos protonados
	mg/l	min	mg/l	cm ⁻¹	Pt-Co	meq/g	meq/g	mg/l	cm ⁻¹	Pt-Co	meq/g	meq/g
Teórica	5	0	3.82	0.146	80	0.061	0.106	8.25	0.178	124	0.131	0
Blanco	30	0	13.18	0.894	492	0.06	0.135	19.64	0.943	586	0.232	0
Experimento 1												
4	5	10	3.42	0.128	76	0	0.132	6.82	0.126	85	0.155	0
1	30	10	9.23	0.818	475	0.054	0.178	15.8	0.656	518	0.256	0
5	5	20	3.18	0.072	56	0	0.155	5.81	0.086	63	0.159	0
7	30	20	7.95	0.443	413	0.056	0.279	12.83	0.371	473	0.26	0
Repetición del Experimento 1												
2	5	10	3.44	0.133	78	0	0.129	6.86	0.129	83	0.159	0
3	30	10	9.25	0.803	473	0.055	0.177	15.4	0.651	515	0.252	0
8	5	20	3.19	0.075	58	0	0.156	5.86	0.082	66	0.159	0
6	30	20	7.97	0.451	410	0.056	0.278	12.88	0.369	469	0.261	0
Significancia Estadística			A, B, AB	A, B, AB	A, B, AB	A	A, AB	A, B, AB	A, B, AAB	A, B, AB	A	N/A

Dónde: UV = absorbancia UV a 254 nm, COT = carbono orgánico total, Color = color verdadero y N/A = No aplica.

Al oxidar las moléculas húmicas con ozono se espera reducir al máximo el carbono orgánico total, sin generar subproductos que puedan afectar los procesos subsecuentes de potabilización, tratamiento de aguas residuales o al medio ambiente. Los tiempos de ozonación utilizados en este estudio están dentro los considerados normales para un sistema de tratamiento y es interesante notar lo que ocurre con las variables que indican el estado de la molécula antes y después de la ozonación.

Si se compara (de la Figura 3. 6, a la Figura 3. 9) lo que pasa con las SHA al aumentar el tiempo de ozonación desde cero hasta 20 minutos, se observa que a medida que disminuye el COT lo hace también el UV, el color y hasta cierto punto la cantidad de grupos funcionales ionizados. Estos últimos disminuye drásticamente en las SH de menor concentración, pero no siguen el comportamiento del COT cuando la concentración es elevada, de hecho, los grupos funcionales protonados aumentan a medida que el tiempo de ozonación lo hace. Esto indica que, aunque se está eliminando material orgánico, también se está provocando que existan más grupos funcionales disponibles, ya sea por rompimiento de la molécula y/o de dobles y triples enlaces, así como por la apertura de anillos aromáticos.

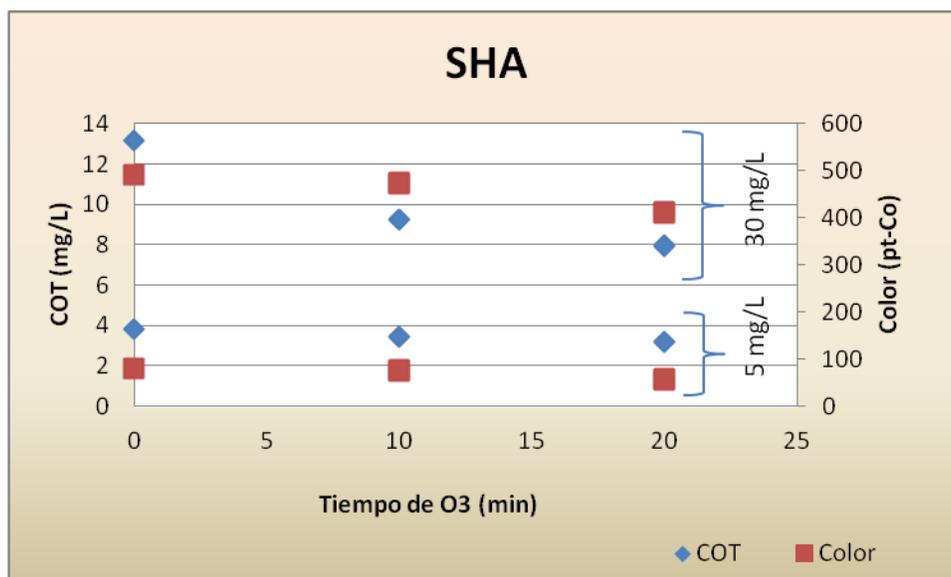


Figura 3. 6 Relación de COT (mg/l) y color de las SHA con y sin oxidación con ozono.

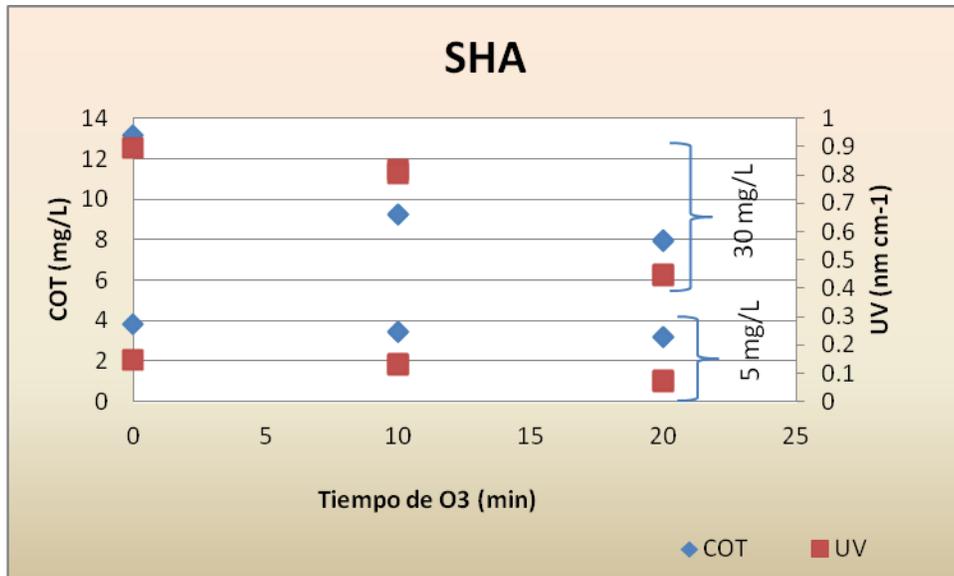


Figura 3. 7 Relación de COT (mg/l) y absorbancia UV a 254 nm de las SHA con y sin ozono

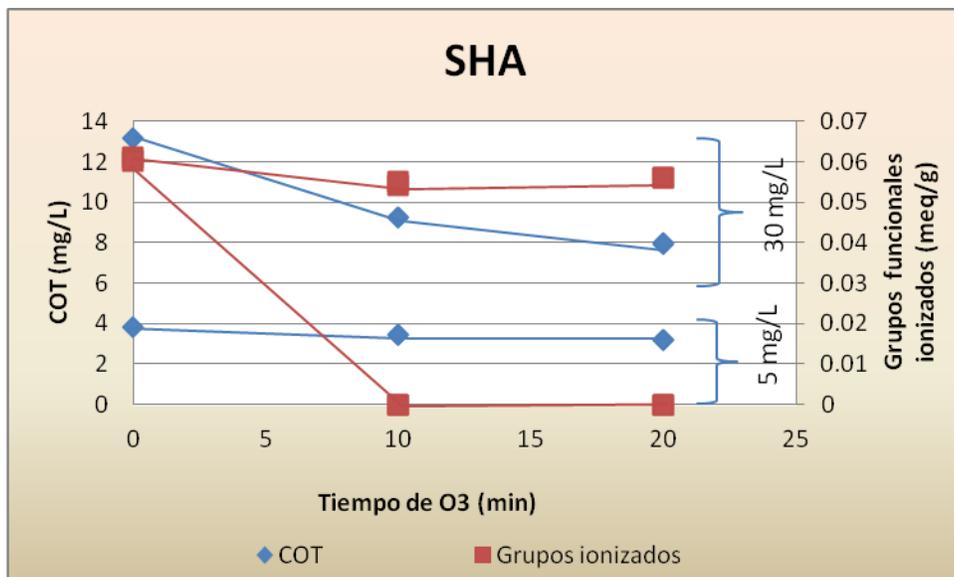


Figura 3. 8 Relación de COT (mg/l) y grupos funcionales ionizados con y sin oxidación con ozono.

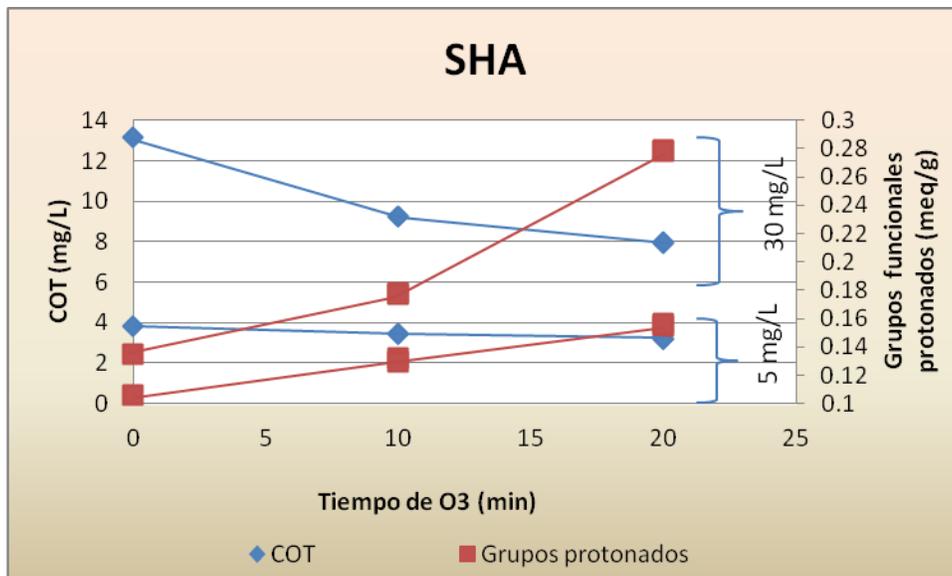


Figura 3. 9 Relación de COT (mg/l) y grupos funcionales protonados con y sin oxidación con ozono

Lo mismo ocurre con las SHF (de la Figura 3. 10 a la Figura 3. 12), con la diferencia que en este caso sólo se detectaron los grupos funcionales ionizados, los cuales aumentan a medida que la molécula es sometida a mayor tiempo de ozonación, sobre todo cuando la concentración es elevada.

