



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

**ADSORCIÓN, PRE-OXIDACIÓN-FLOTACIÓN CON AIRE DISUELTO Y COAGULACIÓN-
FLOCULACIÓN EN LA REMOCIÓN DE MATERIA ORGÁNICA NATURAL, *MICROCYSTIS*
AERUGINOSA Y *MICROCISTINA-LR***

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

PRESENTA:
FLOR TANIA ESCÁRCEGA OLIVARES

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

COMITÉ TUTOR
DR. IGNACIO MONJE RAMÍREZ - INSTITUTO DE INGENIERÍA UNAM
DR. PEDRO RAMÍREZ GARCÍA - UNIDAD DE INVESTIGACIÓN INTERDISCIPLINARIA EN
CIENCIAS DE LA SALUD Y LA EDUCACIÓN (UIICSE) UNAM

CIUDAD UNIVERSITARIA CD.MX, ENERO 2018

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Ramírez García Pedro

Secretario: Dra. Martín Dominguez Alejandra

Vocal 1: Dra. Chávez Mejía Alma Concepción

Vocal 2: Dr. Monje Ramírez Ignacio

Vocal 3: Dra. Ramírez Zamora Rosa María

LUGAR DONDE SE REALIZÓ LA TESIS: Laboratorio de Ingeniería Ambiental del Instituto de Ingeniería de la UNAM que cuenta con la certificación ISO 9001-2008, otorgada por el Instituto Mexicano de Normalización y Certificación A.C.(IMNC) con registro RSGC 960 de fecha 11 de enero de 2016, vigente al 11 de enero de 2019

TUTOR PRINCIPAL

Dra. Rosa María Ramírez Zamora

A mis padres.

Muchas cosas no han salido bien, tanto que nos hemos fracturado, sin embargo nunca nos hemos perdido, al final siempre nos encontramos, al final lo somos todo el uno para el otro; porque el amor se encuentra en el amor, y sólo aquello que perdura es lo real. Otras cosas en cambio han salido mejor de lo que se pudiera imaginar, me considero un resultado exitoso, fruto de su esfuerzo y constancia como padres y como seres humanos.

Nunca voy a poder compensar a ustedes la oportunidad que me brindaron para ampliar mis horizontes, el esfuerzo continuo guiado por el amor ciego que siempre nos han tenido a mi y a mis hermanos y que representa una gran oportunidad de vida para generarnos a nosotros mismos de distintas maneras.

Agradezco mucho las lecciones y valores que sembraron en mi, ello me guía en la vida.

No tengo muchas palabras para ustedes porque no quiero echar a perder lo que vengo construyendo día a día, y que para mi es más importante demostrar con mi vida y no con las palabras que no terminan de decir cuanto los quiero.

AGRADECIMIENTOS

A la coordinación de Estudios de Posgrado (CEP) y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo brindado para el desarrollo de este proyecto de investigación.

A la Dra Rosa María, mi tutora por su enseñanza y quien me dedico tiempo y consejos en el aspecto personal y académico durante mi formación profesional.

A la M. en C Leticia Gracia Montes de Oca por su apoyo en laboratorio en el montaje de la técnica cromatográfica para el análisis de la cianotoxina estudiada en la presente tesis.

Al Dr Pedro Ramírez García por recibirme en el Laboratorio en la Unidad de investigación interdisciplinaria en Ciencias de la Salud y Educación (UIICSE) y a la M. en C. Martha Gaytan por capacitarme en el crecimiento y cultivo de la cianobacteria *M. aeruginosa*.

Quiero agradecer a todas las grandiosas personas que formaron parte de mi vida en este trayecto, a aquellas que siempre han estado cerca y a aquellas que simplemente pasaron por un momento para dejar una huella en mi vida con buenos consejos y mostrándome otra forma de vida. Los lejanos, los mas cercanos, los que sin conocerme apostaron por mi y a los amigos que he descubierto en distintas formas y lugares. He conocido la lealtad, humanidad, y he vivido muchas alegrías. Si bien no todas las cosas salen como uno espera, estoy convencida que solo aquellas metas reales son las que se cumplen, no importa si a veces hay un poco de dolor, ese es el esfuerzo que todos afrontamos día a día, ese es el reto a superar, si todo fuera tan fácil ciertas cosas no tendrían valor; es el reto de superarse a si mismo y el dolor que ello conlleva lo que le da valor a nuestros logros. Hoy he aprendido no solo de una experiencia académica, me llevo muchas pequeñas y grandes lecciones de vida que me han marcado como ser humano. Desde mi llegada al Instituto me vi rodeada de personas solidarias y humanas. Reinita y Claudia fueron las primeras amigas con las que conviví, son personas muy importantes en mi vida, Alejandro e Isaac demostraron apoyo y amistad desde mi llegada y me apoyaron de distintas maneras, Myriam que siempre tuvo paciencia, Oswaldo y Carolina, con quienes tuve pláticas muy amenas y graciosas; Juan Luis que es mi adorado jefesito y con quien gracias a su paciencia, humanidad y tolerancia, formé un gran equipo de trabajo, nosotros nos entendíamos muy bien. Victor, Fany, Marisa que siempre hacían reír y ya en la maestría, Brenda, que con sus consejos y distinta forma de ver la vida me ha ayudado a estar plantada en la tierra, Alberto, muy gracioso maestro. Todo mi grupo de trabajo me ha apoyado de alguna u otra manera, por lo cual siempre les estoy agradecida. A los amigos que hice fuera de mi grupo de trabajo, los chicos de la Dra Orta: Andrea, Santiago, Tere, Lydia, Atza, Vero, con quien viví una experiencia única en Reino Unido, a Elisa, mi colega y siempre amiga, que fue un gran apoyo cuando lo necesité, Cecy Correa, mi grandiosa amiga de hidráulica, Jesús (solamente se tu nombre pero eres un chico muy humano), Ingeniero Víctor Franco, Dr. Óscar González Barceló, a Aida, que me dio la mano cuando más lo necesité, me dejó conocerla y ser escuchada, y encontré en ella la humanidad cuando mi vida tuvo sombra. A los colegas con quien pasé momentos muy amenos, Mariane, Roxana, Erick,

Alejandro Quintero, Santiago, Leonel, los chicos de hidráulica, Julieta. Gracias por los buenos momentos.

RESUMEN

Actualmente la contaminación directa e indirecta de fuentes de abastecimiento de agua superficial para consumo humano, la creciente demanda por este recurso y el cambio climático, han llevado a una mayor incidencia de *blooms* o afloramientos algales y de cianobacterias que liberan metabolitos; estos incrementan el olor, color y sabor al agua superficial, y algunos son tóxicos tanto para los humanos como para los ecosistemas acuáticos (García, 1999). Además de esto, la presencia de algas y cianobacterias está asociada a una mayor concentración de Materia Orgánica Natural (MON) de forma disuelta, la cual puede ser medida como mg/L de carbono orgánico disuelto o COD y dificulta la eficiencia de las operaciones unitarias de las plantas potabilizadoras, incrementando costos de operación por una mayor demanda de reactivos, y producción de los sub-productos de desinfección (SPD) (Fan, 2012; Sivonen y Jones, 1999)

El objetivo del presente trabajo fue determinar y optimizar la configuración del pretratamiento (adsorción en carbón activado en polvo o CAP, pre-oxidación con hipoclorito de sodio y flotación con aire disuelto o FAD), acoplados a los procesos de coagulación-floculación, que permita la máxima remoción simultánea de microcistina-LR y de materia orgánica natural para la producción de un efluente que cumpla los límites máximos permisibles establecidos tanto en la normatividad mexicana como en los criterios internacionales y nacionales para agua potable, y que adicionalmente permita la máxima remoción de la cianobacteria *M. aeruginosa*. El estudio se dividió en tres etapas metodológicas principales: 1) Propuesta de un tren de tratamiento a partir de la información publicada para la remoción simultánea de los contaminantes antes mencionados, 2) Realización de pruebas exploratorias para la determinación de los factores de influencia y 3) Optimización del tren de tratamiento propuesto a partir de los resultados obtenidos durante las pruebas exploratorias.

Después de optimizar el tren de tratamiento completo, se realizaron pruebas comparativas utilizando trenes en los que se eliminó uno o más procesos del pretratamiento para estimar el aporte de cada proceso para la remoción de los tres contaminantes evaluados bajo las condiciones de operación optimizadas. Los resultados mostraron que las máximas remociones de MC-LR y *M. aeruginosa* se obtuvieron con el tren de tratamiento más completo (adsorción en CAP, pre-oxidación-FAD-coagulación-floculación-sedimentación y filtración rápida), obteniendo una concentración residual de MC-LR de 0.76µg/L; mientras que la máxima remoción de materia orgánica disuelta se obtuvo con el tren más simple compuesto por los procesos de preoxidación-coagulación-floculación-sedimentación y filtración rápida, con remociones del 63% de COD.

CONTENIDO

<u>Abreviaturas</u>	<u>1</u>
<u>1 Introducción</u>	<u>2</u>
<u>2 Hipótesis y objetivos</u>	<u>4</u>
<u>Hipótesis</u>	<u>4</u>
<u>Objetivo General</u>	<u>4</u>
<u>Objetivos particulares</u>	<u>4</u>
<u>3 Marco teórico</u>	<u>6</u>
<u>3.1 Naturaleza química de la materia orgánica natural en algas y cianobacterias</u>	<u>6</u>
<u>3.2 Contaminación de fuentes superficiales por cianobacterias</u>	<u>10</u>
<u>3.3 Generalidades de <i>Microcystis aeruginosa</i> en cuerpos superficiales de agua</u>	<u>11</u>
<u>3.4 Generalidades de Microcistina-LR</u>	<u>12</u>
<u>3.4.1 Naturaleza química de la Microcistina-LR</u>	<u>13</u>
<u>3.4.2 Toxicidad de Microcistina-LR</u>	<u>17</u>
<u>3.5 Concentraciones de <i>Microcystis</i> y Microcistina-LR y problemas asociados a su presencia</u>	<u>17</u>
<u>3.6 Legislación para la presencia de <i>M. aeruginosa</i> y MC-LR en agua potable</u>	<u>20</u>
<u>3.7 Procesos utilizados en la remoción de MON, cianobacterias y sus metabolitos</u>	<u>21</u>
<u>3.7.1 Clasificación de procesos utilizados</u>	<u>22</u>
<u>3.7.2 Procesos de adsorción con carbón activado</u>	<u>22</u>
<u>3.7.3 Pre-oxidación</u>	<u>27</u>
<u>3.7.4 Coagulación-floculación-sedimentación</u>	<u>30</u>
<u>3.7.5 Flotación con aire disuelto como proceso de clarificación</u>	<u>32</u>
<u>3.7.6 Principales trenes de tratamiento en la remoción de MON, cianobacterias y sus metabolitos</u>	<u>34</u>

<u>4. Metodología experimental</u>	<u>38</u>
<u>4.1 Materiales y reactivos</u>	<u>39</u>
<u>4.1.1 Compuestos modelo de la MON</u>	<u>40</u>
<u>4.1.2 Cultivos de <i>M. aeruginosa</i></u>	<u>41</u>
<u>4.1.3 Selección de CAP y acondicionamiento</u>	<u>43</u>
<u>4.1.4 Condiciones experimentales</u>	<u>43</u>
<u>4.3 Diseño de experimentos para la determinación de las variables de influencia</u>	<u>45</u>
<u>4.4 Diseño de experimentos para la optimización del tren de tratamiento</u>	<u>48</u>
<u>4.5 Descripción de la metodología experimental de las pruebas de jarras para la remoción de contaminantes</u>	<u>49</u>
<u>4.5.1 Pruebas de jarras con el tren de adsorción en CAP-Pre-oxidación-FAD-coagulación-floculación-sedimentación</u>	<u>49</u>
<u>4.5.2 Pruebas de tratamiento utilizando blancos</u>	<u>51</u>
<u>4.6 Técnica analíticas y medición de parámetros físico-químicos</u>	<u>52</u>
<u>5. Resultados y discusión</u>	<u>55</u>
<u>5.1 Resultados de las pruebas exploratorias: Determinación de los factores de influencia significativa en la remoción simultánea de MON y cianobacterias</u>	<u>55</u>
<u>5.1.1 Resultados del diseño Factorial</u>	<u>55</u>
<u>5.1.2 Selección de los factores a fijar en el diseño experimental para la optimización</u>	<u>61</u>
<u>5.2 Optimización del tren para la remoción simultánea de MON, <i>M. aeruginosa</i> y MC-LR</u>	<u>65</u>
<u>5.2.1 Selección de los factores a optimizar</u>	<u>65</u>
<u>5.2.2 Matriz del diseño central compuesto DCC</u>	<u>65</u>
<u>5.2.3 Resultados del DCC</u>	<u>67</u>
<u>5.3 Evaluación de la aportación de los procesos que integran el tren de tratamiento en las remociones de los contaminantes</u>	<u>79</u>
<u>5.4 Comparación de las remociones de los contaminantes de interés obtenidos en las condiciones óptimas y las pruebas blanco</u>	<u>79</u>

<u>5.4 Estimación de costos del tren de tratamiento propuesto</u>	86
<u>6. Conclusiones y recomendaciones</u>	93
7. Referencias	95

ANEXOS

<u>Anexo 1: Preparación del medio de cultivo.....</u>	103
<u>Anexo 2 Cuantificación de la MON</u>	106
<u>Anexo 3 Extracción en fase sólida (EFS).....</u>	107
<u>Anexo 4: Conteo celular</u>	111
<u>Anexo 5 Condiciones experimentales del diseño Factorial Fraccionado....</u>	115
<u>Anexo 6 Resultados del Diseño Factorial Fraccionado</u>	116
<u>Anexo 7 Resultados del diseño de optimización.....</u>	117
<u>Anexo 8 Resultados de los trenes de comparación</u>	118
<u>Anexo 9. Espectrogramas de los punto centrales obtenido durante las pruebas de optimización</u>	126

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 3.1 Composición de la MOD y su proporción promedio en aguas superficiales	7
Tabla 3.2. Características fisicoquímicas de microcistina-LR	14
Tabla 3.3 Principales especies reportadas en afloramientos	18
Tabla 3.4. Límites máximos permisibles de los parámetros a evaluar por la legislación nacional e internacional	20
Tabla 3.5. Principales tipos de CAP en la remoción de MON y MC-LR	26
Tabla 3.6. Composición promedio de las fracciones de MON y compuestos modelo	31
Tabla 3.7. Porcentaje de remoción de MON, <i>M. aeruginosa</i> y MC-LR reportados por distintos procesos fisicoquímicos	34
Tabla 4.1. Composición de la fracción 50:50 de MON	40
Tabla 4.2 Parámetros de operación fijos y variables establecidos para el diseño experimental exploratorio	46
Tabla 4.3 Matriz de diseño experimental factorial fraccionado	47
Tabla 4.4. Parámetros evaluados en la remoción los contaminantes	53
Tabla 5.1 Valores naturales empleados en el diseño experimental factorial fraccionado	54
Tabla 5.2. Remociones de parámetros evaluados en el diseño factorial para la remoción simultánea de los contaminantes de interés	55
Tabla 5.3. Valores codificados y naturales evaluados en el diseño central compuesto para la optimización del tren propuesto	66
Tabla 5.4 Matriz experimental utilizada en el tren de optimización	66
Tabla 5.6 Resultados obtenidos en el diseño experimental de optimización	68
Tabla 5.7. Valores óptimos estimados para la remoción de COD	71
Tabla 5.8 Valores óptimos reportados por el modelo de superficie de respuesta	78
Tabla 5.9. Condiciones y configuraciones de los trenes blanco	79
Tabla 5.10 Resultados obtenidos en el tren optimizado y trenes de comparación	80
Tabla 1A	103

Tabla 2A	103
Tabla 3A	103
Tabla 4A	103
Tabla 5A	116
Tabla 6A	117

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1. Concentración de las diferentes fracciones de la MON	8
Figura 3.2. Principales parámetros de calidad asociados a la presencia de algas y cianobacterias	9
Figura 3.3 Micrografía de <i>Microcystis aeruginosa</i> .	12
Figura 3.4 Estructura química de Microcistina-LR	13
Figura 3.5 Estructura química de la molécula MC-LR	15
Figura 3.6 Polarizabilidad molecular de MC-LR y punto isoelectrico.	16
Figura 3.7. Principales especies de cianobacterias productoras de MC-LR	18
Figura 3.8 Concentraciones de MC-LR reportadas alrededor del mundo.	19
Figura 3.9. Principales marcas de PAC utilizadas en la remoción de MC-LR	25
Figura 3.10 Productos de la oxidación de MC-LR utilizando HOCl y MnO ₄	29
Figura 3.11. Principales trenes de tratamiento con procesos alternativos para la eliminación de MC-LR, cianobacterias y MON	36
Figura 4.1 Esquema de la metodología general de estudio	38
Figura 4.2 Equipo para las pruebas de coagulación-floculación con FAD	39
Figura 4.3. Configuración del tren de tratamiento completo para la remoción de los contaminantes	45
Figura 4.4. Condiciones en el tren de tratamiento para la remoción simultánea de los contaminantes	50

Figura 4.5. Configuraciones de los trenes para comparar con el optimizado	51
Figura 5.1. Diagrama de Pareto para la remoción de MON medida como COD obtenido en las pruebas exploratorias	56
Figura 5.2. Diagrama de Pareto estandarizado para le remoción de <i>M. aeruginosa</i> obtenido en las pruebas exploratorias	58
Figura 5.3 Diagrama de Pareto estandarizado para la remoción de COD obtenido en las pruebas de optimización	69
Figura 5.4 Gráfica de efectos principales para la remoción de COD en las pruebas de optimización	70
Figura 5.5. Diagrama de Pareto estandarizado para la remoción de <i>M. aeruginosa</i> durante las pruebas de optimización	73
Figura 5.6. Espectros de los tratamientos en donde no se detectó MC-LR	77
Figura 5.7. Superficie de respuesta.	78
Figura 5.8. Espectros obtenidos en el tren optimizado y trenes de comparación	84
Figura 1A	106
Figura 2A	108
Figura 3A	113
Figura 4A	113

Indice de Gráficas

Gráfica 5.1. COD residual obtenido después de las pruebas de tratamiento	58
Gráfica 5.2. Remoción de <i>M. aeruginosa</i> en pruebas exploratorias	59
Gráfica 5.3. Porcentaje de remoción de COD, <i>M. aeruginosa</i> , turbiedad y color obtenidas en las pruebas exploratorias o de cribado	60
Gráfica 5.4. Cambios de pH reportados durante las pruebas de cribado	62
Gráfica 5.5 Tubiedades iniciales, intermedias y finales obtenidas en las pruebas exploratorias	63
Gráfica 5.6. Color reportado durante las pruebas exploratorias	64

<u>Gráfica 5.7.</u> Remoción de COD durante las pruebas de optimización	72
<u>Gráfica 5.8.</u> Remociones celulares obtenidas durante la optimización	74
<u>Gráfica 5.9.</u> Remoción de turbiedad durante la optimización	75
<u>Gráfica 5.10.</u> Remoción de color durante la optimización del tren de tratamiento	76
<u>Gráfica 5.11.</u> Remoción de COD obtenida en el tren optimizado y trenes de comparación	81
<u>Gráfica 5.12</u> Remoción celular obtenida en el tren óptimo y los trenes de comparación	82
<u>Gráfica 5.13.</u> Remoción de turbiedad en el tren optimizado y trenes de comparación	83
<u>Gráfica 5.14.</u> Remoción de color verdadero en los trenes blanco y tren optimizado	83
<u>Gráfica 5.15</u> Remoción de MC-R obtenidas por los trenes blanco y tren optimizado	86

Indice de ecuaciones

<u>Ecuación 4.1:</u>	42
<u>Ecuación 4.2</u>	42
<u>Ecuación 5.1</u>	87
<u>Ecuación 5.2</u>	87
<u>Ecuación 5.3</u>	87
<u>Ecuación 5.4</u>	87
<u>Ecuación 5.5</u>	87
<u>Ecuación 5.6</u>	87
<u>Ecuación 5.7</u>	88
<u>Ecuación 5.8</u>	88
<u>Ecuación 5.9</u>	88
<u>Ecuación 5.10</u>	89
<u>Ecuación 5.11</u>	89

<u>Ecuación 5.12</u>	89
<u>Ecuación 5.13</u>	91
<u>Ecuación 5.14</u>	91
<u>Ecuación 5.15</u>	91
<u>Ecuación 5.16</u>	91
<u>Ecuación 5.17</u>	91
<u>Ecuación 5.18</u>	91
<u>Ecuación 5.19</u>	91
<u>Ecuación 5.20</u>	92
<u>Ecuación 5.21</u>	92
<u>Ecuación 5.22</u>	92
Ecuación 5.23	93
Ecuación 5.24	93
Ecuación 5.25	95
Ecuación 1A	114
Ecuación 2A	114

ABREVIATURAS

CA: Carbón activado

CAG: Carbón activado granular

CAP: Carbón activado en polvo

COD: Carbono orgánico disuelto

COT: Carbono orgánico total

DCC: Diseño central compuesto

DDE: Diseño de experimentos

FAD: Flotación con aire disuelto

HPLC: Del inglés High performance liquid chromatography (Cromatografía líquida de alta eficiencia)

HAA: haloacetonitrilos

M. aeruginosa: Microcystis aeruginosa

MC-LR: Microcistina-LR

MOA: Materia orgánica de origen algal

MOD: Materia orgánica disuelta

MON: Materia orgánica natural

MOP: Materia orgánica particulada

PMS: Sustancias Poliméricas Extracelulares

SPD: Sub-productos de desinfección

SST: Sólidos suspendidos totales

THM: Trihalometanos

INTRODUCCIÓN

Las fuentes superficiales de abastecimiento de agua para consumo humano se encuentran asociadas a los afloramientos de comunidades fitoplanctónicas, principalmente algas y cianobacterias cuando están contaminadas o eutrofizadas (García, 1999a).

Tanto las cianobacterias como sus metabolitos forman parte de la materia orgánica natural (MON), que está conformada por una gran variedad de compuestos derivados del carbono, y aportan carga eléctrica generalmente negativa al agua, interfiriendo de manera directa en los procesos unitarios para su remoción y producen olor, color y sabor, además de que favorece el transporte de metales pesados y compuestos químicos orgánicos tóxicos, incrementando la demanda de coagulante, floculante u oxidante y genera una mayor cantidad de lodos químicos (Vidal, 2003; Brezonik, 2011).

Una de las cianotoxinas mayormente reportadas y reguladas a nivel internacional es la microcistina-LR (MC-LR), una potente hepatotoxina persistente en agua. *Microcystis aeruginosa* es una de las cianobacterias que más la produce, siendo este género el que tiene mayor densidad celular durante afloramientos algales (Walker, 2015). La EPA y la OMS establecen un límite máximo permisible de 1µg/L de MC-LR en agua potable y en México, el proyecto de NOM-127-SSA1-2017 propone un límite máximo permisible de 1µg/L de MC-LR (García, 2009; R. Henderson *et al.* 2008; DOF, 2014).

Dentro de los trenes de potabilización, el más utilizado para la remoción de MON, cianobacterias y sus metabolitos, es el que está constituido por coagulación-floculación-sedimentación y filtración rápida, debido a su eficiencia y bajos costos de inversión y operación. A este tren se le han acoplado otros procesos como la adsorción en carbón activado (CA), pre-oxidación o pre-ozonación; que garantizan efluentes potables de buena calidad para su consumo.

El carbón activado en polvo (CAP) es utilizado al inicio del tratamiento cuando la concentración de contaminantes es muy elevada, y ha reportado una eficiente remoción de cianotoxinas y MON en los procesos de potabilización (Donati, *et al.* 1993; Lambert, *et al.* 1996; Odell, 2012).

Por su parte, tratamientos previos a la coagulación-floculación como la pre-oxidación u oxidación con ozono, permanganato de potasio o cloro entre otros, han producido una mejora en la eficiencia de los procesos de potabilización (Henderson *et al.* 2008).

Factores como la fase de crecimiento de cianobacterias, especies presentes, concentración y composición de la MON, afectan la eficiencia de remoción de las operaciones unitarias de ese tren de tratamiento, dificultando la obtención de efluentes con la calidad requerida, y una deficiente remoción de metabolitos tóxicos para los seres vivos (García, 1999a; Maxil, 2007; Henderson *et al.* 2008).

Adicionalmente, la sedimentación después de la coagulación-floculación ha mostrado ser sensible a factores como la temperatura, composición y concentración de MON, interfiriendo de manera negativa en la eficiencia del tren de tratamiento e incrementando la liberación al medio de los metabolitos tóxicos de cianobacterias, siendo más atractiva la Flotación con Aire Disuelto o FAD porque aprovecha la desestabilización de coloides durante la coagulación, mejorando la remoción de cianobacterias y algas, MON y MC-LR intracelular al evitar su liberación por lisis celular, y utilizando menores dosis de coagulante, tiempos de contacto y gradientes de agitación (Teixeira y Rosa, 2006; Henderson *et al.* 2008; Maxil, 2007; Edzwald *et al.* 2016).

La FAD únicamente se ha utilizado como un proceso de clarificación y no como un tratamiento previo a la coagulación-floculación en la potabilización porque requiere desestabilizar las cargas de los coloides inmersos en el agua; sin embargo podría ser una buena alternativa en la remoción de algas y cianobacterias previo a la coagulación-floculación, por lo que existe un interés en mejorar las condiciones de operación de los procesos fisicoquímicos de potabilización para aumentar su remoción.

Con base en lo mencionado anteriormente, se realizó el planteamiento de la hipótesis y objetivos del presente trabajo.

HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

HIPÓTESIS

El pretratamiento constituido por los procesos de adsorción en carbón activado en polvo (CAP), preoxidación con hipoclorito de sodio y flotación con aire disuelto (FAD), previo a la coagulación-floculación, permiten disminuir de manera eficiente y económica la materia orgánica natural y la Microcistina-LR (MC-LR) disueltas en agua, de tal manera que mejora el desempeño del tren convencional de potabilización, para producir un efluente que cumple ampliamente con los estándares de agua potable para los principales parámetros fisicoquímicos y esos dos contaminantes y también remueve más eficientemente la cianobacteria *M. aeruginosa*.

Lo anterior se debe a que el CAP remueve una fracción significativa de la materia orgánica natural disuelta, incluida la cianotoxina MC-LR, y posteriormente la pre-oxidación con hipoclorito de sodio permite desestabilizar las cargas de la materia orgánica disuelta no adsorbida y la pared celular de la cianobacteria *M. aeruginosa*. Enseguida, la FAD remueve la mayor parte del CAP gastado.

OBJETIVO GENERAL

Determinar y optimizar una configuración de pretratamiento para los procesos de coagulación-floculación, que permita la máxima remoción simultánea de microcistina-LR y de materia orgánica natural para la producción de un efluente que cumpla los límites máximos permisibles establecidos, tanto en la normatividad mexicana como en los criterios internacionales para agua potable, y que adicionalmente permita la máxima remoción de la cianobacteria *M. aeruginosa*.

OBJETIVOS PARTICULARES

- I. Establecer, mediante un diseño experimental, las variables de influencia significativa en la remoción simultánea de MON, *M. aeruginosa* y MC-LR, por el tren de potabilización compuesto por adsorción-preoxidación-FAD-coagulación-floculación-sedimentación y filtración rápida.
- II. Optimizar las principales condiciones de operación del tren de tratamiento evaluado para la remoción simultánea de MC-LR, *M. aeruginosa* y MON.
- III. Determinar el efecto de la FAD como pretratamiento de la coagulación-floculación para la remoción simultánea de los tres contaminantes, utilizando las condiciones óptimas de operación.

- IV.** Determinar la mejor combinación de los procesos de pretratamiento de la coagulación-floculación, con base en las eficiencias de remoción simultánea de los contaminantes de interés.
- V.** Estimar los costos unitarios de agua tratada por el tren de tratamiento que contenga el mejor pretratamiento operado bajo condiciones óptimas.

3. MARCO TEÓRICO

3.1 Naturaleza química de la materia orgánica natural en algas y cianobacterias

La Materia Orgánica Natural (MON), es una matriz de compuestos con una amplia variedad de pesos moleculares y cargas químicas, que en compuestos de alto peso molecular confiere un carácter polielectrolítico que influye en procesos de transporte en el medio (Vidal, 2003). Esta materia orgánica puede encontrarse de manera particulada (MOP), representando cerca del 10% en peso como carbono orgánico total (COT); o disuelto (MOD); conformando aproximadamente 90% en peso como COT.

Los compuestos que conforman la MON son mezclas complejas que poseen combinaciones únicas de grupos funcionales fenólicos, amino, carboxilo y nitroso; los cuales se encuentran cargados negativamente (Sillanpaa, 2015; Zamyadi *et al.* 2012).

La fracción de MOD es la que pasa a través de un filtro de 0.45µm de diámetro y es medida como carbono orgánico disuelto (COD); siendo la fracción hidrofóbica ácida la que en mayores concentraciones puede encontrarse, representando entre 30 y 50% del peso de la MON disuelta (Vidal, 2003; Walker, 2015). Su determinación se logra a partir de la eliminación de las especies inorgánicas de carbono por acidificación con ácido fosfórico y aireación; sin embargo, este análisis no permite conocer la naturaleza química de la muestra a analizar.

Los compuestos de la MON se clasifican en hidrofóbicos e hidrofílicos; gran parte son de carácter hidrofóbico ácido, representando cerca del 50% del COT. Estos compuestos ácidos pueden estar conformados por ácidos húmicos que son solubles en condiciones alcalinas, pero insolubles en condiciones ácidas; ácidos fúlvicos, que pueden ser solubles tanto en condiciones ácidas como básicas; y huminas, que son insolubles tanto en condiciones muy ácidas como muy alcalinas (Sillanpaa, 2015).

Diversos autores (Sillanpaa 2015. Zularisam *et al.* 2007; Metsämuuronen *et al.* 2012; Henderson *et al.* 2008, Ghernaout y Boucherit 2015) han realizado estudios para la caracterización de las principales fracciones que componen a la MON y su influencia en la remoción de compuestos de interés como son metabolitos tóxicos de cianobacterias.

Cerón (2016) realizó una recopilación de las principales composiciones de MOD en aguas superficiales y evaluó qué proporciones de las distintas fracciones hacen más difícil su remoción, y que son potenciales formadores de subproductos de desinfección (SPD), basado en datos publicados por Sillanpaa (2015), Zularisam *et al.* (2007), Metsämuuronen *et al.* (2012), Henderson *et al.* (2008), y Ghernaout y Boucherit (2015) (Tabla 3.1).

Tabla 3.1. Composición de la MOD y su proporción promedio en aguas superficiales. Tomado de Cerón (2016)

MOD Hidrofóbica			MOD Hidrofílica		
HPOA	HPOB	HPON	HPIA	HPIB	HPIN
≈50%	≈25%		25-40%		
Ácido húmico	Aminas aromáticas	Taninos	Ácidos poliurónicos	Péptidos	Polisacáridos
Ácido fúlvico	Proteínas	Hidrocarburos	Azúcares ácidos	Aminoácidos	Carbohidratos

HPOA:fracción hidrofóbica ácida; HPOB: fracción hidrofóbica básica; HPON: fracción hidrofóbica neutra; HPIA: fracción hidrofílica ácida, HPIB: fracción hidrofílica básica; HPIN: fracción hidrofílica neutra.

De acuerdo con Cerón y Ramirez-Zamora (2016), la principal composición de la MON en aguas superficiales corresponde a la MON hidrofóbica ácida (HPOA) con un aporte cercano al 50%, cerca del 25% corresponde a la MON hidrofóbica básica y neutra; y aproximadamente el 40% está compuesto por la MON Hidrofílica (HPI), de la cual los compuestos con cargas débiles; es decir, aquellos cercanos a la neutralidad, resultan más difíciles de remover por el débil efecto que tiene la aplicación de un coagulante sobre sus cargas. Se sabe que de esta materia orgánica, una parte de la materia hidrofóbica esta en transición a materia hidrofílica; esta fracción es conocida como materia orgánica transfílica (TPI) (González, 2012; Cerón, 2016).

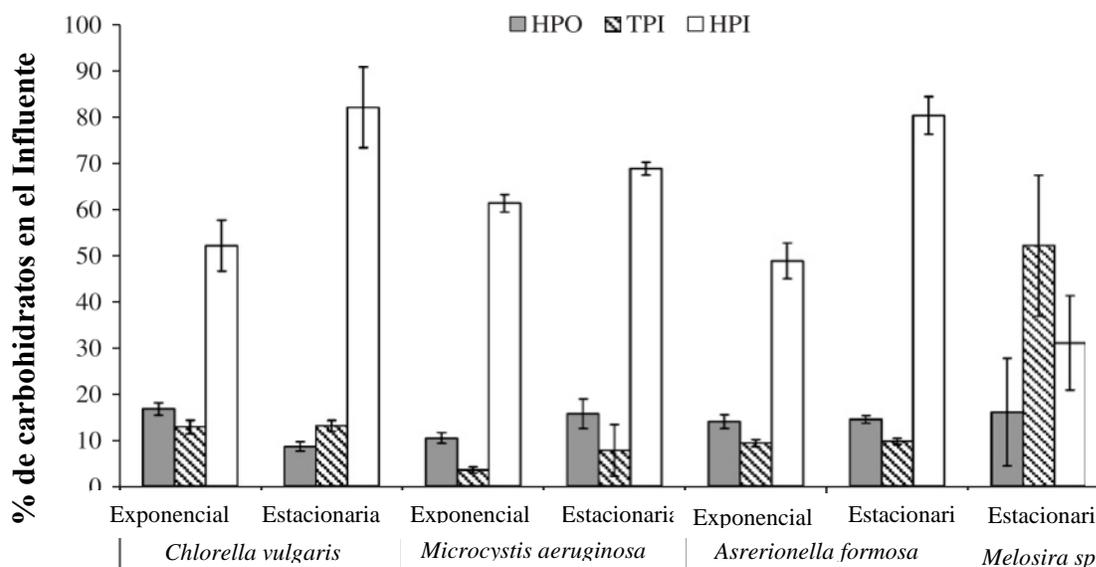
Los compuestos pertenecientes a la fracción hidrofóbica son los principales potenciales formadores de subproductos de desinfección, y se asocian a problemas en la operación de plantas potabilizadoras por el incremento en la demanda de coagulante-floculante al aumentar la concentración de ácidos húmicos (AH) y fúlvicos (AF) durante los florecimientos de algas y cianobacterias (Brezonik, 2011).

Tanto los ácidos húmicos como fúlvicos poseen grupos funcionales débilmente ácidos (grupos carboxilo y fenólicos), cuya disociación produce cargas negativas en ellos. Esta característica permite que tanto los ácidos húmicos, fúlvicos y otros compuestos de naturaleza similar no se encuentren de manera totalmente hidrófoba en el agua, pero puedan ser removidos con mayor facilidad por coagulación-floculación.

La presencia de biomasa algal trae consigo cambios en parámetros como son la concentración de carbono orgánico total (COT) y carbono orgánico disuelto (COD); cuya concentración está directamente influenciada por la presencia de algas y cianobacterias (Au, *et al.* 2011).

Además de esto, algunos compuestos de lisis celular de cianobacterias contienen grupos funcionales carboxilo que se ionizan a pH 8, lo cual dificulta aún más su remoción por procesos de potabilización convencionales (Vidal, 2003; Au *et al.* 2011).

Henderson *et al.* (2008) realizaron un estudio para caracterizar la materia orgánica algal (MOA) aportada por las principales especies de algas y cianobacterias presentes en afloramientos tóxicos en Reino Unido; encontrando que el incremento de compuestos pertenecientes a la fracción hidrofóbica ácida puede ocurrir aún en ausencia de ácidos húmicos y fúlvicos, siendo el mayor aporte por carbohidratos de diferente naturaleza química. Además de esto *M. aeruginosa* es una de las especies que en fase de crecimiento estacionario producen esta fracción de la materia orgánica en mayor concentración, como se muestra en la Figura 3.1.



HPO: fracción hidrofóbica, HPI: fracción hidrofílica; TPI: fracción transflicca de la MON

Figura 3.1. Concentración de las diferentes fracciones de la MON. Tomado de Henderson, *et al.* (2008a)

Microcystis al igual que todas las cianobacterias y otros microorganismos presentes en cuerpos de agua excretan al medio productos microbianos solubles (PMS), que consisten en complejos compuestos de desecho y estructuras celulares como proteínas, ácidos nucleicos, aminoácidos, ácidos orgánicos, esteroides, enzimas extracelulares y cualquier compuesto de

la pared y membrana celular, cuyas características químicas varían y afectan los procesos de remoción durante la potabilización (Brezonik, 2011).

Todos estos compuestos interfieren directamente con las características organolépticas del agua, disminuyendo su calidad como fuentes de abastecimiento para consumo humano, dificultando su tratamiento por los procesos convencionales de potabilización (coagulación-floculación-sedimentación/flotación con aire disuelto-filtración rápida).

Dentro de las principales problemáticas existentes por la presencia de algas y cianobacterias en cuerpos de agua para consumo humano se encuentran el incremento en la presencia de color, olor, sabor, alcalinidad, turbidez, así como partículas en la filtración, e incremento en las concentraciones de carbón orgánico disuelto (COD) y mayor formación de trihalometanos (THM) (Detlef y Knappe, 2004), como se observa en la Figura 3.2.

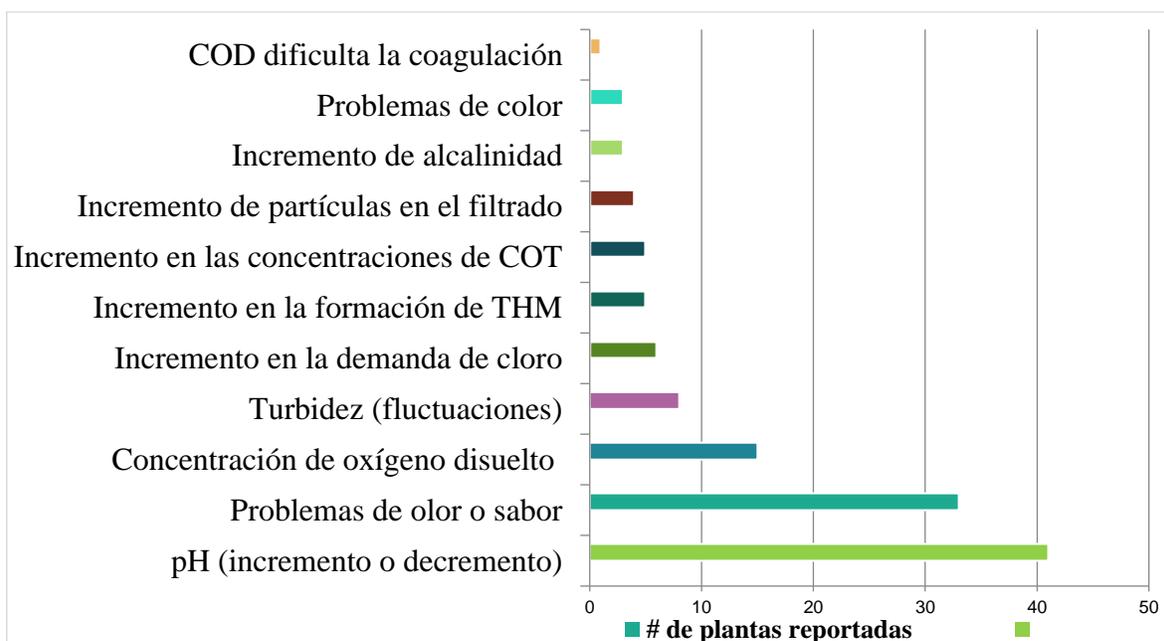


Figura 3.2 Principales parámetros de calidad del agua asociados a la presencia de algas y cianobacterias identificadas en el influente de 126 plantas potabilizadoras en Reino Unido durante el año 2000 (Detlef y Knappe, 2004).

La presencia de color en cuerpos superficiales de agua está directamente asociada a la presencia de MON que incluye la presencia de ácidos húmicos, fúlvicos y metabolitos de cianobacterias y ciertos iones de naturaleza metálica. La turbiedad por su parte puede ser un indicador de la presencia de materia orgánica en suspensión (Au *et al.* 2011).

Cabe destacar que, aunque la presencia de compuestos de naturaleza hidrofóbica ácida representa un riesgo por la formación de subproductos de la desinfección (SPD), la presencia de ácidos húmicos en cuerpos naturales de agua actúa como un foto-desestabilizador de microcistinas, favoreciendo la fotodegradación de esta toxina de manera natural (Walker, 2015).

Lambert, *et al.* (1996) reportan una relación entre el peso molecular de microcistina-LR y su posible asociación con la concentración de carbono orgánico disuelto (COD); el cual es de 994 g/mol; donde la distribución molecular de COD de aguas con afloramientos algales se encuentra predominantemente en un rango de entre 1,000 y 10,000 mg/L.