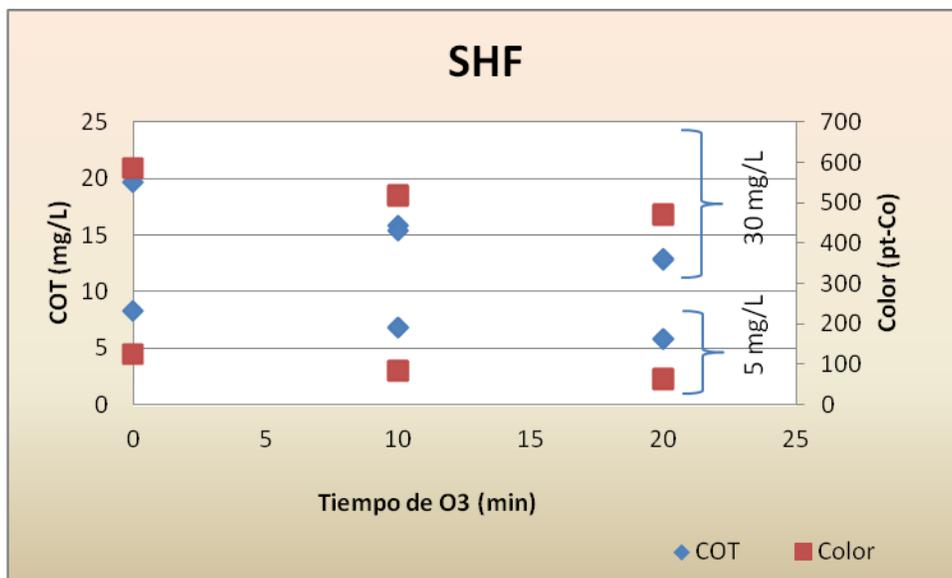


Figura 3. 10 Relación de COT (mg/l) y color de las SHA con y sin oxidación con ozono.

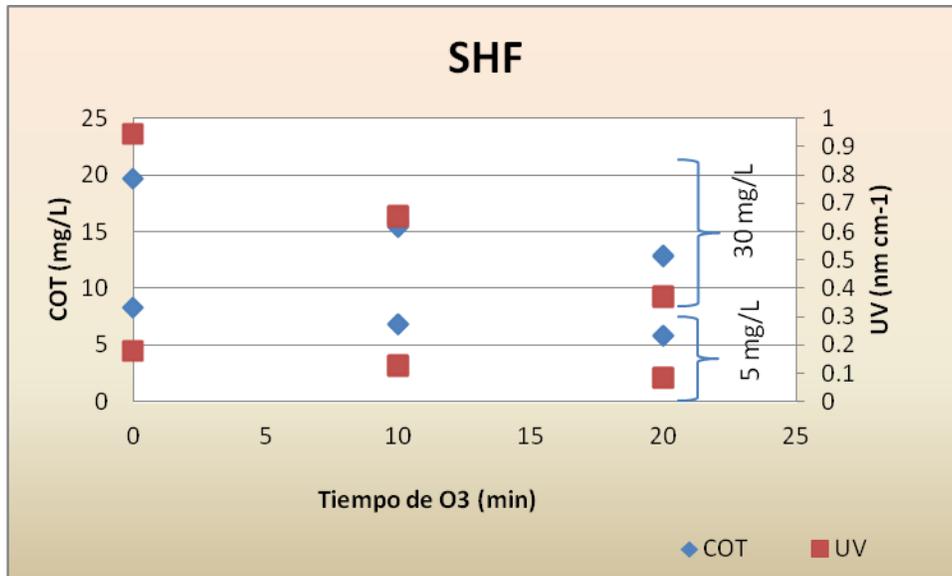


Figura 3. 11 Relación de COT (mg/l) y absorbanza UV a 254 nm de las SHA con y sin ozono

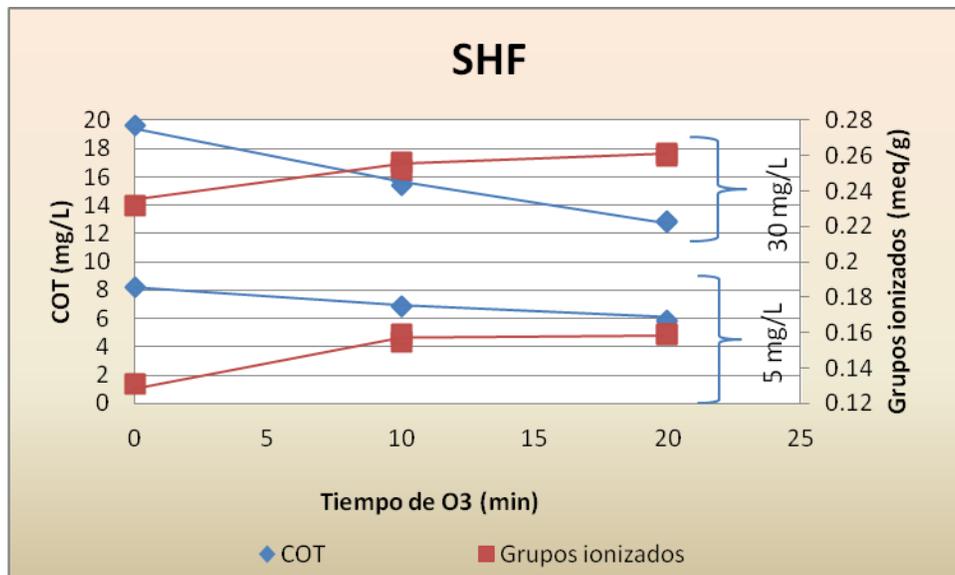


Figura 3. 12 Relación de COT (mg/l) y grupos funcionales ionizados con y sin oxidación con ozono

El análisis estadístico del diseño de experimentos de las SHA Y SHF, arroja como resultado que las variables que tienen un efecto significativo en los valores de COT, absorbanza UV a 254 nm y color, son la concentración de las mismas, el tiempo de ozonación y la interacción entre ambas.

4 CONCLUSIONES

- La titulación conductimétrica es una técnica analítica que permite poner en evidencia los cambios que sufre la estructura de la molécula húmica al variar su concentración, el pH de la solución y al ser sometida a oxidación con ozono.
- Los resultados del presente estudio no permiten distinguir entre la contribución que el ozono y las sales, que se forman al agregar ácido y base para variar el pH, tienen sobre el cambio de la estructura de las sustancias húmicas. Asimismo, la conductividad eléctrica medida en los experimentos, es resultado no sólo de los cambios en la estructura de las sustancias húmicas sino también de las impurezas de iones existentes y de los agregados experimentalmente para modificar pH.
- Las pendientes obtenidas durante la titulación conductimétrica permiten observar que las moléculas húmicas se cierra o abre (dependiendo del pH) modificando su conductividad equivalente y, por lo tanto, la conductividad de la solución, tal como lo establece la literatura de referencia.
- En las condiciones experimentales de este estudio se tienen cambios importantes en la molécula orgánica a concentración de 5 mg/l cuando se somete a oxidación ya que no se observa la presencia de grupos funcionales ionizados indistintamente del tiempo de ozonación.
- El ozono generó una mineralización parcial de la materia orgánica, lo que disminuyó la concentración de COT, pero a la vez aumentó significativamente la acidez de la misma, sin embargo, en las SHA se observó el aumento en los grupos funcionales protonados, mientras que en las SHF fueron los grupos funcionales ionizados. Esto implica que en procesos de coagulación aumente la capacidad de complejación; y en procesos de filtración con membranas con superficies negativas disminuya el ensuciamiento en las mismas, debido al incremento en la repulsión electrostática con los grupos funcionales ácidos.
- Las sustancias húmicas evaluadas presentaron cambios en su estructura molecular al ser sometidas a ozonación, debido a la oxidación de dobles y triples enlaces, así como por la pérdida de anillos aromáticos que confieren color a este tipo de sustancias, lo que se refleja en una disminución de la absorbancia UV a 254 nm y en el contenido de color.

REFERENCIAS

- Akjelkovic T., Perovic J., Purenovic M., Blagojevic S., Nokolic R., Andjelkovic D., Bojic A. (2006). A direct potentiometric titration study of the dissociation of humic acid with selectively blocked functional groups. *Eclética* Vol. 31, No. 3.
- Almendros C. (2004). Investigaciones Basicas sobre el Origen y la Estructura Molecular de las Formas Estables de Materia Orgánica Relacionadas con el Proceso de Secuestro de Carbono en los Suelos. *Edafología*, Vol. 11(2) pp 229 - 248.
- Alvarez P. R.A., Garrido J.J., (2004). Effect of pH on the aggregation of a gray humic acid in colloidal and solid states. Department of Applied Chemistry, Public University of Navarra, Campus Arrosadia, E-31006 Pamplona, Spain.
- Amy G. L., Than L. and Davis M.K. (1999). The effect of the ozonation and activated carbon adsorption trihalomethane speciation. *Water Res.* Vol. 25, pp 191 – 202.
- AWWA. (1990) Seminar Proceeding, Practical Experiences with ozone for organics control and disinfection.
- Aysegul L., Mirat D. G. (2002). The effect of humic acids on nitrobenzene oxidation by ozonation and O₃/UV processes. *Water Research* Vol. 37, pp 1879 – 1889.
- Brechelt A., (2004). Manejo Ecológico del Suelo. Fundación Agricultura y Medio Ambiente. Edita: Red de Acción en Plaguicidas y sus Alternativas para América Latina (RAP-AL)
- Camel V. and Bermond A. (1998). The use of ozone and associated oxidation processes in drinking water treatment. Laboratoire de Chimie Analytique. Institut National Agronomique Paris – Grignon. 16 rue Claude Bernard. 75231 Paris Cedex 05 France. *Water Res.* Vol. 32 No. 11, pp 3208 – 3222.
- Can Z.S., Gurol M., (2003). Formaldehyde formation during ozonation of drinking water. *Ozone Sci. Engin.* Vol. 25, No. 1, pp 41-51.
- Cataldo F., (2003). On the action of ozone on proteins. *Polym. Degrad. Stabil.* Vol. 82, pp 105-114.
- Cuevas A. E., (1995). Estudio del comportamiento del ozono troposférico en el observatorio de Izaña (Tenerife) y su relación con la dinámica atmosférica. Tesis Doctoral, Instituto Nacional de Meteorología, dirigida por la Dra. E. Zurita. Universidad Complutense de Madrid.
- Chang-Nan Ch., Ying-Shih M., Fang-Fong Z., (2001). Reducing the information of disinfection by-products by pre-ozonation. *Chemosphere* Vol. 46, pp 21 – 30.
- Doré M., Legubé, (1985). Mechanism of the reaction of ozone with soluble aromatic pollutants *Ozone: Science and engineering* Vol 2, pp 39 – 54.
- Fielding M., Haley J., Watts C.D., Corless C., Graham N. and Perry R., (1987). Investigation into the effects of chlorine and ozone on selected organic substances in water. On selected organic substances in water. In the proceedings of the second international conference. The role of ozone in water and wastewater treatment edited by D.W. Smith and G.R. Finch, pp 15-32, Edmonton, Alberta.
- Flores O., (1997). Informe sobre filtración en múltiples etapas y desinfección no convencional para el medio rural. Instituto Mexicano de Tecnología del Agua.
- Fukushima M., Tanaka S., Hasebe K., Taga M., Nakamura H., (1994). Interpretation of the acid-base equilibrium of humic acid by a continuous pK distribution and electrostatic model. Division of

Material Science, Graduate School of Environmental Earth Science, Hokkaido Vnicersi & Sapporo 060, Japan.