Aunque el potencial de formación de SPD's proviene principalmente de compuestos de la fracción hidrofóbica ácida, como los ácidos húmicos y fúlvicos, existen otros compuestos de carácter químico similar a éstos que también implican un riesgo en la formación de estos subproductos (Henderson *et al.* 2008). Se ha reportado que la mayoría de la MON de cuerpos de agua suele ser más polar que la microcistina-LR, y posee una absorbancia significativa a 254 nm, mientras que la absorbancia máxima de la MC-LR es a 240 nm (Lambert *et al.* 1996).

3.2 Contaminación de fuentes superficiales de agua por cianobacterias

Los cuerpos superficiales de agua contienen organismos como algas y cianobacterias que conforman lo que se conoce como fitoplancton (asociación de cianobacterias con otros procariontes y eucariotas). Estos organismos se caracterizan por llevar a cabo una fotosíntesis como parte de su proceso de respiración celular, además de la fijación de nitrógeno y CO₂. De esta manera, la función ambiental del fitoplancton es la producción primaria y secuestro de gases de efecto invernadero (Sarhou, 2011; Pérez *et al.* 2008).

Las cianobacterias o algas verde-azules son procariontes de la clase *cyanophyceae*, con más de 150 géneros diferentes y 2000 especies, y las pertenecientes al orden *Chroococcales*, *Oscillatoriales* y *Nostocales* forman floraciones tóxicas derivadas de la liberación al medio de metabolitos secundarios. Sus hábitos de distribución son cosmopolitas, predominando en ambientes dulceacuícolas (Parra y Almanza, 2013; House, *et al.* 2014 Brock, 2004).

Su distribución en la columna de agua está directamente influenciada por la temperatura, características fisiológicas de la especie, condiciones hidro-ambientales, e intensidad de luz, además de la profundidad en los cuerpos de agua (Guzman, 2012).

El predominio de ciertas especies varía de acuerdo a las características del cuerpo de agua, estación del año y presencia de compuestos contaminantes, ya sea por actividad humana

como descargas puntuales de aguas residuales, o no puntuales, como la agricultura o la extracción de agua de ríos mediante diques (endicamiento) (García, 1999a). Su presencia en grandes concentraciones y predominio de ciertas especies representa un problema a la salud humana y al ambiente.

Un afloramiento algal o “*Bloom* algal” es un agrupamiento masivo de algas y cianobacterias que incrementa la biomasa de fitoplancton, formándose espumas en la superficie de cuerpos de agua, obstruyendo conductos y agotando el oxígeno (Pérez *et al.* 2008). Los cuerpos de agua de mayor riesgo son los embalses o reservorios de agua con un alto contenido de nutrientes (López, 2011).

Este tipo de afloramientos suele darse de manera estacional, sin embargo, dependiendo del grado de eutrofización presente en el cuerpo de agua donde ocurren, la duración de los mismos puede ser más prolongada, implicando cambios en las comunidades acuáticas y efectos directos en las dinámicas de interacción con otros ecosistemas por el desplazamiento de especies, infiltración de compuestos tóxicos en suelos, y transporte de los mismos a través de la cadena trófica por la acumulación en otros individuos que almacenan o portan compuestos tóxicos y son alimento de otros organismos superiores (de Figueiredo *et al.* 2004).

3.3 Generalidades de *Microcystis aeruginosa* en cuerpos superficiales de agua

Microcystis aeruginosa es una cianobacteria gram negativa, perteneciente al orden *Chroococales*, este género se caracteriza por no realizar la fijación de nitrógeno y estar asociada a ambientes ricos en amonio o nutrientes, por lo cual su densidad celular en afloramientos es mayor que otras especies, convirtiéndola en una cianobacteria problemática por la alta producción de cianotoxinas en los *blooms* algales (García, 1999; Parra y Almanza, 2013).

Esta especie forma colonias de forma redonda a irregular de organismos unicelulares de manera dispersiva alrededor de una delgada capa de mucílago común (Parra y Almanza, 2013). Su tamaño se encuentra entre 5 y 7 μm (Figura 3.3), con un área superficial calculada de 78.2 μm^2 y una forma esférica (Gonzalez-Torres *et al.* 2014). Tiene estructuras especializadas como aerotopos (vesículas de aire) que les permiten desplazarse a través de la columna de agua para la obtención de nutrientes al regular su flotabilidad (Guzman, 2012; López, 2011).

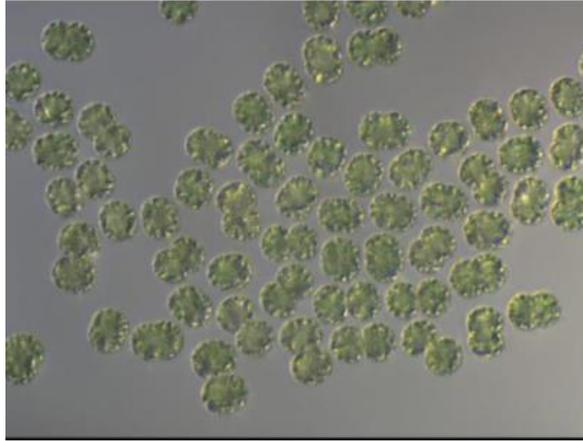


Figura 3.3 Micrografía de *Microcystis aeruginosa* (Parra y Almanza, 2013)

En condiciones ambientales óptimas, la especie *M. aeruginosa* libera al medio alrededor del 5% de su peso en toxina, produciendo cantidades mayores si se encuentra en condiciones de estrés ambiental como es el estrés térmico o el estrés oxidativo (Pantelić *et al.* 2013).

Su crecimiento no requiere altas temperaturas, y puede proliferar entre los 13°C y 15°C, pero su máximo crecimiento se presenta entre los 27-31°C (Detlef y Knappe, 2004; Oehrle, *et al.* 2010). Las floraciones de este género en cuerpos de agua pueden ser de 3 a 5 meses en climas templados, mientras que en climas cálidos pueden ser incluso de 6 a 10 meses (García, 1999b).

3.4 Generalidades de microcistina-LR

Como ya se mencionó en la sección 2.1, muchas especies de cianobacterias excretan al medio metabolitos tóxicos conocidos como cianotoxinas. Estos metabolitos pueden ser subproductos de la formación de ftopigmentos, síntesis de proteínas o subproductos del metabolismo celular de cianobacterias.

Los factores ambientales como la temperatura se encuentran asociados con la concentración de toxinas presentes en cuerpos de agua, tendiendo a una menor concentración a temperaturas bajas (menos de 10°C), y a una mayor concentración a temperaturas elevadas, cercanas a los 30°C (García, 1999a).

Existen más de 60 variantes de microcistina y todas ellas difieren en sus residuos de L-aminoácidos 2(X) y 4(Z) manteniendo sus grupos metilo. La microcistina-LR (MC-LR) se

caracteriza por tener arginina (R) y leucina (L) como grupos funcionales, es de tipo cíclico hepatotóxica (Spoof *et al.* 2009).

De acuerdo con el Departamento de Biología y Bioquímica Molecular de Zaragoza, España, las cianotoxinas son generalmente liberadas al medio en bajas concentraciones, y en grandes cantidades cuando existe un proceso de muerte celular ó en condiciones de estrés ambiental (López, 2011).

3.4.1. Naturaleza química de la microcistina-LR

El nombre químico o científico de la microcistina-LR es ciclo-(-D-Ala-1-X-D-eritro-β-metilAsp-L-Z-Adda-D-Glu-N-metildihidro-Alanina) o toxina LR-5-L-argininecianoginosin LA; donde el aminoácido ADDA es el ácido-β-amino-3-amino-9-metoxi-2,6,8-trimetil-10-fenildeca-4,6-dienoico. Al igual que la cianotoxina nodularina, presenta una cadena lateral de aminoácidos que es identificada como ADDA (Figura 3.4), (Gurbuz *et al.* 2009; Spoof *et al.* 2009).

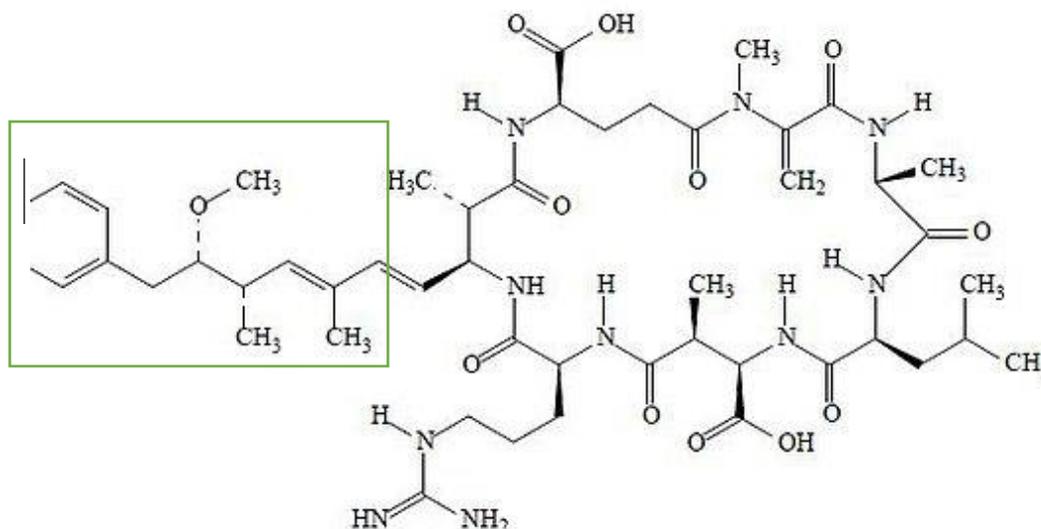


Figura 3.4 Estructura química de Microcistina-LR mostrando el residuo del aminoácido ADDA (Spoof *et al.* 2009).

Las cadenas de aminoácidos potencialmente más susceptibles de ser oxidadas en la molécula de MC-LR son la tirosina y la arginina (Pantelić *et al.* 2013). Al tener una estructura cíclica,

posee alta estabilidad a la degradación térmica, química y biológica, por lo que la ebullición del agua no permite su degradación, siendo además resistente a la hidrólisis química y oxidación en el agua a pH neutro (García, 1999a).

En agua la molécula de MC-LR puede encontrarse parcialmente disuelta a pesar de ser considerada de carácter más hidrófobo. Esto se debe a la presencia de grupos funcionales con distintas constantes de disociación que promueven la protonación de sus grupos carboxilo (en las posiciones 3 y 6 de la estructura cíclica) y amino al incrementar el pH del medio, haciendo que la molécula se encuentre cargada negativamente. Esta protonación de grupos carboxilo y amino ocurre también con las proteínas (Detlef; Knappe, 2004).

En la Tabla 3.2 se muestran las características fisicoquímicas de la molécula MC-LR con el punto isoeléctrico global de toda la molécula; al ser una molécula de estructura compleja, la ionización de los “residuos” de sus aminoácidos y grupos funcionales reactivos puede llevarse en intervalos de pH distintos, predominando ciertas especies a pH bajo, y siendo su carga estable en el rango de pH arriba de 4, y hasta un pH cercano a 11. De esta forma, una disociación sucesiva de la molécula en un rango de pH, interfiere en su grado de solubilidad a pesar de ser relativamente hidrófoba.

Tabla 3.2. Características fisicoquímicas de microcistina-LR (chemicalize.org).

Fórmula química	C ₄₉ H ₇₄ N ₁₀ O ₁₂
Peso molecular	995.1717 g/mol
Composición isotópica	C: 59.14% H: 7.49% N: 14.09% O: 19.29%
Punto isoeléctrico	pH: 3.63
Coefficiente de partición (Log P)	-1.39
Polarizabilidad molecular	101.35 Å ³
Área superficial polar	340.64 Å ²
Área superficial molecular	1489.86 Å ²
Relación masa carga	1047 kg/C

Como se muestra en la Figura 3.5, la molécula podría ser considerada como un lipopolisacárido complejo al presentar grupos polares y apolares, de tal forma que el residuo hidrocarbonado del aminoácido ADDA es mayormente hidrofóbico y estable

estructuralmente; mientras que el segmento correspondiente a la estructura cíclica presenta grupos funcionales carboxilo, amino e imino que le confieren propiedades polares.

Aminoácido ADDA de la cadena hidrofóbica (sección no polar de la molécula)

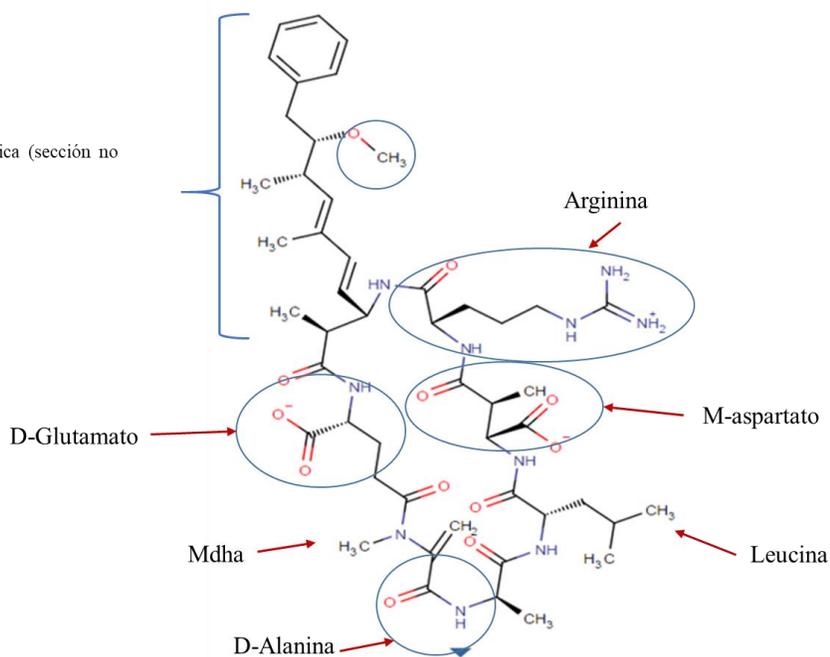


Figura 3.5 Estructura química de la molécula MC-LR y sus aminoácidos (Modificado de Chemicalize.org).

Sin embargo, el punto isoeléctrico de la molécula MC-LR de manera global es 3.63 (Figura 3.6); lo cual implica que el incremento de pH en los grupos funcionales cargados positivamente como son los grupos amino e imino produce su protonación incrementando su solubilidad en el medio acuoso y dificultando así su remoción por procesos como son adsorción en carbón activado o pre-oxidación con compuestos como cloro y sus derivados (Fan, 2012; Pantelić *et al.* 2013; Huang *et al.* 2008).

La vida media de MC-LR a pH de 10 es 1.5 veces mayor a la vida media a pH 6.65 (Pantelić *et al.* 2013).

Polarizabilidad molecular: 101.35

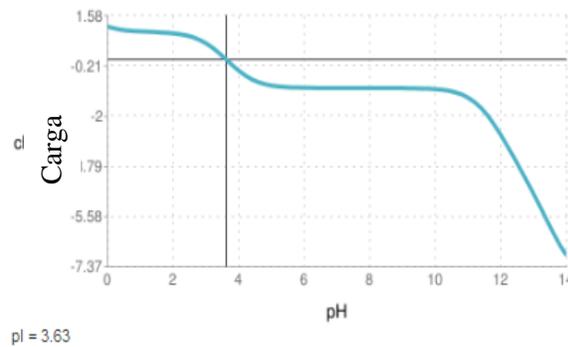
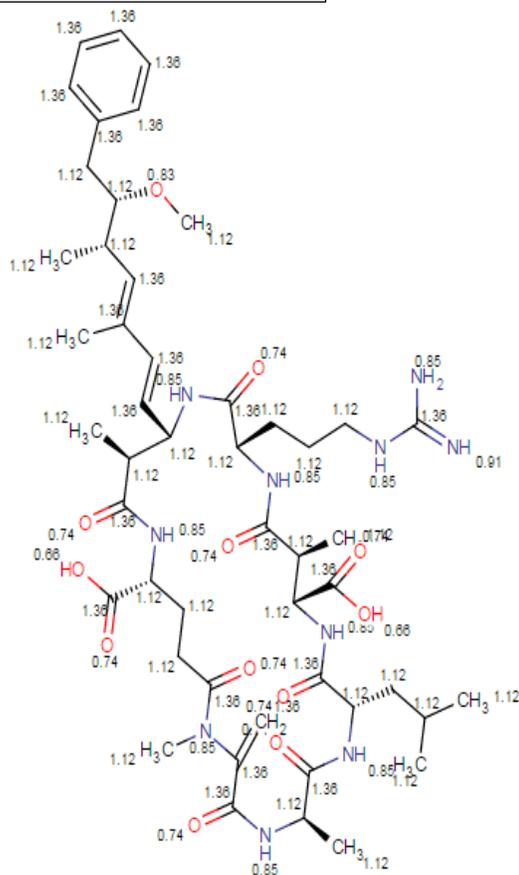


Figura 3.6 Polarizabilidad molecular de MC-LR y punto isoeléctrico. A la derecha se muestra la gráfica del punto isoeléctrico de la molécula MC-LR, y a la izquierda, en color rojo los puntos polarizables en el rango de pH de 6 a 11 (Chemicalize.org).

Se ha reportado que la vida media de las microcistinas oscila de entre 6.3 y 52 días, esto depende de la profundidad a la cual se encuentre la toxina en el cuerpo de agua y su distancia de la zona fótica debido a su susceptibilidad a sufrir una fotodegradación (Walker, 2015; Pantelić *et al.* 2013).

En el caso de MC-LR, esta molécula se comporta como una molécula anfifílica cuya cadena de aminoácidos ADDA es hidrofóbica, siendo la estructura global de carácter hidrofóbico débilmente ácido.

3.4.2 Toxicidad de la Microcistina-LR

La microcistina-LR (MC-LR) es una potente hepatotoxina peptídica cíclica promotora de tumores integrada en la lista de los contaminantes más importantes a ser erradicados junto con la anatoxina-a y la cilindrospermopsina (Oehrlé *et al.* 2010).

En vertebrados, la microcistina-LR inhibe de manera irreversible las fosfoproteínas fosfatasa (enzimas PP), incluyendo las fosfoproteínas PP1, PP2A, PP4 y PP5, por la unión de éstas con la metilhidroalanina de la microcistina. Estas enzimas tienen actividad en procesos fisiológicos y energéticos y son evolutivamente conservadas, siendo tóxica también para nemátodos, en donde puede observarse una alteración en su comportamiento motriz (House *et al.* 2014; Ju *et al.* 2014; Gurbuz *et al.* 2009).

A pesar de que 1 µg/L de microcistina-LR es el valor aceptable como el límite máximo para la prevención de formación de tumores, algunos autores han propuesto su posible relación en el desarrollo de cáncer primario en concentraciones menores a esta dosis por exposición crónica (Huang, *et al.* 2008).

3.5 Problemas asociados a la presencia de *Microcystis* y microcistina-LR

La concentración de *M. aeruginosa* en agua por afloramientos algales puede depender de las condiciones del medio y de la presencia de otras especies que desplacen a esta cianobacteria por competencia.

Existen otras especies productoras de MC-LR que pueden encontrarse en afloramientos estacionales que no implican la presencia de *M. aeruginosa*; sin embargo al ser el género *Microcystis* el más abundante, se han sugerido regulaciones con respecto a la concentración celular.

Se reporta la presencia de *Microcystis aeruginosa* en países como Estados Unidos (desde 1931) durante periodos de afloramientos algales tóxicos en donde se llegó a identificar que cerca del 41% de la densidad celular durante éstos estaba constituida por *Microcystis sp*; conformando el 80% de cianobacterias tóxicas presentes en dichos afloramientos (Hudnell, 2008).

Reino Unido reportó para el periodo comprendido entre 1970 y 1980, la suspensión en la operación una planta potabilizadora tras un incremento en la densidad celular de *M. aeruginosa* en concentraciones de 4×10^5 células/mL (Henderson *et al.* 2008).

Al ser el género *Microcystis* uno de los más abundantes en afloramientos algales, se han sugerido límites máximos permisibles para la presencia de éste género, y para la concentración de MC-LR en los efluentes de agua potable, lo cual se abordará a detalle en el siguiente capítulo. Otros afloramientos de algas tóxicas alrededor del mundo reportados por Mercado (2007) y Pestana (2012), muestran que *Microcystis* es el género predominante (Tabla 3.3).

Tabla 3.3 Principales especies de cianobacterias reportadas en afloramientos (Mercado, 2007; Pestana, 2012).

Especies o géneros identificadas como productoras de MC-LR	África	América	Asia	Europa	Oceanía	Total
<i>Nostoc</i>	0	0	1	2	0	3
<i>Aphanizomenon</i>	0	1	1	2	0	4
<i>Oscillatoria</i>	0	1	0	3	0	4
<i>Anabaena</i>	1	3	1	9	1	15
<i>Microcystis</i>	2	4	5	12	2	25

La Figura 3.7 muestra la abundancia de especies tóxicas reportadas en todo el mundo, en que se puede observar que el género *Microcystis* es el que tiene mayor incidencia durante afloramientos algales.

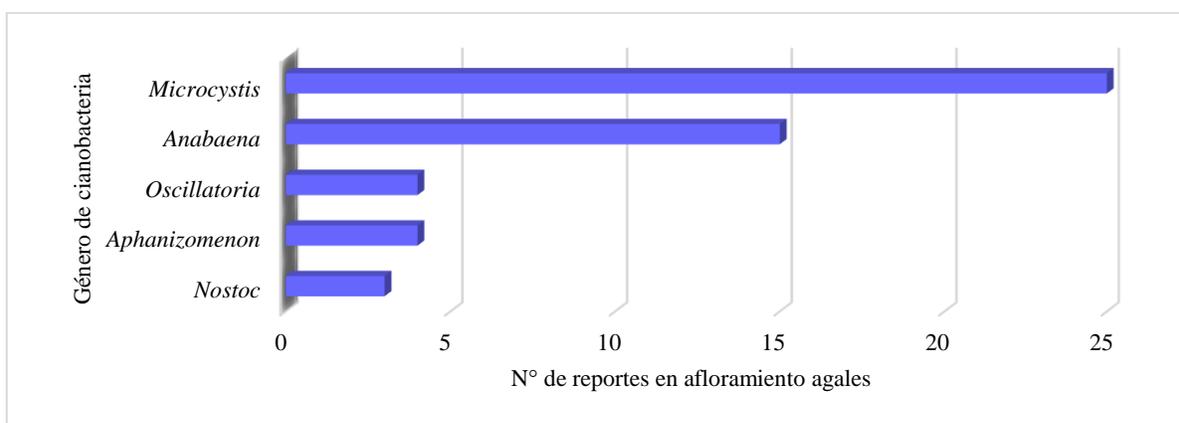


Figura 3.7. Principales especies de cianobacterias productoras de MC-LR identificadas en florecimientos algales (Pestana, 2012; Mercado, 2007).

Un estudio realizado por Corbel *et al.* (2014) en distintas fuentes de agua para consumo humano menciona que las concentraciones de MC-LR registradas en varios países alrededor del mundo pueden variar desde concentraciones traza menores a los 5 µg/L, hasta concentraciones superiores a los 2800 µg/L. En México, las concentraciones reportadas para Valle de Bravo han oscilado entre los 0.25µg/L hasta los 5.6 µg/L de acuerdo a lo reportado por Alillo *et al.* (2014) (Figura 3.8).

Los países con mayores problemas por la presencia de MC-LR a concentraciones superiores a la de estándares para agua potable son Nueva Zelanda, Grecia, China y Argentina que ha reportado concentraciones de 900 µg/L de MC-LR.

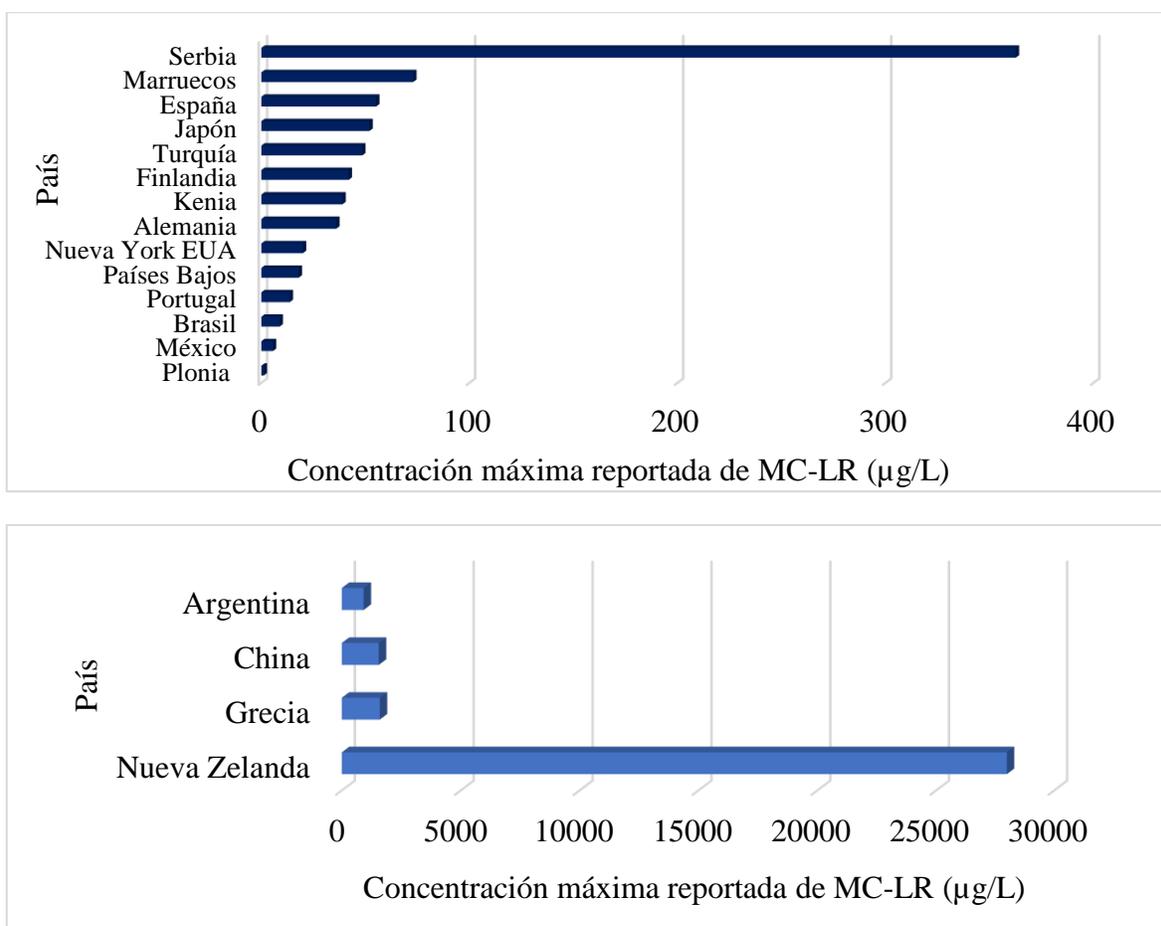


Figura 3.8 Concentraciones de MC-LR reportadas alrededor del mundo. Adaptado de reportes evaluados por Corbel *et al.* (2014); Alillo *et al.* (2014).

3.6 Legislación para la presencia de *M. aeruginosa* en fuentes de abastecimiento y para microcistina-LR y MON en agua potable

La modificación de la Norma Oficial Mexicana 127-SSA1-1997 presenta los parámetros de calidad a cumplir para un efluente de agua potable para nuestro país; en ella se establecen los límites máximos permisibles de diferentes parámetros; sin embargo, la mayoría de estos se refieren a parámetros indirectos de la calidad del agua en donde sólo se considera la presencia de color verdadero como parámetro indirecto de la presencia de compuestos de la MON que tengan grupos aromáticos como son los ácidos húmicos y fúlvicos, entre otros (González, 2012; Lay, 2011).

Actualmente el proyecto de Norma Oficial Mexicana 250-SSA1-2014, ha sido modificado al proyecto de NOM-127-SSA1-2017 y propone un límite máximo permisible para la concentración de MC-LR en efluentes de plantas potabilizadoras; sin embargo, este proyecto de Norma no establece un límite máximo permisible para la concentración de MON como carbono orgánico disuelto o carbono orgánico total.

La Organización Mundial de la Salud (OMS), en sus guías de parámetros de la calidad del agua establece un límite máximo permisible para la concentración de MON de 2 mg/L como COT para evitar la formación de SPD. A pesar de ello, la presencia de MOD cuantificada como mg/L de COD solo es un indicador de la presencia de compuestos de la materia orgánica, pero no permite conocer la naturaleza química de éstos. Más adelante se profundizará acerca de la medición de este parámetro (Tabla 3.4).

Por su parte, la presencia de microcistina-LR se encuentra actualmente regulada con un límite máximo permisible de 1µg/L (establecido por la EPA y recomendado por la OMS) y en México está contemplada su regulación en el proyecto de Norma Oficial 127-SSA1-2017 (García, 2009; Henderson *et al.* 2008; DOF, 2014).

Tabla 3.4. Límites máximos permisibles de los parámetros a evaluar por la legislación nacional e internacional

Norma/ Estandar	Color U Pt-Co	Turbiedad UNT	Cloro libre residual mg/L	Microcistina- LR µg/L	COT mg/L
NOM-127-SSA1-1997	20	5	0.2-1.5	--	
Proy-NOM-250-SSA1-2014	20	3	0.5-1.5	1	
OMS- Guidelines for drinking-water quality				1	2
California, EUA	15	5 UNT		1	---

En cuanto a la presencia de especies productoras de MC-LR, se han definido dos niveles de alerta principales dependiendo de la tratabilidad y fuente de abastecimiento, considerando la densidad celular que este género pueda presentar (Sivonen y Jones, 1999).

El **nivel de alerta 1** ocurre cuando se puede dar un tratamiento adecuado, la concentración celular es menor a 2000 cél/mL y se cuenta con una concentración de MC-LR detectada.

El **nivel de alerta 2** aplica para niveles de biomasa elevados en agua cruda y hay un potencial riesgo a la salud con deficiencias del tratamiento para remover toxinas. Este nivel de alerta se aplica a la presencia de más de 1000 cél/mL hasta 100,000 cél/mL.

Dentro de este nivel de alerta se encuentran tres categorías:

- a) **Nivel de riesgo bajo:** cuando la biomasa de cianobacterias es menor a 2000 cél/mL.
- b) **Moderado-alto:** cuando se tiene registro por un periodo de semanas en las cuales la biomasa de cianobacterias es menor de 100,000 cél/mL, equivalente a 50µg/L de clorofila-a.
- c) **Nivel alto:** o muy alto, cuando la biomasa de cianobacterias excede las 100,000 cél/mL.

De acuerdo a lo antes mencionado, en el presente trabajo se utilizaron concentraciones celulares de 1×10^4 a 1×10^5 cél/mL en el diseño de cribado y a partir de ahí se definió una concentración celular para trabajar durante la optimización con una concentración de 5µg/L del estándar de MC-LR en esta segunda etapa.

3.7 Procesos utilizados en la remoción de MON, cianobacterias y sus metabolitos

Dependiendo de la calidad del agua superficial a tratar y la que debe tener el efluente será el tipo de tratamiento a utilizar. Se han utilizado tratamientos convencionales cuando el agua a tratar tiene concentraciones de turbiedad superiores a 5 UNT, color más de 20 UPtCo, y el tren empleado para este caso se constituye de los procesos de coagulación-floculación-sedimentación-filtración en medio granular y desinfección.

Existen dos tipos principales de procesos para la remoción de cianobacterias y sus metabolitos en agua (Sivonen y Jones, 1999): físicos y químicos. Generalmente se acoplan procesos físicos y químicos para mejorar la remoción de compuestos presentes en aguas superficiales.

3.7.1 Procesos utilizados para la remoción de MON, *M. aeruginosa* y MC-LR

A continuación se describen los principales procesos físicos y químicos utilizados en la remoción estos tres contaminantes durante la potabilización.

a) **Procesos físicos:** El uso de este tipo de procesos tiene como objetivo la eliminación de partículas en agua de hasta 100 μm de diámetro. Incluye la adsorción en distintos materiales, exclusión por filtración sobre membranas, pre-filtración y flotación con aire disuelto (FAD). Generalmente estos procesos son utilizados de manera complementaria, o acoplada a procesos químicos de tratamiento (Wendell, 2004; Molinari, *et al.* 2002).

El proceso de adsorción se utiliza normalmente para la remoción de ciertos compuestos de la fracción disuelta de la MON; sin embargo, cuando se utilizan lechos de carbón activado granular (CAG) se pueden llevar a cabo otro tipo de dinámicas por la formación de bio-películas en donde la adsorción-transformación de compuestos puede llevarse a cabo en una sola operación unitaria.

b) **Procesos químicos:** Los procesos químicos tienen como finalidad remover a la fracción de MON disuelta y otras sustancias químicas que serían difíciles de remover por procesos físicos debido a que no se encuentran en forma coloidal. Al aplicar un reactivo químico que permita la desestabilización de cargas se puede remover una fracción de la MOD como coloides. A este proceso se le puede denominar coagulación química. Otros tratamientos químicos tienen como función la precipitación de ciertos metales por su oxidación.

Este tipo de procesos va más enfocado a la remoción de cianobacterias por inactivación o desestabilización de la pared celular sin provocar la inhibición de fotosistemas o daños que induzcan la lisis. Dentro de estos procesos se pueden utilizar la pre-oxidación y coagulación-floculación.

En el siguiente capítulo se menciona a detalle el fundamento y eficiencia reportada de los procesos más utilizados en la remoción de MON, cianobacterias y sus metabolitos que se utilizaron en la presente tesis.

3.7.2 Procesos de adsorción con carbón activado

Definición del proceso: La adsorción es la operación en la que un compuesto es transferido de una fase líquida o gaseosa a una superficie sólida en tres etapas: 1) macrotransporte por el movimiento del material orgánico a través del sistema de macroporos del carbón, 2)

microtransporte por movimiento del material orgánico a través del sistema de microporos del CA y 3) adsorción por adhesión física del material orgánico a la superficie del CA en los mesoporos y microporos (Sevilla, 2011).

La adsorción es controlada por características específicas de los compuestos a remover como su hidrofobicidad, densidad de carga, o grupos funcionales; así como las propiedades del adsorbato tales como el tamaño de poro, área superficial, características físico-químicas y características del medio como son el pH y composición química (Lay, 2011; Carbotecnia, 2004).

Tipos de adsorbentes utilizados: En el caso de la adsorción de microcistinas, se ha estudiado el uso de una gran variedad de materiales como arenas, óxidos de hierro, y material de sedimentos naturales en suspensión; la caolinita y la montmorillonita son también adsorbentes eficientes en la remoción de cianotoxinas (Wang *et al.* 2014; Walker, 2015).

Debido a sus características fisicoquímicas, origen y tipo de activación, los carbones activados (CA) son los adsorbentes utilizados por excelencia en la remoción de compuestos de la materia orgánica disuelta entre los cuales se encuentran los metabolitos de algas y cianobacterias.

Pueden ser utilizados como un pretratamiento al agua aplicándose en polvo (CAP) cuando la concentración de contaminantes es mayor a la que se puede tratar por el tren convencional de pre-oxidación-coagulación-floculación, o cuando se tienen derrames de sustancias tóxicas o indeseables (Ho *et al.* 2011); mientras que se pueden utilizar de manera granular (CAG) en lechos empacados al final del proceso de la filtración rápida como un proceso de pulimiento, siendo una de sus ventajas la formación de biopelículas que permiten remociones de MC-LR y otros compuestos de la fracción disuelta de la MON debido a que la superficie de éstos se vuelve más polar (Lambert *et al.* 1996).

Al poseer átomos de carbono con una valencia libre, los carbones activados pueden adsorber compuestos poco polares, covalentes y no disociados, características que cumplen la mayor parte de compuestos orgánicos. Además de lo anterior, la concentración de óxido en la superficie de los carbones también tiene un rol importante en la remoción de este tipo de contaminantes (Andrea, 2013; Huang *et al.* 2007).

Algunas características como el número de yodo permiten conocer la capacidad de adsorción del carbón activado, mientras que el número de fenol puede indicarnos si la naturaleza del carbón activado es más ácida o básica. El fenol se adsorbe en cantidades relativamente altas en condiciones de pH bajo, mientras que a pH elevados la adsorción de este compuesto es baja (Ramirez, 2009). La combinación en mayor o menor medida con otros heteroátomos distintos al carbono como grupos hidroxilo, carbonilo, lactonas, quinonas, cromenos o

pironas entre otros, dan lugar a diferentes grupos funcionales de superficie, en donde los adsorbatos pueden ser retenidos por afinidad (Sevilla, 2011).

Se ha reportado que ciertas fracciones de la MON pueden mejorar la adsorción de otros contaminantes por la sinergia entre éstos y otros compuestos de la MON presentes en el medio (Walker, 2015).

La distribución en el tamaño de poros en los CA es otro criterio a considerar al momento de su selección. Los CA pueden ser clasificados por su tamaño de poro en microporosos (tamaño de poro menor a 2 nm); mesoporosos, (poro entre 2 y 50 nm) y macroporosos (poros mayores a 50 nm) (McCusker *et al.* 2003); siendo más fácil la adsorción en microporos de compuestos de la MON de peso molecular cercano o menor a 300 kDa como la geosmina; mientras que la mayor parte de los compuestos de la MON, cuyo peso molecular oscila entre 1.1 y 2.4 kDa, son adsorbidos eficientemente en mesoporos (Campinas *et al.* 2013).

El peso molecular de MC-LR es de 995.17 g/mol, peso cercano a 1 KDa (1000 g/mol); por lo que compite por los sitios de adsorción de mesoporos con la mayor parte de MON (Lambert *et al.* 1996).

Wendell (2004) menciona que la adsorción de cianotoxinas como MC-LR se lleva mejor a cabo en CA de origen vegetal como la madera; sin embargo se ha observado que también algunos CA de origen bituminoso en polvo pueden ser una buena alternativa en la remoción de este metabolito (Lambert *et al.* 1996).

La eficiencia de remoción de este tipo de CAP es atribuida a que los carbones activados de origen vegetal (principalmente de madera de pino) presentan generalmente tanto microporos como mesoporos, lo cual los convierte en materiales adecuados para la adsorción de microcistina y otros compuestos de peso molecular similar a esa cianotixina (Huang *et al.* 2007).

En el estudio realizado por Ramírez *et al.* (2013) se determinó el área superficial por pruebas de fisisorción de siete marcas de CAP y mostró que pese a que algunos tienen una menor área superficial, la abundancia realtiva o porcentaje de microporos puede ser menor pero con una mayor presencia de mesoporos, siendo óptimos en la remoción de ciertos compuestos de la MON y cianotoxinas como MC-LR al favorecer la retención de estos contaminantes (Figura 1.9).

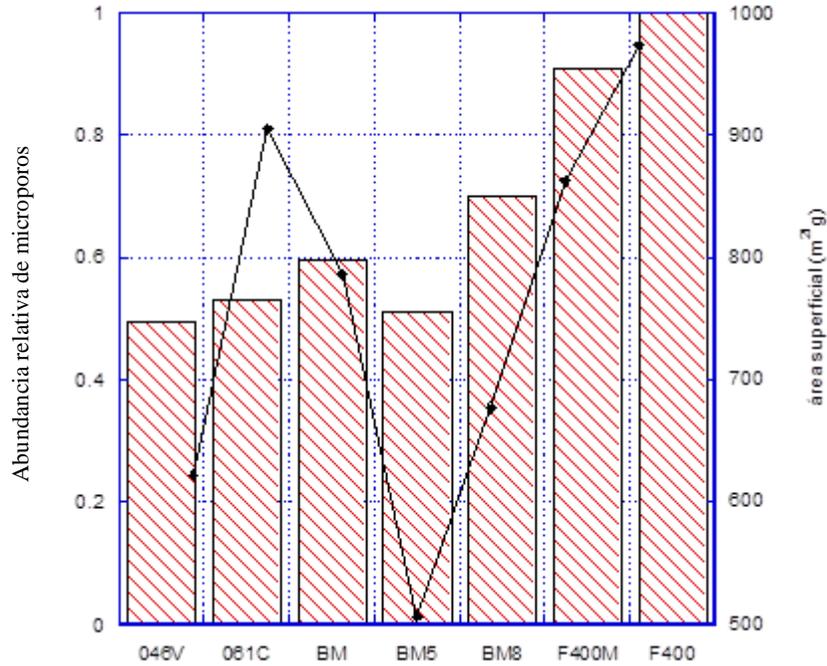


Figura 3.9 Abundancia relativa de microporos y área superficial para siete tipos de CA (Ramírez *et al.* 2013).

La isoterma de adsorción física del CA BM5 tuvo un perfil similar a las de los carbones activados de madera de pino (F400 y F400M), con una histéresis de tipo 4, que es característica de sólidos formados por aglomerados de partículas formando poros entre placas uniformes de materiales mesoporosos, lo cual se ve reflejado en una menor área superficial.

Autores como Huang *et al.* (2007) y Lambert *et al.* (1996) que han trabajado con carbones de origen mineral, han establecido que estos materiales presentan un volumen de mesoporos adecuado para la remoción de la MON y MC-LR.