- Gilbert E., (1988). Biodegradability of ozonation products as a function of COD and DOC elimination by the exampe of humic acids. *Water Resourse Vol. 22*, pp 123- 126.
- Graham N., Preis S., Lambert S., Ma J. and Li G., (1994). The impact of pretreatment with ozone, chlorine dioxide and potassium permanganate on THM formation: laboratory case studies. In *Proceeding of the first International Research Symposium on Water Treatment By-Products*. Poitiers. France, 29 – 30 September. Vol. 1, pp 9.1 – 9.15.
- Gül S. (2001). Effects of ozonation on Characteristics of aquatic fulvic acid. *Cukurova University Faculty of Arts, Science Chemistry Department. Turk J Chem. Vol. 26*, pp287 – 293.
- Gutiérrez P. H., De la Vara S. R., (2008). *Análisis y diseño de experimentos, segunda edición*, Mc Graw Hill.
- Hammes F., Salhi E., Köster O., Kaiser H.P., Egli T., Von Gunten U. (2006). Mechanistic and kinetic evaluation of organic carbon (AOC) formation during the ozonation of drinking water. *Water Res. Vol. 40*, pp2275-2286.
- Hayes M.H., (1989). *Humic substances II*, Jonh Wiley & Sons. A Wiley – Interscience Publicatios. Chicester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore.
- Hoigné J., Bader H., (1981). *The chemistry of ozone in water, process technologies for water treatment*. Plenum publishing corporation, pp 121 - 141.
- Imai D., Dabwan A. A., Kaneco S., Katsuata H., Suzuku T., Kato T., Ohta K., (2009). Degradation of marine humic acids by ozone-initiated radical reactions.
- Jansen S.A., Malaty M., Nwabara S., Jhonson E., Ghabbour E., Davies G., Varnum J.M., (1996). Structural modeling in humic acids. *Mater Sci. Eng. C4*, pp 175-179.
- Kerc A., Bekbolet M. and Saatci A. M. (2002). Sequential oxidation of humic acids by ozonation and photocatalysis. *Marmara University, Faculty of Engineering, Department of Enviromental Engineering*, 34722.
- Killops S.D., (1986). Volatile ozonization products of aquos humic material. *Water Resourse Vol. 20*, pp 153-165.
- Langlais B., Reckhow D.A., Brink D.R., (1991). *Ozone in water treatment, Aplication and Engineering*. Lewis Publishers, Michigan, USA.
- Lawrence J., Tosine H., Onuka F.I. and Comba M. E. (1980). The ozonation of nature waters: product identification. *Ozone Sci Engineering Vol. 2*, pp 55-64.
- Lee L. Y., Ng H. Y., Ong S.L., Hu J.Y., Tao G., Kekre K., Viswanath B., Lay W., and Seah H., (2009). Ozone Biological activated carbon as a pretreatment and recovery. *Water Resource Vol. 43*, pp 3948-3955 pp
- Levenspiel O., (1998). *Ingeniería de las reacciones químicas*. Reverté S.A., Barcelo España, segunda edición.
- Jing L., JiuHui Q., HuiJuan L., RuiPing L., Xul Z. & YiNing H., (2008). Species transformation and structure variation of fulvic acid during ozonation. *Science in China Series B: Chemistry, Vol. 51 No. 4*, pp 373-378.
- MacCarthy P., Malcom R. L., Swift R. S., Michael H., Hayes B., (1990). *Humic Substances II*. John Wiley & Sons Ltd.
- Márquez G. L. C., Hansen A. M., (2010). Efecto de la salinidad en la conformación y composición de un ácido húmico y en la adsorción e atrazina. *Posgrado en Ciencias de la Tierra, Geología Ambiental, Universidad Nacional Autónoma de México*.

- Martin D. A., (1994). Contribution à l'étude des mécanismes d'entraperlage. Influence de la matière humique dans l'inhibition de la croissance cristalline du carbonate de calcium. Thèse de doctorat, université Paris.
- Masini J.C., Abate G., Lima E. C., Hahn L.C., Nakamura M. S., Lichtig J., Nagatomo H. R., (1997). Comparison of methodologies for determination of carboxylic and phenolic groups in humic acids. *Analytica Chimica Acta* 364. 223-233 pp Instituto de Química, Universidade de São Paulo, Caixa Postal 26077, 05599-970, São Paulo, SP, Brazil.
- Masschelein W. J., (1991). *Ozone et ozonation des Eaux* 2ND edn. Technique et documentation. Lavoisier. Paris p 382.
- Metcalf and Eddy, Inc (2003) *Waste water engineering: treatment and reuse*, Fourth edition, McGraw Hill, U.S.A.
- Nawrocki J., Świetlik J., Raczyk-Stanislawiak U., Dąbrowska A., Bilozor S., Ilecki W., (2003). Influence of ozonation conditions on aldehyde and carboxylic acid formation. *Ozone Sci. Eng.* Vol. 25, pp 53-62.
- Norma Oficial Mexicana NOM-014-CONAGUA-2007, Requisitos para la recarga artificial de acuíferos con agua residual tratada.
- Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, "Salud Ambiental, Agua para Uso y Consumo Humano-Límites Permisibles de Calidad y Tratamientos a que se debe Someterse el Agua para su Potabilización".
- Orsetti S., (2010). Estudio de la heterogeneidad de ácidos húmicos en el enlace de cationes. Tesis de doctorado. Universidad de Buenos Aires.
- Oxidation of natural humic acids without deteriorated permeate quality. *J. Chem. Technol. Biot.* Vol. 85, pp 1480-1488
- Ozone-biological activated carbon as a pretreatment process for reverse osmosis brine treatment and recovery. *Water Res.* Vol. 43, pp 3948-3955.
- Patience R.L. (1981). Ozonation of organic materials in portable water. *Water Research Centre Report*.
- Ramírez H. Raúl., (2008). Oxidación con Ozono de un efluente Biológico para la recarga artificial de acuífero. Facultad de Estudios Superiores Zaragoza, Universidad Nacional Autónoma de México. Tesis de Licenciatura.
- Ramírez M. I., (2004). Ozonación de lixiviados estabilizados de rellenos sanitarios para transformar materia orgánica recalcificante soluble. Universidad Nacional Autónoma de México, Tesis de Doctorado.
- Ramírez Q. F., 2010. Subproductos generados en la desinfección del agua. *Técnica Industrial* pp 46-53.
- Rice G. (2002) *Ozono ¿De qué se trata?*, Organización Internacional del Ozono, conferencia regional, México 2002. RICE International Consulting Enterprises.
- Rice R. G., Miller G. W., Robson C. M. and Hill A.G., (1980). Ozone utilization in Europe. *Amer Institute of chemical engineers symposium series* 197, pp 177 - 134.
- Riggle J., Von W. R. (2002). Conductometric characterization of dissolved humic material. *Talanta* Vol. 57, pp 519 – 526.
- Riggle J., Von W. Ray., (2003). Dynamic conductivity measurement in humic and fulvic acid solution. *Open Journal of Physical Chemistry*, Vol 1, pp 55-60.

- Rizzi F.R., Stoll S., Senesi N., Buffle J., (2004). A Transmission Electron Microscopy Study of the Fractal Properties and Aggregation Processes of Humic Acids. *Soil Science* pp 765 – 775.
- Rodríguez V.F. J., (2003). Influencia de Tratamiento con Ozono en los Procesos de Potabilización del Agua. I Jornadas Técnicas de ciencias Ambientales.
- Roustan M., (2007). Application of ozonation process for advanced water and wastewater treatment: Engineering aspects. Curso Instituto de Ingeniería, UNAM.
- Schnitzer M. and Khan S.U., (1985). *Soil organic matter*, Elsevier Scientific Publishing Company.
- Skoog Douglas A., West Donald M. *Química Analítica*.
- Smith J.M. (1998) *Ingeniería de la cinética química*. CECSA, México, décima primera reimpresión.
- Sokratova V.B., Fontibona N.S. and Stravodubtsed D.S., (1982). Oxidation of phenol by ozone in aqueous solutions. *Kobs Khim* 437-438, from chemical abstracts Vol. 97, p 91427.
- Song W., Ravindran V., Koel B.E., Pirbazari M., (2004). Nanofiltration of natural organic matter with H₂O₂/UV pretreatment; fouling alleviation and membrane surface characterization. *J. Membrane Sci.* Vol. 241, pp 143-160.
- Song Y., Dong B., Gao N., Xia S., (2010). Huangpu River water treatment by microfiltration with ozone pretreatment *Desalination* Vol. 250, pp 71-75.
- Stevenson F. J., (1982). *Humus Chemistry – Genesis, composition, reaction*. John Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, pp 1 – 24
- Stevenson F.J., Wiley John & Sons, New York (1982). Chichester, Brisbane *Humus chemistry – genesis, composition, reactions*”.
- Sutzkover-Gutman I., Hasson D., Semiat R., (2010). Humic substances fouling in ultrafiltration processes. *Desalination* Vol. 261, pp 218-231.
- Swietlik J., Sikorska E., (2004). Application of fluorescence spectroscopy in the studies of natural organic matter fractions reactivity with chlorine dioxide and ozone. *Water Res.* Vol. 38, pp 3791-3799.
- Swift R.S., (1989) Molecular weight, size, shape, and charge characteristics of humic substances: some basic considerations, in: M.H.B. Hayes, P. MacCarthy, R.L. Malcolm.
- Swift R.S., (1989), *Humic Substances II, In Search of Structure*, Wiley, New York, USA, 1989, pp 449–466.
- Thurman E.M., (1986). *Organic Geochemistry of Natural Waters*. Martinus Nijhoff Publishers, Dordrecht (The Netherlands).
- Uribe V. A., (1998). Evaluación del Efecto de la Preoxidación en la Filtración Lenta para la Remoción de Materia Orgánica. Tesis de Ingeniería Química. Universidad Autónoma del Estado de Morelos.
- Van G. B., Vinckier L., Van der Briggen C. B., (2009). Ozonation and preozonation of humic acids in nanofiltration concentrates. *Desalin. Water Treat.* Vol 6, pp 217-221.
- Van G. S., Vinckier C., Bobu E., Trabdafir C., Vanelslander J., Braeken L., Van de Bruggen B., (2010). Eightfold increased membrane flux of NF 270
- Van G. S., Braeken L., Van der Bruggen B., (2011). Ozone oxidation for the alleviation of membrane fouling by natural organic matter: A review. *Water research* Vol 45, pp 3551-3570.
- Von G. U., (2003). Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product and product formation. *Water Res.* Vol. 37, pp 1443-1467.
- Wang G.S., Pai S.Y., (2001). Ozonation of dissolved organic matter in biologically treated wastewater effluents. *Ozone Sci. Eng.* Vol. 23, pp 351-358.

- Wert E.C., Ortiz R., F.L., Snyder D.D. S.A., (2007). Formation of oxidation by products from ozonation of wastewater. *Water Res.* Vol. 41, pp 1481-1490.
- Westerhoff P., Debroux J., Aiken G., Amy G., (1998). Ozone-Induced Changes In Natural Organic Matter (NOM) Structure. Department of Civil and Environmental Engineering, Arizona State University.
- Xie Y. and Reckhow D.A., (1993). Identification of trihaloacetaldehydes in ozonated and chlorinated fulvic acid solution. *Analyst* Vol. 118, pp 71 – 72.
- Xie Y.F.,(2004). *Desinfection By-products in Drinking Water*. Lewis, Boca Raton (FL, USA).
- Xiong F., Legube B., (1991). Enhancement of radical chain reactions of ozone in waters in the presence of an aquatic fulvic acid. *Ozone Sci. Eng.* Vol. 13, pp 349-363.
- Zehra S., Can y Gurol M., (2010). Formaldehyde Formation During Ozonation of Drinking Water. *Ozone: Science & Engineering: The Journal of the International Ozone Association*, 25:1, pp 41 – 51.
- Zhang T., Lu J., Ma J., Qiang Z., (2008). Fluorescence spectroscopy characterization of DOM fractions isolated from a filtered river water after ozonation and catalytic ozonation. *Chemosphere* 71, pp 911-921.
- Wandruszka R. V., Bakajova B., (2011). Radical Stabilization in Dissolved Humates. *Open Journal of Physical Chemistry*, Vol. 1, pp 55-60.
- Yen-Hui L. Hsin-Jung H., (2011). Characteristics transformation of humic acid during ozonation and biofiltration treatment processes. *Water Environment research*, Vol. 83, No. 5, pp 450.

ANEXOS

ANEXO A

Análisis estadístico del diseño de experimentos 2² de SHA

Protonación de grupos funcionales inicialmente ionizados (m2)

El análisis de varianza de los resultados mostrados en la Tabla A. 1, indica que la concentración de las SHA tiene un efecto significativo sobre la pendiente m2, ya que el valor P- fue menor al de F, significancia prefijada ($\alpha = 0.05$).

El coeficiente de determinación R-cuadrada fue de 99.99%, por encima del 70% recomendado para asegurar una buena explicación de la variabilidad presente en los datos, esto indica que la concentración de las SHA afecta significativamente la existencia de grupos funcionales inicialmente ionizados, sin importar el tiempo de ozonación.

Tabla A. 1 Análisis de varianza de la pendiente m2

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:Concentración	468.945	1	468.945	60025.00	0.0000
B:Tiempo ozonación	0.0078125	1	0.0078125	1.00	0.3910
AB	0.0078125	1	0.0078125	1.00	0.3910
Error total	0.0234375	3	0.0078125		
Total (corr.)	468.992	7			
R-cuadrada = 99.99 %					

La gráfica de superficie Figura A. 1 de la permite visualizar la respuesta de las ocho pruebas realizadas en sus correspondientes niveles factoriales.

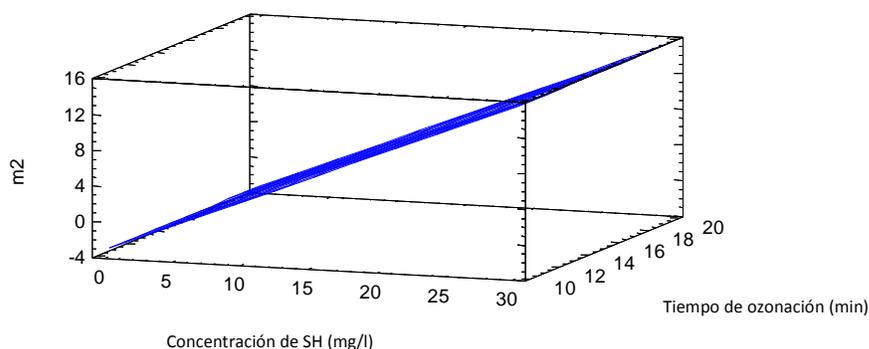


Figura A. 1 Gráfica de superficie de la protonación de los grupos funcionales inicialmente ionizados (m2)

Exceso de HCl (m3)

El análisis de varianza de la Tabla A. 2 indica que, tanto la concentración de las SH como el tiempo de ozonación, tienen un efecto significativo sobre el valor de la pendiente m3 (siendo el primer factor más significativo que el segundo), ya que los valores-P fueron menores al valor de referencia ($\alpha = 0.05$), con un coeficiente de determinación R-cuadrada de 99.78%.

De acuerdo al análisis de resultados se concluye que la concentración de las SH y el tiempo de ozonación son factores que afectan significativamente la manera de reaccionar de la molécula húmica con la disminución del pH.

Tabla A. 2 Análisis de la varianza de la pendiente m3.

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:Concentración	12.2512	1	12.2512	1263.02	0.0000
B:Tiempo ozonación	0.98	1	0.98	101.03	0.0021
AB	0.07605	1	0.07605	7.84	0.0679
Error total	0.0291	3	0.0097		
Total (corr.)	13.4932	7			
R-cuadrada = 99.78 %					

La gráfica de superficie de la Figura A. 2 permite visualizar cómo la concentración de las SHA y el tiempo de ozonación afectan el valor de la pendiente. A menor concentración de SHA el valor de m3 se aproxima a la teórica calculada sin estas (85.2), y a las dos concentraciones de estudio, el mayor tiempo de ozonación disminuye el valor de la pendiente.

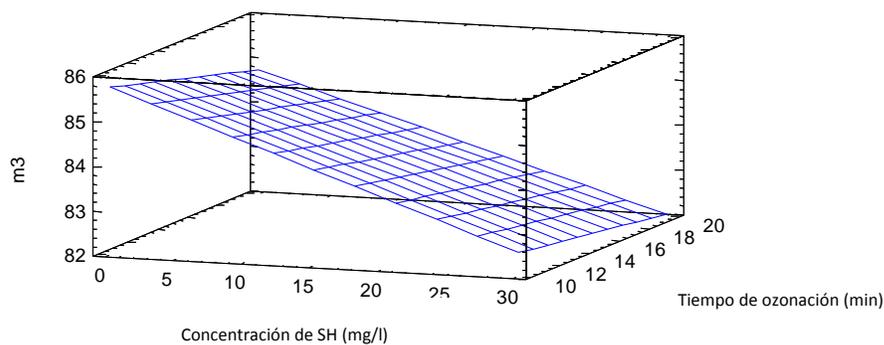


Figura A. 2 Gráfica de superficie del exceso de HCl.

Neutralización del exceso de HCl (m4)

El análisis de varianza de la Tabla A. 3 indica que la concentración de las SHA tiene un efecto significativo sobre la pendiente m4 ya que el valor-P fue menor al valor de referencia ($\alpha = 0.05$), con un coeficiente de determinación R-cuadrada de 88.98 %.Esto indica que la concentración de las SH afecta significativamente la conductividad de la solución durante la titulación, sin importar el tiempo de ozonación.

Tabla A. 3 Análisis de varianza de la neutralización del exceso de HCl (m4)

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:Concentración	0.26645	1	0.26645	11.75	0.0416
B:Tiempo ozonación	0.14045	1	0.14045	6.19	0.0886
AB	0.0128	1	0.0128	0.56	0.5071
Error total	0.06805	3	0.0226833		
Total (corr.)	0.6178	7			
R-cuadrada = 88.98%					

En la gráfica de superficie de la Figura A. 3 se observa que la concentración de las SHA afecta el valor de la pendiente; a mayor concentración el valor de la pendiente m4 se aproxima más a la teórica (-60), sin importar el tiempo de ozonación.

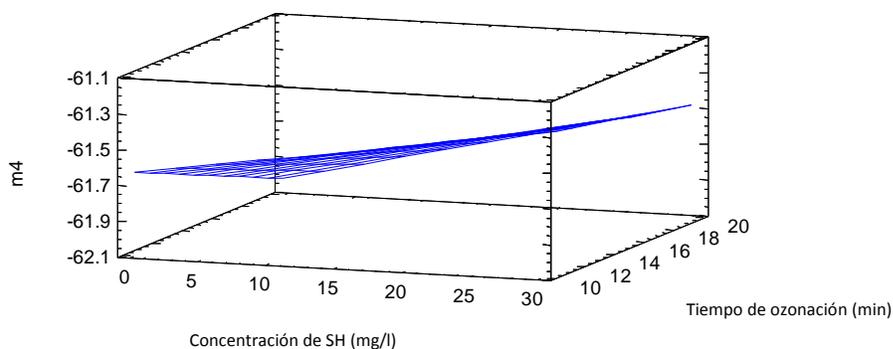


Figura A. 3 Gráfica de superficie de la neutralización del exceso de HCl.