La Tabla 3.5 muestra las características de distintos CA que se han utilizado para la remoción de la MON y de MC-LR. Como se puede observar, el volumen de poros en cm³/g del CAP BM5 es menor a la de los CAP cuyo origen es madera; sin embargo, su área superficial es de 501.69 m²/g, mostrando ser un CAP mesoporoso que puede ser competente en la remoción de MON y MC-LR. En la presente tesis se optó por trabajar con el CAP BM5 de la marca Clarimex por ser una materia de origen nacional de origen bituminoso y mesoporoso.

Tabla 3.5 Características de CA utilizados en la remoción de MC-LR y MON (Donati *et al.* 1993; Ho *et al.* 2011; Huang *et al.* 2007; Lambert *et al.* 1996)

Carbón	Productor /país	Origen	Índice de yodo (mg/g)	Índice de fenol (mg/g)	Área Sup. BET (m ² /g)	Vol de poros (cm ³ /g)	Volumen de microporos (cm ³ /g)	Volumen de mesoporos (cm ³ /g)
Nuchar SA	Madera	953	5.1	1366	1366	0.99	0.72	0.27
PAC 200	Atochem, USA	Hulla bituminosa	688	2.7	863	0.49	0.39	0.10
Picatif PCO	Pica, Fracia	Cáscara de coco	991	1.6	991	0.44	0.42	0.02
Picazine	Pica, Fracia	Madera	964	4.1	1197	1.09	0.6	0.49
Calgon tipo WLP	Calgon, Belgica	Hulla bituminosa	929	2.0	1000	0.49	0.44	0.05
PHO ASTM M325	Haycarb, Sri Lanka	Cáscara de coco	956	1.5	1067	0.48	0.45	0.03
Norit W20	Norit, Holanda	Peat moss (humus de	590	2.3	493	0.29	0.23	0.06
LQ-1000	Carbochem. USA	Mineral lignítico	1000		1100		0.90	
O46-V	México	Madera de pino	500		620.84		0.57	
061C	México	Madera de pino	500		901.67		0.94	
BM	México	Mineral bituminoso	1000		785.08		0.71	
F400	CALGON, USA	Mineral bituminoso	1050		1100		0.70	
BM5	Clarimex, México	Mineral bituminoso	500		501.69		0.37	

3.7.3 Pre-oxidación

Definición del proceso: es la adición de un agente oxidante (generalmente un oxianión) que reacciona con la materia orgánica e inorgánica disuelta en el agua. Como tratamiento previo a la coagulación-floculación, se aplican dosis bajas de un oxidante fuerte con tiempos de contacto muy cortos que llegan a ser de segundos. Este pre-tratamiento busca únicamente coadyuvar en la desestabilización de cargas que no pueden ser desestabilizadas por la coagulación-floculación (Xie *et al.* 2011).

Este proceso incrementa la remoción de MON al favorecer la capacidad de unión de los grupos funcionales ácidos de ácidos aromáticos, alifáticos e hidroxiácidos de algunos compuestos de la MON como son el ácido húmico a los productos de hidrólisis metálicos de los coagulantes (Sillanpaa, 2015; Guerra *et al.* 2013).

Es importante tener en cuenta el potencial de oxidación de los compuestos utilizados como pre-oxidantes, ya que de acuerdo a éste será la factibilidad termodinámica y velocidad de reacción (Domènech *et al.* 2001).

El tipo de reactivo a utilizar en la pre-oxidación está función de la dosis y tipo de coagulante-floculante, tipo de cianobacteria y fase de crecimiento celular, concentración y composición de MON presente y del tipo de tren de tratamiento (Fan, 2012); su eficiencia depende de parámetros fisicoquímicos del agua como son la turbiedad, alcalinidad baja (<50mg/L como CaCO₃) y contenido de COD (Teixeira y Rosa, 2007).

Tipos de pre-oxidantes: Dentro de los pre-oxidantes más utilizados para la remoción de algas, cianobacterias y ciertas fracciones de la MON de naturaleza química hidrofóbica ácida se encuentran el permanganato de potasio, compuestos derivados del cloro, dióxido de cloro, ozono y peróxido de hidrógeno en algunos casos (Xie *et al.* 2013; Jones *et al.* 2012; Jeong-mi Seo *et al.* 2006).

Este tipo de pre-oxidantes cambian el potencial Z, densidad de carga o potencial de carga en donde se unen la capa Stern y la capa difusa, y es un indicador de la fuerza repulsiva entre dos coloides, desactivando a las células y favoreciendo su aglomeración durante el proceso de coagulación-floculación; a pesar de esto, al ser la pared celular de algas y cianobacterias ricas en compuestos nitrogenados; algunos reactivos como los derivados de cloro favorecen la formación de SPD tales como los trihalometnos (THM) y otros compuestos halogenados (Jones *et al.* 2012; Xie *et al.* 2013).

Esto ocurre porque tanto el cloro y sus derivados, además de reaccionar vía oxidación, también puede reaccionar con las fracciones de la MON mediante sustitución nucleofílica produciendo una variedad de productos orgánicos volátiles y no volátiles entre los cuales se encuentran los THM (Aieta y Berg, 2014).

- Una de las ventajas que presenta el uso de dióxido de cloro respecto al cloro, es que no genera THM al reaccionar principalmente por oxidación; sin embargo genera cloritos y cloratos (Harris, 2001). Al tener un elevado potencial redox se ha reportado que produce una elevada lisis celular, llevando con ello a la liberación de metabolitos secundarios que aportan más MON al medio al inhibir los fotosistemas tanto de algas como de cianobacterias (Zhou *et al.* 2014).

- El permanganato de potasio ha sido uno de los mejores reactivos utilizados durante la pre-oxidación, tanto para la remoción de la cianobacteria *Microcystis aeruginosa* como para la degradación de la cianotoxina MC-LR (Xie *et al.* 2011).

- En el caso del hipoclorito, se sabe que puede llevar a cabo una reacción de oxidación de la MC-LR, dando un producto intermediario por la reacción asimétrica aditiva entre el ácido hipocloroso (HOCl) y el enlace insaturado del aminoácido ADDA, produciendo dihidroxi-MC. Por su parte, el permanganato de potasio también puede reaccionar con el residuo del aminoácido ADDA de la MC-LR generando como primer subproducto de reacción dihidroxi-MC; sin embargo, cuando la dosis es excesiva, este primer subproducto de reacción puede sufrir otro proceso de oxidación dando como resultado keto-MC, como se ilustra en la Figura 3.10 (Huang *et al.* 2008b).

Pese a que el permanganato de potasio ha reportado tener una eficiente remoción de MC-LR por oxidación, en la presente tesis también se busca la remoción de su cianobacteria productora y de una composición de MON, pudiendo requerir dosis de permanganato mayores a las reportadas en bibliografía para la remoción simultánea de los contaminantes de interés, produciendo efluentes con concentraciones residuales de manganeso mayores a lo establecido en la NOM-127-SSA1 (0.15 mg/L) y en el proyecto de norma NOM-127-SSA1-2017 (0.015 mg/L).

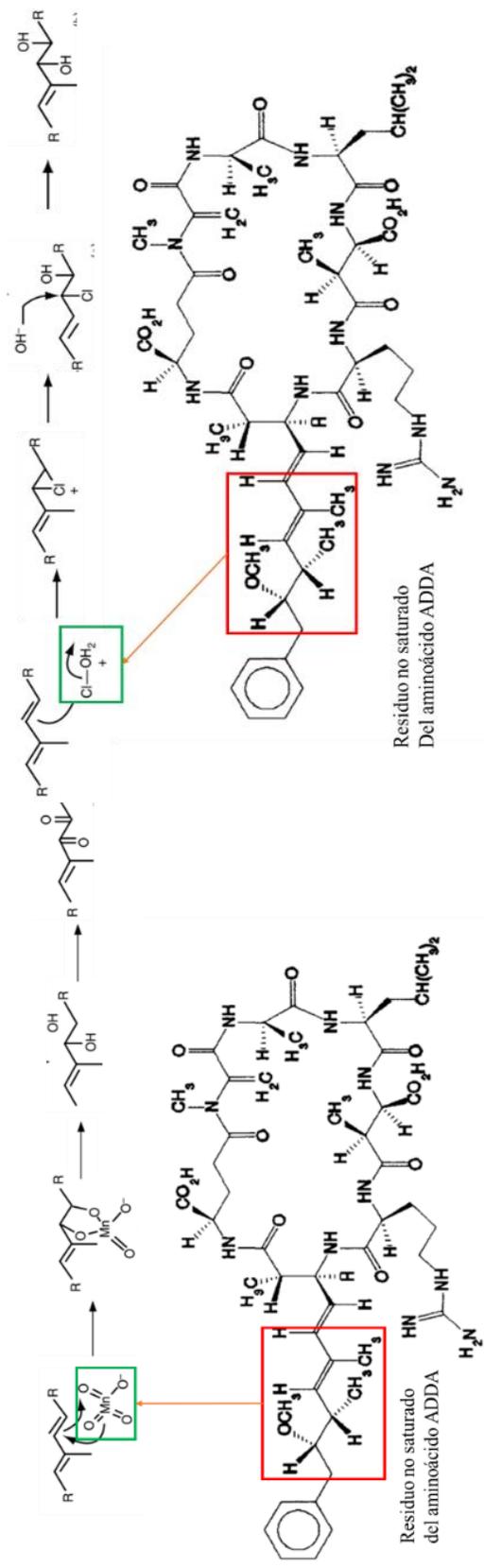


Figura 3.10. Productos de oxidación de la MC-LR utilizando HOCl (a la izquierda) y MnO₄ (a la derecha).

3.7.4 Coagulación-floculación-sedimentación

Definición del proceso: La coagulación-floculación produce un decremento de las fuerzas repulsivas entre partículas al aplicar un catión trivalente, llevando a su colisión y aglomeración, por una relación tamaño/densidad mediante un valor de carga, el cual puede ser determinado con ayuda de un zetámetro en un rango de pH (Inc, 2008; Ghernaout *et al.* 2015).

Los principales mecanismos por los que actúa la coagulación son: neutralización de carga que permite desestabilizar la carga negativa de partículas en el medio; mecanismo de adsorción de las especies solubles hidrolizadas, y mecanismo de barrido, que ocurre del arrastre de partículas por la formación de precipitados de las sales coagulantes (Ghernaout *et al.* 2014; Cerón, 2016).

Estos mecanismos y formación de precipitados son dependientes del pH en los cuales actúe el reactivo coagulante y de la naturaleza del mismo. El sulfato de aluminio es uno de los coagulantes más utilizados en el tren de potabilización; siendo las especies poliméricas de aluminio predominantes en pH 5 a 6, que corresponde al mecanismo de neutralización de cargas; mientras a valores de pH superiores a 6 predomina el hidróxido de aluminio ($\text{Al}(\text{OH})_3$), que precipita removiendo consigo la MON por el mecanismo de barrido/adsorción.

Remoción de MON, cianobacterias y cianotoxinas: La eficiencia de remoción de cianobacterias depende en gran medida de la optimización de las dosis de coagulante, tipo de reactivo utilizado (si es un coagulante basado en sales de aluminio, hierro o compuestos poliméricos), pH, tiempo de agitación, gradiente de velocidad y tren de tratamiento que se acoplará a la coagulación-floculación (Fan, 2012; Henderson *et al.* 2008; Ghernaout *et al.* 2014).

Aunque las sales de aluminio y polímeros sintéticos han mostrado una eficiencia del 60 al 100% en la remoción de algas y cianobacterias, su morfología es un parámetro clave para su remoción; siendo la morfología esférica la más eficientemente removida por el mecanismo de neutralización de carga cuando se utilizan sales de aluminio, sin embargo, en procesos de potabilización suele predominar el mecanismo de barrido como resultado de la adsorción de productos de hidrólisis cargados positivamente en la superficie celular que producen un incremento de pH en el medio (Teixeira y Rosa, 2006; Cerón, 2016; Walker, 2015). La remoción de algas filamentosas puede ser eficiente si estas presentan “pilis” en la superficie celular por el mecanismo de barrido (Sivonen y Jones, 1999).

La excreción al medio de compuestos intracelulares lleva al incremento de la dosis de coagulante-floculante haciendo variables los niveles de remoción de cianobacterias

unicelulares como *Microcystis sp* y las otras fracciones de la MON, generando una mayor cantidad de lodos al final de este proceso (Ghernaout, 2014; Au *et al.* 2011).

Para analizar el comportamiento, el mecanismo de remoción y la eficiencia de distintos reactivos coagulantes, se han utilizado algunos compuestos modelos que representan cada una de las fracciones que componen la MON presente en un cuerpo superficial de agua. En la Tabla 3.6 se muestran los compuestos modelo de cada fracción utilizados en la presente tesis y el porcentaje en COD de cada uno de ellos.

Tabla 3.6. Composición promedio de las fracciones de MON y compuestos modelos (Cerón, 2016)

Fracción		Composición (%)	Compuesto modelo
Hidrofóbica (HPO)	Hidrofóbica ácida (HPOA)	47 (44.59)	Ácido fúlvico y húmico
	Hidrofóbica básica (HPOB)	2 (1.9)	Anilina
	Hidrofóbica neutra (HPON)	3.7 (3.51)	Ácido gálico
Hidrofílica (HPI)	Hidrofílica ácida (HPIA)	16.3 (17.23)	Ácido cítrico
	Hidrofílica básica (HPIB)	3 (3.17)	Glutación
	Hidrofílica neutra (HPIN)	28 (29.6)	Polisucrosa

La composición química de las aguas superficiales interfiere directamente en el porcentaje de remoción de la MON, siendo mayormente removida la fracción hidrofóbica ácida, con porcentajes cercanos o mayores al 50% de la MOD como mg/L de COD, y menos de 25% de la MOD de la fracción HPI (Ghernaout, 2014). Esto se debe a que los compuestos de la fracción HPO son moléculas altamente hidrocarbonadas con grupos aromáticos y enlaces C-H y C-C, presentando únicamente enlaces covalentes, que producen una mínima interacción con las moléculas de agua; mientras que los compuestos de la fracción HPI son moléculas alifáticas de fácil disociación en agua, que presentan bajo peso molecular (Cerón, *et al.* 2016).

Una eficiencia en la remoción de cianobacterias se puede lograr con elevados gradientes de mezcla durante la coagulación (de aproximadamente 380 s^{-1} durante 2 minutos) y bajo gradiente de floculación con menor tiempo de retención antes de la flotación (entre $60\text{-}70 \text{ s}^{-1}$ por 8 minutos), y dosis menores de coagulante (Edzwald *et al.* 2016; Fukushi, 1995; Teixeira y Rosa, 2007; Teixeira y Rosa, 2006a; Vlaski *et al.* 1997; Detlef y Knappe, 2004).

El tiempo de mezcla rápida para la coagulación por mecanismo de barrido (MB) influye de manera significativa en la remoción de MON que se encuentra disuelta. Un alto gradiente de mezcla por tiempo prolongado favorece la re-estabilización de cargas por el rompimiento de flóculos, lo cual se refleja en una disminución de remoción como mg/L de COD. Como ya se mencionó anteriormente, para el caso de los compuestos de la fracción hidrofílica neutra, la desestabilización de cargas es mínima y esta fracción compite con los compuestos hidrofóbicos mayores; por lo que su remoción por mecanismo de barrido también se ve disminuida. La mejora de su remoción se encuentra en función de la dosis de coagulante, por lo cual al incrementar ésta podría haber una mejor eficacia, pero implicaría más costos de tratamiento (Cerón *et al.* 2016).

Proceso de Flocculación: En la flocculación el movimiento de la masa de agua coagulada permite la colisión de pequeños flóculos que producen la formación de conglomerados de tamaño adecuado para su remoción por sedimentación o flotación. Este proceso puede ser pericinético cuando las colisiones entre partículas se deben a un movimiento browniano, u ortocinético cuando las colisiones entre partículas se deban meramente al movimiento del agua (Detlef y Knappe, 2004; Richter y Cánepa de V. 1980).

En el caso de la FAD acoplada al proceso de coagulación-flocculación, no se requiere la formación de flóculos de buen tamaño para sedimentación, pudiendo ser eficiente en la remoción de las diversas fracciones de la MON, algas y cianobacterias incluso cuando se han generado micro-flóculos (Fukushi, 1995; Teixeira y Rosa, 2007; Teixeira y Rosa, 2006a; Vlaski *et al.* 1997; Detlef y Knappe, 2004).

3.7.5 Flotación con aire disuelto como proceso de clarificación

Definición del proceso: La flotación con aire disuelto (FAD) se basa en la inyección de una parte de agua sobresaturada en aire al agua previamente flocculada. El agua inyectada se somete a una alta presión de aire, produciendo que ésta tenga más aire del que puede disolver. Para ello se utiliza una bomba de alta presión de 70-85 psi (483-585kPa), que recircula una parte de este flujo de agua (5-15%) bombeándola hasta un saturador de aire que permite la exposición de una gran área de contacto entre el agua presurizada y el aire (Tapia y Cázares, 2000).

Tanto las partículas como las burbujas de aire saturadas en oxígeno se caracterizan por tener un potencial Z promedio negativo (MON particulada o coloidal); razón por la cual, al acercarse, la doble capa eléctrica que rodea a la partícula sólida y la superposición a ésta de la burbuja de aire produce un efecto de repulsión entre ellas.

De esta forma sin la coagulación no hay una neutralización o disminución de cargas que permitan la interacción de fuerzas de Van der Waals atractivas, donde la unión de partículas se ve favorecida por partículas hidrofóbicas que no se encuentren cargadas, o débilmente cargadas, para tener puntos hidrófobos en la superficie que puedan unirse a la superficie de las burbujas (Edzwald, 2010).

Al utilizar FAD, las dosis de coagulante-floculante pueden ser menores a las utilizadas en el tratamiento convencional con sedimentación debido a que no es necesaria la formación de flóculos grandes, y no es necesario un incremento en la cinética de floculación; además de que la difusión browniana incrementa cuando el tamaño de partícula es menor a $1\mu\text{m}$ (Edzwald *et al.* 2016)

Uno de los factores que influyen en la eficacia de la FAD es el tamaño de burbuja, recomendado de 1 a $1.25\mu\text{m}$ para remover partículas de tamaño aproximado a $60\mu\text{m}$; sin embargo los flóculos formados durante la coagulación miden de 10 a $30\mu\text{m}$ cuando éstos son de tamaño pequeño a mediano, y mayores a $50\mu\text{m}$ cuando son flóculos grandes; por lo que existen muchos modelos de colisión entre partículas sólidas y burbujas que toman en cuenta muchos parámetros en la remoción de coloides por FAD; siendo el tiempo de contacto un parámetro determinante en la eficiencia de remoción de partículas (Edzwald *et al.* 2016).

Aunque el proceso de FAD no es dependiente de la temperatura ni pH, la mezcla de CO_2 y aire puede acidificar el medio por la disolución de CO_2 en el agua, fenómeno que puede favorecer procesos de nanofiltración (NF), cuando este proceso se utiliza alternativamente a la sedimentación (Teixeira y Rosa, 2006b).

Remoción de MON, cianobacterias y cianotoxinas: La FAD es un tratamiento efectivo en la remoción de aguas con afloramientos algales y su eficacia está en función del comportamiento de las diferentes especies de cianobacterias y algas, además de sus propiedades físicas (Pantelić *et al.* 2013). Generalmente se utiliza como una alternativa a la sedimentación en el proceso de clarificación en países como Canadá, EUA, Sudáfrica, Australia y la Unión Europea. Para la remoción de algas y cianobacterias, Teixeira y Rosa, (2007) reportan mejores eficiencias con FAD que con sedimentación, logrando eliminar hasta 98% de cianobacterias como *Microcystis aeruginosa* y *Oscillatoria aghardii*.

Sin embargo, hasta ahora no se ha acoplado al proceso de FAD como un pretratamiento antes del tren de potabilización para la remoción simultánea de MON y MC-LR producida por la cianotoxina *M. aeruginosa* previo al tren constituido por coagulación-floculación

Esta eficiencia en la remoción está en función de las características fisicoquímicas tanto de las burbujas de aire como de las partículas a remover. Si consideramos que las burbujas de aire son sustancias no polares, y difieren de otras partículas sólidas al no presentar grupos funcionales en su superficie; las fuerzas de Van der Waals existentes en una interacción partícula-partícula en el agua pueden ser repulsivas o de atracción en función de la carga eléctrica de la partícula sólida (Edzwald, 2010).

Se ha reportado que las mejores condiciones para la remoción de MON, algas y cianobacterias por el proceso de FAD en la clarificación son 8% en volumen de recirculación de aire con tiempos de contacto entre 5 y 10 minutos y presiones de saturación de 550kPa (Henderson, *et al.* 2008; Vázquez, 2011; Edzwald *et al.* 2016).

3.7.6 Principales trenes de tratamiento en la remoción de la MON, cianobacterias y MC-LR

Existen diversos procesos para la remoción de la MON, cianobacterias y MC-LR, la eficiencia de ellos está dada por la integración de varios procesos en un solo tren de tratamiento. La elección del mejor tren dependerá de la eficiencia de remoción de los contaminantes de interés, facilidad de operación y costos de los mismos. En la tabla 3.7 se muestra el porcentaje de remoción de los contaminantes de interés para el presente trabajo reportados en bibliografía.

Tabla 3.7. Porcentaje de remoción de MON, *M. aeruginosa* y MC-LR reportados por distintos procesos fisicoquímicos (Corbel *et al.* 2014; Henderson *et al.* 2008; Lambert *et al.* 1996)

Proceso	Remoción de <i>M. aeruginosa</i> (%)	Remoción de MC-LR (%)	Remoción de MON (%)
Proceso físico			
Adsorción	98	80	90
Pre-filtración en arenas	90	---	60
Filtración rápida	90	---	60
Naofiltración/Ósmosis inversa	100	98	98
Ultrafiltración	98	---	90
FAD	90	---	---
Proceso fisicoquímico			
Coagulación-floculación-FAD	90	40	60
Pre-oxidación	60	---	80

El tratamiento convencional de potabilización de menor costo se compone de coagulación-floculación-sedimentación o FAD y filtración rápida, y puede remover hasta un 90% de *M. aeruginosa* y 60% de MON; esta eficiencia está dada por la composición y concentración de MON en el medio, especies de algas y cianobacterias presentes, fase de crecimiento de éstas y condiciones de tratamiento (Ghernaout, 2014, 2015; Gonzalez-Torres *et al.* 2014; Metsämuuronen *et al.* 2012; Cerón, 2016; Sillanpaa, 2015; Zularisam, *et al.* 2006; Ghernaout, Al-ghonamy, Boucherit, *et al.* 2015); Edzwald, 2010; Henderson, *et al.* 2008).

La máxima remoción de MC-LR reportada para este tren es de 40%, que corresponde a concentraciones intracelulares de cianotoxina removida como biomasa; sin embargo la eficiencia de remoción de MC-LR disuelta en el medio es muy baja, lo cual es un problema de salud y de calidad del agua (Wendell, 2004).

Uno de los principales problemas de potabilización es que microcistina-LR es un compuesto químicamente estable, y resistente a la hidrólisis enzimática y temperatura; con una vida media reportada de tres semanas a 40 °C; es mayormente liberada al medio cuando la célula llega a un estado de senescencia o como resultado del proceso de potabilización (Wendell, 2004; Vassal, 2010).

Por esta razón se han acoplado a este tren de tratamiento otros procesos complementarios que permitan la mayor remoción de MON, cianobacterias y sus metabolitos. Un estudio realizado por Henderson *et al.* (2008) en el que evaluó diferentes trenes de tratamiento aplicados en ocho plantas potabilizadoras durante cinco años, reportó que los trenes más eficientes en la remoción de cianobacterias, algas y sus metabolitos fueron aquellos que incluyen pre-oxidación seguida de coagulación-floculación, utilizando como proceso de clarificación FAD.

La integración de otras operaciones unitarias a el tren convencional de coagulación-floculación como son la filtración rápida a contracorriente acoplada a la FAD (COCOFAD), en donde la filtración rápida ocurre a contra corriente acoplada al proceso de FAD, ozonación acoplada a filtración en CAG, seguidos de cloración como procesos de clarificación ha reportado mejoras en la remoción de las cianotoxina intracelular al mejorar la remoción celular promedio de cianobacterias que producen MC-LR (Figura 3.11).

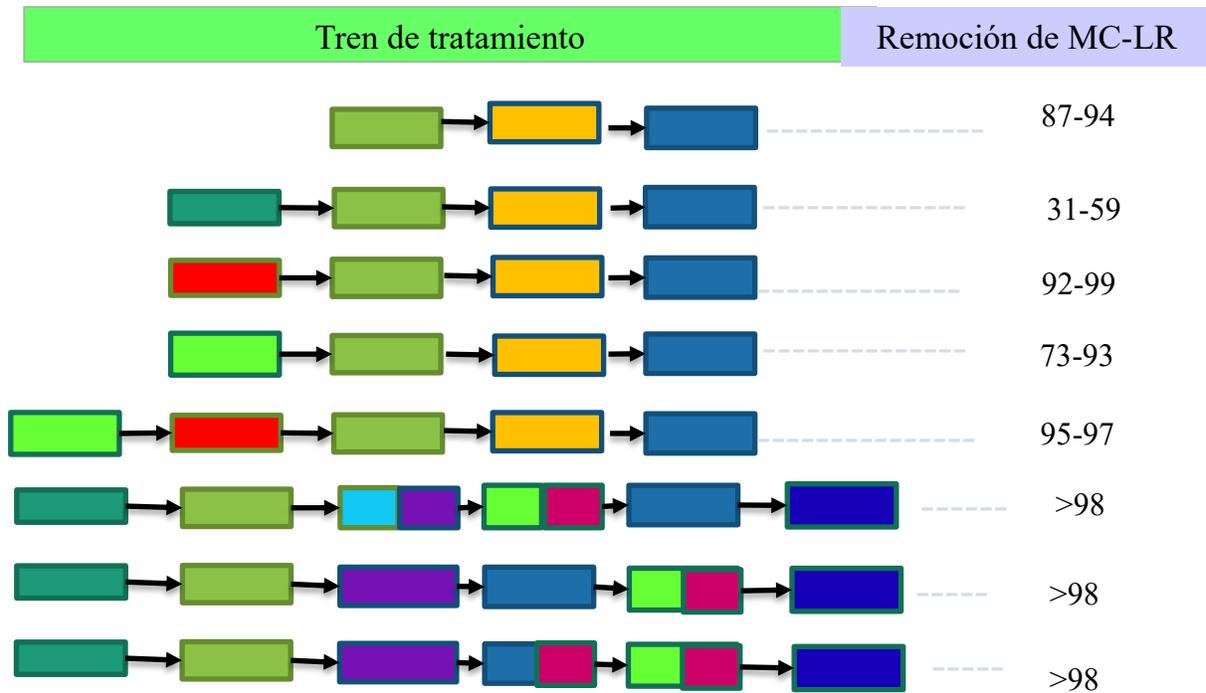
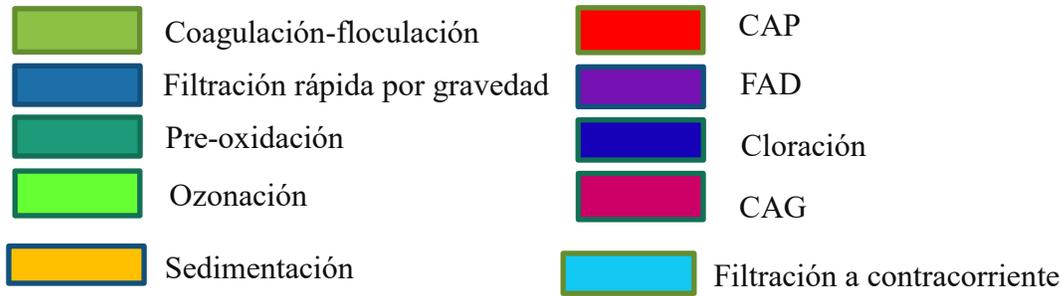


Figura 3.11. Principales trenes de tratamiento con procesos alternativos para la eliminación de MC-LR, cianobacterias y MON (Henderson *et al.* 2008)

Por su parte, los procesos de ozoflotación han sido utilizados en la cosecha de biomasa algal; estos procesos no han sido utilizados previos a la coagulación-floculación pero se sabe que se puede eliminar hasta un 90% de algas presentes en agua (Cruz, 2006). Con base en lo anterior, la presente tesis propone el uso de FAD como un pre-tratamiento a la coagulación-floculación para la remoción simultánea de MON, MC-LR y *M. aeruginosa*.

El uso de CAP se llevó a cabo antes de aplicar el pre-oxidante para que éste no sea adsorbido; inmediatamente después de ser aplicado el pre-oxidante se realizó la FAD y se decantó un volumen de sobrenadante que entró al proceso de coagulación-floculación-sedimentación y filtración rápida.

En el siguiente capítulo se aborda a detalle la configuración y condiciones de operación evaluadas en la presente tesis.

4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En el presente trabajo se llevó a cabo la evaluación de diversos procesos y operaciones unitarias que comprenden la adsorción en CAP, pre-oxidación y FAD como pre-tratamientos previos al tren de coagulación-floculación-sedimentación y filtración rápida para la remoción simultánea de *Microcystis aeruginosa*, su metabolito MC-LR y MON inoculada en una proporción 50:50 de la fracción hidrofóbica e hidrofílica.

La metodología general consistió en la propuesta de un tren de tratamiento a partir de la revisión en bibliografía, estableciendo un modelo experimental exploratorio o de cribado que permitiera identificar los parámetros de influencia significativa con 95% de nivel de confianza para la remoción simultánea de los contaminantes de interés. A partir de los resultados obtenidos en los experimentos de cribado, se procedió a realizar la optimización del tren propuesto. Las etapas de la metodología general se ilustran en el diagrama de la Figura 2.1.

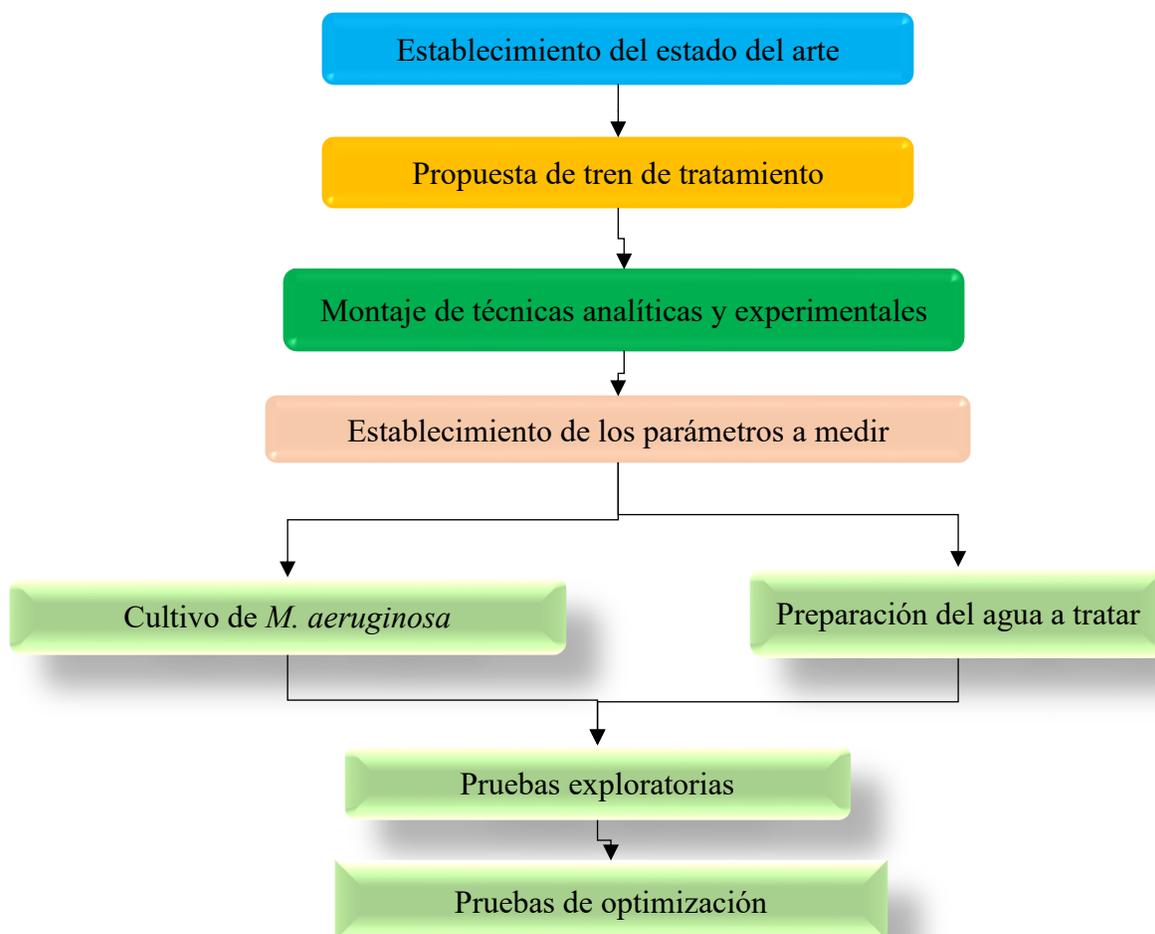


Figura 4.1 Esquema de la metodología general del estudio.

El tren de tratamiento propuesto en la presente tesis consta de adsorción en CAP-Preoxidación-FAD-coagulación-floculación (a partir de un volumen decantado por la parte inferior de las jarras a las que ha aplicado FAD)-sedimentación-filtración rápida.

A continuación se mencionan los reactivos y equipos utilizados en el presente trabajo.

4.1 Equipo, materiales y reactivos

Las pruebas de tratamiento para la eliminación simultánea de la MON, *M. aeruginosa* y MC-LR se llevaron a cabo en un equipo de flotación modelo DBT6, marca ECE Engineering (Figura 4.2).



Figura 4.2 Equipo de pruebas de coagulación-floculación con flotación con aire disuelto para potabilización de agua, marca ECE

A continuación se describen los materiales y reactivos utilizados en este estudio de manera detallada, las características de los compuestos, el cultivo de la cianobacteria y las condiciones de experimentación.

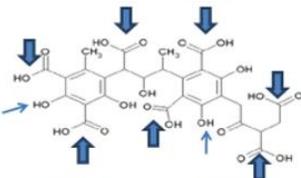
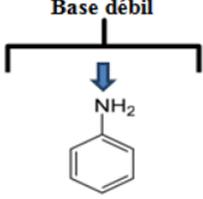
4.1.1 Compuestos modelo de la MON y Microcistina LR

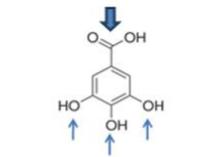
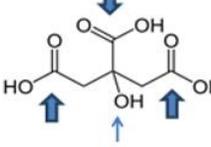
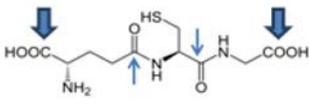
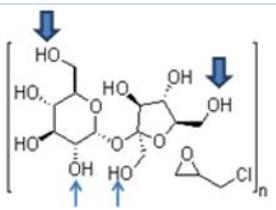
En cada prueba de tratamiento, se realizó la preparación del agua a tratar con compuestos modelo de la materia orgánica disuelta (MOD), en una composición química 50% hidrofóbica y 50% hidrofílica a una concentración de MON equivalente a 5 mg/L de COD y 5 UNT de turbiedad, adicionando 0.014 g/L de bentonita (Sigma Aldrich), y 0.563 mg/L de bicarbonato de sodio (grado ACS JT Baker) para obtener la suficiente alcalinidad que permitiera la formación de los flóculos. Los valores de COD, turbiedad y alcalinidad fueron los promedios reportados por Cerón, (2016) para fuentes de abastecimiento de agua superficial. Se utilizó agua destilada como matriz del agua preparada con los compuestos modelo de la MON.

En las pruebas de optimización también se agregó un estándar de MC-LR marca Sigma-Aldrich, pureza 95%, N° de CAS 101043-37-2.

En la Tabla 4.1 se muestran los compuestos modelo que representan a cada fracción de la materia orgánica natural de acuerdo a su naturaleza química y el aporte en COD de cada uno (Cerón, 2016).

Tabla 4.1. Composición de las fracciones hidrofóbica e hidrofílica (50:50) de la MON (Cerón, 2016)

Fracción	Compuesto modelo	Estructura y pKa's	COD estimado	Volumen $\mu\text{L/L}$
Hidrofóbica ácida (HPOA)	Ácido fúlvico (AF) y ácido húmico (AH)	 <p>Ácido fúlvico (HPOA) pKa_{1,2} = 4, 8</p>	AF 1.56 AH: 0.67 de	AF: 809.090 AH: 581.81
Hidrofóbica básica (HPOB)	Anilina	<p>Base débil</p>  <p>Anilina (HPOB) pKb = 9.3</p>	0.095	300

Fracción	Compuesto modelo	Estructura y pKa's	COD estimado	Volumen $\mu\text{L/L}$
Hidrofóbica neutra (HPON)	Ácido gálico	 <p>Ácido gálico (HPON) pKa_{1,2} = 4.5, 10</p>	0.175	300
Hidrofílica ácida (HPIA)	Ácido cítrico	 <p>Ácido cítrico (HPIA) pKa_{1,2,3} = 3.15, 4.77, 6.4</p>	0.861	300
Hidrofílica básica (HPIB)	Glutación	 <p>Glutación (HPIB) pKa_{1,2,3} = 2.12, 8.66, 9.12,</p>	0.158	300
Hidrofílica neutra (HPIN)	Polisucrosa	 <p>Polisucrosa (HPIN) pKa: 12.62</p>	1.48	189.090

Como se puede observar en la Tabla 4.1, los compuestos utilizados son de naturaleza ácida, básica y neutra para ambas fracciones (HPO y HPI), siendo el ácido húmico el compuesto con mayor aporte en COD de la fracción HPO; seguido de la polisucrosa con un aporte de 1.48 mg/L como COD de la fracción HPI.

4.1.2 Cultivos de *M. aeruginosa*

Se realizaron cultivos en medio selectivo Z8; el cual se preparó a partir de cuatro soluciones *stock* como se muestra en el Anexo 1. Los cultivos se prepararon en condiciones estáticas (sin agitación) para preservar y aislar la cepa, mientras que los cultivos dinámicos (agitación de 60rpm) se utilizaron para propagar la cianobacteria a la concentración celular requerida

para las pruebas de jarras. En todos los casos se mantuvieron en condiciones 12/12 horas de luz/oscuridad.

De acuerdo con Henderson, *et al.* (2008), concentraciones superiores a 1×10^5 células/mL representan condiciones de alto riesgo en la operación de plantas potabilizadoras como se mencionó en el capítulo 3.6.

En el presente estudio se utilizaron concentraciones celulares establecidas para los niveles de alerta tipo 2, que son representativos de riesgo moderado-alto en fuentes de abastecimiento para consumo humano.

La concentración celular utilizada fue entonces de 1×10^4 cel/mL como concentración baja y 1×10^5 cel/mL como concentración elevada, que equivale a la presencia de 10,000 cél/mL y 100,000 cél/mL respectivamente (Sivonen y Jones, 1999).

Todos los cultivos se dejaron en agitación continua durante un periodo mínimo de tres semanas antes de ser utilizados en las pruebas de jarras para simular la fase de crecimiento estacionario.

Para determinar el volumen de cultivo a inocular por jarra en la concentración celular señalada, se realizó el conteo en la cámara de Neubauer y posteriormente, se hizo la estimación del volumen de cultivo a inocular en cada jarra mediante la ecuación 4.1:

$$\boxed{C_1 V_1 = C_2 V_2} \qquad \text{Ecuación 4.1}$$

En donde C_2 = concentración celular indicada por el diseño experimental

V_2 = volumen en el que se inoculará el cultivo (mL)

C_1 = concentración celular en la que se encuentra el cultivo (cél/mL)

V_1 = volumen requerido del cultivo para la concentración requerida (mL)

A partir de esta ecuación se despejó el V_1 para determinar el volumen de cultivo que debía ser inculado por jarra:

$$\boxed{V_1 = \frac{C_2 V_2}{C_1}} \qquad \text{Ecuación 4.2}$$

Dado el grado de error que tiene el conteo visual en la cámara de Neubauer, éste se hizo por cuadruplicado, con el fin de evitar el sesgo por la cantidad de muestra depositada en cada ocasión, por cada conteo se realizó un lavado de la cámara, y posteriormente se depositó una nueva muestra, la cual fue previamente agitada para homogeneizarla (Anexo 4).

4.1.3 Selección de CAP y acondicionamiento

El CAP BM5 fue seleccionado por su eficiencia reportada (Capítulo 2.6.2), por su relativo bajo costo y su alta disponibilidad, ya que es un material de origen nacional. Este carbón es de origen mineral bituminoso con activación física; tiene un diámetro de poro = 2.9182 nm, y un área superficial de 505.20 m²/g, con un volumen de 116.07 cm³/g; características que son adecuadas para la adsorción de MC-LR, cuya cadena de residuos de aminoácidos más larga mide 1.289 nm.