Ionización de los Grupos Funcionales Protonados (m5).

El análisis de varianza del diseño de experimentos muestra (Tabla A. 4), que el tiempo de ozonación y su interacción con la concentración de SHA, tienen un efecto significativo sobre el valor de la pendiente m5, teniendo ambos prácticamente la misma significancia ya que los valores-P fueron muy semejantes entre sí y menores al valor de referencia ($\alpha = 0.05$), con un coeficiente de determinación R-cuadrada de 99.39 %.

Tabla A. 4 Análisis de varianza de la neutralización de grupos funcionales protonados (m5)

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:Concentración	0.400513	1	0.400513	6.95	0.0779
B:Tiempo ozonación	14.7696	1	14.7696	256.36	0.0005
AB	13.2355	1	13.2355	229.73	0.0006
Error total	0.172837	3	0.0576125		
Total (corr.)	28.5806	7			
R-cuadrada = 99.39%					

En la gráfica de superficie de la Figura A. 4 se observa que a un nivel bajo de concentración de SHA (5 mg/l) y de tiempo de ozonación, la pendiente presenta un valor aproximadamente igual al que se obtiene teóricamente (25.3), mientras que a un nivel alto del tiempo de ozonación la pendiente es significativamente mayor. A concentraciones altas de SHA (30 mg/l) la pendiente es mayor a la teórica, pero el ozono no influye significativamente en el valor de esta.

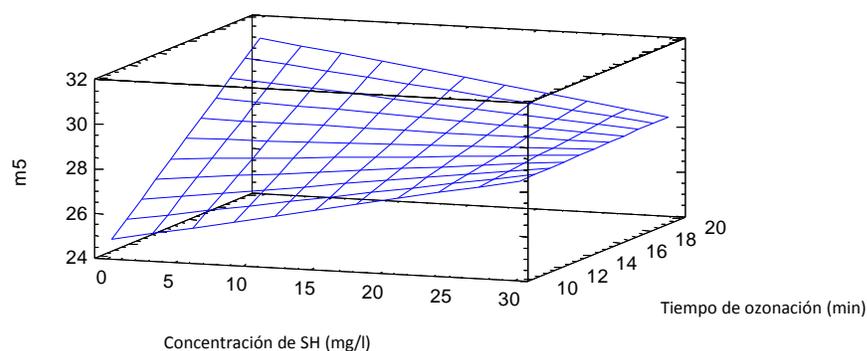


Figura A. 4 Gráfica de superficie de la neutralización de grupos funcionales protonados (m5).

Exceso de NaOH (m6)

El análisis de varianza de la Tabla A. 5 indica que la concentración de SHA y su interacción con el tiempo de ozonación tienen un efecto significativo (más significativo el segundo que el primero) sobre la pendiente m6, ya que los valores-P fueron menores al valor de referencia ($\alpha = 0.05$) y con un coeficiente de determinación R-cuadrada de 92.55%.

Tabla A. 5 Análisis de varianza del exceso de NaOH (m6)

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:Concentración	0.308112	1	0.308112	10.97	0.0453
B:Tiempo ozonación	0.221112	1	0.221112	7.87	0.0675
AB	0.577812	1	0.577812	20.58	0.0201
Error total	0.0842375	3	0.0280792		
Total (corr.)	1.19579	7			
R-cuadrada = 92.95%					

La gráfica de superficie de la Figura A. 5 permite visualizar que al nivel bajo de concentración de SH (5 mg/l) y bajo nivel de tiempo de ozonación, el valor de la pendiente se acerca más al que se obtiene teóricamente (49.8), mientras que a una concentración alta el valor de la pendiente disminuye sin importar el nivel del tiempo de ozonación. El ozono sólo afecta significativamente cuando la concentración es baja.

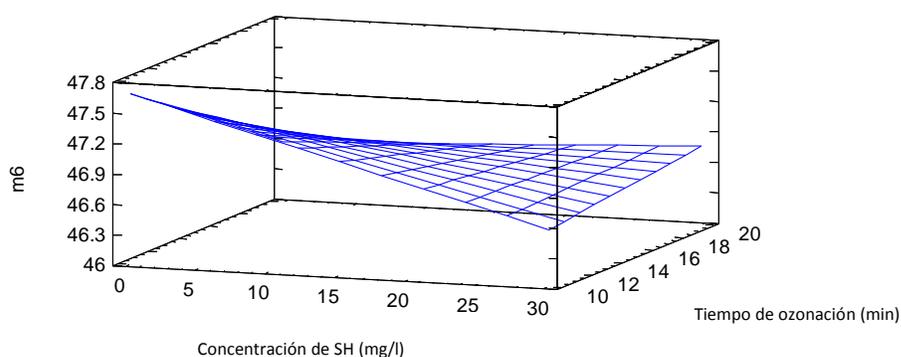


Figura A. 5 Gráfica de superficie del exceso de iones OH^- (m6).

Cuantificación de los grupos funcionales inicialmente ionizados (ml 2)

El análisis de varianza de la Tabla A. 6 indica que la concentración de las SHA, tiene un efecto significativo sobre la cantidad de grupos funcionales inicialmente ionizados y que se protonaron con el HCl agregado hasta el cambio de pendiente. El valor-P fue menor al valor de referencia ($\alpha = 0.05$), con un coeficiente de determinación R-cuadrada de 99.99%.

Tabla A. 6 Análisis de varianza de la cuantificación de los grupos funcionales inicialmente ionizados (ml 2).

Fuente	Suma de Cuadros	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:Concentración	0.610513	1	0.610513	48841.00	0.0000
B:Tiempo ozonación	0.0001125	1	0.0001125	9.00	0.0577
AB	0.0001125	1	0.0001125	9.00	0.0577
Error total	0.0000375	3	0.0000125		
Total (corr.)	0.610788	7			
R-cuadrada = 99.99 %					

La gráfica de superficie de la Figura A. 6 muestra que a concentraciones bajas de SH (5 mg/l) no existen grupos funcionales ionizados ni cuando la molécula es ozonada por más tiempo; sin embargo, a concentraciones mayores de SH (30 mg/l) sí se presentan grupos funcionales ionizados correspondiendo a una cantidad de 0.5 ml = 0.05 meq grupos funcionales ionizados /gr materia orgánica natural.

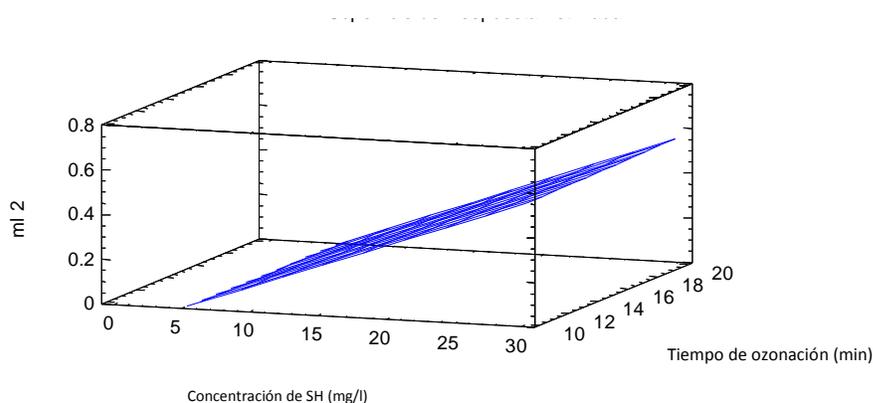


Figura A. 6 Gráfica de superficie de la cuantificación de grupos funcionales inicialmente ionizados.

Esto indica a una concentración alta de SHA (30 mg/l) existe una pequeña cantidad de grupos funcionales de forma ionizada y que el protón (H^+) añadido del HCl reacciona con ellos.

Cuantificación de la neutralización de los grupos funcionales protonados (ml 5)

El análisis de varianza de los resultados (Tabla A. 7) indica que la concentración, el tiempo de ozonación y la interacción entre ambos factores, tienen un efecto significativo sobre la cantidad de grupos funcionales que se pueden ionizar, ya que los valores-P fueron menores al valor de referencia ($\alpha = 0.05$) y con un coeficiente de determinación R-cuadrada de 99.98%.

Tabla A. 7 Análisis de varianza de la cuantificación de la neutralización de grupos funcionales protonados (ml5).

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:Concentración	1.445	1	1.445	10837.50	0.0000
B:Tiempo ozonación	0.7938	1	0.7938	5953.50	0.0000
AB	0.2888	1	0.2888	2166.00	0.0000
Error total	0.0004	3	0.000133333		
Total (corr.)	2.5282	7			
R-cuadrada = 99.98 %					

La gráfica de superficie de la Figura A. 7 permite observar que tanto la concentración de las SHA como el tiempo de ozonación afectan significativamente la cantidad de grupos funcionales protonados; a ambas concentraciones el tiempo de ozonación aumenta la cantidad de grupos funcionales protonados, observándose más pronunciado este efecto a concentración de SHA de 30 mg/l. Esto pudiera decir, de acuerdo a lo que resultó en las etapas anteriores y en esta, que el ozono favorece la presencia de grupos protonados, pero disminuye los grupos ionizados.

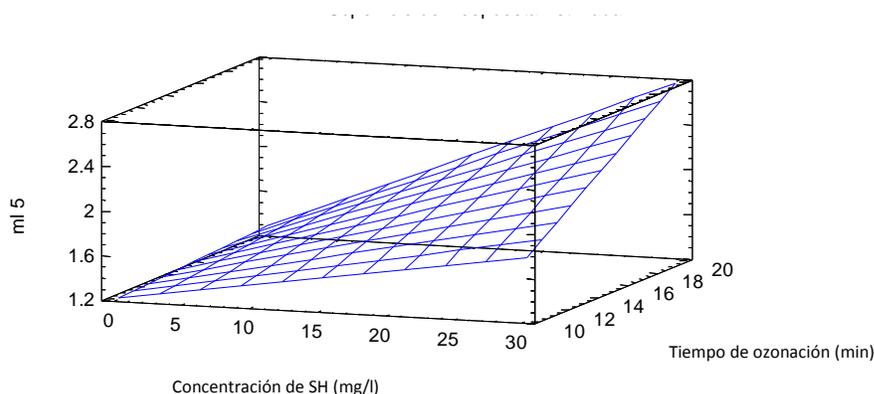


Figura A. 7 Gráfica de superficie de la cuantificación de la neutralización de grupos funcionales protonados.

Absorbancia UV a 254 nm

El análisis de varianza de la Tabla A. 8 indica que tanto la concentración de SHA, el tiempo de ozonación y la interacción entre ambos factores tienen un efecto significativo sobre la absorbancia UV a 254 nm ya que los valores-P fueron menores al valor de referencia ($\alpha = 0.05$) y con un coeficiente de determinación R-cuadrada fue de 99.97 %. Esto indica que la concentración de SHA, el tiempo de ozonación y la interacción entre ambos factores, afectan significativamente a los grupos cromóforos de la molécula orgánica.

Tabla A. 8 Análisis de varianza de la absorbancia UV a 254 nm

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:Concentración	0.554931	1	0.554931	10316.30	0.0000
B:Tiempo ozonación	0.0884101	1	0.0884101	1643.57	0.0000
AB	0.0469711	1	0.0469711	873.20	0.0001
Error total	0.000161375	3	0.0000537917		
Total (corr.)	0.690474	7			
R-cuadrada = 99.97%					

La gráfica de superficie de la Figura A. 8 permite visualizar que a la concentración baja de SH (5 mg/l), la absorbancia es pequeña (≈ 0.1), mientras que a 30 mg/l la absorbancia es significativamente mayor. En ambas concentraciones se observa una disminución de la Absorbancia UV a 254 nm con el aumento del tiempo de ozonación.

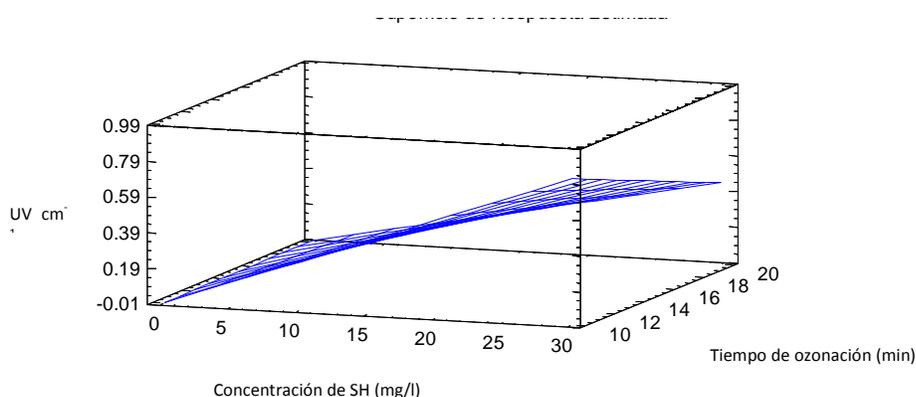


Figura A. 8 Gráfica de superficie de la absorbancia UV a 254 nm

Concentración de COT

El análisis de varianza de la Tabla A. 9 indica que tanto la concentración de SHA, el tiempo de ozonación y la interacción entre ambos factores tienen un efecto significativo sobre la oxidación de la materia orgánica, medida en este caso como COT ya que los valores-P fueron menores al valor de referencia ($\alpha = 0.05$) y con un coeficiente de determinación R-cuadrada de 99.99%.

Tabla A. 9 Análisis de varianza de la oxidación de COT

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:Concentración	56.0211	1	56.0211	4481688.99	0.0000
B:Tiempo de ozonación	1.16281	1	1.16281	93025.00	0.0000
AB	0.535613	1	0.535613	42849.00	0.0000
Error total	0.0000375	3	0.0000125		
Total (corr.)	57.7202	7			
R-cuadrada = 99.99%					

La gráfica de superficie de la Figura A. 9 permite visualizar que tanto la concentración de SH, el tiempo de ozonación y la interacción entre ambos factores afectan significativamente la concentración del COT, a ambas concentraciones de estudio (5 y 30 mg/l) se tiene una disminución de este con el aumento del tiempo de ozonación, es decir, hay una ligera oxidación de la materia orgánica, pero sin eliminarla completamente.

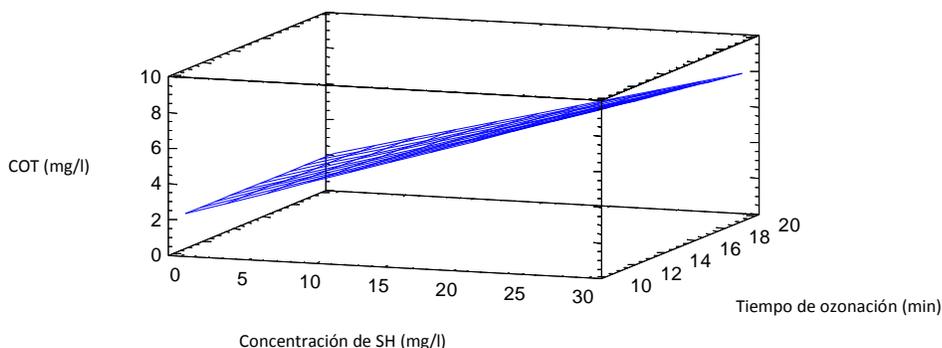


Figura A. 9 Gráfica de superficie de oxidación de COT.

Contenido de color

El análisis de varianza de los resultados (Tabla A. 10) indica que la concentración de las SHA, el tiempo de ozonación y la interacción entre ambos factores tienen un efecto significativo sobre la remoción de color ya que los valores-P fueron menores al valor de referencia ($\alpha = 0.05$) y con un coeficiente de determinación R-cuadrada de 99.99%.

Tabla A. 10 Análisis de varianza para el contenido de color

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:Concentración	282376.	1	282376.	81650.93	0.0000
B:Tiempo de ozonación	3403.13	1	3403.13	984.04	0.0001
AB	903.125	1	903.125	261.14	0.0005
Error total	10.375	3	3.45833		
Total (corr.)	286693.	7			
R-cuadrada = 99.99%					

La gráfica de superficie de la Figura A. 10 permite visualizar que la concentración de las SHA, el tiempo de ozonación y la interacción entre ambos factores favorecen la remoción del contenido de color de las soluciones con estas moléculas orgánicas.

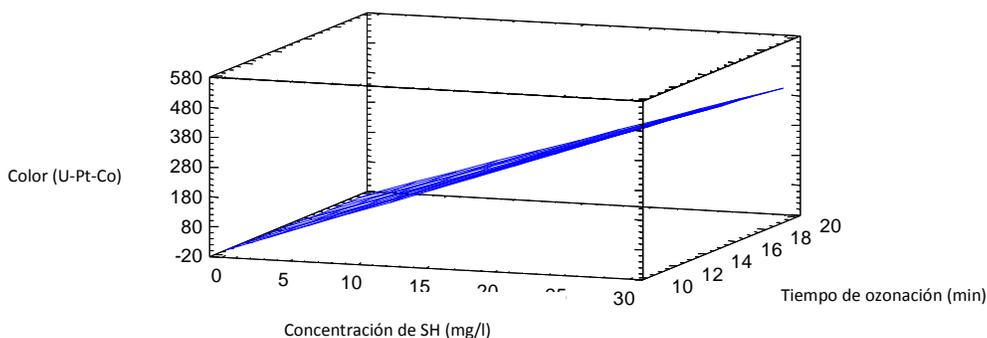


Figura A. 10 Gráfica de superficie de contenido de color.

La Figura A. 10 muestra que a ambas concentraciones de SH (5 y 30 mg/l) al aumentar el tiempo de ozonación produce un decremento en este parámetro, lo cual no es fácil de apreciar debido a la amplia escala de la gráfica.

ANEXO B

Análisis estadístico del diseño de experimentos de SHF

Neutralización de NaOH (m1).

El análisis de varianza de los resultados del diseño de la Tabla B 1 indica que la concentración de las SHF, el tiempo de ozonación y la interacción entre ambos factores tienen un efecto significativo sobre la pendiente m1 ya que los valores-P de cada uno fueron menores al valor de referencia ($\alpha = 0.05$) y con un coeficiente de determinación R-cuadrada de 99.99%.

Tabla B. 1 Análisis de Varianza de la Neutralización de NaOH (m1).

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:Concentración	1412.46	1	1412.46	1160927.05	0.0000
B:Tiempo de ozonación	0.2738	1	0.2738	225.04	0.0006
AB	0.2738	1	0.2738	225.04	0.0006
Error total	0.00365	3	0.00121667		
Total (corr.)	1413.01	7			
R-cuadrada = 99.99%					

La gráfica de superficie de la Figura B. 1 muestra que al utilizar el nivel bajo de concentración de SHF (5 mg/l) la pendiente presenta un valor aproximado al valor teórico cuando sólo están presentes los iones Na^+ y Cl^- (25.3). Esto indica que los iones OH^- no quedan libres en la solución porque interactúan con el H^+ añadido.

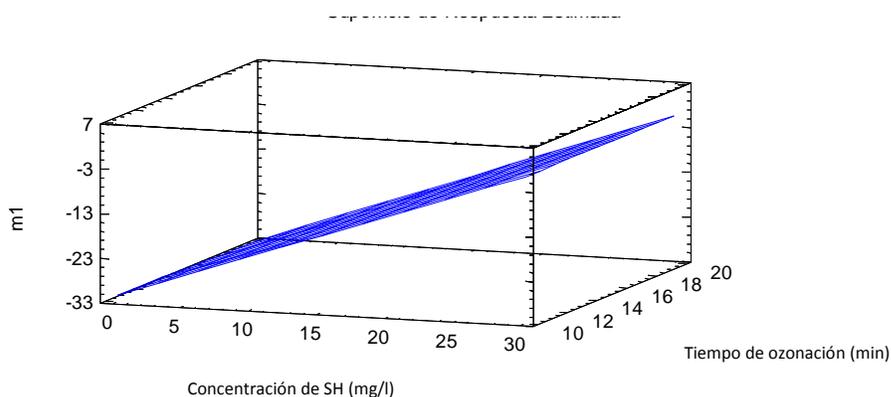


Figura B. 1 Gráfica de Superficie de la Neutralización de NaOH libre (m1).

Protonación de los grupos funcionales ionizados (m2)

El análisis de varianza de los resultados del diseño de la Tabla B. 2 indica que la concentración de SHF y el tiempo de ozonación, tienen un efecto significativo sobre la pendiente m2 ya que los valores-P fueron menores al valor de referencia ($\alpha = 0.05$) con un coeficiente de determinación R-cuadrada de 97.93%.