Se llevó a cabo un acondicionamiento con el objetivo de eliminar cenizas o partículas muy finas e impurezas que pudieran estar presentes en el CAP. Cabe mencionar que esta marca de CAP ya viene pulverizado al tamaño de malla deseado (malla 235, que son ~40 µm de tamaño de partícula); de esta forma el acondicionamiento de CAP constó de:

- 3 lavados consecutivos con 300 mL de agua bidestilada y agitación a 240 rpm por 4 h.
- Secado 105°C en estufa por 24 h.
- Enfriamiento en un desecador durante 2 h.
- Almacenamiento en viales de vidrio.

4.1.4 Condiciones experimentales

En el presente apartado se abordan las consideraciones y condiciones de operación propuestas en la realización de la fase experimental tanto para las pruebas de cribado como para las de optimización del tren de tratamiento.

Las condiciones de operación de cada proceso se establecieron en función de las mejores remociones reportadas en la bibliografía para la MON, cianobacterias y sus metabolitos.

En todas las pruebas se utilizaron jarras aforadas a 1.1 L de agua considerando un volumen de 100 mL para la toma de muestras iniciales.

De esta forma, el orden de los procesos fue el siguiente:

- 1) *Proceso de adsorción*: La adsorción en CAP se tomó como el primer proceso del pretratamiento para el presente estudio. El criterio de selección para colocar la adsorción antes que la pre-oxidación fue que permite remover algunos compuestos de la MOD y MC-LR que pudieran encontrarse en el medio sin interferencia del pre-oxidante.
- 2) *Pre-oxidación*: Se consideró la aplicación del pre-oxidante después de la adsorción en CAP porque este podría ser reducido interfiriendo en la desestabilización de cargas de los compuestos de la MOD presentes si se aplicara como primer proceso.
- 3) *Proceso de FAD*: Se consideró a la FAD como último proceso del pre-tratamiento con la finalidad de remover una fracción de la MOD adsorbida en el CAP y de células de la cianobacteria *M. aeruginosa* inactivadas por el proceso de pre-oxidación. Diveros autores (Edzwald *et al.* 2016, 1993; Vázquez, 2011) han determinado que un porcentaje de recirculación de 8% y entre 500 y 600 kPa de presión de saturación de aire es óptimo para la eliminación de MON, algas y cianobacterias, por lo que estas fueron las condiciones utilizadas en el presente trabajo.
En función de los tiempos establecidos por los diseños experimentales se decantó un volumen de 1 L de la parte inferior de dos jarras con las mismas condiciones de pre-tratamiento para ser llevado al tren de coagulación-floculación-sedimentación y filtración rápida.
- 4) *Coagulación-floculación-sedimentación-filtración rápida*: la coagulación se realizó bajo las condiciones correspondientes al mecanismo de barrido (pH de 6.5 a 8.5), utilizando un gradiente de mezcla con un tiempo de contacto para la mezcla rápida de 600s^{-1} durante un segundo, bajando la velocidad de manera gradual durante el proceso de floculación (60 rpm= 90 s^{-1} ; 45 rpm= 60 s^{-1} ; 30 rpm= 20 s^{-1}) de acuerdo a lo reportado por Cerón, (2016).
En todas las pruebas se dio un tiempo de sedimentación de 30 minutos y posteriormente se realizó una filtración a través de una membrana de fibra de vidrio de $8\mu\text{m}$ de tamaño de poro para simular el proceso de filtración rápida.

En la Figura 4.3 se muestra un esquema del tren propuesto.

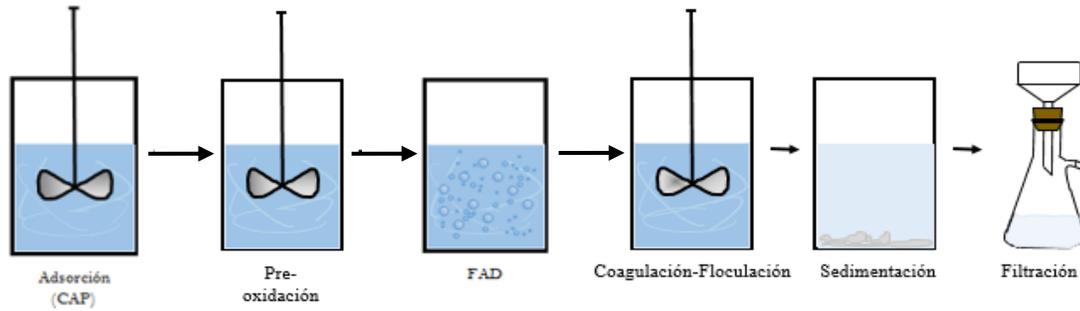


Figura 4.3. Configuración del tren de tratamiento completo para la remoción de los contaminantes de interés.

En este estudio se consideraron dos tipos de parámetros experimentales: parámetros fijos y parámetros variables. Los parámetros variables fueron aquellos que se evaluaron en dos niveles (nivel alto y bajo), más puntos centrales para verificar que no hubieran condiciones intermedias en donde el tren de tratamiento pudiera ser eficiente; mientras que los parámetros fijos fueron aquellos que no fueron modificados en ningún experimento como son la turbiedad, concentración de COD, alcalinidad, tipo de reactivo coagulante, tipo de CAP, porcentaje y presión de saturación de aire en el equipo de FAD.

En el diseño experimental para determinar las variables de influencia significativa o diseño de cribado, se establecieron ciertos factores a analizar y en función de los resultados obtenidos en esta etapa experimental, se fijaron algunos y se amplió el intervalo de análisis de otros mediante un diseño de superficie de respuesta para la optimización. En los siguientes capítulos se habla a detalle de los diseños experimentales utilizados en la presente tesis.

4.3 Diseño de experimentos para la determinación de las variables de influencia

Debido a que en esta etapa se realizó un análisis multi-variable de tipo cribado para discriminar los factores de mayor peso sobre la eficiencia de remoción de los tres contaminantes por el tren de tratamiento, se decidió trabajar con un diseño experimental factorial.

Los modelos (2^k) (donde el número base representa el número de niveles en el que se evalúa una o más respuestas, y k es el número de factores a evaluar), determina el efecto de alguno de los componentes de la varianza de cada uno de los factores mediante combinaciones múltiples, identificando el punto que aporta más varianza. Esto implica altos costos en

tiempo, reactivos e infraestructura; motivo por el que se puede optar por realizar el análisis a partir de una fracción de la matriz original (Gutiérrez y De la Vara, 2008).

Al tomar solo una fracción de la matriz completa se puede conocer el comportamiento de las variables al momento de ser evaluadas; sin embargo, es necesario aleatorizar todas las posibles combinaciones para que la fracción a analizar sea representativa.

En el presente estudio se utilizó un diseño factorial 2^{k-2} o factorial fraccionado a $1/4$ de fracción y tres puntos centrales.

Los parámetros evaluados para determinar su influencia en la eficiencia del tren propuesto para la remoción simultánea de la MON, *M. aeruginosa* y MC-LR se muestran en la Tabla 4.2. Se evaluaron como variables de respuesta para este diseño la remoción celular y de MON medida en mg/L de COD.

Tabla 4.2 Parámetros de operación fijos y variables establecidos para el diseño experimental exploratorio.

Parámetros variables		
Parámetro	Nivel bajo	Nivel alto
Concentración de <i>M. aeruginosa</i>	1×10^4 cel/mL	1×10^5 cel/mL
pH	6.0	8.5
Dosis de CAP	15 mg/L	25 mg/L
Dosis de Preoxidante	0.5 mg/L	1.5 mg/L
Tiempo de FAD	5 minutos	10 minutos
Dosis de Coagulante* mg/L de Al	3.6 mg/L	13.49 mg/L
Parámetros fijos		
Parámetro	Valor	
Concentración de MON	5mg/L de COD	
Turbiedad	5 NTU	
Alcalinidad	0.6193mg/1.1 L de Bicarbonato	

Durante las pruebas exploratorias o de cribado se trabajó en un intervalo de pH entre 6.5 y 8.5 con base en datos publicados en literatura, en los que procesos como la adsorción se llevan a cabo de manera más eficiente en condiciones de pH más ácidas.

En esta etapa experimental no se dosificó estándar de MC-LR ya que estas pruebas eran exploratorias y solo se buscaba evaluar la eficiencia del tratamiento a diferentes condiciones.

Adicionalmente a las variables de respuesta evaluadas por el diseño experimental, se midieron otros parámetros de calidad de agua potable con los que debe cumplir un efluente después del tren de potabilización como son color verdadero, turbiedad, cloro libre residual

y pH. Estos parámetros fueron tomados al inicio del tren de tratamiento, después del pre-tratamiento y al final de la filtración rápida.

La matriz experimental obtenida arrojó un total de 19 experimentos exploratorios. En la Tabla 4.3 se muestra la matriz con los valores codificados bajo los cuales se hizo el análisis exploratorio para la determinación de los principales factores de influencia en la remoción simultánea de los contaminantes de interés.

Tabla 4.3 Matriz de diseño experimental factorial fraccionado

Prueba	VALORES CODIFICADOS					
	<i>M aeruginosa</i>	pH	CAP	pre-oxidante	FAD	Coag.
	cél/mL	pH	mg/L	mg/L	min	mg/L
1	-1	-1	-1	1	-1	1
2	1	-1	1	1	-1	-1
3	-1	1	1	-1	-1	-1
4	0	0	0	0	0	0
5	1	-1	1	-1	-1	1
6	0	0	0	0	0	0
7	1	-1	-1	-1	1	-1
8	1	1	1	-1	1	-1
9	-1	1	1	1	-1	1
10	-1	1	-1	1	1	-1
11	1	-1	-1	1	1	1
12	1	1	-1	1	-1	-1
13	-1	-1	1	-1	1	1
14	0	0	0	0	0	0
15	1	1	1	1	1	1
16	-1	1	-1	-1	1	1
17	-1	-1	-1	-1	-1	-1

VALORES CODIFICADOS						
Prueba	<i>M aeruginosa</i>	pH	CAP	pre-oxidante	FAD	Coag.
	cél/mL	pH	mg/L	mg/L	min	mg/L
18	1	1	-1	-1	-1	1
19	-1	-1	1	1	1	-1

Para la realización de las pruebas de tratamiento exploratorias se prepararon muestras de agua con los compuestos modelo de la MOD, turbiedad y alcalinidad. De acuerdo a lo establecido en la matriz de diseño experimental se inoculó un volumen determinado de cultivo de *M. aeruginosa* en medio Z8 en fase de crecimiento estacionario.

En función de los resultados obtenidos se decidió si era conveniente o no fijar los valores de pH en el cual se trabajaría en la siguiente fase experimental (optimización), la cual se describirá a detalle más adelante.

4.4 Diseño experimental para la optimización del tren de tratamiento

Mediante una metodología de superficie de respuesta se puede llegar a la respuesta óptima de operación o condiciones de un proceso cuando éstas no pueden ser apreciadas o no son las buscadas, al desplazar la región experimental hacia una donde se puede apreciar una respuesta deseada, siendo el modelo central compuesto uno de los más utilizados en optimización.

El diseño central compuesto o DCC puede ser construido a partir de un diseño más simple como es el diseño factorial, al agregarse puntos de análisis sobre los ejes y al centro: los puntos de los niveles alto y bajo que ofrece un diseño factorial o fraccionado, los puntos centrales, y los puntos axiales que se sitúan a una distancia α del origen, es decir, son puntos estrella que ofrecen un punto extremo de análisis (Gutiérrez y De la Vara, 2008).

Para este diseño de optimización se eligió un central compuesto ortogonal y rotatable. Se dice que un diseño es rotatable cuando los punto estrella son colocados a una distancia que permita que la varianza pronosticada sea la misma en todos los puntos que se encuentren cercanos al centro y ortogonal cuando los puntos estrella se encuentran a una distancia axial que permite que todos los términos de segundo orden sean ortogonales entre ellos.

En función de los resultados obtenidos en el diseño de cribado se discriminaron los factores de influencia con los cuales se trabajó en la siguiente etapa experimental; sin embargo se

hicieron algunas consideraciones en la metodología de superficie de respuesta, las cuales serán abordadas en el capítulo 5.2.1.

A partir de lo mencionado anteriormente, se generó una matriz de diseño experimental mediante un modelo central compuesto $2^{2+\text{estrella}}$ ortogonal y rotatable para evaluar la remoción simultánea de los contaminantes de interés. Como factores de respuesta para este diseño únicamente se consideraron las remociones de MON y *M. aeruginosa*.

Para la realización de pruebas de jarras en esta etapa experimental se prepararon las jarras con la misma composición de MON, alcalinidad y turbiedad mencionadas en la sección 2.1.1, adicionando MC-LR en una concentración de 5 µg/L a partir de un estándar de 2 mg/L de MC-LR diluida en metanol (marca Sigma Aldrich y pureza 95%).

La MC-LR inoculada, previamente fue llevada a sequedad mediante un rotavapor LABOROTA (Heidolph) y después fué diluida en una matriz de agua para su uso en las pruebas de jarras.

En esta etapa experimental se fijaron tres de los seis factores que se evaluaron en el diseño de cribado, ampliando el rango de análisis de solo tres factores; de esta forma, la matriz obtenida constó de 23 experimentos, de los cuales 9 fueron puntos centrales, y los valores α de 1.68 y -1.68, que permitieron ampliar esta región del análisis.

4.5 Descripción de la metodología experimental de las pruebas de jarras para la remoción de contaminantes

En el presente apartado se menciona el procedimiento y métodos de análisis de cada prueba utilizada en este estudio así como los parámetros considerados en la evaluación del tren propuesto.

4.5.1 Pruebas de jarras con el tren de adsorción en CAP-pre-oxidación-FAD-coagulación-floculación-sedimentación-filtración rápida

Todas las jarras eran inicialmente preparadas a partir de un volumen de 1.1 L de agua destilada. A partir de dos jarras con las mismas concentraciones celulares y pH inicial, se obtuvo una muestra compuesta para la medición de los parámetros iniciales, estas dos jarras fueron sometidas a las mismas condiciones de pre-tratamiento por adsorción con CAP, pre-oxidación y FAD para decantar después del tiempo de flotación establecido por el diseño

experimental, 1L de agua pre-tratada que se sometió al tren de coagulación-floculación como se muestra en la Figura 4.4.

En el equipo de jarras en el que se trabajó, la configuración ofrece una experimentación en recipientes cúbicos con capacidad de 1.2 L, por lo cual se muestra un ajuste de las condiciones de experimentación para el equipo de jarras en la Figura 4.4.

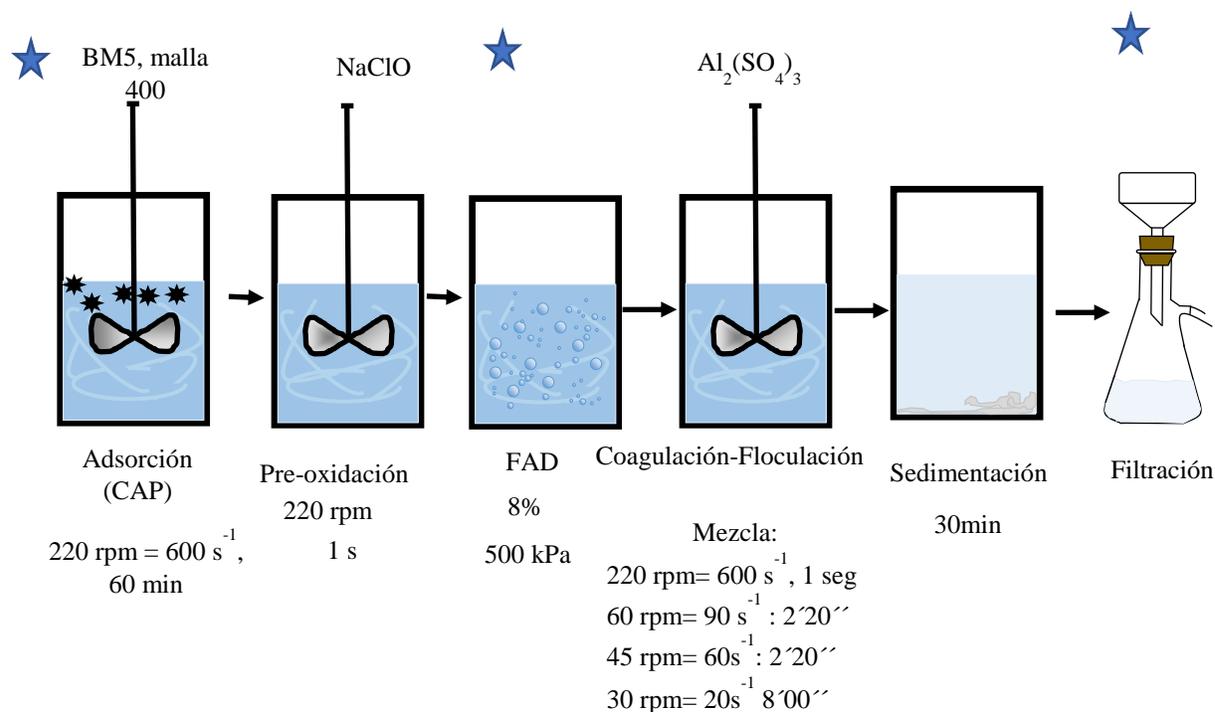


Figura 4.4. Condiciones en el tren de tratamiento para la remoción simultánea de los contaminantes. Las estrellas señalan los puntos donde se tomaron muestras para el análisis de parámetros de la calidad del agua

Considerando que Huang *et al.* (2008b) reportaron que las mejores dosis para la remoción de MC-LR y *M. aeruginosa*, se ubicaron en un intervalo comprendido entre 0.4 y 0.8 mg/L de cloro, en este trabajo se seleccionó utilizar en las pruebas de 0.5 a 1.5 mg/L de NaClO , debido a que en las pruebas reportadas por esos autores no se tenía presente MON adicional a la MC-LR.

En este trabajo de tesis se decidió utilizar 5 minutos como nivel bajo y 10 minutos como nivel alto de operación de FAD, 8% en recirculación de aire y 550 kPa de presión, como describe Vázquez (2011)

4.5.2 Pruebas de tratamiento utilizando blancos

Una vez optimizado el tren de procesos para la remoción simultánea de los contaminantes de interés en este trabajo, se comparó el tren de tratamiento propuesto con trenes blanco en los que se quitó alguno o varios procesos de pre-tratamiento para evaluar el desempeño de éstos comparado con el tren de procesos completo. De esta forma se obtuvieron cuatro trenes blanco o de comparación (Figura 4. 5).

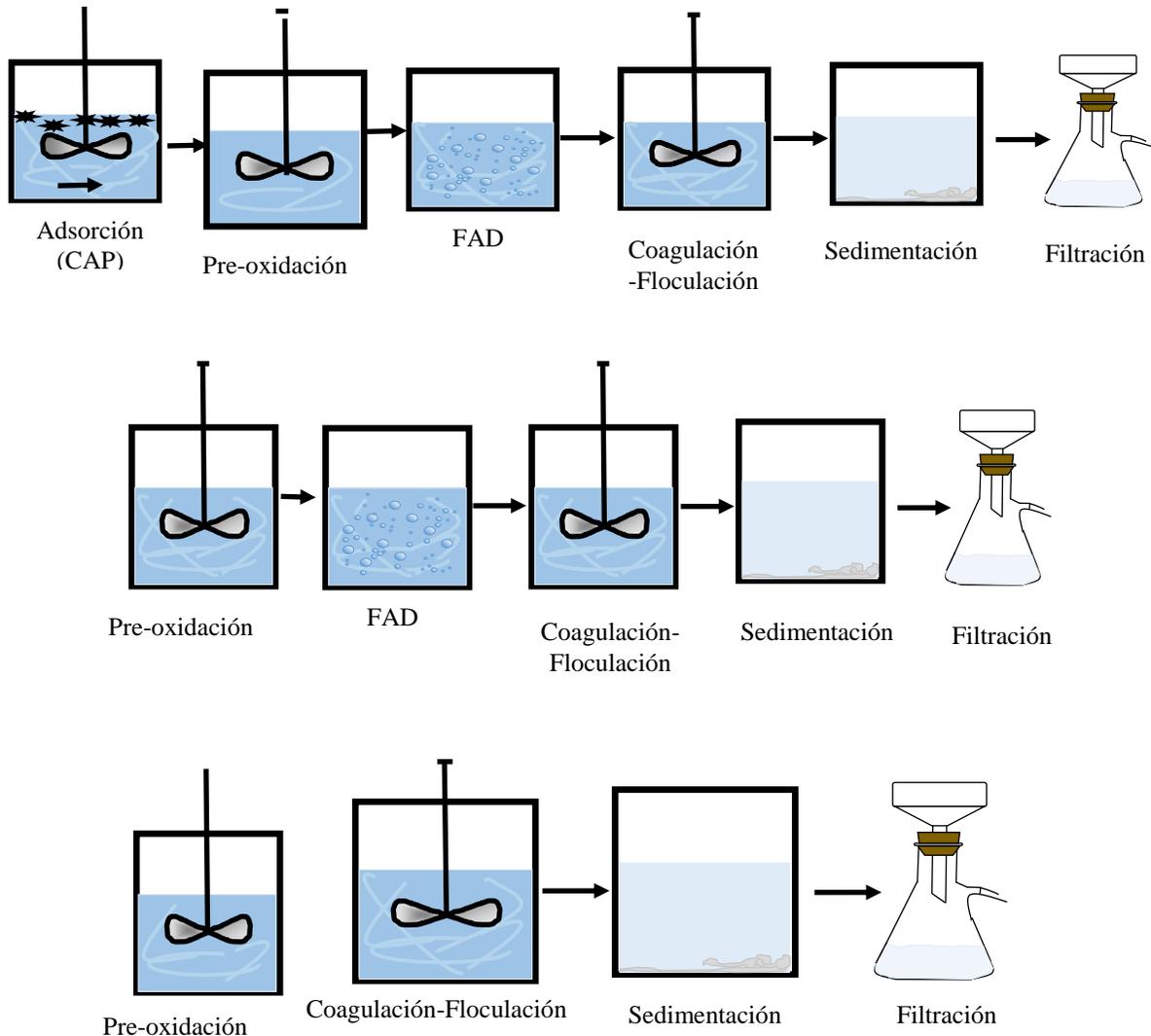


Figura 4.5 Configuraciones de los trenes blanco evaluados en la remoción simultánea de los contaminantes de interés

4.6 Técnicas analíticas y medición de parámetros fisicoquímicos

En el presente apartado se menciona el procedimiento y métodos de análisis de cada prueba utilizada en este estudio, así como los parámetros considerados en la evaluación del tren propuesto.

Para evaluar la eficiencia del tren de tratamiento propuesto se midieron: COD, pH, turbiedad, color, cloro libre residual, SST (Anexo 6 y 7), volumen de lodos producido en cada tratamiento y remoción celular para todos los experimentos.

Durante la fase de optimización se midió además la concentración de MC-LR removida mediante HPLC previa extracción en fase sólida del metabolito de interés. Para este análisis se utilizó un estándar de MC-LR marca Sigma-Aldrich, pureza 95%, N° de CAS 101043-37-2; que fue diluido en una matriz de agua para su medición después de las pruebas de jarras.

Para la medición de parámetros iniciales se tomó una muestra compuesta de 100 mL a partir de dos jarras cuya composición en MON, concentración celular de cianobacterias, turbiedad, alcalinidad y pH fué la misma. Se decantó el sobrante por una llave ubicada en la parte inferior de cada jarra hasta llevar a 1 L, sometiendo a las mismas condiciones de pretratamiento a cada par de jarras. Después del proceso de FAD, se volvió a decantar un sobrenadante de cada par de jarras hasta obtener 1 L de agua pretratada, que se llevó al tren de coagulación-floculación-sedimentación y filtración rápida.

Las muestras de los efluentes tratados que fueron obtenidas directamente de la jarra para la medición de parámetros fisicoquímicos fueron de turbiedad, pH y cloro libre residual; mientras que para la medición de color verdadero, la medición se realizó después de filtrar la muestra por una membrana de 0.45 μ m de fibra de vidrio (Millipore).

La medición de color se lleva a cabo por una medición UV a $\lambda=455$ nm, que corresponde a la máxima absorbancia del benceno, grupo funcional característico de algunos compuestos de la MON como son el ácido fúlvico y la polisucrosa entre otros.

En la Tabla 4.4 se muestran los parámetros, métodos y equipos utilizados en este trabajo.

Tabla 4.4. Parámetros evaluados en la remoción los contaminantes.

Parámetro	Método	Equipo
Color	8025 Método estándar Pt-Co para color verdadero y aparente (HACH Company, 2008), programa 120	Espectrofotómetro (DR/5000 HACH)
Turbiedad	2130B Método nefelométrico (APHA <i>et al.</i> , 1998)	Turbidímetro (Turbiquant 1000 IR Merck)
pH	45000-H+B Valor de pH por potenciómetro usando un electrodo estándar de Hidrógeno (APHA <i>et al.</i> , 1998)	Medidor de multiparámetros (Thermo Orion 555 ^a)
Volumen de lodos	2540F Sólidos sedimentables (APHA <i>et al.</i> , 1998)	Conos Imhoff (Nalgene)
SST	2540 Sólidos totales rango de secado 103-105°C (EPA, 2011)	Estufa
N° de células	Conteo celular por observación al microscopio óptico en un hemocitómetro o cámara de Neubauer, dimensiones estándar de la norma DIN	Microscopio Olympic
MC-LR	Método de cromatografía líquida de alto desempeño (HPLC por sus siglas en inglés) con detector de fotodiodos	Agilent HPLC-fotodiodos
Cloro libre residual	HI93701-0 Reactivo Cloro libre, método del dietil-p-fenilendiamina (DPD)	Clorímetro Hanna Hi96701
COD mg/L	Método APHA 5310 Carbono orgánico total	SHIMADZU TOC-L CSH H54205000579

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Resultados de las pruebas exploratorias: Determinación de los factores de influencia significativa en la remoción simultánea de MON y cianobacterias

En esta fase experimental se evaluó el efecto de la concentración celular, pH, dosis de CAP, dosis de pre-oxidante, tiempo de FAD y dosis de coagulante mediante pruebas exploratorias.

En la Tabla 5.1 se muestran los valores naturales utilizados durante la experimentación. Es importante mencionar que la dosis de coagulante está reportada en esa tabla como mg/L de Al, siendo este igual a 44.2mg/L de $Al_2(SO_4)_3$ para el nivel bajo, 104.9 mg/L para el nivel intermedio y 165.8 mg/L como $Al_2(SO_4)_3$ para la dosis más elevada.

Tabla 5.1. Valores naturales empleados en el diseño experimental factorial fraccionado.

Valores naturales			
Parámetro	Nivel bajo	Nivel medio	Nivel alto
Concentración de <i>M. aeruginosa</i>	1 x 10 ⁴ cel/mL	5.5 x 10 ⁴ cel/mL	1 x 10 ⁵ cel/mL
pH	6.0	7.25	8.5
Dosis de CAP	15 mg/L	20 mg/L	25 mg/L
Dosis de Preoxidante	0.5 mg/L	1.0 mg/L	1.5 mg/L
Tiempo de FAD	5 min	10 min	10 min
Dosis de Coagulante* mg/L de Al	3.6 mg/L	8.545 mg/L	13.49 mg/L

5.1.1 Resultados del diseño factorial

En el presente capítulo se muestran los resultados obtenidos a partir del establecimiento de los factores a analizar a partir de un diseño factorial fraccionado 2^{k-2}.

Las respuestas evaluadas estadísticamente por el software Statgraphics Centuruion XVI fueron únicamente la remoción de MOD como mg/L de COD y porcentaje de remoción de la cianobacteria *M. aeruginosa*; los demás parámetros fisicoquímicos se consideraron como parámetros indicadores de la calidad de los efluentes obtenidos.

En la Tabla 5.2 se muestran las remociones de los parámetros antes mencionados medidas en porcentaje y la producción de SST en cada prueba.

Tabla 5.2. Remociones de parámetros evaluados en las pruebas de cribado para la remoción simultánea de los contaminantes de interés

Prueba	<i>M. aeruginosa</i>	pH	CAP	pre-oxidante	FAD	Coagulante	Remoción COD	Remoción de <i>M. aeruginosa</i>	Remoción TURBIEDAD	Remoción COLOR	SST
	Cél/mL		mg/L	mg/L	min	mg/L	%	%	%	%	mg/L
1	-1	-1	-1	1	-1	1	48.51	100.00	66.21	98.99	94.57
2	1	-1	1	1	-1	-1	0.00	86.54	66.93	58.33	24.00
3	-1	1	1	-1	-1	-1	0.88	100.00	66.19	38.00	20.00
4	0	0	0	0	0	0	35.30	87.80	0.00	0.00	25.00
5	1	-1	1	-1	-1	1	96.51	83.13	68.67	92.00	73.43
6	0	0	0	0	0	0	33.90	83.33	97.00	85.35	26.00
7	1	-1	-1	-1	1	-1	69.50	78.00	0.00	25.35	19.00
8	1	1	1	-1	1	-1	62.69	75.00	82.13	63.90	20.00
9	-1	1	1	1	-1	1	59.29	100.00	53.80	100.00	97.14
10	-1	1	-1	1	1	-1	49.03	100.00	42.81	96.83	32.00
11	1	-1	-1	1	1	1	63.47	84.21	63.20	100.00	44.57
12	1	1	-1	1	-1	-1	15.98	91.30	61.65	50.00	42.00
13	-1	-1	1	-1	1	1	70.33	80.00	36.31	100.00	59.00
14	0	0	0	0	0	0	39.86	44.44	48.04	90.00	23.00
15	1	1	1	1	1	1	48.65	82.14	59.84	81.22	95.86
16	-1	1	-1	-1	1	1	54.54	0.00	34.75	84.62	86.57
17	-1	-1	-1	-1	-1	-1	17.74	50.00	27.54	94.12	8.00
18	1	1	-1	-1	-1	1	59.71	89.47	54.47	100.00	88.29
19	-1	-1	1	1	1	-1	20.49	100.00	75.24	0.00	15.00

A continuación se abordará a detalle el análisis de los resultados del diseño factorial para cada variable de respuesta evaluada (remoción de COD y *M. aeruginosa*).

Remoción de COD

Se realizó el análisis multi-variable obteniendo los factores de respuesta de influencia significativa para este análisis con una R^2 de 96.29% y una R^2 ajustada de 86.65%; donde la

dosis de coagulante con un valor $p= 0.0008$ seguido del tiempo de FAD con un valor $p= 0.0127$ y concentración de *M. aeruginosa*, con un valor $p= 0.0488$ mostraron una influencia positiva.

Los efectos de influencia positiva implican que trabajar en el nivel alto de estos factores mejorará el desempeño del proceso. Para el análisis de remoción de COD, la dosis de coagulante tiene un efecto positivo; lo cual está asociado a su vez a la concentración celular; ya que una mayor concentración celular implica una mayor demanda de reactivo coagulante para remover tanto células como compuestos intracelulares liberados al medio durante el tratamiento.

Para este análisis, el proceso de FAD mostró tener una influencia positiva porque podría coadyuvar a la remoción celular, disminuyendo la demanda de reactivo coagulante; sin embargo al realizar las pruebas de optimización mostró el efecto contrario. En el capítulo 3.2 se abordará a detalle el análisis de estos resultados.

La dosis de pre-oxidante tuvo una influencia negativa (-) con un valor $p= 0.0188$; esto implica que la remoción de MON es más eficiente si la dosis de pre-oxidante es menor al disminuir la liberación al medio de Materia orgánica algal (MOA), por un menor daño celular.

En la Figura 5.1 se muestra el diagrama de Pareto para el análisis estadístico del diseño.

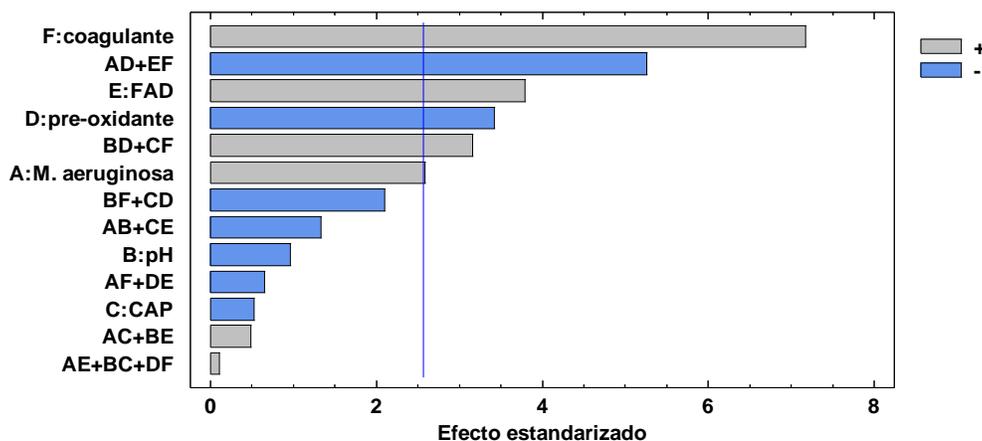


Figura 5.1. Diagrama de Pareto estandarizado para la remoción de MON medida como COD obtenido en las pruebas exploratorias

El análisis también arrojó una interacción negativa entre el conjunto de variables (concentración de *M. aeruginosa* * Dosis de pre-oxidante) + (Tiempo de FAD * Dosis de

coagulante) con una $p= 0.0033$; y una interacción positiva entre el conjunto de variables ($\text{pH} * \text{Dosis de pre-oxidante}$) + ($\text{Dosis de CAP} * \text{Dosis de coagulante}$) con un valor $p= 0.0251$.

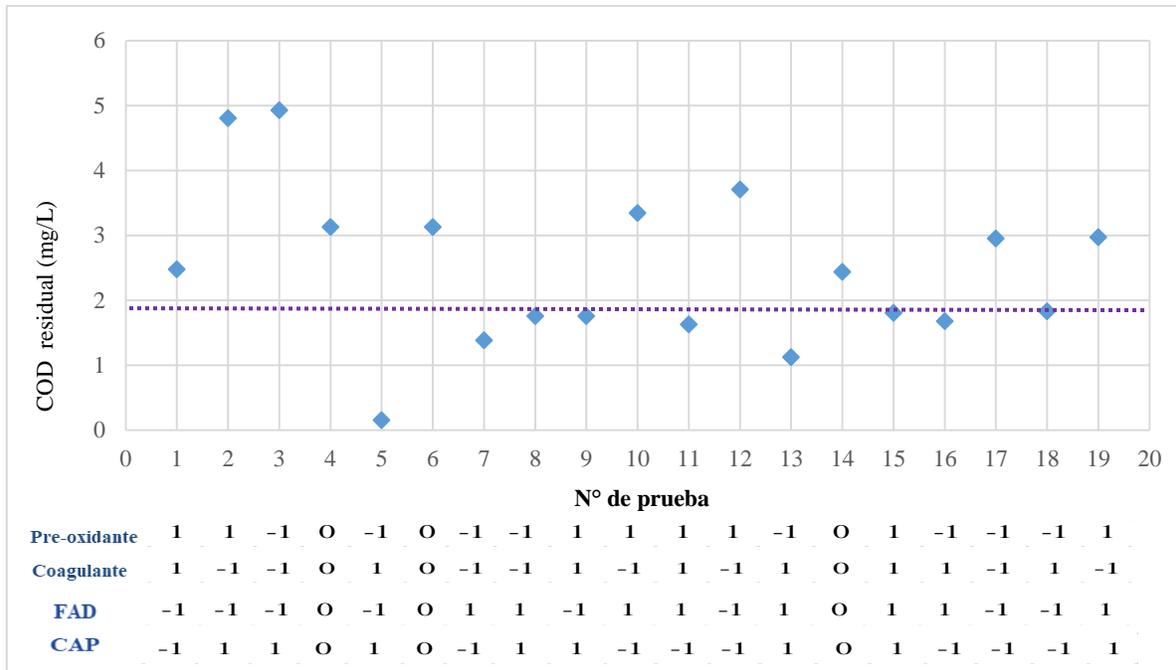
Estas interacciones pueden explicarse porque al haber realizado el análisis de una fracción del diseño es posible perder información por efectos que no pueden estimarse debido a la pérdida de grados de libertad en el análisis, lo cual se ve reflejado como la interacción de factores en pares, presentándose entonces variables de confusión en donde no se puede saber con exactitud el aporte de cada uno por la posible presencia de dos o más efectos con nombres diferentes que comparten el mismo contraste (se denominan como alias).

En estos casos se considera el efecto del factor que muestre una mayor significancia, y se considera que el aporte de los demás factores es mínimo o incluso nulo (Gutiérrez y De la Vara, 2008). De esta manera, al analizar el diagrama de Pareto para la remoción de COD, se puede interpretar que en las interacciones AD(Concentración de *M. aeruginosa* * dosis de pre-oxidante) + EF (Tiempo de FAD * Dosis de coagulante), la dosis de pre-oxidante es la de mayor influencia en la remoción de COD para el par de interacciones AD; mientras que para el par de interacciones EF, la dosis de coagulante es la de mayor peso.

Al analizar si puede haber una concentración óptima intermedia de coagulante por la evaluación de los puntos centrales, se observa que una dosis intermedia no mejora la eficiencia de remoción de MON; siendo el porcentaje de remoción promedio de 36.35% como mg/L de COD.

De manera general se observó que las pruebas en las que la concentración celular es baja, pero la dosis de pre-oxidante es elevada, muestran una menor remoción de MON medida como COD. Esto puede ser asociado a que una mayor concentración de pre-oxidante podría favorecer lisis celular, llevando a la liberación de más MON de origen algal (MOA), lo cual no refleja una buena remoción de COD.

Las condiciones en donde la remoción de MON en mg/L de COD fueron cercanas o superiores al 59%, corresponden a tratamientos en donde la concentración de coagulante es elevada y la dosis de pre-oxidantes es baja (Gráfica 5.1). Los resultados del análisis para la remoción de COD mostraron que en la mayor parte de los efluentes se obtuvieron concentraciones cercanas a 2 mg/L de MOD medida como COD, concentración límite recomendada por la OMS para efluentes tratados para consumo humano que eviten la formación de THM's.



Gráfica 5.1. COD residual obtenido después de las pruebas de tratamiento.

Remocion de *M. Aeruginosa*

El análisis para evaluar como respuesta la remoción de *M. aeruginosa* mostró que el único factor de influencia significativa con una R^2 del 75.80%; es la dosis de pre-oxidante (Figura 5.2).

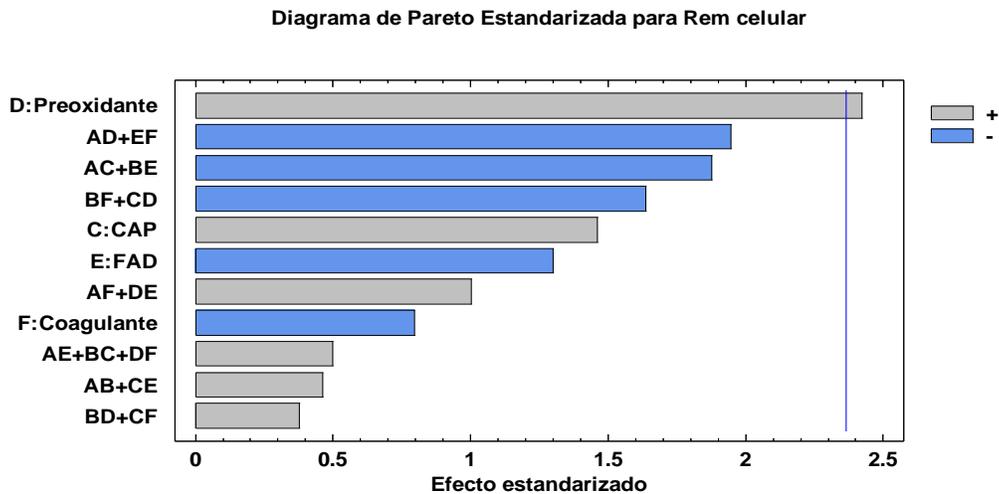
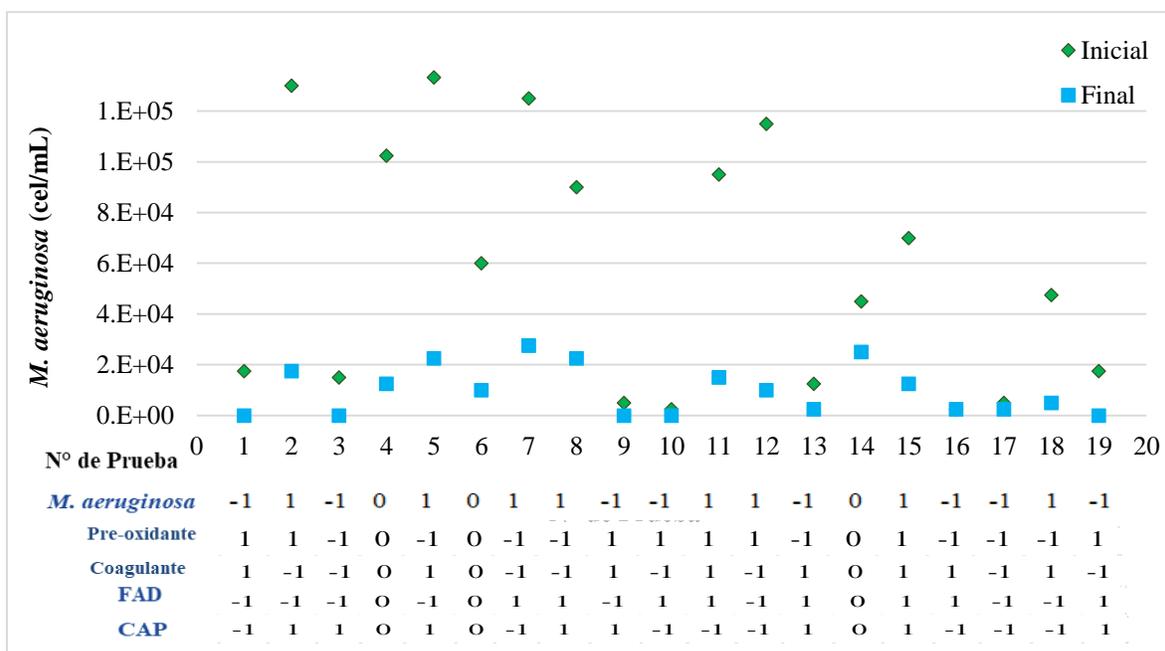


Figura 5.2. Diagrama de Pareto estandarizado para el análisis de remoción de *M. aeruginosa* obtenido en las pruebas exploratorias

Pese a que la dosis de pre-oxidante muestra un efecto significativo en la remoción celular, esta puede deberse al rompimiento celular y no necesariamente a la remoción de la cianobacteria por coagulación-floculación o por el proceso de FAD; ya que de manera general, la remoción celular en todas las pruebas fue superior al 75%, con excepción de las pruebas 16 y 17 (Gráfica 5.2). Si comparamos estos resultados con los resultados mostrados en la Tabla 5.2 se puede observar que la mayor remoción de COD y de células se obtuvo en las menores dosis de pre-oxidante (Pruebas 5, 7, 8, 13 y 18).