Tabla B. 2 Análisis de Varianza de la pendiente m2.

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:Concentración	0.49005	1	0.49005	123.54	0.0016
B:Tiempo de ozonación	0.0722	1	0.0722	18.20	0.0236
AB	0.0018	1	0.0018	0.45	0.5488
Error total	0.0119	3	0.00396667		
R-cuadrada = 97.93%					

La gráfica de superficie de la Figura B. 2 permite visualizar cómo la concentración de las SH y el tiempo de ozonación afectan la pendiente.

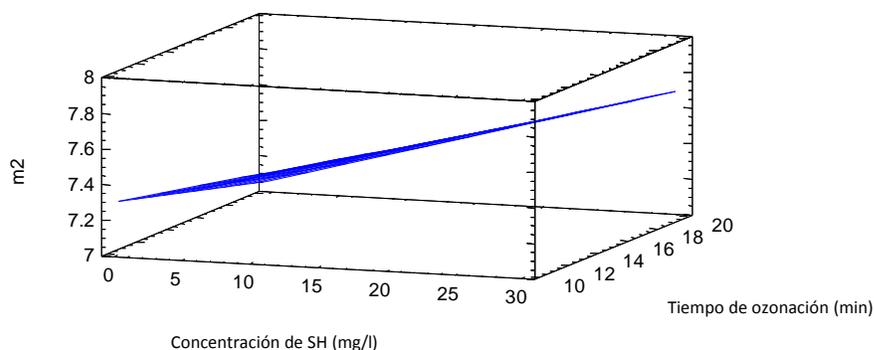


Figura B. 2 Gráfica de Superficie de la protonación de los grupos funcionales ionizados (m2)

La Figura muestra que a ambas concentraciones de estudio el valor de la pendiente m2 disminuye ligeramente al aumentar el tiempo de ozonación y son menores al valor teórico (15.2).

Exceso del HCl (m3).

El análisis de varianza de la Tabla B. 3 indica que, la concentración de las SHF y el tiempo de ozonación, tienen un efecto significativo sobre el valor de la pendiente m3, ya que los valores-P fueron menores al valor de referencia ($\alpha = 0.05$), con un coeficiente de determinación R-cuadrada de 95.46%.

El análisis de diseño concluye que la concentración de las SHF y el tiempo de ozonación son factores que afectan significativamente la estructura de la molécula húmica con la disminución de pH.

Tabla B. 3 Análisis de Varianza de la pendiente m3.

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:Concentración	3.13751	1	3.13751	32.24	0.0108
B:Tiempo de ozonación	2.72611	1	2.72611	28.01	0.0132
AB	0.0276125	1	0.0276125	0.28	0.6312
Error total	0.291938	3	0.0973125		
Total (corr.)	6.43169	7			
R-cuadrada = 95.46%					

La gráfica de superficie de la Figura B. 3 permite visualizar como la concentración de las SHF y el tiempo de ozonación afectan el valor de la pendiente. A concentración baja de SH (5mg/l) el valor de la pendiente m3 se aproxima al valor teórico (85.2) y a las dos concentraciones de estudio, al aumentar el tiempo de ozonación disminuye la pendiente.

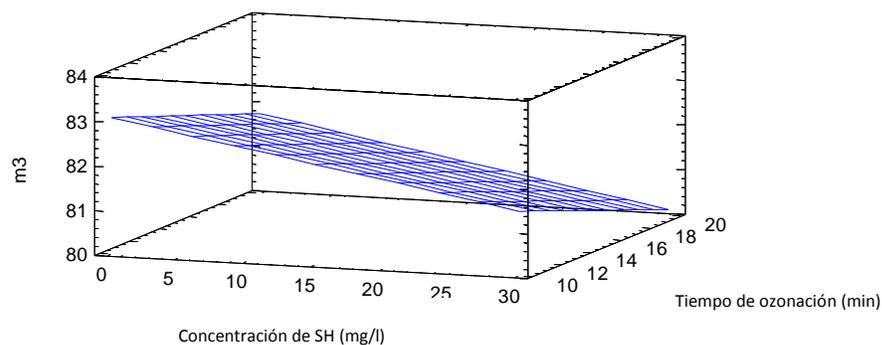


Figura B. 3 Gráfica de Superficie de exceso de HCl

Neutralización del exceso del HCl (m4).

El análisis de varianza de la Tabla B. 4 indica que el tiempo de ozonación tiene un efecto significativo sobre la pendiente m4 ya que el valor-P fue menor al valor de referencia ($\alpha = 0.05$), con un coeficiente de determinación R-cuadrada de 95.22%.

Esto indica que la el tiempo de ozonación afecta significativamente la conductividad de la solución durante la titulación sin importar la concentración de las SHF.

Tabla B. 4 Análisis de varianza de la neutralización del exceso de HCl (m4)

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:Concentración	0.0000125	1	0.0000125	0.00	0.9636
B:Tiempo de ozonación	0.285012	1	0.285012	56.11	0.0049
AB	0.0171125	1	0.0171125	3.37	0.1638
Error total	0.0152375	3	0.00507917		
Total (corr.)	0.318887	7			
R-cuadrada = 95.22%					

En la gráfica de superficie de la Figura B. 4 se visualiza que el tiempo de ozonación afecta el valor de la pendiente, teniendo el valor más alejado al teórico en los niveles altos de concentración de SHF y tiempo de ozonación.

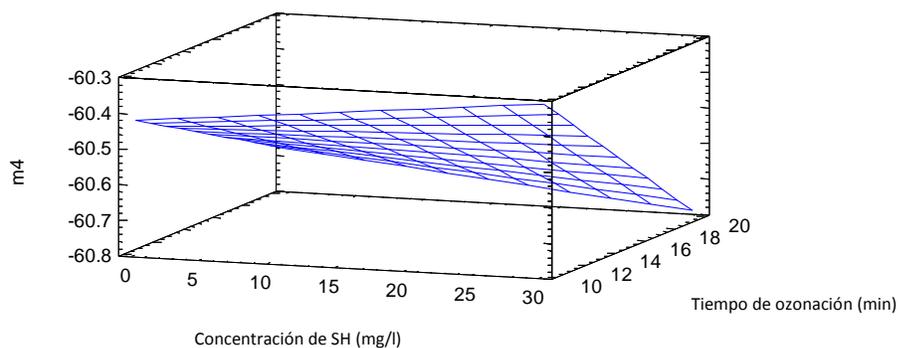


Figura B. 4 Gráfica de superficie de la Neutralización del Exceso de HCl

Exceso de NaOH (m6)

El análisis de varianza de la Tabla B. 5 indica que la concentración de las SHF, el tiempo de ozonación y la interacción entre ambos factores (siendo más significativo el primero) tienen un efecto significativo sobre la pendiente m6 ya que los valores-P de fueron menores al valor de referencia ($\alpha = 0.05$) y con un coeficiente de determinación R-cuadrada de 98.03%.

Tabla B. 5 Análisis de varianza del exceso de NaOH (m6).

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:Concentración	0.143113	1	0.143113	65.67	0.0039
B:Tiempo de ozonación	0.122513	1	0.122513	56.22	0.0049
AB	0.0300125	1	0.0300125	13.77	0.0340
Error total	0.0065375	3	0.00217917		
Total (corr.)	0.332188	7			
R-cuadrada = 98.03%					

La gráfica de superficie de la Figura B. 5 permite visualizar que al nivel bajo de concentración de SHF (5 mg/l) el valor de la pendiente disminuye con el aumento en el tiempo de ozonación. El ozono sólo afecta significativamente cuando la concentración es baja.

La respuesta del efecto representa que en nivel máximos de concentración de SHF (30 mg/l) y nivel bajo de tiempo de ozonación (10 min) el valor de la pendiente se aproxima más al valor teórico ($m6 = 49.84$).

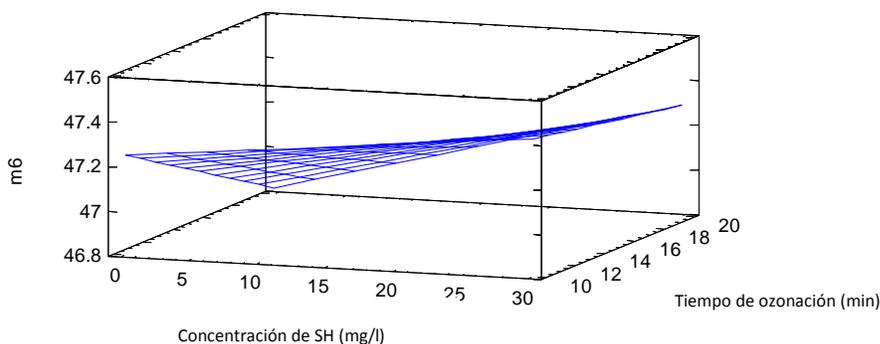


Figura B. 5 Gráfica de Superficie del Exceso de NaOH (m6).

Cuantificación de la Neutralización de NaOH (ml 1)

El análisis de varianza de la Tabla B. 6 indica que la concentración de SHF, el tiempo de ozonación y la interacción entre ambos factores tienen un efecto significativo sobre la cantidad de OH^- libres que son neutralizados al agregar protones (H^+). Los valores-P fueron menores al valor de referencia ($\alpha = 0.05$) con un coeficiente de determinación R-cuadrada de 99.98%.

Tabla B. 6 Análisis de varianza de la cuantificación de los OH^- .

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:Concentración	3.5912	1	3.5912	17956.00	0.0000
B:Tiempo de ozonación	0.0288	1	0.0288	144.00	0.0012
AB	0.0288	1	0.0288	144.00	0.0012
Error total	0.0006	3	0.0002		
Total (corr.)	3.6496	7			
R-cuadrada = 99.98%					

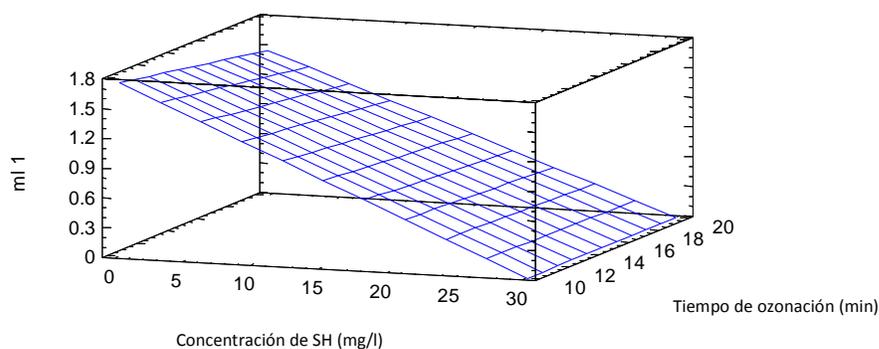


Figura B. 6 Gráfica de superficie de la cuantificación de los OH^- libres

La Figura B. 6 muestra que al utilizar una concentración alta de SHF (30 mg/l) no se presentan iones OH^- libres sin importar el tiempo de ozonación; por el contrario para concentración baja de SH (5 mg/l) si se presentan iones OH^- libres correspondiendo a una cantidad de 1.44 ml = 0.14 meq OH^- /g disminuyendo ligeramente con el aumento del tiempo de ozonación.