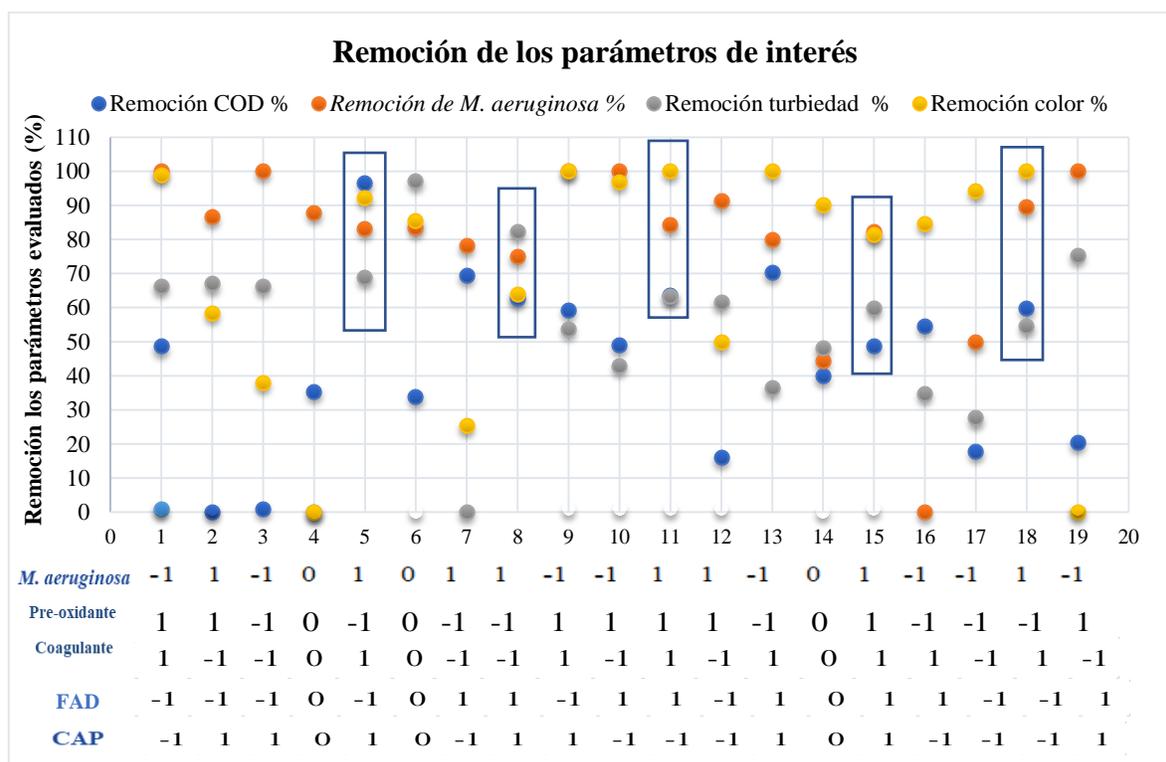
Gráfica 5.2. Remoción de *M. aeruginosa* obtenida en pruebas exploratorias.

Algunas pruebas con condiciones celulares altas y dosis de coagulante menores muestran remociones de MON mayores al 60% (Pruebas 7 y 8), mientras que en otras donde la concentración celular fue baja pero la dosis de coagulante fue elevada se obtuvieron remociones de COD menores al 60% (pruebas 16, 9, y 1, con excepción de la prueba 13, donde la remoción de COD fue mayor al 70%). Estos últimos resultados pueden explicarse por una sobredosificación del coagulante que llevo a una re-estabilización de cargas de la MOD, sin embargo, este no fue el mismo resultado en todas las condiciones de bajas concentraciones celulares y altas dosis de coagulante, sino que se ve la interferencia de otros procesos.

A pesar de que sí existe una relación entre la concentración celular y la dosis de coagulante, es muy evidente la interacción entre más de un factor a la vez.

Remoción de parámetros fisicoquímicos

Pese a que en el diseño experimental no se consideró la remoción de color y turbiedad, se realizó el análisis de estos parámetros como un control de la calidad de los efluentes obtenidos después de los trenes de tratamiento. En la Gráfica 5.3 se puede apreciar que de manera general, los tratamientos con menor concentración de pre-oxidante presentaron mayores remociones de los parámetros evaluados (COD, *M. aeruginosa*, color y turbiedad), aun cuando la dosis de coagulante era baja y la concentración de biomasa a remover era alta (pruebas 7 y 8); con excepción de la prueba 3, en donde la tanto la concentración de pre-oxidante como de coagulante eran bajas, pero la concentración de CAP fue elevada al igual que los tiempos de contacto de la FAD. Esto puede explicarse a una mayor demanda de coagulante para remover el CAP.



Grafica 5.3. Porcentaje de remoción de COD, *M. aeruginosa*, turbiedad y color obtenidas en las pruebas exploratorias o de cribado. Enmarcados en un cuadro azul se muestran las pruebas en donde se obtuvo la mayor remoción simultánea de los parámetros evaluados.

Durante estas pruebas exploratorias, se midieron pH, color y turbiedad del agua después de cada pre-tratamiento (después del proceso de FAD), antes de entrar al proceso de coagulación-floculación. Estas muestras fueron tomadas por una llave ubicada en la parte

inferior de cada jarra, y por donde se decantó también un volumen de 1L de cada par de jarras sometidas previamente a las mismas condiciones de pre-tratamiento.

En cuanto a la producción de lodos, en todos los tratamientos se generaron entre 140 y 150 mg/L como SST, siendo las concentraciones de sólidos menores en las pruebas con menores dosificaciones de coagulante. En el Anexo 6 se muestran los volúmenes de lodos y las concentraciones de sólidos suspendidos totales (SST) medidos en cada prueba del diseño factorial.

5.1.2 Selección de los factores a fijar en el diseño experimental para la optimización

Después de los pretratamientos se observó que algunos parámetros sufrieron fluctuaciones con respecto a sus condiciones iniciales, pero al final de todo el tren mostraron una remoción de los contaminantes de interés por debajo de los límites máximos permisibles establecidos en los estándares de calidad de agua para consumo humano. En el Anexo 6 se muestra la tabla de resultados iniciales, intermedios (después del pre-tratamiento) y finales para estos parámetros.

A partir del análisis de los parámetros evaluados después de los pre-tratamientos y del tren completo, se decidió que factores fijar y cuales serían evaluados en la siguiente fase experimental.

Es importante señalar que cuando se trabajan diseños de múltiples variables para la optimización de procesos se debe considerar que las variables de respuesta de un proceso no deben ser factores de medición del proceso contiguo. En el caso del pH, este factor interfiere directamente con el desempeño de más de un proceso de manera simultánea. A continuación se mencionan las consideraciones para estos factores.

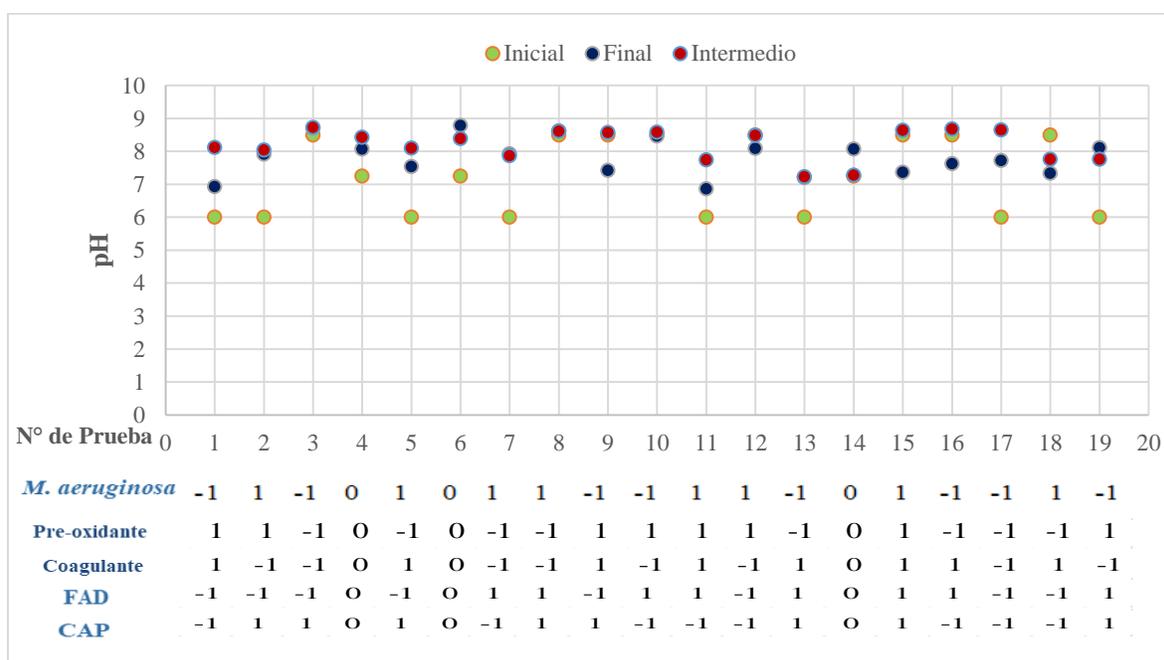
- pH

El **pH** influye en la eficiencia de la adsorción de MON y MC-LR (mejor adsorción en condiciones de pH ácido (Huang *et al.* 2007; Lambert *et al.* 1996)); pre-oxidación con cloro (pH ≥ 8 favorece la formación de especies de cloro, formación de subproductos de la desinfección (Huang *et al.* 2008b)); y en el proceso de coagulación-floculación; así como en el comportamiento de algunos de los compuestos de la MON, siendo menor su ionización a pH alto para el ácido húmico.

Pese a que inicialmente se ajustaba el pH en todas las jarras (pH 6, 7.25 o 8.5), después del pre-tratamiento, el pH incrementó en las jarras a las cuales el pH inicial era 6 (Gráfica 5.4).

La aplicación del CAP como primer proceso del pre-tratamiento, seguido de una pre-oxidación pudo producir una reducción de una fracción del CAP llevando al incremento de pH, además de ello, la aplicación de la FAD favorece el desplazamiento del punto de equilibrio termodinámico en el sistema a tratar. Es importante mencionar que al aplicar alcalinidad al agua, estos efectos pudieron verse de manera más evidente. Posterior a la coagulación-floculación el pH en todos los tratamientos se re-estableció a uno cercano a la neutralidad por efecto de los hidróxidos de aluminio que precipitaron durante el proceso. En la presente tesis se trabajaron las condiciones de coagulación por mecanismo de barrido.

Debido a que no se puede controlar el cambio de pH a lo largo del tren de procesos, esta variable se fijó para la etapa de optimización al pH natural obtenido después de la preparación de cada jarra.

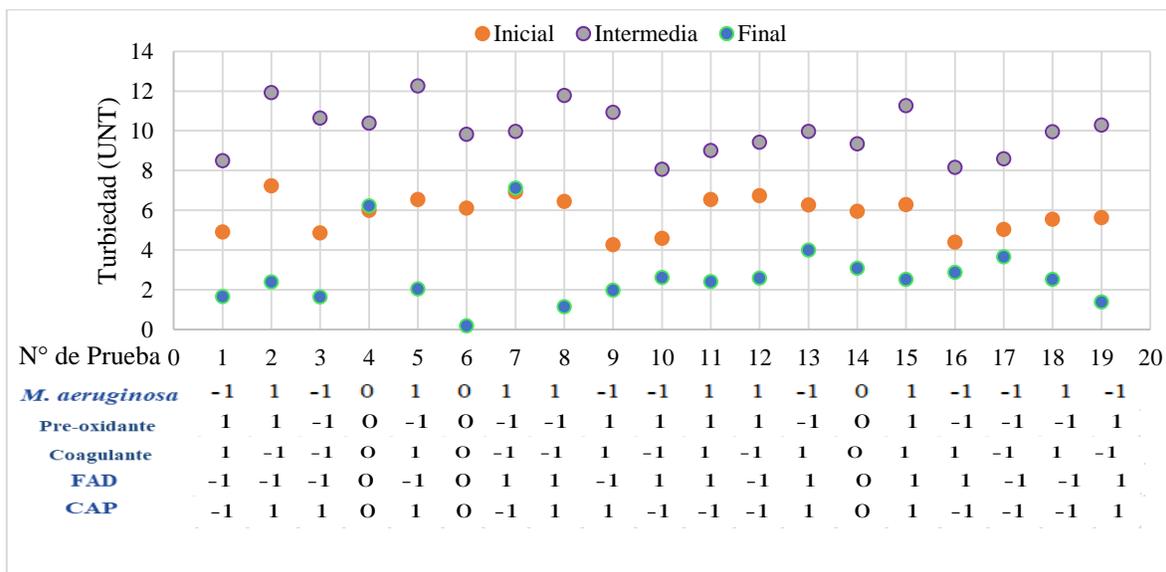


Gráfica 5.4 Cambios de pH reportados durante las pruebas de cribado. El valor intermedio corresponde al valor del parámetro medido después del proceso de FAD pero previo al proceso de coagulación-floculación.

- Turbiedad y color

Se observaron fluctuaciones en la turbiedad después del pre-tratamiento (Gráfica 5.5). Este incremento se debió a la presencia de burbujas suspendidas después de haber aplicado la FAD, pero también a la presencia de partículas de CAP suspendidas en el medio. Algunas pruebas como la 7, 10 y 17 mostraron turbiedades finales muy cercanas a las iniciales, debido

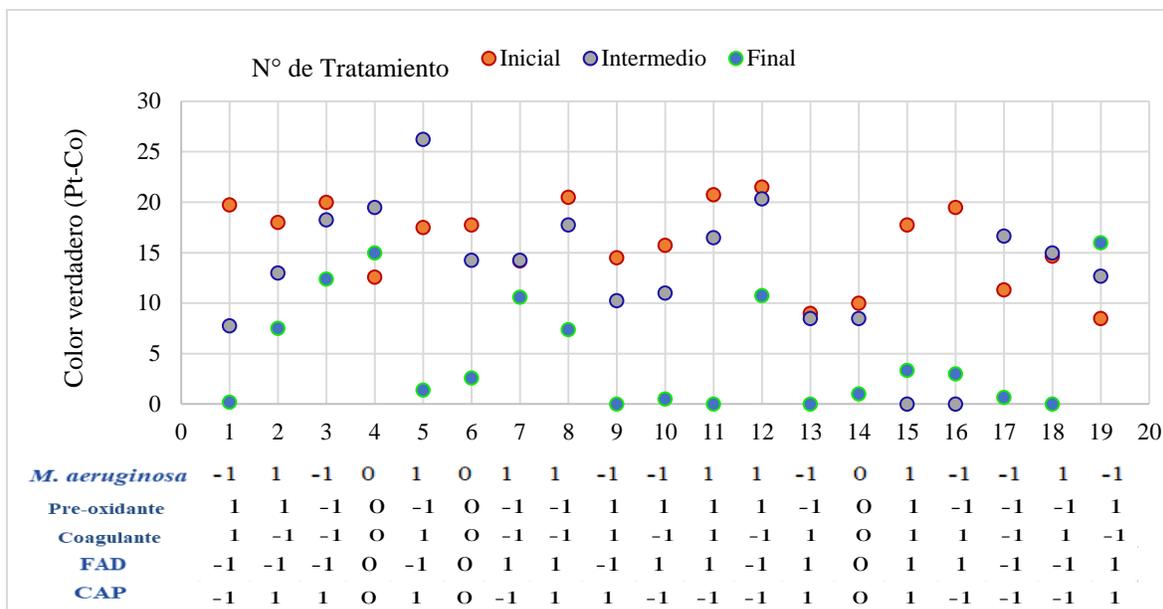
a que la dosis de coagulante fueron menores formándose más micro-flóculos que no fueron retenidos en el proceso de filtración rápida.



Gráfica 5.5 Turbiedades iniciales, intermedias (después del pre-tratamiento) y finales obtenidas en las pruebas exploratorias.

En el caso de la remoción de color verdadero, se observó que con excepción de los tratamientos de las jarras 4 y 5, todas las muestras pre-tratadas previo al tren de coagulación-floculación-sedimentación-filtración, presentaron un ligero decremento en la concentración de color verdadero(Gráfica 5.6).

La disminución de la concentración de color verdadero antes de pasar al tren de coagulación-floculación se puede explicar por adsorción en el CAP de compuestos de la MOD; sin embargo este decremento no fue significativo de acuerdo a lo estimado por el diseño exploratorio. La remoción de color real en casi todas las pruebas fue superior a 60%, llegando a valores cercanos al 100% en las pruebas números 1, 5, 6, 9,10, 11, 17 y 18 (Anexo 6).



Gráfica 5.6. Color reportado durante las pruebas exploratorias. Los puntos intermedios muestran el valor del parámetro después del pretratamiento y previo al proceso de coagulación-floculación.

Pese a que la **dosis de CAP** no tuvo una influencia significativa en la remoción de MON, fue considerado como factor a analizar en la metodología de superficie de respuesta, al observarse un decremento en el color verdadero en las muestras colectadas después de cada pre-tratamiento. Con base en estos resultados se consideró conveniente ampliar el intervalo de análisis durante la optimización para la remoción de MON y de MC-LR, ya que por su elevado costo podría ser eficiente en concentraciones menores o estimarse una concentración en la cual este pueda remover más contaminantes.

En el caso de la **concentración celular**, su incremento está directamente asociado a una mayor demanda de coagulante y de pre-oxidante, si se maneja una concentración celular menor, y si se aplican dosis elevadas de pre-oxidante o coagulante a la requerida para su remoción, esto favorecería la lisis celular por adición de un excedente de pre-oxidante o se re-estabilizarían las cargas de las cianobacterias por agregar un exceso de reactivo coagulante. Pese a que se observó que la remoción celular puede estar asociada a otros factores como la FAD, en la optimización se decidió trabajar con la concentración celular del nivel alto (1×10^5 cel/mL), que es la concentración problema reportada en plantas de potabilización durante periodos de afloramientos algales (Henderson *et al.* 2008; García, 2009).

Otro de los factores que tuvo influencia significativa en el diseño de cribado, y que sin embargo se fijó en un valor de 0.5 mg/L durante las pruebas de optimización fue la **dosis de**

preoxidante, debido a que esta dosis es cercana a la dosis reportada por otros autores como Xie *et al.* (2013) y Huang *et al.* (2008b). Inicialmente se evaluó la dosis de pre-oxidante porque en bibliografía está reportada para la remoción de cianobacterias, pero no para un composición de MON como la utilizada en la presente tesis. Por esta razón fue necesario evaluar si la demanda de pre-oxidante tendía a incrementar al tratar un agua preparada con compuestos modelo de la MOD en una composición 50:50 HPO:HPI, sin embargo la demanda de pre-oxidante tendía a tener mejores efectos en la remoción de COD de acuerdo a lo estimado por el diseño exploratorio.

5.2 Optimización del tren para la remoción simultánea de MON, *M. aeruginosa* y MC-LR

En el siguiente apartado se mencionan a detalle los factores a evaluar en la siguiente etapa experimental al expandir su intervalo de análisis mediante el modelo de superficie de respuesta.

5.2.1 Selección de los factores a optimizar

En esta etapa experimental se realizó la cuantificación de la MC-LR en las diferentes pruebas del diseño de experimentos; sin embargo no se consideró como un factor de respuesta porque algunos cromatogramas presentaron picos en tiempos de retención muy cercanos al pico característico de la MC-LR, pero espectros que no corresponden con el estándar; siendo estos posibles variantes de Microcistina aportados por el cultivo o productos de su degradación, por lo cual no se pudo realizar una interpretación cuantitativa de los datos.

La cuantificación de MC-LR residual se llevó a cabo haciendo la consideración de que la concentración de MC-LR aportada por el cultivo fue baja o nula y se realizó la estimación de su remoción a partir de la concentración aportada por el estándar de la toxina que se inoculó a cada Jarra.

Los factores evaluados en la optimización fueron: la dosis de CAP, Tiempo de FAD y dosis de cuagulante. En la Tabla 5.3 se muestran los valores codificados y naturales de los factores a evaluar durante la optimización del tren compuesto por los procesos de adsorción en CAP, pre-oxidación, FAD, coagulación-floculación, sedimentación y filtración rápida.

Tabla 5.3. Valores codificados y naturales evaluados en el diseño central compuesto para la pruebas de optimización del tren de tratamiento de MON, MC-LR y *M. aeruginosa*.

Factor	-1.68	-1	0	1	1.68
CAP (mg/L)	11.59	15	20	25	28.41
FAD (minutos)	1'46''	5	10	15	18'24''
Coagulante* mg/L de Al	9.34	11.02	13.49	15.96	17.64

5.2.2 Matriz del diseño Central compuesto DCC

El diseño central compuesto consta de 23 experimentos, de los cuales 9 fueron puntos centrales, tres factores de evaluación y los valores $+\alpha$ de 1.68y -1.68, que permitieron ampliar la región del análisis. En la Tabla 5.4 se muestra la matriz experimental obtenida para la optimización del tren de tratamiento.

Tabla 5.4 Matriz experimental utilizada en el tren de optimización

JARRA	Valores codificados			Valores naturales		
	CAP	FAD	Coagulante	CAP mg/L	FAD min	Coagulante mg/L
1	0	0	0	20	10	13.49
2	-1	1	1	15	15	15.96
3	1	-1	1	25	5	15.96
4	-1	1	-1	15	15	11.02
5	1	1	1	25	15	15.96
6	0	0	0	20	10	13.49
7	0	0	0	20	10	13.49
8	0	1.68	0	20	18.41	13.49
9	0	0	0	20	10	13.49
10	0	-1.68	0	20	1.59	13.49
11	0	0	1.68	20	10	17.64
12	0	0	0	20	10	13.49
13	0	0	0	20	10	13.49

JARRA	Valores codificados			Valores naturales		
	CAP	FAD	Coagulante	CAP	FAD	Coagulante
14	0	0	0	20	10	13.49
15	0	0	-1.68	20	10	9.34
16	0	0	0	20	10	13.49
17	0	0	0	20	10	13.49
18	-1	-1	1	15	5	15.96
19	1	1	-1	25	15	11.02
20	-1	-1	-1	15	5	11.02
21	-1.68	0	0	11.59	10	13.49
22	1	-1	-1	25	5	11.02
23	1.68	0	0	28.41	10	13.49

5.2.3 Resultados del DCC

La optimización utilizando el modelo central compuesto ortogonal y rotatable se realizó tomando como variables de respuesta únicamente la remoción de MOD medida como mg/L de COD, y la remoción celular de *M. aeruginosa* como se mencionó en el capítulo 5.2.1.

Con estas dos variables la obtención de una superficie de respuesta se realizó en dos etapas: en la primera etapa fue necesario realizar el análisis para cada variable de respuesta, a partir de la máxima respuesta estimada para cada factor, se obtiene una superficie de respuesta determinando las condiciones experimentales que permitan alcanzar la máxima respuesta simultánea en el tren de procesos. Esto se consigue con la función deseabilidad, que se basa en los valores de las variables de respuesta a ser maximizados (Gutiérrez y De la Vara, 2008).

Además de esto, se midieron los parámetros de color, turbiedad, producción de SST, volumen de lodos y cloro libre residual de los efluentes tratados para verificar si éstos cumplían lo establecido en la NOM-127-SSA1-1997, el proyecto de norma NOM-127-SSA1-2017 de agua para uso y consumo humano, y los estándares de calidad del agua de la OMS para las concentraciones máximas recomendadas de MON en agua para consumo humano medidas como COT.

En la Tabla 5.6 se muestran los resultados de los experimentos de optimización. Los puntos centrales fueron promediados para evaluar la remoción de las condiciones intermedias de dosis de CAP, coagulante y tiempo de contacto de FAD.

Tabla 5.6 Resultados obtenidos en el diseño experimental de optimización. En color rojo se muestran las pruebas en donde se obtuvo la máxima remoción simultánea de los parámetros evaluados.

VALORES CODIFICADOS				RESULTADOS							
PRUEBA	CAP	FAD	Coagulante	% Remoción de COD	% Remoción celular	% Remoción turbiedad	% Remoción color	SST	Vol. De lodos	Cloro libre residual	MC-LR Residual
				%	%	%	%	mg/L	mL/L	mg/L	µg/L
2	-1	1	1	65.0	100.0	75.4	81.5	201.3	30/0.34	0.14	1.81
3	1	-1	1	66.2	100.0	86.5	62.0	231.2	28/0.33	0.14	0.20
4	-1	1	-1	30.1	91.4	-6.5	82.9	47.9	0/0.34	0.01	Nd
5	1	1	1	56.4	95.7	77.5	95.3	153.0	25/0.35	0.05	Nd
8	0	1.68	0	43.5	67.4	66.1	78.3	142.4	13/0.35	0.1	Nd
10	0	-1.68	0	44.5	94.7	85.3	74.1	132.3	19/0.34	0.01	1.6
11	0	0	1.68	61.0	85.7	74.3	100.0	217.1	35/0.34	0	Nd
15	0	0	-1.68	28.7	76.2	-45.2	-13.0	165.7	20/0.34	0.01	Nd
18	-1	-1	1	61.9	95.6	79.1	92.4	196.1	47/0.35	0	0.87
19	1	1	-1	26.4	87.5	-40.0	95.9	16.3	0.2/0.35	0.01	2.09
20	-1	-1	-1	38.3	90.0	26.5	71.4	56.1	5/0.32	0.04	1.14
21	-1.68	0	0	52.5	84.8	59.5	80.5	172.6	22/0.34	0.01	0
22	1	-1	-1	27.7	96.1	56.2	88.9	160.1	9/0.325	0.03	0
23	1.68	0	0	61.0	96.9	74.7	82.8	183.9	24/0.34	0.01	1.17
CENT	0	0	0	56.5	95.7	77.0	82.2	108.5	19.3	0.05	Nd

*La columna que dice CENT, hace referencia al promedio de los resultados correspondientes a los puntos centrales. Nd: no detectable

a) Análisis estadístico de los datos de remoción de COD

Como se muestra en el diagrama de Pareto de la Figura 5.3, el factor de mayor significancia en la remoción de MON medida como COD, con una R^2 del 75.32 y una R^2 ajustada del 58.24% fue la dosis de coagulante con una influencia positiva y un valor $p=0.0001$.

Como se aprecia en este análisis, ni el tiempo de FAD ni la dosis de CAP mostraron tener una influencia en la remoción de MOD. Es importante recordar que este es un análisis univariable para evaluar únicamente a la remoción de COD antes de ser optimizada junto con la remoción de la cianobacteria *M. aeruginosa*, por lo que el diagrama de Pareto no muestra el posible efecto de interacción entre factores.

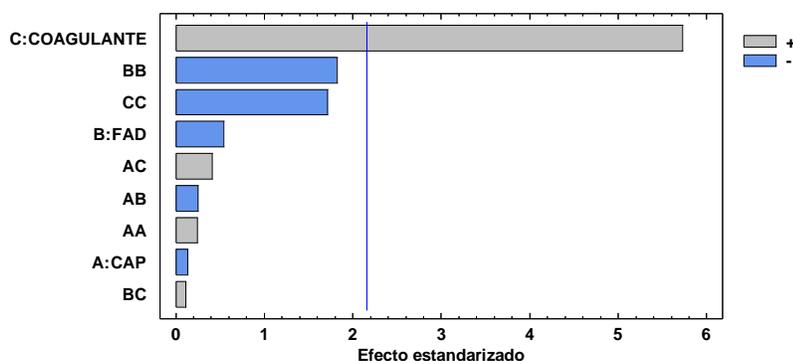


Figura 5.3 Diagrama de Pareto estandarizado para la remoción de COD obtenido en las pruebas de optimización

Tomando en cuenta que los resultados de las pruebas exploratorias mostraron que el factor de mayor significancia en la remoción de COD también fue la dosis de coagulante, este resultado puede ser respaldado para este análisis; sin embargo, en este análisis también se observó una tendencia a incrementar la dosis aún cuando la concentración celular fue fijada. Al limitar el análisis a solo una respuesta a la vez, no se puede ver si existe una interacción entre la dosis de coagulante con el tiempo de contacto de la Flotación; ya que en las pruebas de cribado si se mostró la interacción entre el tiempo de contacto de la FAD con la dosis de coagulante más la dosis de pre-oxidante con la concentración celular de manera significativa;

en la gráfica de efectos principales, el proceso de FAD muestra sus condiciones óptimas en menores tiempos de contacto con una cresta de máxima para la remoción de COD (Figura 5.4).

En el análisis de remoción de MON como mg/L de COD se observó que pese a que el tiempo de contacto de la FAD no fué un factor significativo para esta variable de respuesta, en la gráfica de efectos principales se muestra un máximo para este factor.

Es decir, de acuerdo con lo mostrado en la gráfica de efectos principales, se puede llegar a un tiempo de contacto óptimo del proceso de FAD que permita remover tanto a una fracción de la MOD adsorbida en el CAP como de la cianobacteria desestabilizada por el pre-oxidante sin tener otros efectos colaterales como es la lisis celular; este tiempo de contacto es cercano al nivel intermedio establecido para el DCC; sin embargo, en las pruebas en las que el tiempo de contacto de FAD y dosis de coagulante fueron bajas, la remoción de COD fue deficiente como resultado de una mayor demanda de coagulante.

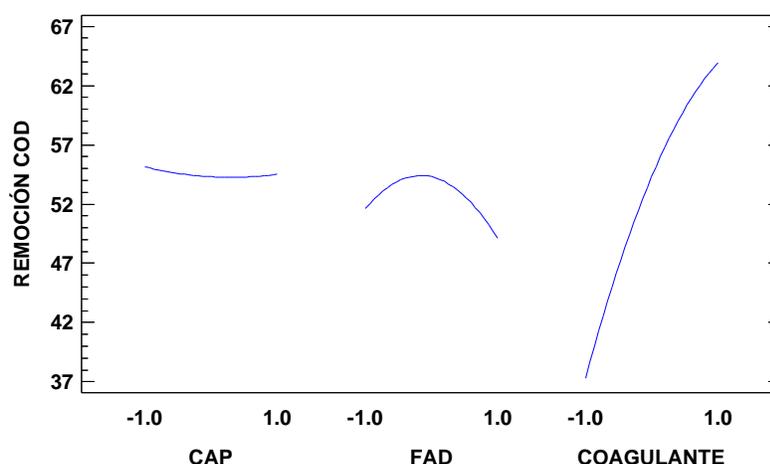


Figura 5.4 Gráfica de efectos principales para la remoción de COD en las pruebas de optimización

Aunque la dosis de pre-oxidante se fijó para la etapa de optimización, mostró que su tiempo de contacto es un factor de vital importancia en la remoción simultánea de los contaminantes de interés y no solo su concentración. Este tiempo de contacto estuvo en función del tiempo de contacto del proceso de FAD, ya que inmediatamente después de la pre-oxidación se realizó la FAD con tiempos de contacto variables según el diseño experimental.

Al aplicar el pre-oxidante justo antes del proceso de flotación, se permite la interacción de las especies de cloro formadas por las condiciones de pH en el agua a tratar (el pH mostró un

incremento después del pre-tratamiento), con ciertos grupos funcionales tanto de la MOD inoculada a cada jarra como a ciertos grupos funcionales de la pared celular de la cianobacteria. Un incremento en el tiempo de contacto de FAD podrían favorecer una mayor lisis celular por acción del pre-oxidante, llevando a la liberación de MOA que demanda una mayor dosis de coagulante-floculante.

Esto ocurre porque en condiciones de pH superiores o cercanas a 8, se favorece la formación de compuestos derivados del cloro como son las cloraminas y haloacetos nitrilos derivados de la reacción con otros compuestos nitrogenados de la pared celular de *M. aeruginosa* (Brezonik, 2011). La formación de tales compuestos puede ocurrir por la vía de descarboxilación o la del aldehído, ambas rutas son posibles por los compuestos de la pared celular de *M. aeruginosa* (Xie *et al.* 2013).

La presencia de este tipo de compuestos tras tiempos de contacto prolongados está implicada en la menor remoción de MON por un aporte de compuestos de la MOA intracelular producidos por lisis celular.

Si observamos los resultados de la Tabla 5.6, las pruebas en donde el tiempo de contacto fueron mayores para el proceso de FAD, mostraron una menor remoción de COD (pruebas 4, 8 y 19, con excepción de la prueba 2, en donde el tiempo de FAD y coagulante fue elevada, pero la dosis de CAP fue baja). De manera general, dosis elevadas de coagulante permitieron remover arriba del 50% de MOD como COD, sin embargo dosis intermedias de coagulante (13.49mg/L de Al) con tiempos prolongados de FAD removieron menos del 50% de COD.

Al estimar la máxima respuesta obtenida para la dosis de CAP, coagulante y tiempos de contacto de FAD, el software sugiere trabajar en el intervalo de dosis de CAP más elevados, manejando la dosis óptima de remoción de contaminantes en el valor alfa codificado; que corresponde a 28.41 mg/L de CAP; tiempo de FAD óptimo de -0.32 en el espacio codificado, que corresponde a 1 minuto con 36 segundos, y dosis de coagulante de 17.64 mg/L de Al (Tabla 5.7).

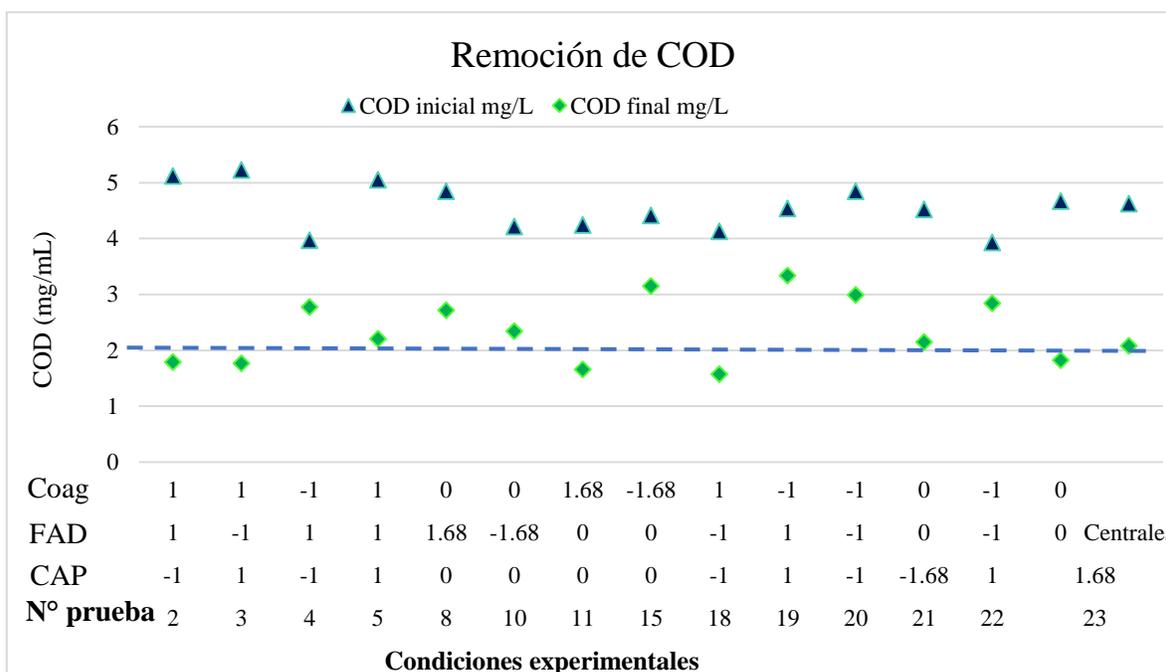
Valor óptimo de remoción de COD = 70.8947			
Meta: maximizar REMOCIÓN COD			
Factor	Bajo	Alto	Óptimo
CAP	-1.68	1.68	1.68
FAD	-1.68	1.68	-0.32
Coagulante	-1.68	1.68	1.68

Tabla 5.7. Valores óptimos estimados para la remoción de COD

El incremento en la dosis de coagulante sugerido por el diseño puede ser explicado en función del modelo que determinó Edzwald (1993) para describir la relación existente entre el pH y

la demanda de coagulante, en donde las reacciones de complejación del aluminio y sus especies predominantes en distintos pH están involucradas en los mecanismos de coagulación-floculación. Con base en ese modelo, el incremento de pH (~8.5) en el agua al final del pretratamiento, implica una mayor demanda de coagulante para que pueda ser eficiente el proceso de remoción de MOD.

En las pruebas experimentales se obtuvieron efluentes con concentraciones finales de COD cercanas a 2 mg/L, con excepción de las pruebas 4, 15, 19 20, 22 en las que se les aplicó la menor dosis de coagulante y en las que se obtuvieron remociones menores a 30%.



Gráfica 5.7. Remoción de COD durante las pruebas de optimización. La fila correspondiente a centrales muestra el promedio de los experimentos realizados en las condiciones intermedias de dosis de CAP, coagulante y tiempo de contacto de FAD para el DCC.

La remoción de MON como mg/L de COD tuvo una máxima eficiencia de 66.25% para la prueba 3; que fue la que tuvo la mayor remoción de contaminantes y de los parámetros de calidad del agua. Más adelante se mostrará a detalle la remoción de cada parámetro.

Como se puede observar en los resultados reportados en la Tabla 5.6, esta remoción se obtuvo bajo las condiciones de mayor dosis de CAP y coagulante, con menor tiempo de contacto de FAD.

Remoción de *M. aeruginosa*

La gráfica de Pareto obtenida en el análisis de remoción celular muestra que ninguna de las variables evaluadas mostró tener influencia significativa (Figura 5.5).

El no haber reportado ningún factor de influencia significativa para la remoción celular puede considerarse como una respuesta esperada porque en todas las pruebas la remoción celular fue superior al 76%; sin embargo, al comparar la eficiencia de remoción celular con la eficiencia de remoción de MON y MC-LR, se puede observar que éstas últimas no siempre fueron elevadas.

Una elevada remoción celular pero remociones de MOD menores a lo que se esperaría (~50%) es producto de una lisis celular.

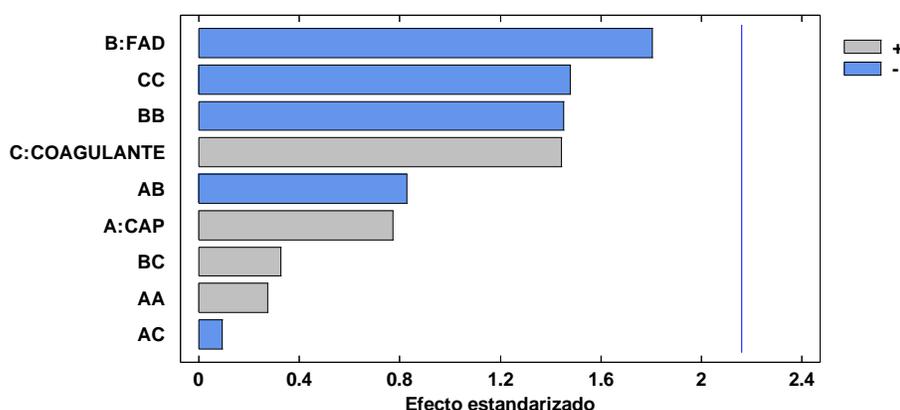
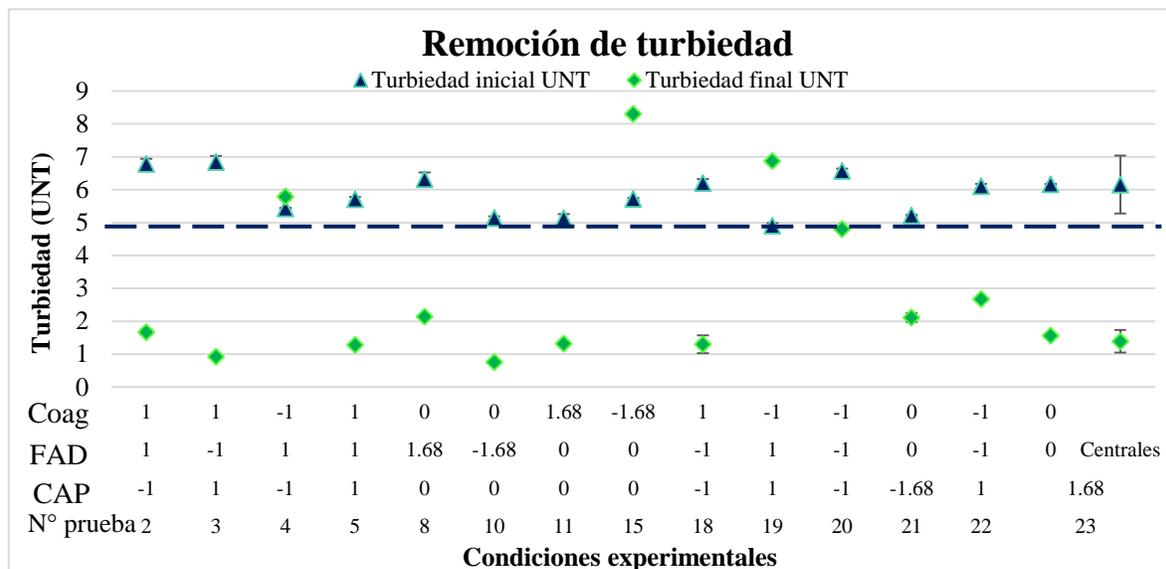


Figura 5.5. Diagrama de Pareto estandarizado de las pruebas de remoción de *M. aeruginosa* durante las pruebas de optimización.

En la Gráfica 5.8 se muestra la remoción celular obtenida durante las pruebas de optimización. Es importante tomar en cuenta que la desviación estándar en las concentraciones celulares iniciales se debió a que se diluyó en un 1L un volumen de cultivo celular al momento de preparar el agua a tratar, obteniendo una muestra compuesta inicial a partir de dos jarras preparadas con las mismas condiciones iniciales; y que a pesar de que se realizó el conteo por cuadruplicado antes de calcular el volumen de cultivo a inocular a la jarra y antes de empezar el tren de procesos, la desviación estándar es mayor por variaciones en la homogenización de la muestra. Al observar los resultados de la Gráfica 5.7 se puede

- Turbiedad

En algunos efluentes se obtuvieron remociones negativas de turbiedad, esto se debe a la formación de micro-flóculos obtenidos después del proceso de filtración rápida, al pasar a través del filtro de fibra de vidrio de 8 μm de tamaño de poro, aportando mayor turbiedad al efluente, en las que, con excepción de la prueba 15, generaron un menor volumen de lodos (Gráfica 5.9).

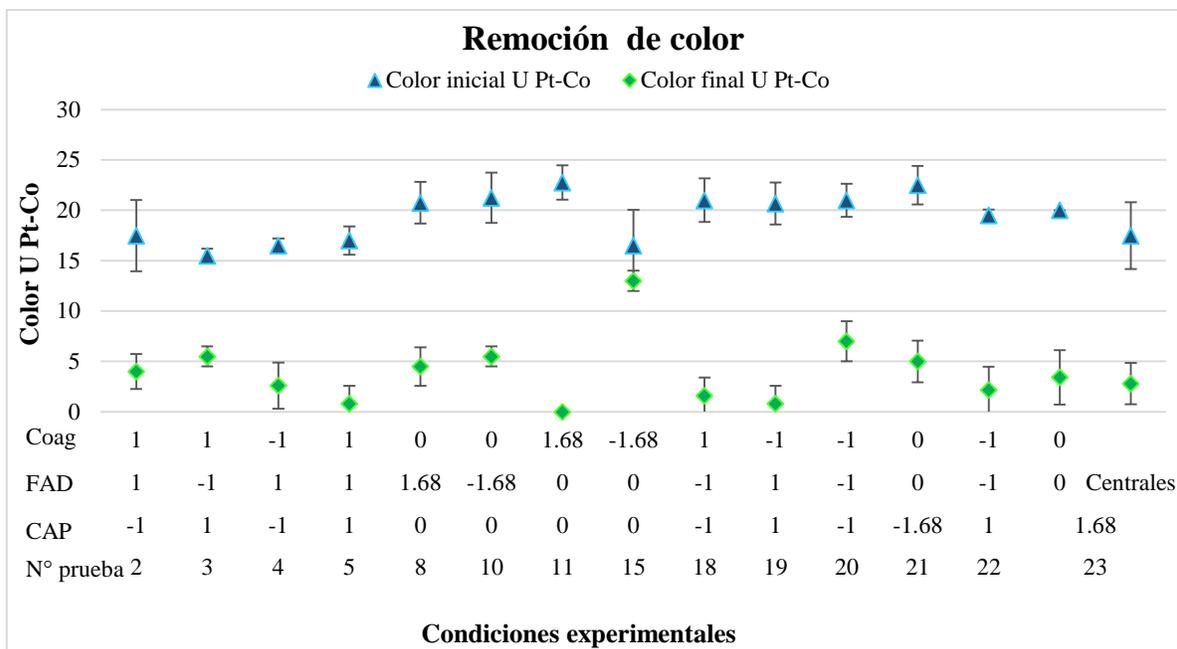


Gráfica 5.9. Remoción de turbiedad durante las pruebas de optimización. En la gráfica se muestra la desviación estándar de cada muestra medida por triplicado. La línea punteada azul muestra el límite máximo permisible de este parámetro en agua potable.

De manera general, la turbiedad en todos los efluentes se encontró por debajo a 5 UNT, que es lo establecido en la MON-127-SSA1-1997 para efluentes de agua para consumo humano con excepción de la pruebas 15 y 19, en donde la baja dosis de coagulante y altos tiempos de contacto de FAD llevaron a la formación de micro-flóculos que no fueron retenidos por el proceso de filtración rápida.

- Color

La eficiencia de remoción de color fue superior a 60% en casi todas las pruebas, con excepción de la número 15, en la que también se tuvo un incremento de la turbiedad y una menor remoción de MON (28.7%), y una remoción celular de 76% (Gráfica 5.10).



Gráfica 5.10. Remoción de color durante la optimización del tren de tratamiento

Remoción de MC-LR

La remoción de MC-LR no fue evaluada como una variable de respuesta en las pruebas de optimización del tren de tratamiento propuesto, sin embargo si se consideró la concentración residual para la determinación de las mejores condiciones de operación, obteniendo una máxima remoción en las pruebas N° 3, 10, 21 y 22; en algunos tratamientos como los correspondientes a las jarras 4, 5, 8, 11, 15 y en los puntos centrales no se pudo cuantificar la concentración residual de la MC-LR. En estos efluentes, se observaron espectros que no corresponden al que es característico de la MC-LR, pero cuyo tiempo de retención es similar al de la cianotoxina de interés. En la Figura 5.6 se muestran esos espectros. Además de estos tratamientos, se observó que en las condiciones experimentales correspondientes a los puntos centrales el espectro obtenido no corresponde al característico de MC-LR. En la Figura 5.6 se muestran los espectros obtenidos para las pruebas en donde el tiempo de contacto de FAD fue superior a 5 minutos.

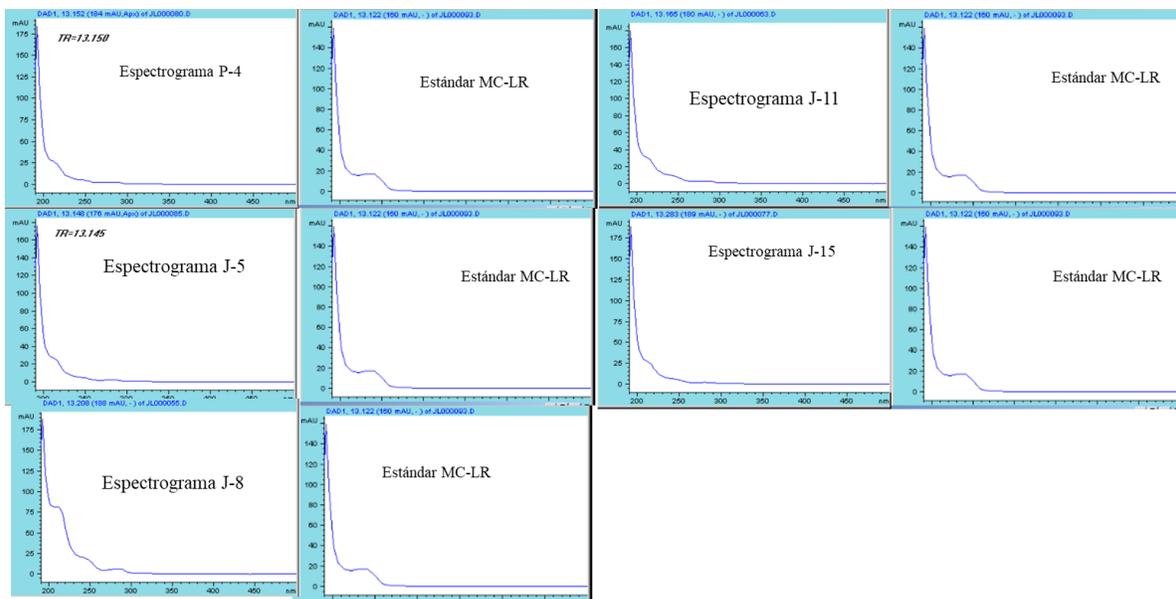


Figura 5.6. Espectros de los tratamientos en donde no se detectó MC-LR. Los espectros corresponden a los trenes de tratamiento en donde el tiempo de contacto para FAD corresponde al nivel 0, +1 y + α

Las condiciones de operación de estos tratamientos corresponden a tiempos de contacto de FAD iguales o superiores a 10 minutos. En las pruebas 21 y 22 en las que no se detectó ningún espectro de la MC-LR y las dosis de coagulante fueron la condición intermedia para la prueba 21, mientras que para la prueba 22 fue la menor dosis de coagulante.

Pese a que estas pruebas presentaron condiciones contrastantes, en ninguna fue posible la detección de MC-LR residual.

La prueba que permitió la mayor remoción simultánea de MON, *M aeruginosa* y MC-LR fue la número 3 con una remoción celular de 100%, 66% de remoción de MON y 0.24 $\mu\text{g/L}$ de MC-LR residual; seguido de la prueba 18, en donde la remoción celular alcanzada fue de 95%, con una eficiencia para la MON de 61.92% y 1.1 $\mu\text{g/L}$ de MC-LR residual.

Una vez evaluadas las máximas respuestas de cada variable (remoción de MOD como mg/L de COD y remoción celular) de manera independiente, se obtuvieron los resultados del análisis de superficie de respuesta, en el cual se empatan las condiciones óptimas estimadas para cada variable de respuesta en la obtención de un contorno de superficie de respuesta. De acuerdo a los resultados obtenidos, las condiciones del experimento 3 se obtuvieron los mejores coeficientes de deseabilidad utilizando las mayores concentraciones de CAP, menores tiempos de FAD y mayores dosis de coagulante (Figura 5.7).

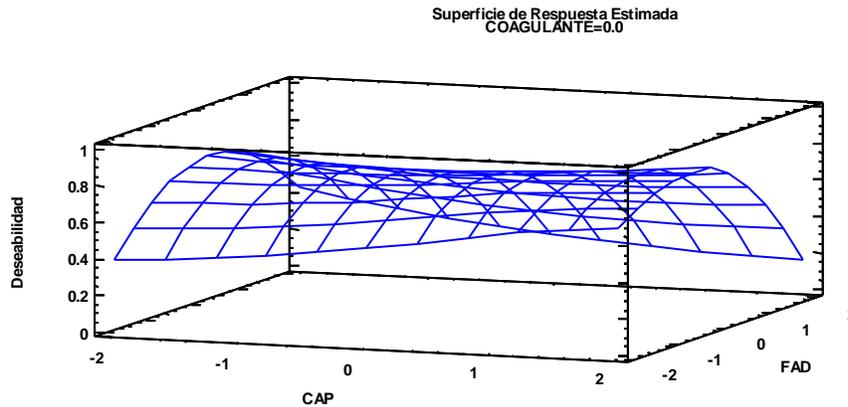


Figura 5.7. Superficie de respuesta obtenida para la máxima respuesta en la remoción simultánea de MON y *M.aeruginosa*

De esta manera, las condiciones óptimas calculadas por el modelo estadístico de superficie de respuesta, con un valor de deseabilidad de 1.0 y una máxima remoción esperada de 67.83% de COD y 100% de remoción celular se muestran en la Tabla 5.8.

Tabla 5.8 Valores óptimos calculados por el modelo estadístico de superficie de respuesta.
*mg/L de Al en el coagulante

<i>Factor</i>	<i>Bajo</i>	<i>Alto</i>	<i>Óptimo</i>	<i>Valor natural</i>
CAP	-1.68	1.68	1.53	27.67 mg/L
FAD	-1.68	1.68	-0.845	5.77 min
Coagulante	-1.68	1.68	1.37	16.89 mg/L*

5.3 Evaluación de la aportación de los procesos que integran el tren de tratamiento en las remociones de los contaminantes

A partir de la máxima remoción estimada para el tren de tratamiento compuesto por adsorción en CAP, pre-oxidación, FAD, coagulación-floculación-sedimentación se establecieron las configuraciones de los trenes de comparación en donde se eliminaron uno o más procesos antes de la coagulación-floculación. En la Tabla 5.9 se muestran las configuraciones propuestas y las condiciones de operación de los trenes de comparación.

Tabla 5.9. Condiciones y configuraciones de los trenes blanco

JARRA	CAP	FAD	Coagulante
	mg/L	Min	mg/L
ÓPTIMO	27.67	5 min, 46 s	16.89 mg/L
Blanco 1	x	✓	✓
Blanco 2	✓	x	✓
Blanco 3	x	x	✓

Con excepción del tren compuesto por pre-oxidación, FAD, coagulación-floculación, sedimentación y filtración rápida, se realizaron triplicados de los distintos tratamientos incluido el tren con las condiciones óptimas estimadas por el modelo de superficie de respuesta, los resultados de las pruebas por triplicado se muestran en el Anexo 7.

5.4 Comparación de las condiciones óptimas y trenes blanco

En la Tabla 3.10 se muestra el promedio de los resultados obtenidos de los trenes de comparación y el tren de tratamiento optimizado en la remoción simultánea de MON, *M. aeruginosa* y MC-LR.

Tabla 3.10 Resultados obtenidos en el tren optimizado y trenes de comparación

TRATAMIENTO				RESULTADOS PROMEDIO							
Prueba	CAP	FAD	Dosis de Coagulante	Cloro libre residual	% Rem.COD	% Rem. celular	% Rem. turbiedad	% Rem. color	SST	Vol. lodos	MC-LR residual
	mg/L	Min	mg/L	mg/L	%	%	%	%	mg/L	mL/L	µg/L
Optim	27.67	5min,46seg	16.89	0.00	48.72	98.81	81.92	82.17	220.9	36.0	0.762
1	NO	5min,46seg	16.89	0.00	54.34	95.52	76.48	76.19	175.6	40.0	1.596
2	27.67	NO	16.89	0.01	51.67	96.41	79.78	78.34	190.8	32.7	2.015
3	NO	NO	16.89	0.01	63.78	96.34	79.32	83.89	172.3	36.0	1.051

La Gráfica 3.11 muestra la remoción promedio de COD para todos los tratamientos, la remoción reportada para el tren evaluado en condiciones óptimas fue de 48.72%, mientras que para el blanco 1 en el cual se eliminó el proceso de adsorción fue de 54.34%; mientras que el Blanco 2, en donde se eliminó la FAD y se realizó la adsorción en CAP, pre-oxidación, coagulación-floculación-sedimentación y filtración rápida tuvo una remoción promedio de 51.67%. El tren compuesto únicamente por pre-oxidación-coagulación-floculación, sedimentación y filtración rápida (Blanco 3) mostró una eficiencia de remoción de 63.78%.

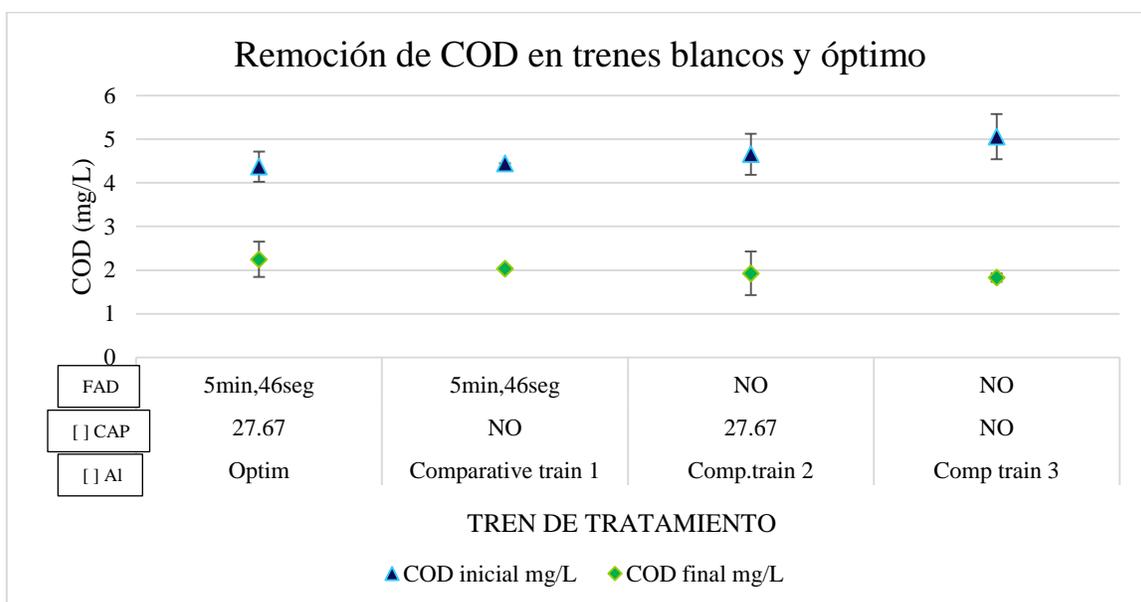
Con excepción del Blanco 1, en donde se eliminó el proceso de adsorción, se realizó una réplica de los trenes. En el caso de el tren óptimo y el Blanco 3, se realizó un triplicado para corroborar los resultados obtenidos. La remoción de MC-LR solo se midió en una ocasión por triplicado, por lo que este resultado no es representativo.

Pese a que el tren de tratamiento más completo es el que menor remoción de MOD obtuvo, fue el que mayor remoción celular, de color y turbiedad obtuvo en el efluente, con una concentración residual de 0.762 µg/L de MC-LR. El segundo tren de tratamiento con menor remoción de MOD fue el Blanco 2, el cual obtuvo la menor remoción de MC-LR. Esta baja remoción de MOD puede ser atribuida a que al pre-oxidar e inmediatamente coagular-flocular el CAP haya reaccionado con el CAP siendo adsorbida una fracción del pre-oxidante y no permitiendo su interacción con toda la MOD presente en el medio.

Se ha reportado que el proceso de sedimentación para la remoción de algas y cianobacterias está asociado a una mayor liberación de toxina al medio por la generación de condiciones de

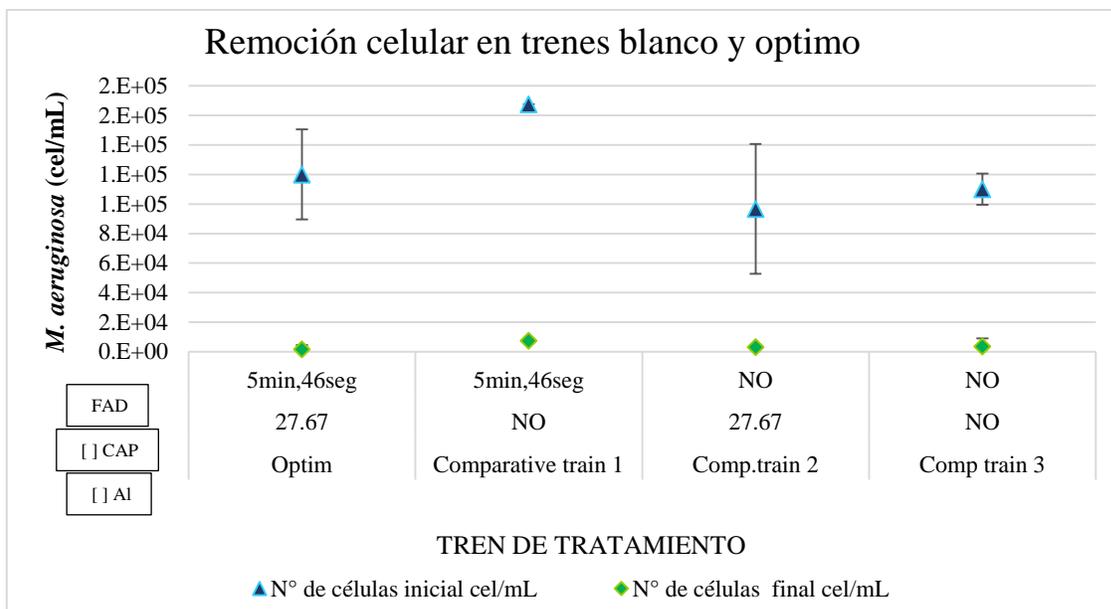
estrés celular a las cianobacterias atrapadas en los flóculos durante el tiempo de sedimentación (Teixeira y Rosa, 2006b).

En la Gráfica 3.11 se muestran las remociones de COD obtenidas en los trenes blanco comparado con el tren más completo. Como se puede observar en la Gráfica, el tren más simple es el que obtuvo las mejores remociones de MOD (48.72%) y que la remoción obtenida por el tren más completo es mucho menor a la estimada por el software (67.83%). Como se mencionó anteriormente, el uso de FAD como un pre-tratamiento está asociado al incremento en la demanda de coagulante, por lo que en el tren de tratamiento más simple la remoción de MOD como COD se ve maximizada por una sobredosificación de reactivo coagulante.



Gráfica 3.11. Remoción de COD obtenida en el tren optimizado y trenes de comparación

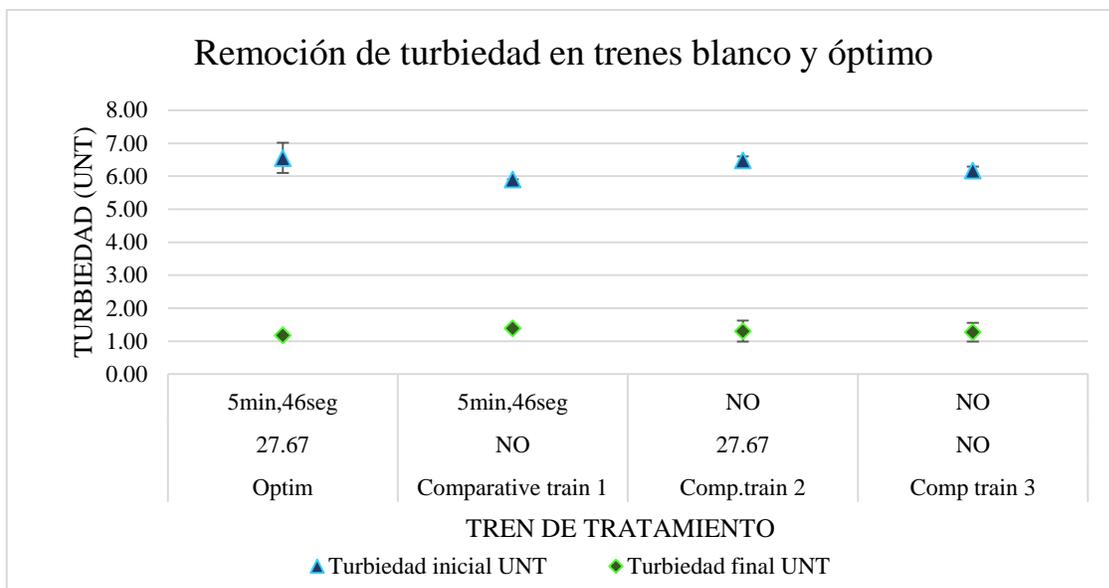
En la Gráfica 3.12 se muestra la remoción celular obtenida para los trenes blanco y el tren de tratamiento más completo. Al igual que en los resultados obtenidos en las pruebas de optimización y cribado, la desviación estándar en las concentraciones celulares iniciales se debió a que se diluyó en un 1L un volumen de cultivo celular al momento de preparar el agua a tratar, obteniendo una muestra compuesta inicial a partir de dos jarras preparadas con las mismas condiciones iniciales; y que a pesar de que se realizó el conteo por cuádruplo antes de calcular el volumen de cultivo a inocular a la jarra y antes de empezar el tren de procesos, la desviación estándar es mayor por variaciones en la homogenización de la muestra.



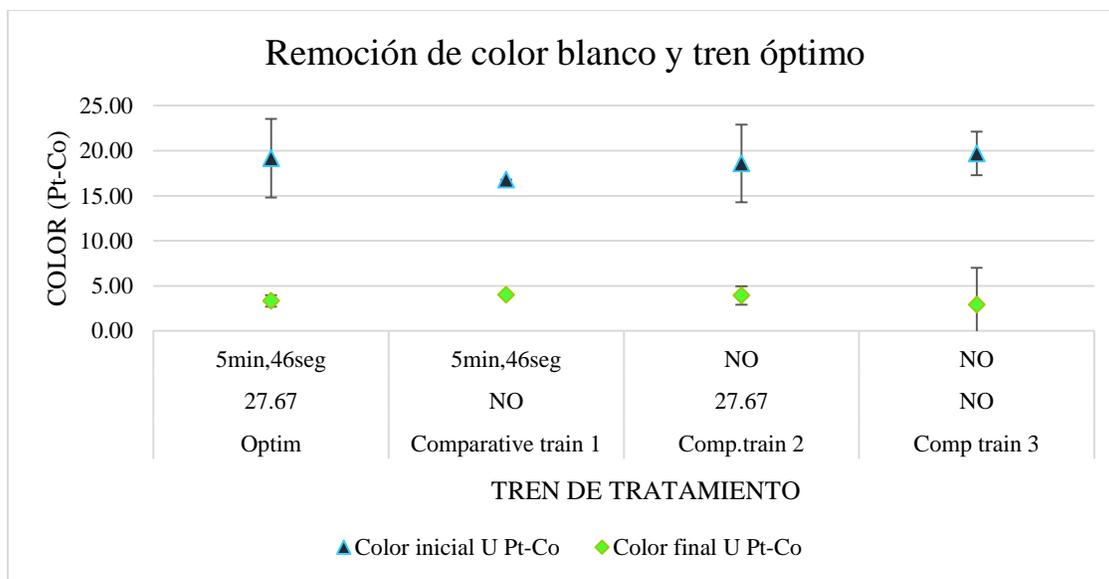
Gráfica 3.12 Remoción celular obtenida en el tren óptimo y los trenes de comparación

En las gráficas 3.13 y 3.14 se muestran las remociones de color y turbiedad obtenidas en los trenes de comparación y sus réplicas. A pesar de que en los análisis estadísticos, la dosis de CAP no fue un factor significativo en la remoción de MOD, en el tren en donde no se aplicó obtuvo la menor remoción para este parámetro.

La menor remoción celular en el Blanco 1 se explica por una recirculación de la células en el medio cuando solo se aplica FAD. Se sabe que el CAP puede ayudar a formar flocs de mejor consistencia, lo cual implica que en el tren sin FAD las células pudieron quedar atrapadas en el Floculo.



Gráfica 3.13 Remoción de turbiedad en el tren optimizado y trenes de comparación



Gráfica 3.14. Remoción de color verdadero en los trenes blanco y tren optimizado

Remoción de MC-LR: Anteriormente se mencionó que la concentración residual de MC-LR no fue tomada en cuenta como variable de respuesta a analizar en el método de superficie de respuesta debido a la presencia de espectrogramas cuyo pico no correspondía al tiempo de retención característico de MC-LR.

En las pruebas de comparación del tren de tratamiento optimizado y los trenes en donde se quitaron uno o más procesos del pretratamiento no se observaron espectros diferentes a los de MC-LR. Esto significa que el tiempo de contacto del proceso de flotación promovió la remoción de MC-LR disuelta en el medio sin favorecer la liberación de más toxina al medio y sus posibles variantes o la formación de otros subproductos de reacción en tiempos de retención cercanos a los del estándar MC-LR.

Las remociones de MC-LR fueron cercanas o superiores al 50% en todos los tratamientos, lo cual implica que el tratamiento optimizado evaluado fue eficiente en la remoción de MC-LR extracelular e intracelular al obtener remociones de la cianotoxina arriba del 80% en la configuración de tratamiento más completa; por suparte, la remoción celular en todos los blancos fue superior al 95%.

En la Figura 3.8 se muestran los espectros obtenidos en el análisis cromatográfico durante la comparación de los trenes optimizados sin uno o más procesos durante el pre-tratamiento y en el tren completo. Como se puede apreciar en la figura, los espectrogramas obtenidos muestran un decremento en el pico correspondiente a MC-LR y en el tren de tratamiento más completo, el espectro de MC-LR es mínimo, mostrando una concentración residual de 0.76 µg/L determinados por HPLC.

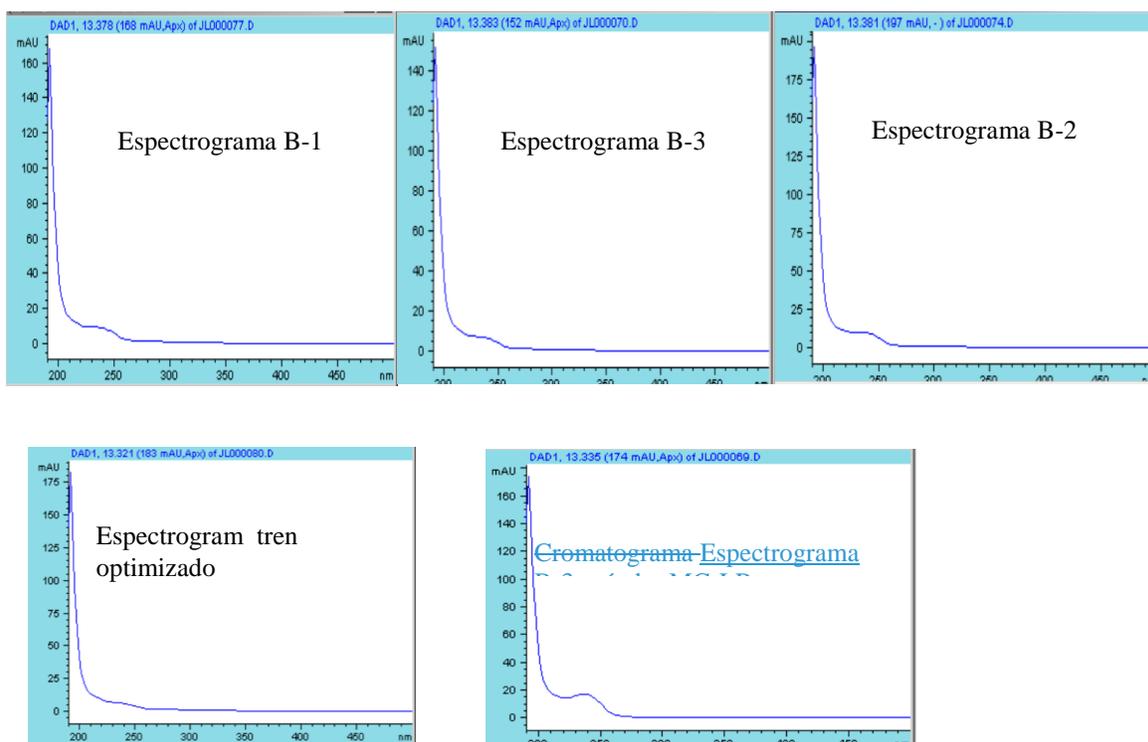
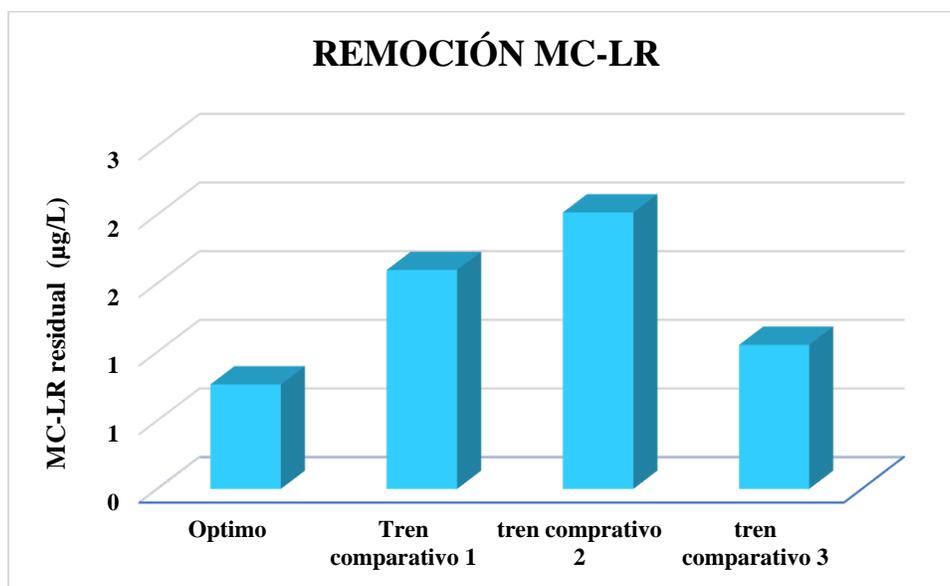


Figura 3.8. Espectros obtenidos en el tren optimizado y trenes de comparación

En la Gráfica 3.15 se muestran los resultados de MC-LR residual obtenidos en y sus réplicas medidos por HPLC-UV, como se puede observar la mejor remoción de la cianotoxina se logró en el tren de procesos más completo.



Gráfica 3.15. Remoción de MC-R obtenidas por los trenes blanco y tren optimizado

Aunque el tren de tratamiento más completo es el que mejor remoción de MC-LR obtuvo, uno de los objetivos de la presente tesis fue determinar la mejor configuración de tren de tratamiento que permita la máxima remoción simultánea de MON, MC-LR y su cianobacteria productora.

Considerando que en una planta potabilizadora se debe aplicar una cloración al final del proceso como desinfección antes de enviar a la red de distribución; la mejor configuración resultó ser la más sencilla con concentraciones residuales de MC-LR un poco arriba de lo recomendado por la OMS de $1.03\mu\text{g/L}$ y concentraciones residuales de 1.83 mg/L de COD. Es importante que la concentración de MOD en el efluente sea lo menor posible ya que de su concentración depende el potencial de formación de subproductos de la desinfección.

En el siguiente capítulo se realizó la estimación de costos del tren más completo optimizado propuesto en la presente tesis para comparar con la configuración más eficiente operada bajo las condiciones optimizadas.

3.4 Estimación de costos del tren de tratamiento propuesto

La configuración de tratamiento propuesta para la remoción simultánea de MON, MC-LR y su cianobacteria productora *M. aeruginosa* consta de seis operaciones unitarias: adsorción con carbón activado en polvo, pre-oxidación, FAD, coagulación-floculación, sedimentación y filtración rápida por gravedad, en donde el costo por operación dependerá del gasto de agua a tratar en una planta. Como se mencionó al final del capítulo anterior, este capítulo tiene por objetivo hacer la estimación de costos del tren más completo propuesto y comparar éste con el de la configuración más eficiente obtenida bajo las condiciones optimizadas del tren propuesto.

La estimación de costos de todo el tren de tratamiento propuesto toma como referencia la capacidad de uno de los módulos de tratamiento de la planta potabilizadora Los Berros, perteneciente al sistema Cutzamala para comparar la viabilidad técnico económica del tren de tratamiento propuesto con el costo del tren más eficiente en la remoción simultánea de los contaminantes a remover.

La planta potabilizadora los Berros tiene una capacidad de diseño de $20\text{m}^3/\text{s}$, operando actualmente con $15.04\text{ m}^3/\text{s}$. Está compuesta por un tanque receptor de aguas crudas, seis canales Parshall, seis módulos de $4\text{m}^3/\text{s}$ cada uno, un tanque receptor de aguas claras, y un edificio dosificador de sulfato de aluminio, una planta de cloración y un tanque de reserva (Cutzamala, 2015); en donde un tratamiento constituido por pre-oxidación, coagulación-floculación, sedimentación y filtración rápida es dado al agua durante su potabilización. Tomando en cuenta lo anterior, el presente análisis de costos se realizará para un solo módulo de $4\text{m}^3/\text{s}$. A continuación se presenta la estimación de costos por operación unitaria propuesta.

- Costo del proceso de adsorción con CAP:

De acuerdo a lo obtenido en el modelo de superficie de respuesta, la dosis óptima para la remoción siultánea de MON y MC-LR previo al tren de coagulación-floculación es de 27.67 mg/L , equivalente a 0.02767kg/m^3 .

Como se menciona en el capítulo 2.1.3; se seleccionó el carbón activado BM5 de la marca Clarimex para este estudio. El costo promedio de los CAPs de origen bituminoso es de 1400.00 MXN por 20 kg .

Tomando en cuenta que la cantida de agua a tratar es de $4\text{m}^3/\text{s}$ ($14,400\text{ m}^3/\text{h}$) y que el proceso de adsorción se llevaría a cabo por una hora; la concentración de CAP activado requerido es:

$$[CAP] = 0.027.67 \frac{kg}{m^3} \left(14400 \frac{m^3}{h} \right) = 398.44kg / h \dots\dots\dots \text{Ecuación 5.1}$$

$$CAP / d = 398.44kg / h \times 24h = 956275Kg / d \dots\dots\dots \text{Ecuación 5.2}$$

El costo de utilizar CAP como pretratamiento para un módulo de tratamiento con una capacidad de 4m³/s es de:

$$\$CAP = 9562.75 \frac{kg}{d} \left(\frac{1400MXN}{20kg} \right) = 669392.64 \frac{MXN}{d} \dots\dots \text{Ecuación 5.3}$$

Que sería un total de

$$\frac{\$CAP}{m^3} = \left(0.02767 \frac{kg}{m^3} \right) \left(\frac{1400MXN}{20kg} \right) = 1.93 \frac{MXN}{m^3} \dots\dots\dots \text{Ecuación 5.4}$$

Pre-oxidación con Hipoclorito de sodio

El proceso de preoxidación se realizó utilizando una dosis de 0.5mg/L de hipoclorito de sodio preparado a partir de una solución al 5.25%. Utilizando el Software CapdetWorks, cuya base de datos tiene el costo estimado de NaOCl al 14% de acuerdo a lo establecido por los tabuladores de la USEPA, 2014, se obtuvo que el costo por m³ de este reactivo es de \$344.68 USD.

Realizando la conversión para una concentración de hipoclorito de sodio de 0.5 mg/L se obtiene:

$$\frac{14gCl}{100mL} \times \frac{1000mL}{1L} \times \frac{1000mg}{1g} = 140,000mg / L \dots\dots\dots \text{Ecuación 5.5}$$

Basandonos en la ecuación:

$$C_1V_1 = C_2V_2 \dots\dots\dots \text{Ecuación 5.6}$$

Donde C₁=140,000mg/L; V₂=1000mL; C₂= 0.5mg/L

$$V_1 = \frac{(0.5\text{mg/L})(1000\text{mL})}{140000\text{mg/L}} = 0.0035\text{mL} \dots\dots\dots \text{Ecuación 5.7}$$

Se requiere dosificar 0.0035mL de la solución de hipoclorito de sodio al 14% por cada litro de agua a tratar, lo cual es 3.57mL/m³. Considerando un volumen a tratar de 4m³ por segundo:

$$[\text{NaOCl}] = 3.57 \frac{\text{mL}}{\text{m}^3} \left(\frac{1\text{L}}{1000\text{mL}} \right) \times 4 \frac{\text{m}^3}{\text{s}} \times \frac{86400\text{s}}{1\text{d}} = 1233.792\text{L/d} = 1.233 \frac{\text{m}^3}{\text{d}} \text{NaOCl}$$

\dots\dots\dots \text{Ecuación 5.8}

De esta forma, se requiere un total de 1.233m³/d de hipoclorito de sodio con un costo de 344.68USD. Considerando que el costo medio del dólar se encuentra en 2017 oscilando en 17.50MXN, el costo de 1.233m³ del reactivo es de 7437.33MXN.

$$7437.33\text{MXN} \left(\frac{1\text{m}^3}{1000\text{L}} \right) \left(0.00375 \frac{\text{L}}{\text{m}^3} \right) = 0.27\text{MXN} \dots\dots\dots \text{Ecuación 5.9}$$

Como se muestra en la ecuación anterior, el costo por m³ a tratar es de 0.27MXN de hipoclorito de sodio.