Esto indica que a concentración baja de SHF (5 mg/l) existe una pequeña cantidad de iones OH^- libres y que el protón (H^+) añadido del HCl reacciona con ellos.

Cuantificación de la protonación de los grupos funcionales ionizados (ml2).

El análisis de varianza de la Tabla B. 7 indica que la concentración de SHF, tiene un efecto significativo sobre la cantidad de grupos funcionales inicialmente ionizados y que se protonaron con el HCl adicionado hasta el cambio de pendiente. El valor-P que fue menor al valor de referencia ($\alpha = 0.05$) y con un coeficiente de determinación R-cuadrada de 99.91%.

Tabla B. 7 Análisis de varianza de la cuantificación de los grupos funcionales inicialmente ionizados (ml 2).

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:Concentración	1.97011	1	1.97011	3609.37	0.0000
B:Tiempo de ozonación	0.0036125	1	0.0036125	6.62	0.0823
AB	0.0010125	1	0.0010125	1.85	0.2665
Error total	0.0016375	3	0.000545833		
Total (corr.)	1.97639	7			
R-cuadrada = 99.91%					

La Figura B. 7 muestra que la cantidad de grupos funcionales protonados está directamente relacionada a la concentración de las SHF, a mayor concentración se tiene mayor cantidad de grupos funcionales protonados; el cambio de nivel en el tiempo de ozonación no representa un impacto en la respuesta.

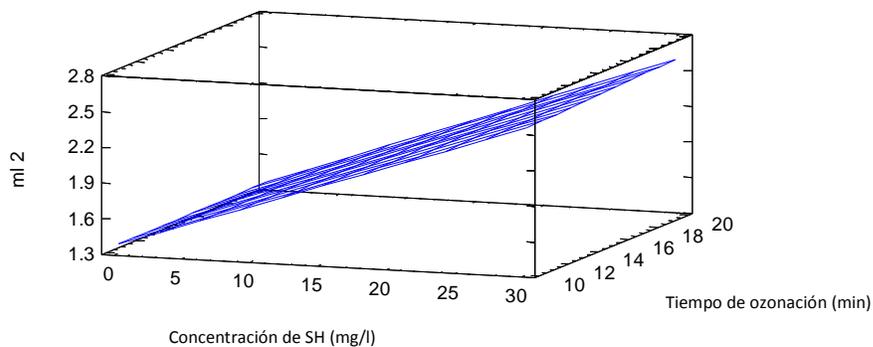


Figura B. 7 Gráfica de superficie de la cuantificación de los grupos funcionales inicialmente ionizados (ml 2).

Absorbancia UV a 254 nm

El análisis de varianza de los resultados (Tabla B. 8) indica que tanto la concentración de SHF, el tiempo de ozonación y la interacción entre ambos efectos tienen un efecto significativo la absorbancia UV a 254 nm ya que los valores-P fueron menores al valor de referencia ($\alpha = 0.05$) y con un coeficiente de determinación R-cuadrada fue de 99.99%.

Tabla B. 8 Análisis de varianza de la absorbancia UV a 254 nm.

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:Concentración	0.329672	1	0.329672	52053.47	0.0000
B:Tiempo de ozonación	0.0534645	1	0.0534645	8441.76	0.0000
AB	0.0288	1	0.0288	4547.37	0.0000
Error total	0.000019	3	0.00000633333		
Total (corr.)	0.411964	7			
R-cuadrada = 99.99%					

La gráfica de superficie de la Figura B. 8 permite visualizar que a concentración baja de SHF (5 mg/l), la absorbancia es pequeña (0.1), mientras que a concentración alta de SH (30 mg/l) la absorbancia es significativamente mayor (0.9). En ambas concentraciones de estudio se observa una disminución de la absorbancia de UV con el aumento del tiempo de ozonación.

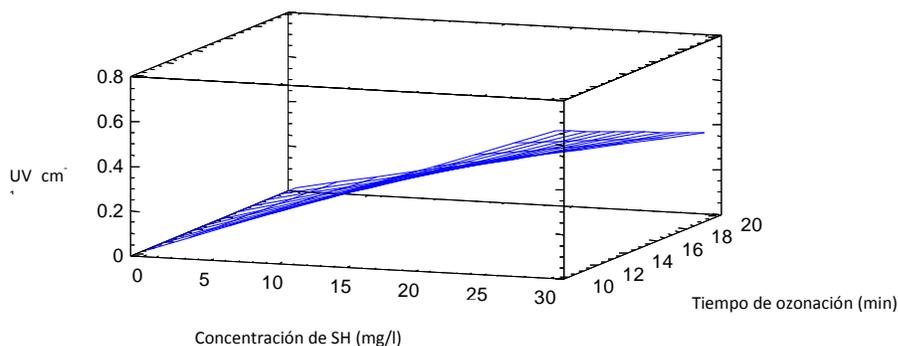


Figura B. 8 Gráfica de superficie de la absorbancia UV a 254 nm

Concentración de COT

El análisis de varianza de la Tabla B. 9 indica que la concentración de SHF, el tiempo de ozonación y la interacción entre ambos factores tienen un efecto significativo sobre la oxidación de la oxidación de la materia orgánica, medida en este caso como COT (siendo más significativo la concentración de SH) ya que los valores-P fueron menores al valor de referencia ($\alpha = 0.05$) y con un coeficiente de determinación R-cuadrada de 99.94%.

Tabla B. 9 Análisis de varianza de la oxidación de COT

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:Concentración	124.504	1	124.504	4990.15	0.0000
B:Tiempo de ozonación	7.03125	1	7.03125	281.81	0.0005
AB	1.5138	1	1.5138	60.67	0.0044
Error total	0.07485	3	0.02495		
Total (corr.)	133.133	7			
R-cuadrada = 99.94%					

La gráfica de superficie de la Figura B. 9 permite visualizar que tanto la concentración de SH, el tiempo de ozonación y la interacción entre ambos factores afectan significativamente la concentración del COT; a ambas concentraciones de estudio se tiene una disminución de este con el aumento del tiempo de ozonación, es decir, hay una oxidación de la materia orgánica, pero sin eliminarla completamente.

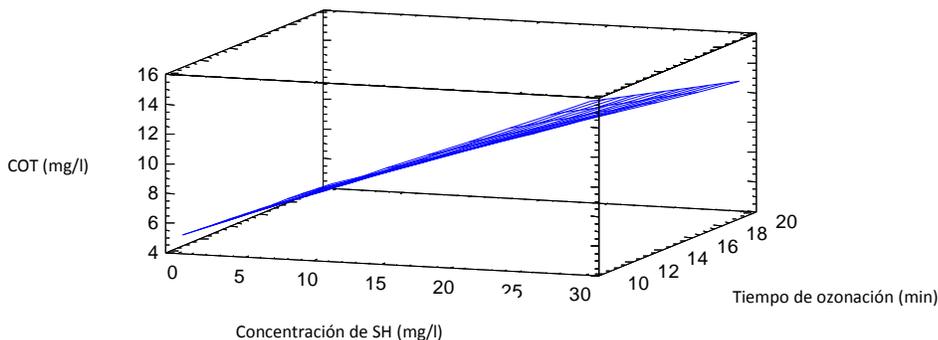


Figura B. 9 Gráfica de superficie de oxidación de COT.

Contenido de color

El análisis de varianza de los resultados (Tabla B. 10) indica que la concentración de SHF, el tiempo de ozonación y la interacción entre ambos factores tienen un efecto significativo sobre la remoción de Color (siendo más significativo el primer factor) ya que los valores-P fueron menores al valor de referencia ($\alpha = 0.05$) y con un coeficiente de determinación R-cuadrada fue de 99.99%.

Tabla B. 10 Análisis de Varianza del contenido de color

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:Concentración	351961.	1	351961.	72819.41	0.0000
B:Tiempo de ozonación	2112.5	1	2112.5	437.07	0.0002
AB	338.0	1	338.0	69.93	0.0036
Error total	14.5	3	4.83333		
Total (corr.)	354430.	7			
R-cuadrada = 99.99%					

La Figura B. 10 muestra que a ambas concentraciones de SHF el aumento en el nivel del tiempo de ozonación produce un decremento en este parámetro, lo cual no es fácil de apreciar debido a la amplia escala de la gráfica.

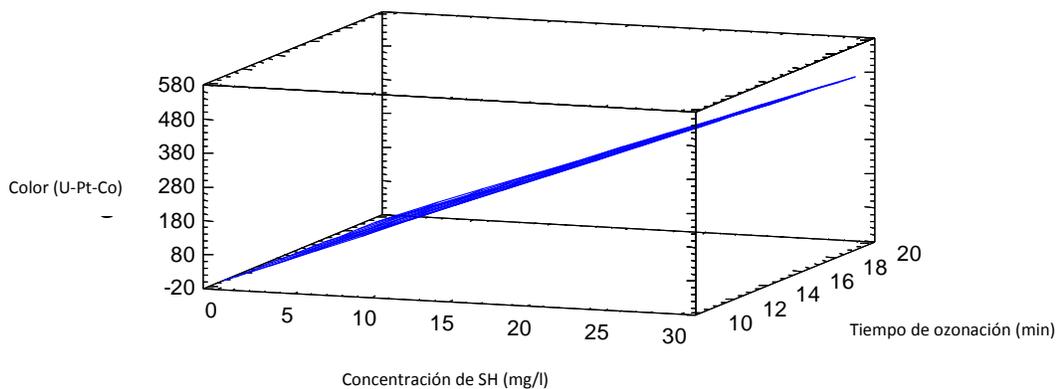


Figura B. 10 Gráfica de contenido de color.