- Estimación de costos del proceso de FAD

Para el proceso de FAD se utilizó una presión de saturación de 500kPa, equivalente a 5.5 Bar de presión para una recirculación del 8% en volumen de agua.

Si tomamos en cuenta un gasto de 4m³/s, que equivale a 14400 m³/h, que es el volumen de agua tratada por CAP después de una hora, el porcentaje de recirculación será 1152L a una presión de 5.5 bar.

La empresa Kaser cuenta con sistemas de flotación completos. El modelo DSD 238 tiene una presión de operación máxima de 14bar, con una capacidad de flotación de volúmenes de 1050 a 1422 L/h, con una potencia nominal del motor de 132 kW.

De acuerdo a la tarifa 6 de la CFE para el año 2017, el costo por consumo energético es de 2.034 pesos por cada kWh consumida.

Esto implica que el costo energético por el uso de un compresor de esta capacidad es de 268.488 MXN para un gasto de 4m³/s después de una hora de adsorción, siendo el costo por m³ de 0.018 MXN.

- **Costos del proceso de coagulación-floculación**

La estimación de costos para este proceso se abordará a partir del costo energético por tratamiento y por el costo de sulfato de aluminio utilizado en esta operación unitaria. Los costos energéticos para este proceso se calcularon en función de la potencia hidráulica requerida durante el gradiente de mezcla; siendo las condiciones del proceso: 220 rpm= 600 s⁻¹, 1 s; 60 rpm=90 s⁻¹ : 2'20''; 45 rpm=60s⁻¹: 2'20''; 30 rpm= 20s⁻¹ 8'00''. De esta forma, la potencia hidráulica requerida en este proceso se puede determinar utilizando la ecuación:

$$G = \sqrt{\frac{P}{\mu V}} \dots\dots\dots \text{Ecuación 5.10}$$

Donde G es el gradiente de velocidad (s⁻¹), μ es la viscosidad dinámica (kg/ms), V es el volumen del tanque (m³), y P es la potencia hidráulica (Watts).

Si despejamos el valor de la Potencia hidráulica en la ecuación 3.4.1 se obtiene:

$$P = G^2 \mu V \dots\dots\dots \text{Ecuación 5.11}$$

Donde podemos considerar al volumen como el tiempo de retención multiplicado por el volumen del tanque de tratamiento. Si condiramos que cada módulo de la planta potabilizadora de Los Berros tiene una capacidad de 4m³/s. podemos definir la cuación como:

$$P = G^2 \mu \cdot T_R \cdot Q \dots\dots\dots \text{Ecuación 5.12}$$

Donde la viscosidad cinética es de 0.001003 kg/ms a una temperatura de 20°C. Si consideramos el gasto a tratar por día la potencia se puede calcular como:

$$P = G^2 \mu \cdot T_R \cdot Q \cdot \frac{86400 \frac{s}{d}}{3.6 \times 10^6 \frac{J}{kWh}} \dots\dots\dots \text{Ecuación 5.13}$$

De esta forma, la potencia hidráulica requerida para la mezcla rápida se muestra en las ecuaciones 5.14-5.17:

$$P_1 = (600s^{-1})^2 (0.001003kg/ms)(1seg) \left(\frac{1min}{60seg} \right)^4 \frac{m^3}{s} \left(\frac{60seg}{1min} \right) \cdot \frac{86400 \frac{s}{d}}{3.6 \times 10^6 \frac{J}{kWh}} = 35.59kWh/d$$

$$P_2 = (90s^{-1})^2 (0.001003kg/ms)(140seg) \left(\frac{1min}{60seg} \right)^4 \frac{m^3}{s} \left(\frac{60seg}{1min} \right) \cdot \frac{86400 \frac{s}{d}}{3.6 \times 10^6 \frac{J}{kWh}} = 109.19kWh/d$$

$$P_3 = (60s^{-1})^2 (0.001003kg/ms)(140seg) \left(\frac{1min}{60seg} \right)^4 \frac{m^3}{s} \left(\frac{60seg}{1min} \right) \cdot \frac{86400 \frac{s}{d}}{3.6 \times 10^6 \frac{J}{kWh}} = 49.83kWh/d$$

$$P_4 = (20s^{-1})^2 (0.001003kg/ms)(480seg) \left(\frac{1min}{60seg} \right)^4 \frac{m^3}{s} \left(\frac{60seg}{1min} \right) \cdot \frac{86400 \frac{s}{d}}{3.6 \times 10^6 \frac{J}{kWh}} = 18.48kWh/d$$

Estas estimaciones corresponden a la potencia disipada requerida por proceso de coagulación-floculación por día.

Para estimar los costos energéticos requeridos por el proceso de coagulación-floculación utilizamos la siguiente ecuación:

$$C_c = \frac{X \frac{kWh}{d} \left(2.034 \frac{MXN}{kWh} \right) \left(\frac{1000L}{m^3} \right)}{240 \frac{m^3}{min} \left(\frac{60min}{1h} \right) \left(24 \frac{h}{d} \right)} = MXN \dots\dots\dots \text{Ecuación 5.18}$$

De esta forma, el costo energético por el gradiente de mezcla requerido es:

$$C_1 = \frac{35.59 \frac{kWh}{d} \left(2.034 \frac{MXN}{kWh} \right) \left(\frac{1000L}{m^3} \right)}{240 \frac{m^3}{\min} \left(\frac{60 \min}{1h} \right) \left(24 \frac{h}{d} \right)} = 0.029 \frac{MXN}{m^3} \text{ Ecuación 5.19}$$

$$C_2 = \frac{109.19 \frac{kWh}{d} \left(2.034 \frac{MXN}{kWh} \right) \left(\frac{1000L}{m^3} \right)}{240 \frac{m^3}{\min} \left(\frac{60 \min}{1h} \right) \left(24 \frac{h}{d} \right)} = 0.64 \frac{MXN}{m^3} \text{ Ecuación 5.20}$$

$$C_3 = \frac{49.83 \frac{kWh}{d} \left(2.034 \frac{MXN}{kWh} \right) \left(\frac{1000L}{m^3} \right)}{240 \frac{m^3}{\min} \left(\frac{60 \min}{1h} \right) \left(24 \frac{h}{d} \right)} = 0.29 \frac{MXN}{m^3} \text{ .. Ecuación 5.21}$$

$$C_4 = \frac{18.48 \frac{kWh}{d} \left(2.034 \frac{MXN}{kWh} \right) \left(\frac{1000L}{m^3} \right)}{240 \frac{m^3}{\min} \left(\frac{60 \min}{1h} \right) \left(24 \frac{h}{d} \right)} = 0.108 \frac{MXN}{m^3} \text{ Ecuacion 5.22}$$

Así, el costo energético por el gradiente de mezcla es de 1.067MXN/m³.

El costo por reactivo requerido en función de una dosis óptima estimada de 16.89 mg/L= 16.89 g/m³ es de 0.5952 USD/kg= 10.62 MXN/kg = 0.01071MXN/gr de acuerdo a la base de datos del Software CapdetWorks.

De esta forma el costo por m³ es de 0.18 MXN. Que para un gasto de 4m³/s es de 43.2 MXN/min.

Implementar el tren optimizado evaluado en este proceso tiene un costo total de 3.46 MXN/m³ de agua a tratar.

Como podemos darnos cuenta, el proceso de adsorción utilizando CAP incrementa mucho el costo de tratamiento, siendo el costo energético del proceso de FAD más económico que el de adsorción a pesar de implicar un costo energético.

Es importante mencionar que durante periodos de afloramientos de algas y cianobacterias en la Planta potabilizadora los Berros se ha recurrido el uso de CAP previo a la pre-oxidación,

lo cual incrementa considerablemente el costo de potabilización, siendo este de 3.44MXN/m³.

Si se quita el proceso de CAP, el costo de tratamiento baja considerablemente a 1.53MXN/m³, que es un costo cercano al costo convencional de potabilización. Si consideramos que como proceso de clarificación se utilizó la sedimentación por gravedad, podemos asumir que no se requiere un gasto energético para este proceso.

La configuración de tratamiento más sencilla fue la que mejor remoción simultánea obtuvo de MOD, MC-LR y *M. aeruginosa* con un costo de 1.5212 MNX, mientras que la configuración más completa propuesta tiene un costo de 3.44 MXN/m³, sin embargo el incremento del costo de tratamiento se debe a la adición de CAP, el cual en este estudio no mostró ser un factor de influencia significativa en la remoción de los contaminantes de interés.

En la presente tesis se trabajó en la remoción de una especie unicelular de cianobacteria cuyo tamaño promedio es de 5-7µm. Una de las ventajas que presenta esta especie comparada con otras que también producen MC-LR es que presenta aerotopos, vesículas de gas que le permiten flotar o sumergirse en la columna de agua en función de las condiciones ambientales más propicias para su proliferación. La formación de colonias de esta cianobacteria está asociada a la presencia de otras especies por la formación de consorcios de fitoplancton. (Hudnell, 2008).

A pesar de que en este trabajo se logró una alta eficiencia en la remoción de esta cianobacteria, en cuerpos de agua reales la aplicación de FAD como un pre-tratamiento puede ayudar en la remoción de este tipo de consorcios durante afloramientos tóxicos que permitan tener una menor demanda de reactivo coagulante y mejor remoción de MON.

En el presente estudio se observó que las condiciones de operación son un factor para la liberación de nueva MOA por parte de cianobacterias, por lo que si se remueven antes del tren de coagulación-floculación se puede llevar a cabo un tratamiento más eficiente y económico en cuanto a costos de reactivos, con efluentes de mejor calidad y menor potencial de formación de subproductos de la desinfección.

Para el presente estudio la mejor configuración de tren para la remoción simultánea de MON, MC-LR y su cepa productora *M. aeruginosa* fue la que no tuvo ningún pre-tratamiento con una dosis de coagulante de 16.89mg/L de Al; la dosis reportada por Cerón (2016) para la remoción de una composición de MON 50:50 hidrofóbica: hidrofílica fue de 12.17 mg/L de Al equivalentes a 149.3mg/L de Al₂(SO₄)₃. El incremento en la dosis requerida para la remoción de la misma composición de MON se debe a la adición de la cianobacteria *M. aeruginosa*, la cual fue inoculada en fase de crecimiento estacionario, y ha reportado aportar una concentración de COD elevada de hasta 18 mg/L en afloramientos durante esta fase de crecimiento de acuerdo a lo reportado por Henderson *et al.* (2008b).

En el presente estudio no se reportó un incremento en la concentración de COD al final del tratamiento; sin embargo se observó una menor remoción de MOD cuando los tiempos de contacto de FAD fueron mayores, lo cual es asociado a la liberación de MOA al medio durante el pre-tratamiento.

6. Conclusiones y recomendaciones

En este estudio se determinaron las mejores condiciones de operación para una configuración de pretratamiento del proceso de coagulación-floculación, el cual fue optimizado para la producción de un efluente de agua potable que cumplió con los estándares establecidos para la concentración de materia orgánica natural, Microcistina-LR y, adicionalmente también removió eficientemente su principal cepa productora *Microcystis aeruginosa*.

La principal variable significativa en la remoción simultánea de MON, *M. aeruginosa* y MC-LR, con un nivel de confianza del 95%, es la dosis de coagulante. Las condiciones óptimas de operación calculadas para este tren de por el DCC fueron 27.67 mg/L de CAP, 5 minutos con 46 segundos como tiempos de contacto de FAD, y una dosis de coagulante de 16.89 mg/L de Al; obteniendo una remoción de 48.72% de MOD medida como COD, 98.81% de remoción celular, 81.92% de turbiedad, 82.17% de color y una concentración residual de MC-LR de 0.762µg/L.

Al realizar la comparación del tren optimizado con otros trenes en donde se quitó uno o más procesos del pre-tratamiento, se observó que la configuración de tren sin pre-tratamiento logra la mejor remoción simultánea de MOD (63.8% de remoción), MC-LR (79.2% de remoción) y su cianobacteria productora (96.4% de remoción).

La interacción entre procesos no permitió observar el aporte de cada uno de ellos en la remoción de los contaminantes de interés al haber factores con el mismo contraste; sin embargo se observó que el tiempo de contacto del proceso de flotación permitía que las especies de cloro producidas después de la pre-oxidación reaccionaran con la cianobacteria, mostrando también espectros que no corresponden al mismo de MC-LR en los mismos tiempos de retención al hacer el análisis cromatográfico, y menor remoción de MOD.

El tren más simple bajo las condiciones de operación optimizadas produjo efluentes que cumplen los estándares para agua potable, cuyas concentraciones de COD son menores a las recomendadas en los estándares de calidad de agua potable de la OMS. Aunque el tren compuesto por pre-oxidación, coagulación, floculación, sedimentación y filtración rápida removió la mayor concentración de MOD, esto es atribuido a una sobredosisificación del reactivo coagulante.

Los costos unitarios del tren de tratamiento más completo optimizado y que removió de manera simultánea a los contaminantes de interés fueron: 1.93 MXN/m³ de CAP, 0.027 MXN/ m³ de peoxidación con Hipoclorito del sodio, 0.018 MXN como costo energético de implementar el proceso de FAD utilizado una bomba DSD 298 de la marca Kaser, 1.67MXN/m³ como costo energético del proceso de coagulación-floculación y 0.18 MXN/m³, por la adición del reactivo coagulante, dando un costo total de tratamiento de 3.82 MXN/m³, siendo este costo el doble que el tratamiento más simple, constituido por los procesos de pre-oxidación, coagulación, floculación, sedimentación y filtración rápida debido a la adición de CAP.

Recomendaciones

Este estudio abre la puerta a un análisis más detallado de los fenómenos estequiométricos y de transferencia de masa que ocurren durante la integración de operaciones unitarias; ya que en otros estudios reportados a la fecha, una de las propiedades que tiene la flotación con aire disuelto como tratamiento de clarificación es el aporte de CO₂ al agua, evitando la aglomeración de la MON que pudiera obstruir las membranas de micro y ultrafiltración; sin embargo, en este estudio se encontró que al aplicar este proceso como pre-tratamiento acoplado a la adsorción y pre-oxidación favorece el incremento de pH.

Se sabe que *M. aeruginosa* puede generar colonias asociadas a otras especies de algas filamentosas, por lo que el proceso de FAD como un pre-tratamiento a la coagulación-floculación puede aplicarse como un pre-tratamiento en la remoción de biomasa algal que permita decrecer la demanda de reactivo coagulante; sin embargo es necesario optimizar el proceso para que esta remoción sea eficiente y no implique la liberación de nueva MOA.

Se recomienda utilizar la FAD como pre-tratamiento cuando exista algún afloramiento de algas y cianobacterias y que éste también se utilice como proceso de clarificación para la máxima remoción de sólidos, ya que la formación de micro-flóculos de lenta sedimentación podría involucrar la liberación al medio de MON por parte de procesos de muerte celular en las cianobacterias que se encuentren inmersas en los flóculos.

7 Referencias

- Aieta, E. M., & Berg, J. D. (2014). A Review of Chlorine Dioxide in Drinking Water Treatment Author (s): E . Marco Aieta and James D . Berg Source : Journal (American Water Works Association), Vol . 78 , No . 6 , Chlorine Dioxide (JUNE Stable URL : <http://www.jstor.org/stable/41273622>. *American Water Works Association*, 78(6), 62–72.
- Alfaro, O. C., Martín Domínguez, A., Rigas, F., Solís-López, M., & Ramírez-Zamora, R.-M. (2016). Optimization of the coagulation-flocculation process for the removal of natural organic matter fractions present in drinking water sources. *Water Quality Research Journal of Canada*, 51(2), 153–166. <https://doi.org/10.2166/wqrjc.2016.041>
- Alillo-Sánchez, J., Gaytán-Herrera, M., Martínez-Almeida, V., & Ramírez-García, P. (2014). Microcystin-LR equivalents and their correlation with *Anabaena* spp. in the main reservoir of a hydraulic system of Central Mexico. *Inland Waters*, 4(3), 327–336. <https://doi.org/10.5268/IW-4.3.573>
- Andrea, G. C. N. (2013). Determinación De La Dosis Mas Efectiva De La Mezcla De Carbono Activado En Polvo Con Sulfato De Aluminio Líquido Para La Potabilización De Agua En La Empresa Aguas Y Aguas De Pereira. *Journal of Chemical Information and Modeling*, 53, 1689–1699. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- Au, K. A., Alpert, S. M., & Pernitsky, D. J. (2011). Particle and Natural Organic Matter Removal in Drinking Water. In American Water Works Association Ohio Section Technology Committee. EPA (Ed.), *AWWA Manual* (37th ed., pp. 1–16).
- Bastidas, O. (2011). *Conteo Celular con Hematocitómetro. Technical Note-Neubauer Chamber Cell Counting*.
- Campinas, M., Viegas, R. M. C., & Rosa, M. J. (2013). Modelling and understanding the competitive adsorption of microcystins and tannic acid. *Water Research*, 47(15), 5690–9. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.06.048>
- Carbotecnia. (2004). Carbón activado en el tratamiento de aguas residuales. *Boletín Técnico*. Zapopan. Jal. México.
- Corbel, S., Mougín, C., & Bouaïcha, N. (2014). Cyanobacterial toxins: modes of actions, fate in aquatic and soil ecosystems, phytotoxicity and bioaccumulation in agricultural crops. *Chemosphere*, 96, 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.07.056>
- Cruz, M. R. (2006). *Remoción de algas presentes en aguas naturales mediante el proceso de flotación*. Universidad nacional autónoma de México.
- Cutzamala, S. (2015). *Cutzamala. Diagnóstico integral*. México D.F.
- de Figueiredo, D. R., Azeiteiro, U. M., Esteves, S. M., Gonçalves, F. J. M., & Pereira, M. J. (2004). Microcystin-producing blooms—a serious global public health issue. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 59(2), 151–163.

<https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2004.04.006>

- Detlef R. U.; Knappe. (2004). *Algae Detection and Removal Strategies for Drinking Water Treatment Plants*. (A. R. Fundation, Ed.). USA: Awwa Research Fundation.
https://doi.org/https://books.google.com.mx/books?id=UtuTFyk6pQ4C&pg=PA322&pg=PA322&dq=bRILEY+D.S.+and+knappe+1998.+OPTIMIZATION+OF+COAGULATION+CONDITIONS+FOR+THE+REMOVAL+OF+ALGAE&source=bl&ots=F6UrbXOfqg&sig=s_pSB-wn45VvtJ3C3SGQN7KvNao&hl=es&sa=X&ved=0ahUKEwiSp8S_9MrJAhUI4IMKHcGtAHoQ6AEIGjAA#v=onepage&q=bRILEY%20D.S.%20and%20knappe%201998.%20OPTIMIZATION%20OF%20COAGULATION%20CONDITIONS%20FOR%20THE%20REMOVAL%20OF%20ALGAE&f=false
- Domènech, X., Jardim, W. F., & Litter, M. I. (2001). Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. *Eliminación de Contaminantes Por Fotocatálisis Heterogénea*, 3–26.
- Donati, C., Drikas, M., Hayes, R., & Newcombe, G. (1993). Microcystin-LR adsorption by powdered activated carbon. *Water Research*, 28(8), 1735–1742.
[https://doi.org/10.1016/0043-1354\(94\)90245-3](https://doi.org/10.1016/0043-1354(94)90245-3)
- Edzwald, J. K. (2010). Dissolved air flotation and me. *Water Research*, 44(7), 2077–2106.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.12.040>
- Edzwald, J. K., Walsh, J. P., Kaminski, G. S., Dunn, H. J., Journal, S., Water, A., ... Dunn, H. J. (2016). Flocculation and Air requeriments for dissolved air flotation. *American Water Works Association*, 84(3), 92–100. Retrieved from <http://www.jstor.org/stable/41293665>
- Escudero, E. R. (2000). *Cromatografía De Líquidos*.
- Fan, Y. (2012). *Chlorination of Toxic Cyanobacterial Cells and Their Associated Toxins*. Université de Montréal.
- Fernandez Segovia, I., & Martínez García, E. (2005). *Cuantificación de compuestos por cromatografía*. Valencia, España.
- Fukushi, K. (1995). A kinetic model for dissolved air flotation in water and wastewater treatment. *Water Science and Technology*, 31(3–4), 37–47.
[https://doi.org/10.1016/0273-1223\(95\)00202-X](https://doi.org/10.1016/0273-1223(95)00202-X)
- García, D. S. I. (1999a). Cianobacterias y cianotoxinas. Impactos en la salud humana. In *Toxic Cyanobacteria in Water: A guide to their public health consequences, monitoring and management*.
- García, D. S. I. (1999b). Microcystis spp ...
- Ghernaout, D. (2014). The hydrophilic/hydrophobic ratio vs. dissolved organics removal by coagulation – A review. *Journal of King Saud University - Science*, 26(3), 169–180.
<https://doi.org/10.1016/j.jksus.2013.09.005>

- Gheraout, D., Al-ghonamy, A. I., Boucherit, A., Gheraout, B., Naceur, M. W., Messaoudene, N. A., ... Elboughdiri, N. A. (2015). Brownian Motion and Coagulation Process, *4*, 1–15. <https://doi.org/10.11648/j.ajeps.s.2015040501.11>
- Gheraout, D., Al-ghonamy, A. I., Naceur, M. W., Boucherit, A., Messaoudene, N. A., Aichouni, M., ... Elboughdiri, N. A. (2015). Controlling Coagulation Process : From Zeta Potential to Streaming Potential, *4*, 16–27. <https://doi.org/10.11648/j.ajeps.s.2015040501.12>
- Gheraout, D., & Boucherit, A. (2015). Review of Coagulation ' s Rapid Mixing for NOM Removal. *Journal of Research and Developments in Chemistry*, *2015*, 1–32. <https://doi.org/10.5171/2015.926518>
- Gheraout, D., Moulay, S., Messaoudene, N. A., Aichouni, M., Naceur, M. W., & Boucherit, A. (2014). Coagulation and chlorination of NOM and algae in water treatment : A review. *International Journal of Environmental Monitoring and Analysis*, *2*(3), 23–34. <https://doi.org/10.11648/j.ijema.s.20140203.14>
- Gonzalez-Torres, A., Putnam, J., Jefferson, B., Stuetz, R. M., & Henderson, R. K. (2014). Examination of the physical properties of Microcystis aeruginosa flocs produced on coagulation with metal salts. *Water Research*, *60*, 197–209. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.04.046>
- González, J. C. de R. (2012). *No Title*. Universidad Nacional Autónoma de México.
- Gorchev, H. G., & Ozolins, G. (2011). WHO guidelines for drinking-water quality. *WHO Chronicle*, *38*(3), 104–108. [https://doi.org/10.1016/S1462-0758\(00\)00006-6](https://doi.org/10.1016/S1462-0758(00)00006-6)
- Gurbuz, F., Metcalf, J. S., Karahan, A. G., & Codd, G. A. (2009). Analysis of dissolved microcystins in surface water samples from Kovada Lake, Turkey. *The Science of the Total Environment*, *407*(13), 4038–46. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.02.039>
- Gutiérrez, H. y De la Vara, R. (2008). *Análisis y diseño de experimentos*. (T. M.-H. Companies, Ed.) (2da Edición). México D.F.: Mc Graw Hill.
- Guzman, M. X. S. (2012). *Construcción de un modelo matemático para la predicción de la Microcistina-LR intracelular a partir de la biomasa y la clorofila-a*. Universidad Nacional Autónoma de México.
- Harris, C. L. (2001). *The effect of predesinfection with Chlorine dioxide on the formation of haloacetic acids and trihalomethanes in a drinking water supply*. State University of Virginia.
- Henderson, R., Chips, M., Cornwell, N., Hitchins, P., Holden, B., Hurley, S., ... Jefferson, B. (2008). Experiences of algae in UK waters: A treatment perspective. *Water and Environment Journal*, *22*, 184–192. <https://doi.org/10.1111/j.1747-6593.2007.00100.x>
- Henderson, R. K., Baker, A., Parsons, S. a., & Jefferson, B. (2008a). Characterisation of algogenic organic matter extracted from cyanobacteria, green algae and diatoms. *Water Research*, *42*, 3435–3445. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.10.032>

- Henderson, R. K., Baker, A., Parsons, S. a., & Jefferson, B. (2008b). Characterisation of allogenetic organic matter extracted from cyanobacteria, green algae and diatoms. *Water Research*, *42*, 3435–3445. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.10.032>
- Henderson, R., Parsons, S. a., & Jefferson, B. (2008). The impact of algal properties and pre-oxidation on solid-liquid separation of algae. *Water Research*, *42*, 1827–1845. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.11.039>
- Ho, L., Lambling, P., Bustamante, H., Duker, P., & Newcombe, G. (2011). Application of powdered activated carbon for the adsorption of cylindrospermopsin and microcystin toxins from drinking water supplies. *Water Research*, *45*(9), 2954–2964. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.03.014>
- House, A., Listons, T., & Road, L. (2014). Cyanobacterial Toxins (Cyanotoxins) in Water FR / R0009 Revised January 2014, *44*(February 2004).
- Huang, T.-L., Zhao, J.-W., & Chai, B.-B. (2008a). Mechanism studies on chlorine and potassium permanganate degradation of microcystin-LR in water using high-performance liquid chromatography tandem mass spectrometry. *Water Science and Technology : A Journal of the International Association on Water Pollution Research*, *58*(5), 1079–84. <https://doi.org/10.2166/wst.2008.460>
- Huang, T.-L., Zhao, J.-W., & Chai, B.-B. (2008b). Mechanism studies on chlorine and potassium permanganate degradation of microcystin-LR in water using high-performance liquid chromatography tandem mass spectrometry. *Water Science and Technology : A Journal of the International Association on Water Pollution Research*, *58*(5), 1079–84. <https://doi.org/10.2166/wst.2008.460>
- Huang, W. J., Cheng, B. L., & Cheng, Y. L. (2007). Adsorption of microcystin-LR by three types of activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, *141*(1), 115–122. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.06.122>
- Hudnell, H. K. (2008). *Cyanobacterial harmful algal blooms. State of the Science and Research Needs*. (H. K. Hudnell, Ed.) (610th ed.). New York, USA: Springer.
- Inc., Z.-M. (2008). Potencial Zeta : Un Curso Completo en 5 Minutos. *Zeta-Meter Inc.* Zeta-Meter Inc.
- J.K.Edzwald. (1993). Coagulation in Drinking water treatment: particles, organics and coagulants. *Water Science Technology*. MA USA. <https://doi.org/0273-1223/93>
- Jeong-mi Seo, Dongsoo Kong, Seoungkoo Ahn, H. K. (2006). Control of diatom by preoxidation and coagulation in water treatment. *Korean Society of Enviromental Engineers*, *11*, 45–53.
- Jones, D. B., Song, H., & Karanfil, T. (2012). The effects of selected preoxidation strategies on I-THM formation and speciation. *Water Research*, *46*(17), 5491–8. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.07.018>
- Ju, J., Saul, N., Kochan, C., Putschew, A., Pu, Y., Yin, L., & Steinberg, C. E. W. (2014).

- Cyanobacterial xenobiotics as evaluated by a *Caenorhabditis elegans* neurotoxicity screening test. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, *11*(5), 4589–606. <https://doi.org/10.3390/ijerph110504589>
- Lambert, T. W., Holmes, C. F. B., & Hrudey, S. E. (1996). Adsorption of microcystin-LR by activated carbon and removal in full scale water treatment. *Water Research*, *30*(6), 1411–1422. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(96\)00026-7](https://doi.org/10.1016/0043-1354(96)00026-7)
- Lay, D. R. R. (2011). *Remoción de materia orgánica natural del agua de la presa Madín mediante procesos fisicoquímicos*. Universidad Nacional Autónoma de México.
- López, S. (2011). *NUEVOS RIESGOS PARA EL AGUA POTABLE : MICROCISTINA*. Zaragoza, España.
- M.C. Arturo Tapia Alcaráz; Dr. Enrique Cázares Rivera. (2000). COMPARACIÓN DE LOS MODELOS CINÉTICOS PARA FLOTACIÓN CON AIRE DISUELTO. *Ecología Y Agua Del Noreste*.
- Maxil, J. E. E. (2007). *Remoción de metabolitos de cianobacterias presentes en agua natural mediante el acoplamiento del reactivo de fenton con el proceso de flotación con aire disuelto*. Universidad Nacional Autónoma de México.
- McCusker, L. B., Liebau, F., & Englehardt, G. (2003). Nomenclature of structural and compositional characteristics of ordered microporous and mesoporous materials with inorganic hosts (IUPAC recommendations 2001): Physical chemistry Division commission on colloid and surface chemistry including catalysis. *Microporous and Mesoporous Materials*, *58*(1), 3–13. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(02\)00545-0](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(02)00545-0)
- Metsämuuronen, S., Sillanpää, M., Bhatnagar, A., & Mänttari, M. (2012). Natural organic matter removal from drinking water by membrane technology. *Separation & Purification Reviews*, (May 2015), 120816100251006. <https://doi.org/10.1080/15422119.2012.712080>
- Molinari, R., Palmisano, L., Drioli, E., & Schiavello, M. (2002). Studies on various reactor configurations for coupling photocatalysis and membrane processes in water purification.pdf. *Journal of Membrane Science*, *206*, 399–415.
- Odell, L. H. (2012). The Impact of Water Treatment Plant Processes on Algae and Algal Toxins.
- Oehrle, S. a, Southwell, B., & Westrick, J. (2010). Detection of various freshwater cyanobacterial toxins using ultra-performance liquid chromatography tandem mass spectrometry. *Toxicon : Official Journal of the International Society on Toxinology*, *55*(5), 965–72. <https://doi.org/10.1016/j.toxicon.2009.10.001>
- Oswaldo Cerón Alfaro. (2016). *Procesos de coagulación-floculación para la remoción de materia orgánica disuelta responsable del ensuciamiento irreversible de membranas de microfiltración*. Universidad Nacional Autónoma de México.
- P. L. Brezonik, W. A. A. (2011). *Water chemistry. An introduction to the Chemistry of*

Natural and Engineered Aquatic Systems. (O. U. Press, Ed.). Oxford. USA: Oxford University Press.

- Pantelić, D., Svirčev, Z., Simeunović, J., Vidović, M., & Trajković, I. (2013). Cyanotoxins: characteristics, production and degradation routes in drinking water treatment with reference to the situation in Serbia. *Chemosphere*, *91*(4), 421–41. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.01.003>
- Parra, O., & Almanza, V. (2013). Taxonomía y morfología de los principales géneros y especies de Cianobacterias productoras de toxinas Tabla contenido. In *Floraciones de algas nocivas (FAN) en sistemas acupaticos continentales*.
- Pérez, D. S., Soraci, a. L., & Tapia, M. O. (2008). Cianobacterias Y Cianotoxinas : Rol De Las Microcistinas En La Salud Humana Y Animal Y Su Detección En Muestras De Agua Cyanobacteria and Cyanotoxins : Role of Microcistyns on Human and Animal Health and Their Detection in Water Samples. *Analecta Veterinaria*, *28*(7000), 48–56.
- Pestana, C. J. (2012). Monitoring and regulating cyanobacterial metabolites (microcystins and geosmin) in aquatic systems. *Thesis*.
- Ramirez, C. (2009). Carbón activado para el tratamiento del agua., 11.
- Richter C. y Cánepa de Vargas L.M. (1980). Floculación.
- Sarthou, F. (2011). Aproximación experimental a la sucesión de grupos morfo-funcionales fitoplanctónicos y al efecto de una cianobacteria invasora.
- Sillanpaa, M. (2015). *NATURAL ORGANIC MATTER Characterization and Treatment Methods* (First edit). Oxford, UK: Elsevier Inc.
- Sivonen, K., & Jones, J. (1999). *Toxic Cyanobacteria in Water: A guide to their public health consequences, monitoring and management*. Retrieved March. <https://doi.org/10.1046/j.1365-2427.2003.01107.x>
- Spoof, L., Neffling, M., & Meriluoto, J. (2009). Separation of microcystins and nodularins by ultra performance liquid chromatography, *877*, 3822–3830. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2009.09.028>
- Susana García, D. I. (2009). Ccianobacterias y cianotoxinas. IMpactos para la salud humana. España: WHO. Retrieved from www.cimar.org/Arquivo/apresentacoes_2005_04.pdf
- Teixeira, M. R., & Rosa, M. J. (2006a). Comparing dissolved air flotation and conventional sedimentation to remove cyanobacterial cells of *Microcystis aeruginosa*. *Separation and Purification Technology*, *52*(1), 84–94. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2006.03.017>
- Teixeira, M. R., & Rosa, M. J. (2006b). Integration of dissolved gas flotation and nanofiltration for *M. aeruginosa* and associated microcystins removal. *Water Research*, *40*(19), 3612–3620. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.06.006>

- Teixeira, M. R., & Rosa, M. J. (2007). Comparing dissolved air flotation and conventional sedimentation to remove cyanobacterial cells of *Microcystis aeruginosa*. Part II. The effect of water background organics. *Separation and Purification Technology*, 53(1), 126–134. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2006.07.001>
- Universidad de Sevilla. (2011). Manual Del Carbón Activo. Retrieved from http://aula.aguapedia.org/pluginfile.php/10339/mod_resource/content/1/CARBoN ACTIVO DEFINITIVO tar.pdf
- Vassal, J. (2010). *Comunidades de cianobacterias bentónicas, producción y liberación de microcistinas en el río Muga (NE Península Ibérica)*. Universitat de Girona.
- Vázquez, A. O. (2011). *Aplicación de la coagulación-floculación acoplada a flotación con aire disuelto para la remoción de algas en un agua de presas*. Universidad Nacional Autónoma de México.
- Vidal, F. J. R. (2003). *Procesos de potabilización del agua e influencia del tratamiento de ozonización*. <https://doi.org/https://books.google.com.mx/books?id=xAvNbixfFpcC&printsec=frontcover&dq=ro>
- VLASKI, A., VANBREEMEN, A., & ALAERTS, G. (1997). The role of particle size and density in dissolved air flotation and sedimentation. *Water Science and Technology*, 36(4), 177–189. [https://doi.org/10.1016/S0273-1223\(97\)00438-1](https://doi.org/10.1016/S0273-1223(97)00438-1)
- Walker, H. W. (2015). *Harmful Algae Blooms in Fresh Water Bodies*. (A. J. Forsgren, Ed.). New York, Unite States: CRC Press.
- Wang, Z., Wang, C., Wang, P., Qian, J., Hou, J., & Ao, Y. (2014). Process Optimization for Microcystin-LR Adsorption onto Nano-sized Montmorillonite K10: Application of Response Surface Methodology. *Water, Air, & Soil Pollution*, 56(4), 2124. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1006261>
- Wendell James, D. C. (2004). Evaluating Treatment Processes for Removing Cyanobacterial Toxins from Drinking Water Supplies Evaluating Treatment Processes for Removing Cyanobacterial Toxins from Drinking Water Supplies.
- Xie, P. C., Fang, J. Y., & Ma, J. (2011). Effects of Potassium Permanganate Preoxidation Followed with Coagulation on the Fluorescence Spectrum of Algae. *Applied Mechanics and Materials*, 71–78, 2920–2924. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.71-78.2920>
- Xie, P., Ma, J., Fang, J., Guan, Y., Yue, S., Li, X., & Chen, L. (2013). Comparison of permanganate preoxidation and preozonation on algae containing water: cell integrity, characteristics, and chlorinated disinfection byproduct formation. *Environmental Science & Technology*, 47(24), 14051–61. <https://doi.org/10.1021/es4027024>
- Zamyadi, A., Ho, L., Newcombe, G., Bustamante, H., & Prévost, M. (2012). Fate of toxic cyanobacterial cells and disinfection by-products formation after chlorination. *Water Research*, 46(5), 1524–35. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.06.029>

- Zhou, S., Shao, Y., Gao, N., Li, L., Deng, J., Zhu, M., & Zhu, S. (2014). Effect of chlorine dioxide on cyanobacterial cell integrity, toxin degradation and disinfection by-product formation. *The Science of the Total Environment*, 482–483, 208–13. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.03.007>
- Zularisam, A. W., Ismail, A. F., Salim, M. R., Sakinah, M., & Ozaki, H. (2007). The effects of natural organic matter (NOM) fractions on fouling characteristics and flux recovery of ultrafiltration membranes. *Desalination*, 212(1–3), 191–208. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.10.010>
- Zularisam, a. W., Ismail, a. F., & Salim, R. (2006). Behaviours of natural organic matter in membrane filtration for surface water treatment - a review. *Desalination*, 194, 211–231. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.10.030>

ANEXOS

Anexo 1. Preparación del medio de cultivo

El medio de cultivo Z8 es un medio enriquecido y selectivo, que favorece el crecimiento de cianobacterias y puede ser preparado como medio de cultivo sólido si se busca hacer el aislamiento taxonómico de alguna cepa en particular, o líquido, para crecimiento estático o dinámico de cianobacterias de interés. Éste medio de cultivo fue propuesto y adaptado por Staub (1961), Kotai (1972) y NIVA (1976).

Su preparación está constituida por 4 soluciones Stock, preparadas a su vez por otras soluciones con elementos traza y micronutrientes. (Tabla 1 a 4 A). Se agregan las cantidades de reactivos en matraces y se aforan a 100 ml con H₂O_d.

Tablas 1-4 A. Reactivos utilizados en la preparación de soluciones Stock para el medio de cultivo Z8

STOCK 1 (500 mL)	
NaNO ₃	23.35 mL
Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	2.95mL
MgSO ₄ ·7H ₂ O	1.25 mL

STOCK 2 (500 mL)	
K ₂ HPO ₄	23.35 mL
Na ₃ CO ₃	2.95mL

STOCK 3 (100 mL)	
Solución de Fe	
FeCl ₃ ·6H ₂ O	2.71gr
HCl 0.1 N	96mL
Solución EDTA	
NaOH 0.1N	100 mL
EDTA-Na ₂	3.90 gr
1 ml de la solución de Fe se disuelve en 90mL de H ₂ O _d , así se agregan 0.95 mL de la solución EDTA y se afora a 100 mL	

Para hacer la solución del Stock 4 se agrega 1 mL de las coluciones 1-10, 12mL de la solución 11 y 10mL de las solución 14 a 700mL de H₂O_d. La solución se afora a 1L.

Es recomendable preparar únicamente 500mL.

Para hacer el medio de cultivo se deben agregar a 500 ml de H₂O_d previamente bombeados con CO₂ gaseoso durante 30 minutos:

- 10 ml de la solución 1
- 10 ml de la solución 2
- 10 ml de la solución 3
- 1 ml de la solución 4

La solución obtenida se afora a 1 L con H₂O_d y se utiliza a pH 6-7. Se recomienda que el medio de cultivo se utilice a pH 5.2 por la producción de carbonatos durante la fotorespiración de las cianobacterias

Si se busca hacer el cultivo en medio sólido es necesario agregar agar a una concentración del 13g/L.

Cultivos celulares

Para realizar el manejo de cualquier cepa es necesario trabajar bajo condiciones de esterilidad. El material utilizado es esterilizado mediante autoclave bajo las condiciones de 15lb de presión, 15 minutos y 121°C.

Para el manejo de material se hace uso del mechero en un área previamente desinfectada con alcohol al 96%. Las condiciones de esterilidad que maneja un mechero de gas son de 30 cm a la redonda, por lo cual no debe trabajarse a una distancia mayor a la mencionada.

STOCK 4 (100 mL de cada solución)		
Sol.1	Na ₂ ·WO ₄ ·2H ₂ O	0.330 gr/100mL
Sol.2	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O	0.880 gr/100 mL
Sol.3	KBr	1.20 gr/1000 mL
Sol.4	KI	0.83 gr/100 mL
Sol.5	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	2.87 gr/100 mL
Sol.6	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	1.55 gr/100 mL
Sol.7	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	1.46 gr/100 mL
Sol.8	CuSO ₄ ·5H ₂ O	1.25 gr/100 mL
Sol.9	NiSO ₄ (NH ₄) ₂ SO ₄ ·6H ₂ O	1.98 gr/100 mL
Sol.10	Cr(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	0.410 gr/100 mL
Sol.11	V ₂ O ₅	0.0890gr/100mL
Sol.12	KAl(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O	4.74 gr/100 mL
Sol.13	H ₃ BO ₃	31.0 gr/100 mL
Sol.14	MnSO ₄ ·4H ₂ O	29.42 gr/500 mL

Cultivo en placa: Las muestras obtenidas en campo pueden ser sembradas en una placa sólida de medio Z8 con la finalidad de aislar colonias de interés. El cultivo en placa consiste en agregar 1 ml de la muestra líquida en una caja Petri con medio de cultivo enriquecido. Este inóculo se expande mediante movimientos oscilatorios suaves en toda la placa sin necesidad de cultivar por estría. Las cepas obtenidas se van resembrando en otros medios de cultivo hasta aislar la cepa de interés.

De esta forma, las colonias crecen de forma preferencial en ciertas zonas y se puede ver la diversidad de especies dominantes. *Microcystis Aeruginosa* suele desplazar a otras especies de cianobacterias al tolerar por más tiempo condiciones de disponibilidad de nutrientes austeras.

Una de las características de *Microcystis Aeruginosa* es que forma colonias de células que se conglomeran dejando intersticios durante su crecimiento. En el medio de cultivo las colonias tienen un aspecto verdoso más oscuro que las demás, y crecen de manera marginal en las placas de cultivo.

Cultivo celular en solución: Los cultivos en solución tienen la finalidad de crecer cepas de interés de manera masiva. Estos medios pueden dejarse crecer de manera estática o dinámica. Los cultivos estáticos se utilizan como medio de reserva de los cuales se puede resembrar un inóculo; mientras que los medios dinámicos se utilizan para la obtención de células en fase de crecimiento exponencial o estacionario.

En un matraz de 500 mL y uno de 1000mL previamente esterilizados, se colocaron 200mL de medio Z8; ambos matraces fueron inoculados con 1 mL de la cepa *Microcystis Aeruginosa* aislada previamente de una muestra de agua natural por el grupo de trabajo del Doctor Pedro Ramírez, FES Iztacala.

El matraz de 200 mL fue crecido en condiciones estáticas mientras que el de 1000 mL se colocó en un agitador bascular

Condiciones de crecimiento. En el Laboratorio de Bacteriología de la Facultad de Estudios Superiores Iztacala se ha adaptado el fotoperiodo de los cultivos a 14 horas de luz/8hrs de oscuridad y una temperatura de $25^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$.

Todas las algas y cianobacterias cuentan con una longitud de onda a la cual su fotosíntesis se ve maximizada. Dicha región es conocida como PAR (Región fotosintéticamente activa), y se encuentra entre los 400 y 700 nm de longitud. Las cianobacterias cuentan con los fotosistemas I y II (PSI, PSII) los cuales perciben luz en las regiones que abarcan entre los 650 y 700 nm de longitud de onda; por lo cual las luces que irradian luz azul son las más adecuadas para su óptimo crecimiento (Figura2A).

En el laboratorio LIA del Instituto de ingeniería UNAM se adaptó un espacio con dichas condiciones en el cual se tienen las cámaras de cultivo estático y cámaras de cultivo dinámico en agitadores basculantes.

La luz fue medida de manera periódica al inicio de la propagación celular en las diferentes zonas de exposición de los cultivos (parte inferior, superior, frontal y posterior de la cámara de agitación) (Figura 2A). De los valores obtenidos se obtuvo un valor promedio que indica las condiciones de luz utilizadas para el crecimiento de cultivos.

Para medir la intensidad de luz manejada se utilizó un sensor Quantum Sensor que mide la intensidad de luz irradiada en unidades lux que equivalen a unidades $\text{m}^2\text{sem}^{-1}$ ó $\mu\text{m}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$.

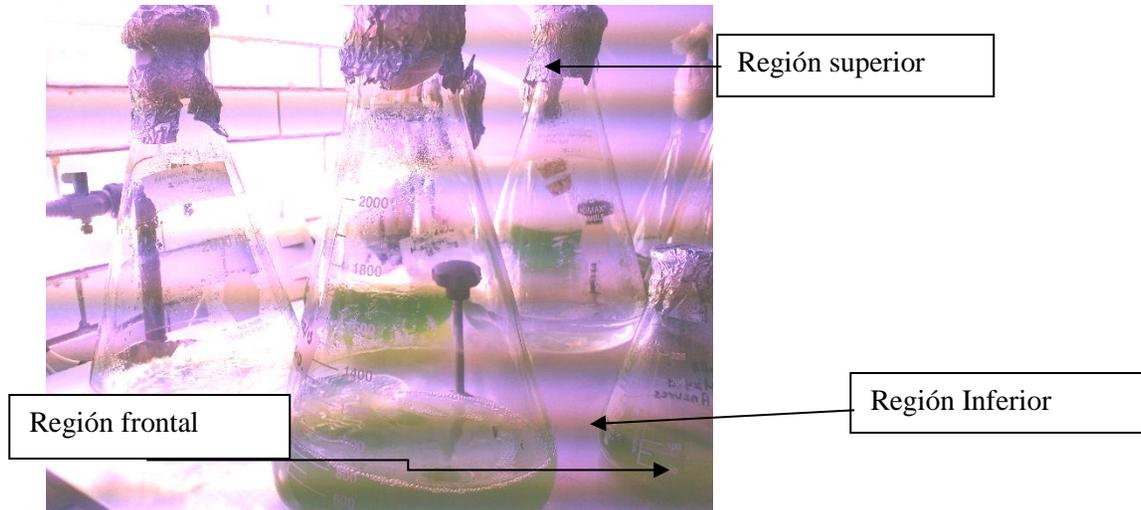


Figura 1A. Fotografía de cultivos dinámicos de *M. Aeruginosa* y regionalización de las zonas en las cuales se mide la intensidad de luz con un Quantum Sensor. 17/02/2015.

Anexo 2 Cuantificación de la MON

La cuantificación de la MON como mg/L de COD se basa en la oxidación de los compuestos orgánicos no volátiles a CO_2 mediante una combustión catalítica a 720°C . Esta oxidación se logra al colocar la muestra en una columna de combustión empacada con pequeñas esferas de alúmina cubiertas con platino; el agua que se produce de la combustión se vaporiza y se elimina por condensación. El carbono,

que es otro de los productos de combustión e incluye al carbón orgánico e inorgánico de oxida a CO₂ y es medido por un detector de infrarrojo no dispersivo (NDIR).

Esta técnica permite conocer la concentración de carbono orgánico presentes en una muestra de agua; sin embargo no es posible determinar su naturaleza química por esta técnica; por esta razón solo es un parámetro cuantitativo indirecto de la calidad del agua, siendo su límite máximo presente como COT de 2 mg/L recomendado en las guías de calidad de agua potable de OMS (Gorchev y Ozolins, 2011).

Anexo 3 Determinación de Microcistina LR: Extracción en fase sólida

La separación de MC-LR se llevó a cabo por HPLC-UV, después de haber extraído el analito por extracción en fase sólida (EFS). Esta técnica cromatográfica es ampliamente utilizada en la separación de compuestos de naturaleza iónica, altos pesos moleculares como MC-LR, así como otros compuestos termolábiles (es decir, que se alteran con facilidad por la acción de calor) o con presión de vapor baja (Hernández y Martínez, 2000).

Esta técnica se basa en la diferencia de velocidades de elución de compuestos a través de un sistema en el que hay una fase móvil que lleva consigo al analito de interés, y una estacionaria en donde se lleva a cabo la separación de la muestra para su detección y cuantificación. De los análisis cromatográficos se pueden obtener datos de primer orden, cuando estos son obtenidos a una determinada longitud de onda (Fernandez *et.al.*, 2005).

En el presente estudio se utilizó esta técnica en la detección y cuantificación de MC-LR mediante un equipo de cromatografía de líquidos de alta eficiencia Agilent 1100 series y un espectrofotómetro Thermoscientific GENESYS 10S UV-Vis.

En el presente estudio se realizó la extracción en fase sólida (EFS) como un procedimiento de concentración del analito de interés para su posterior detección y cuantificación mediante un equipo de cromatografía líquida de alta eficiencia acoplada a fotodiodos, (HPLC-

UV por sus siglas en inglés de la marca Agilent). Debido a que se adicionó una concentración muy baja de MC-LR en cada prueba, se requirió un volumen de 500 mL por muestra a analizar.

Esta técnica constó del acondicionamiento del cartucho de extracción, seguido de la filtración de la muestra sobre el cartucho, lavado de impurezas y desorción de cianotoxinas. En el Anexo 3 se muestra a detalle el procedimiento a seguir para la extracción en fase sólida de MC-LR. La EFS se llevó a cabo con un gradiente máximo de 5 mL/min

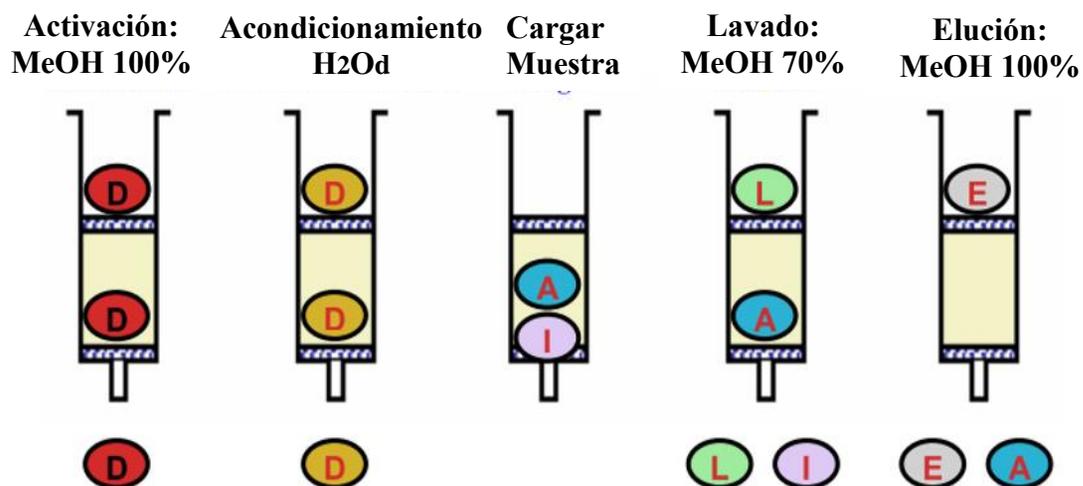


Figura 2.A. Esquema de la extracción en fase sólida. D:Disolvente; A: analito; I: interferencia; L: lavado; E:eluyente.

Como ya se mencionó anteriormente, la técnica de extracción en fase sólida EFS es un método de preparación de muestras que permite eliminar impurezas que se encuentran en la matriz a analizar. En este apartado se explica a detalle los materiales, reactivos y condiciones para la separación de MC-LR en un cartucho Strata X, para su determinación y cuantificación por cromatografía líquida de alta eficiencia acoplada a detector de fotodiodos (HPLC-UV).

- a) Materiales y equipos:**
- Muestra a analizar de 500 mL
 - Fase sólida cartucho de extracción Strata-X (Marca Strata, 33 μm , 500 mg/6mL 8B-S100-HCH)
 - Rotavapor (Marca Heidolph Instruments Laborota 4011-digital)
 - HPLC, Agilent modelo 1100 con una columna Capcell Park 5u C₁₈ SG 300 S5 (4.6 mm i.d x 150 mm)
 - Sistema de extracción en fase sólida
- b) Acondicionamiento del cartucho de extracción**
- Agregar 5 mL de metanol (J.J Baker grado HPLC, CAS 9093-03)
 - Agregar 5 mL de agua (es muy importante evitar que el cartucho se seque, a partir de este momento y hasta que la muestra haya sido extraída totalmente).
- c) Cargar la muestra**
- Se conectan las mangueras para hacer pasar los 500 mL de muestra a través del cartucho, aplicando vacío para mantener el flujo ≤ 5 mL/minuto.
 - Se suspende el vacío cuando queda una película delgada de líquido sobre la superficie del cartucho (aproximadamente 1 mm).
- d) Lavado de impurezas**
- Se agregan al cartucho 5 mL de una mezcla 30:70 de metanol/agua, para eliminar el material menos polar.
 - Se deja secar el cartucho por unos segundos.
- e) Desorción de cianotoxinas**
- Se coloca un tubo de ensayo, dentro del equipo de extracción, para recuperar la muestra.
 - Se agregan 5 mL de un metanol al 100% y se recupera la muestra en el tubo de ensayo.
- f) Evaporación**
- Se hace una evaporación con un rotavapor (Marca Heidolph Instruments Laborota 4011-digital), a una temperatura de 40 a 65 °C.
- g) Reconstitución de la microcistina-LR**
- Agregar 1 mL de metanol para disolver la microcistina y tener un volumen final de 1 mL.
- h) Cuantificación por HPLC-Detector de fotodiodos**

- El análisis y cuantificación del extracto se realiza mediante el método de cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC), con detector de arreglos de fotodiodos.
- Se utilizó un estándar de microcistina-LR (marca Sigma, pureza 95%, No. CAS 101043-37-2).
- El cromatógrafo empleado para el análisis de cianotoxinas, es un equipo marca Agilent, modelo 1100, que consta de una bomba cuaternaria, inyector automático y detector de fotodiodos, y una columna marca Capcell Pak 5u C₁₈ SG 300 S5 (4.6 mm i.d. x 150 mm).
- Acetonitrilo marca Burdick y Jackson, grado HPLC, CAS AH015-4.
 - Ácido Fórmico marca Merck Millipore, CAS 64-18-6.
 - Columna: J'Sphere ODS-HBO 4 μm (150 x 4.6 mm) marca YMC o equivalente
 - Fase móvil: Ácido fosfórico 0.1 %- MeOH- CH₃CN gradiente:

Tiempo (min)	% Metanol	% Acetonitrilo	% Ac. Fosfórico 0.1%
0	5	5	90
9	5	35	60
13	5	35	60
17	5	5	90

- T°C= 40
- λ₁: 238 nm
- Flujo: 0.7 mL/min
- V_i =20 μL

Tiempo de retencion: 13.4 minutos.

Tiempo de corrida: 18 minutos

Anexo 4: Conteo celular

El conteo celular tiene la finalidad obtener una curva de crecimiento que sirve como parámetro experimental de las condiciones iniciales del cultivo en las pruebas de jarras, así como para saber la fase de crecimiento en la cual se encuentra un cultivo. A partir de los conteos celulares puede llevarse un registro de la equivalencia de toxina presente en una cantidad determinada del cultivo en fase de crecimiento exponencial o estacionario si se realiza una curva de calibración estándar para las mismas condiciones de cultivo y concentración celular (biomasa).

Para llevar a cabo el recuento celular se hace uso de la cámara de Neubauer o hemocitómetro, que consiste en una placa de cristal gruesa con forma de portaobjetos y 4 mm de grosor. Sus dimensiones generalmente son 30 X 70 mm (Bastidas, 2011).

La cámara de Neubauer está dividida en tres regiones; en la región central es donde se lleva a cabo el conteo, y puede contener una o dos cámaras de conteo. La retícula mide 3 mm X 3 mm y se subdivide en 9 cuadrados de 1 mm cada uno.

El cuadrado central está destinado al conteo celular. Este cuadrado está dividido en 25 cuadrados medianos de 0.2 mm de lado, y cada uno se subdivide a su vez en 16 cuadrados pequeños (Figura 2A). De esta forma el cuadrado central está formado por 400 cuadrados.

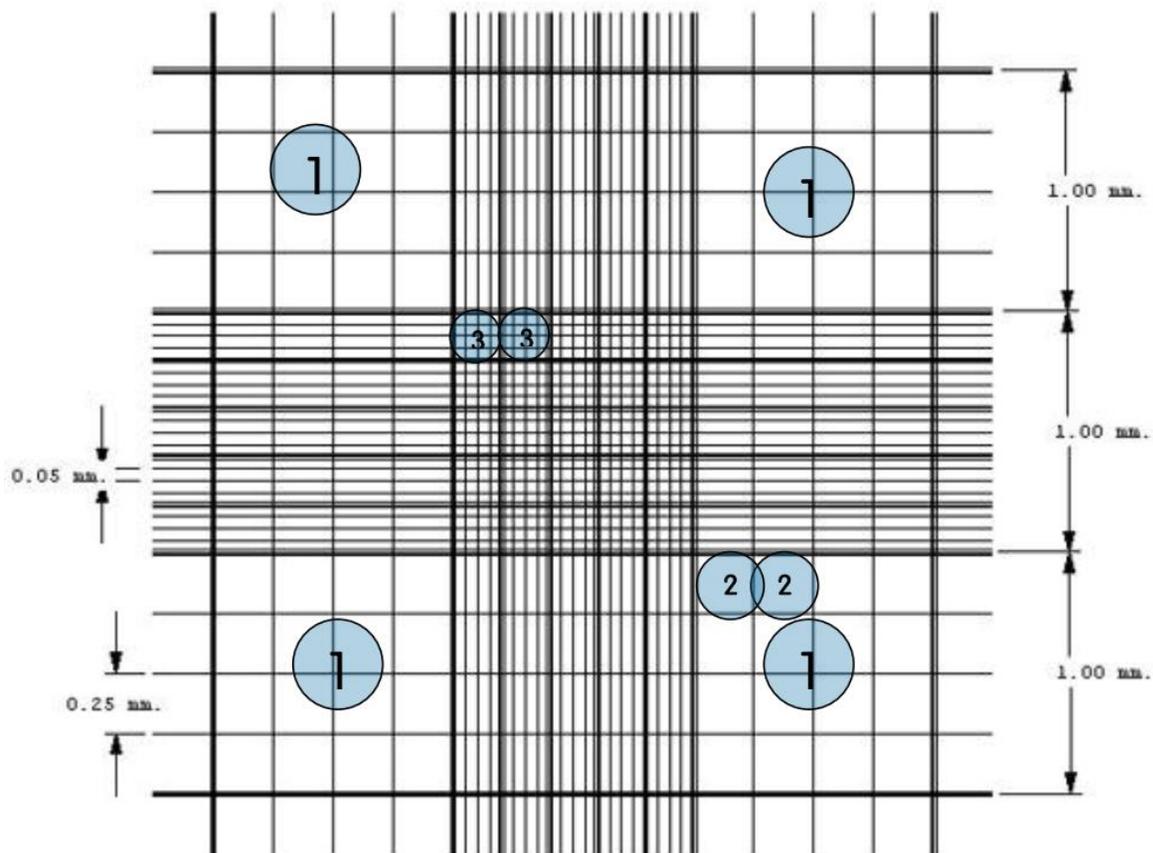


Figura 3A. Esquema de la parte central de una cámara de Neubauer. Tomado de Bastidas, 2011.

Los conteos celulares se llevaron a cabo cada tercer día a partir del día de inoculación tanto para el medio estático como para el dinámico durante la realización de cinéticas de crecimiento; de igual forma se realizó el conteo previo a cada prueba de jarras para dosificar el volumen de cultivo que correspondiera a lo establecido por los diseños experimentales de cribado y optimización.

Se guardaron en tubos eppendorf 0.5 ml de muestra de ambos medios, los cuales fueron fijados con una solución de aceto-lugol en una concentración 90/10 (90 μ L de cultivo/10 μ L de aceto-lugol).

En la cámara de Neubauer se depositaron en cada ocasión 15 μL de muestra y se realizó el conteo por microscopio óptico/ invertoscopio a un aumento de 10x y 40x (Figura 4A).

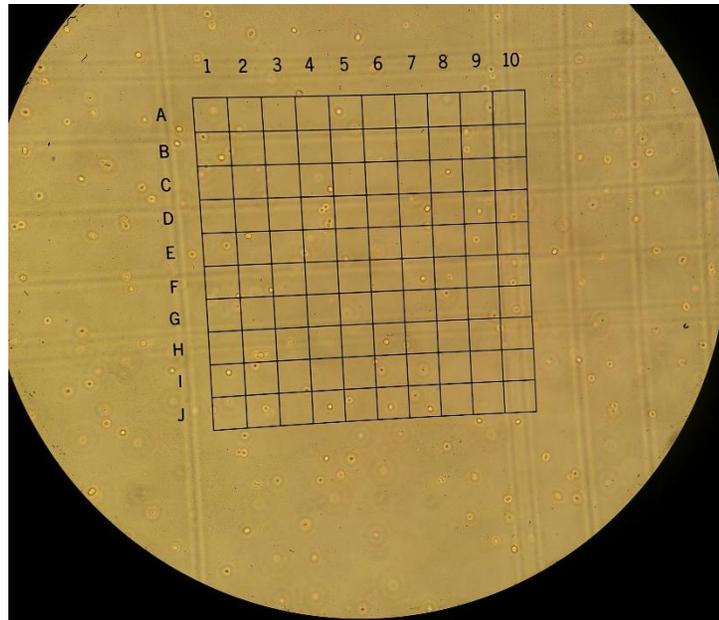


Figura 4.A. Fotografía de cultivo celular en Cámara de Neubauer visto desde microscopio óptico. Aumento: 40x. Laboratorio de Bacteriología, FES Iztacala, 2015.

Durante las pruebas de jarras se realizaron tres conteos de la muestra a inocular al agua preparada, de los cuales se calculó un valor promedio que representa la cantidad de células/ml de ese día.

La cantidad de muestra que cabe en la cámara de Neubauer equivale a 0.0001 mL, la cantidad de células por mililitro se determina como se muestra en la Ecuación 1A.

$$cél/mL = \frac{N^{\circ}células}{0.0001}$$

Ecuación (1A)

Si la muestra se encuentra muy concentrada se puede hacer una dilución y la determinación de células/ml se calcula multiplicando por el factor de dilución como se muestra en la Ecuación 2A.

$$cél/mL = \frac{N^{\circ}celulas}{0.0001} \times dilución(Ej.10)$$

Ecuación (2A)

Anexo 5. Resultados del diseño Factorial Fraccionado

Tabla 5A. Condiciones experimentales del diseño de cribado

valores codificados						valores naturales					
M aeruginosa	pH	CAP	pre-oxidante	FAD	Coag.	M aeruginosa	pH	dosis de CAP	dosis de pre-oxidante	FAD	Dosis de coagulante
cel/mL	pH	mg/L	mg/L	min	mg/L	cel/mL	pH	mg/L	mg/L	min	mg/L
-1	-1	-1	1	-1	1	1.00E+04	6	15	1.5	5	13.49
1	-1	1	1	-1	-1	1.00E+05	6	25	1.5	5	3.6
-1	1	1	-1	-1	-1	1.00E+04	8.5	25	0.5	5	3.6
0	0	0	0	0	0	5.50E+04	7.25	20	1	7.5	8.545
1	-1	1	-1	-1	1	1.00E+05	6	25	0.5	5	13.49
0	0	0	0	0	0	5.50E+04	7.25	20	1	7.5	11.0175
1	-1	-1	-1	1	-1	1.00E+05	6	15	0.5	10	3.6
1	1	1	-1	1	-1	1.00E+05	8.5	25	0.5	10	3.6
-1	1	1	1	-1	1	1.00E+04	8.5	25	1.5	5	13.49
-1	1	-1	1	1	-1	1.00E+04	8.5	15	1.5	10	3.6
1	-1	-1	1	1	1	1.00E+05	6	15	1.5	10	13.49
1	1	-1	1	-1	-1	1.00E+05	8.5	15	1.5	5	3.6
-1	-1	1	-1	1	1	1.00E+04	6	25	0.5	10	13.49
0	0	0	0	0	0	5.50E+04	7.25	20	1	7.5	8.545
1	1	1	1	1	1	1.00E+05	8.5	25	1.5	10	13.49
-1	1	-1	-1	1	1	1.00E+04	8.5	15	0.5	10	13.49
-1	-1	-1	-1	-1	-1	1.00E+04	6	15	0.5	5	3.6
1	1	-1	-1	-1	1	1.00E+05	8.5	15	0.5	5	13.49
-1	-1	1	1	1	-1	1.00E+04	6	25	1.5	10	3.6

Anexo 6. Resultados del diseño factorial fraccionado

[J]M aeruginosa IINICIAL	[J]M aeruginosa FINAL	pH intermedio	pH final	CODi	CODf	TURBIDA D inicial	Turbiedad intermedia	TURBIDA D final	COLORi	COLORinter medio	COLORf	SST +SSt Iodos
cel/mL	cel/mL	pH	pH	mg/L	mg/L	UNT	UNT	UNT	Pt-Co	Pt-Co	PtCo	mg/L
1.75E+04	0.00E+00	8.12	6.93	4.82	2.482	4.91	8.51	1.66	19.75	7.75	0.20	94.57
1.30E+05	1.75E+04	8.04	7.92	4.472	4.81	7.24	11.93	2.39	18.00	13.00	7.50	24.00
1.50E+04	0.00E+00	8.73	8.7	4.975	4.931	4.86	10.64	1.64	20.00	18.25	12.40	20.00
1.03E+05	1.25E+04	8.43	8.07	4.844	3.134	6.01	10.40	6.23	12.60	19.50	15.00	25.00
1.33E+05	2.25E+04	8.1	7.54	4.53	0.158	6.54	12.27	2.05	17.50	26.25	1.40	73.43
6.00E+04	1.00E+04	8.39	8.79	4.738	3.132	6.12	9.84	0.18	17.75	14.25	2.60	26.00
1.25E+05	2.75E+04	7.87	7.93	4.545	1.386	6.94	9.98	7.12	14.20	14.25	10.60	19.00
9.00E+04	2.25E+04	8.61	8.62	4.723	1.762	6.45	11.78	1.15	20.50	17.75	7.40	20.00
5.00E+03	0.00E+00	8.57	7.42	4.328	1.762	4.28	10.94	1.98	14.50	10.25	0.00	97.14
2.50E+03	0.00E+00	8.58	8.47	6.57	3.349	4.59	8.07	2.63	15.75	11.00	0.50	32.00
9.50E+04	1.50E+04	7.74	6.86	4.476	1.635	6.54	9.01	2.41	20.75	16.50	0.00	44.57
1.15E+05	1.00E+04	8.49	8.09	4.413	3.708	6.75	9.43	2.59	21.50	20.33	10.75	42.00
1.25E+04	2.50E+03	7.23	7.2	3.809	1.13	6.27	9.98	3.99	9.00	8.50	0.00	59.00
4.50E+04	2.50E+04	7.28	8.07	4.062	2.443	5.95	9.34	3.09	10.00	8.50	1.00	23.00
7.00E+04	1.25E+04	8.64	7.37	3.523	1.809	6.28	278.29	2.52	17.75	0.00	3.33	95.86
2.50E+03	2.50E+03	8.68	7.63	3.698	1.681	4.40	8.16	2.87	19.50	0.00	3.00	86.57
5.00E+03	2.50E+03	8.65	7.72	3.591	2.954	5.05	8.60	3.66	11.33	16.67	0.67	8.00
4.75E+04	5.00E+03	7.76	7.34	4.549	1.833	5.55	9.96	2.53	14.67	15.00	0.00	88.29
2.00E+04	3.70E+05	7.76	8.11	3.739	2.973	5.63	10.29	1.39	8.50	712.00	16.00	15.00

Anexo 7. Resultados del diseño de optimización

JARRA	CAP	FAD	Coagulante	COD inicial	COD final	Remoción de COD	% Remoción de COD	% COD residual	MC-LR	MC-LR RESIDUAL	MC-LR RESIDUAL
	mg/L	min	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	%	%	ÁREA PROMEDIO	µg/mL	µg/L
1	0	0	0	4.1	2.3	1.8	43.3	56.7	29.84	0.69	1.38
2	-1	1	1	5.1	1.8	3.3	65.1	34.9	39.13	0.90	1.81
3	1	-1	1	5.2	1.8	3.5	66.3	33.7	4.26	0.10	0.20
4	-1	1	-1	4.0	2.8	1.2	30.1	69.9	nd	nd	nd
5	1	1	1	5.1	2.2	2.8	56.4	43.6	nd	nd	nd
6	0	0	0	5.7	2.0	3.7	64.9	35.1	66.80	1.54	nd
7	0	0	0	4.2	2.4	1.8	42.7	57.3	31.48	0.73	nd
ÁREA DEL ESTANDAR:									86.60		
8	0	1.68	0	4.8	2.7	2.1	43.9	56.1	nd	nd	nd
9	0	0	0	5.2	2.6	2.6	49.5	50.5	65.46	1.46	nd
10	0	-1.68	0	4.2	2.3	1.9	44.5	55.5	35.81	0.80	1.60
11	0	0	1.68179	4.2	1.7	2.6	61.0	39.0	nd	nd	nd
12	0	0	0	5.0	1.8	3.2	63.3	36.7	92.55	2.07	nd
13	0	0	0	3.8	1.9	1.9	49.6	50.4	40.88	0.91	nd
14	0	0	0	4.1	1.9	2.2	53.8	46.2	78.14	1.75	nd
15	0	0	-1.68	4.4	3.1	1.3	28.7	71.3	nd	nd	nd
16	0	0	0	5.0	1.6	3.4	67.7	32.3	31.47	0.70	nd
17	0	0	0	4.4	2.0	2.4	53.6	46.4	32.83	0.73	nd
18	-1	-1	1	4.1	1.6	2.6	61.9	38.1	19.38	0.43	0.87
19	1	1	-1	4.5	3.3	1.2	26.4	73.6	46.69	1.04	2.09
area del estandar									89.48		
20	-1	-1	-1	4.8	3.0	1.9	38.3	61.7	25.43	0.57	1.14

JARRA	CAP	FAD	Coagulante	COD inicial	COD final	Remoción de COD	% Remoción de COD	% COD residual	MC-LR	MC-LR RESIDUAL	MC-LR RESIDUAL
	mg/L	min	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	%	%	ÁREA PROMEDIO	µg/mL	µg/L
21	-1.68	0	0	4.5	2.1	2.4	52.5	47.5	0.00	0.00	0.00
22	1	-1	-1	3.9	2.8	1.1	27.7	72.3	0.00	0.00	0.00
23	1.68	0	0	4.7	1.8	2.9	61.0	39.0	26.06	0.59	1.17
AREA DEL ESTANDAR									89.08		
									ESTÁNDAR	2	µg/L

Anexo 8. Resultados obtenidos en los trenes de comparación y tren de procesos optimizado

JARRA	CAP	FAD	Coagulante	células inicial	COD inicial	Color verdadero	Turbiedad	pH inicial	células final	COD final	Color verdadero	Turbiedad	pH final	Cloro libre residual	Remoción de COD	Remoción de COD	Remoción celular	Remoción	Remoción color	SST	Vol. De lodos
	mg/L	min	mg/L	cel/mL	mg/L	U Pt-Co	UNT	pH	cel/mL	mg/L	U Pt-Co	UNT	pH	mg/L	mg/L	%	%	%	%	mg/L	mL/L
1	27.67	5min,46seg	16.89mg/L	1.40E+05	4.013	15.5	6.69	7.93	5.00E+03	2.132	3.6	1.19	7.5	0.01	1.881	46.87	96.43	82.26	76.77	225.24	36
1	27.67	5min,46seg	16.89mg/L	8.50E+04	4.405	18	6.93	8.03	0	1.912	2.6	1.23	6.99	0	2.493	56.59	100.00	82.25	85.56	219.86	35
1	27.67	5min,46seg	16.89mg/L	1.35E+05	4.703	24	6.04	8.1	0	2.695	3.8	1.13	7.01	0	2.008	42.70	100.00	81.25	84.17	217.71	37
PROMEDIO				1.20E+05	4.37	19.17	6.55	8.02	1.67E+03	2.25	3.33	1.18	7.17	0.00	2.13	48.72	98.81	81.92	82.17	220.93	36.00
DESVIACIÓN ESTÁNDAR				3.04E+04	0.35	4.37	0.46	0.09	2886.75	0.40	0.64	0.05	0.29	0.01	0.32	7.13	2.06	0.58	4.72	3.88	1.00

JARRA	CAP	FAD	Coagulante	células inicial	COD inicial	Color verdadero	Turbiedad	pH inicial	células final	COD final	Color verdadero	Turbiedad	pH final	Cloro libre residual	Remoción de COD	Remoción de COD	Remoción celular	Remoción	Remoción color	SST	Vol. De lodos
	mg/L	min	mg/L	cel/mL	mg/L	U Pt-Co	UNT	pH	cel/mL	mg/L	U Pt-Co	UNT	pH	mg/L	mg/L	%	%	%	%	mg/L	mL/L
BLANCO 1	NO	5min,46seg	16.89mg/L	1.68E+05	4.448	16.8	5.91	7.94	7.50E+03	2.031	4	1.39	6.82	0	2.417	54.34	95.52	76.48	76.19	175.59	40

JARRA	CAP	FAD	Coagulante	N° de células inicial	COD inicial	Color verdadero	Turbiedad	pH inicial	N° de células final	COD final	Color verdadero	Turbiedad	pH final	Cloro libre residual	Remoción de COD	% Remoción de COD	% Remoción celular	% Remoción turbiedad	% Remoción color	SST	Vol. De lodos	
	mg/L	min	mg/L	cel/mL	mg/L	U Pt-Co	UNT	pH	cel/mL	mg/L	U Pt-Co	UNT	pH	mg/L	mg/L	%	%	%	%	mg/L	mL/L	
BLANCO 2																						
3	27.67	NO	16.89mg/L	5.50E+04	5.11	15.5	6.36	8.06	2.50E+03	2.183	4.67	1.68	6.96	0.01	2.927	57.28	95.45	73.65	69.89	81.00	32	
3	27.67	NO	16.89mg/L	9.25E+04	4.69	16.75	6.51	8.15	2.50E+03	1.351	2.75	1.12	7.45	0.01	3.339	71.19	97.30	82.80	83.58	245.23	30	
3	27.67	NO	16.89mg/L	1.43E+05	4.168	23.5	6.59	8.1	5.00E+03	2.248	4.33	1.13	7.19	0	1.92	46.07	96.49	82.90	81.56	246.18	36	
PROMEDIO				9.67E+04	4.66	18.58	6.49	8.10	3.33E+03	1.93	3.92	1.31	7.20	0.01	2.73	51.67	96.41	79.78	78.34	190.80	32.67	
DESVIACIÓN ESTÁNDAR				4.39E+04	0.47	4.30	0.11	0.05	1443.38	0.50	1.02	0.32	0.25	0.01	0.73	7.93	0.92	5.31	7.39	95.09	3.06	

JARRA	CAP	FAD	Coagulante	N° de células inicial	COD inicial	Color verdadero	Turbiedad	pH inicial	N° de células final	COD final	Color verdadero	Turbiedad	pH final	Cloro libre residual	Remoción de COD	% Remoción de COD	% Remoción celular	% Remoción turbiedad	% Remoción color	SST	Vol. De lodos
	mg/L	min	mg/L	cel/mL	mg/L	U Pt-Co	UNT	pH	cel/mL	mg/L	U Pt-Co	UNT	pH	mg/L	mg/L	%	%	%	%	mg/L	mL/L
BLANCO 3																					
4	NO	NO	16.89	1.18E+05	5.428	18	6.25	8.07	0.00E+00	1.894	5.8	1.07	7.23	0	3.534	65.11	100.00	82.84	67.78	175.71	34
4	NO	NO	16.89	1.03E+05	4.691	21.4	6.09	8.21	7.50E+03	1.761	0	1.47	6.9	0.01	2.93	62.46	92.68	75.81	100.00	168.86	38
PROMEDIO				1.10E+05	5.06	19.70	6.17	8.14	3.75E+03	1.83	2.90	1.27	7.07	0.01	3.23	63.78	96.34	79.32	83.89	172.29	36.00
DESV. ESTANDAR				1.06E+04	0.52	2.40	0.12	0.10	5.30E+03	0.09	4.10	0.28	0.23	0.01	0.43	1.87	5.17	4.97	22.78	4.85	2.83

2	BLANCO I	JARRA
NO	mg/L	CAP
5min,46seg	min	FAD
16.89mg/L	mg/L	Coagulante
1.68E+05	cel/mL	N° de células inicial
4.448	mg/L	COD inicial
16.8	U Pt-Co	Color verdadero
5.91	UNT	Turbiedad
7.94	pH	pH inicial
7.50E+03	cel/mL	N° de células final
2.031	mg/L	COD final
4	U Pt-Co	Color verdadero
1.39	UNT	Turbiedad
6.82	pH	pH final
0	mg/L	Cloro libre residual
2.417	mg/L	Remoción de COD
54.34	%	% Remoción de COD
95.52	%	% Remoción celular
76.48	%	% Remoción turbiedad
76.19	%	% Remoción color
175.59	mg/L	SST
40	mL/L	Vol. De lodos

DESVIACIÓN ESTÁNDAR	PROMEDIO	3	3	3	BLANCO 2	JARRA
		3	3	3	mg/L	CAP
		27.67	27.67	27.67	mg/L	
		NO	NO	NO	min	FAD
		16.89mg/L	16.89mg/L	16.89mg/L	mg/L	Coagulante
4.39E+04	9.67E+04	1.43E+05	9.25E+04	5.50E+04	cel/mL	N° de células inicial
0.47	4.66	4.168	4.69	5.11	mg/L	COD inicial
4.30	18.58	23.5	16.75	15.5	U Pt-Co	Color verdadero
0.11	6.49	6.59	6.51	6.36	UNT	Turbiedad
0.05	8.10	8.1	8.15	8.06	pH	pH inicial
1.443.38	3.33E+03	5.00E+03	2.50E+03	2.50E+03	cel/mL	N° de células final
0.50	1.93	2.248	1.351	2.183	mg/L	COD final
1.02	3.92	4.33	2.75	4.67	U Pt-Co	Color verdadero
0.32	1.31	1.13	1.12	1.68	UNT	Turbiedad
0.25	7.20	7.19	7.45	6.96	pH	pH final
0.01	0.01	0	0.01	0.01	mg/L	Cloro libre residual
0.73	2.73	1.92	3.339	2.927	mg/L	Remoción de COD
7.93	51.67	46.07	71.19	57.28	%	% Remoción de COD
0.92	96.41	96.49	97.30	95.45	%	% Remoción celular
5.31	79.78	82.90	82.80	73.65	%	% Remoción turbiedad
7.39	78.34	81.56	83.58	69.89	%	% Remoción color
95.09	190.80	246.18	245.23	81.00	mg/L	SST
3.06	32.67	36	30	32	mL/L	Vol. De lodos

			4	4	BLANCO 3	JARRA
			NO	NO	mg/L	CAP
			NO	NO	min	FAD
			16.89	16.89	mg/L	Cosagulante
			1.03E+05	1.18E+05	cel/mL	N° de células inicial
			4.691	5.428	mg/L	COD inicial
			21.4	18	U Pt-Co	Color verdadero
			6.09	6.25	UNT	Turbiedad
			8.21	8.07	pH	pH inicial
			7.50E+03	0.00E+00	cel/mL	N° de células final
			1.761	1.894	mg/L	COD final
			0	5.8	U Pt-Co	Color verdadero
			1.47	1.07	UNT	Turbiedad
			6.9	7.23	pH	pH final
			0.01	0	mg/L	Cloro libre residual
			2.93	3.534	mg/L	Remoción de COD
			62.46	65.11	%	% Remoción
			92.68	100.00	%	% Remoción celular
			75.81	82.84	%	% Remoción turbiedad
			100.00	67.78	%	% Remoción color
			168.86	175.71	mg/L	SST
			38	34	mL/L	Vol. De lodos
DES.V.ESTANDAR						
		PROMEDIO	1.10E+05			
			5.06			
			19.70			
			6.17			
			8.14			
			3.75E+03			
			1.83			
			2.90			
			1.27			
			7.07			
			0.01			
			3.23			
			63.78			
			96.34			
			79.32			
			83.89			
			172.29			
			36.00			

VALORES PROMEDIO DE LOS TRATAMIENTOS																			
TRATAMIENTO			CONDICIONES INICIALES			RESULTADOS PROMEDIO													
JARRA	CAP	FAD	Coagulante	COD inicial	N° de células inicial	Color inicial	Turbiedad inicial	COD final	N° de células final	Color final	Turbiedad final	Cloro libre residual	Remoción de COD	% Remoción de COD	% Remoción celular	% Remoción turbiedad	% Remoción color	SST	Vol. De lodos
	mg/L	min	mg/L	mg/L	cel/mL	U Pt-Co	UNT	mg/L	cel/mL	U Pt-Co	UNT	mg/L	mg/L	%	%	%	%	mg/L	mL/L
2	27.67	NO	16.89mg/L	4.66	9.67E+04	18.58	6.49	1.93	3.33E+03	3.92	1.31	0.01	2.73	51.67	96.41	79.78	78.34	190.80	32.67
1	NO	5min,46seg	16.89mg/L	4.448	1.68E+05	16.8	5.91	2.031	7.50E+03	4	1.39	0.00	2.42	54.34	95.52	76.48	76.19	175.59	40.00
Optimo	27.67	5min,46seg	16.89mg/L	4.37	1.20E+05	19.17	6.55	2.25	1.67E+03	3.33	1.18	0.00	2.13	48.72	98.81	81.92	82.17	220.93	36.00

J-OPTIM-23	J-OPTIM-11	J-OPTIM-3	J-OPTIM-2	3
28.41	20.00	25	15	NO
10.00	10.00	5	15	NO
13.49	17.64	15.96	15.96	16.89
4.67	4.24	5.23	5.12	5.06
1.60E+05	8.75E+04	1.30E+05	7.50E+04	1.10E+05
20.00	22.75	14.50	5.119	19.70
6.17	5.13	6.84	6.79	6.17
1.82	1.65	1.76	1.79	1.83
5.00E+03	1.25E+04	0.00E+00	0.00E+00	3.75E+03
3.43	0.00	5.50	3.00	2.90
1.56	1.32	0.93	1.67	1.27
0.01	0.00	0.14	0.14	0.01
2.85	2.59	3.46	3.33	3.23
61.04	61.00	66.25	65.07	63.78
96.88	85.71	100.00	100.00	96.34
74.72	74.27	86.48	75.39	79.32
82.86	100.00	62.07	81.54	83.89
183.94	217.08	231.24	201.35	172.29
24/340	35/340	28/330	30/340	36.00

VALORES OBTENIDOS EN LA OPTIMIZACIÓN CON MAYORES REMOCIONES DE COD

Anexo 9. Espectrogramas de los punto centrales obtenido durante las pruebas de optimización

