



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA

INSTITUTO DE INGENIERÍA

REMOCIÓN DE METABOLITOS DE CIANOBACTERIAS PRESENTES EN
AGUA NATURAL MEDIANTE EL ACOPLAMIENTO DEL REACTIVO DE
FENTON CON EL PROCESO DE FLOTACIÓN CON AIRE DISUELTO

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN INGENIERÍA:

INGENIERÍA AMBIENTAL-AGUA

P R E S E N T A :

JORGE ARMANDO ELÍAS MAXIL

TUTOR: Dra. ROSA MARÍA RAMÍREZ ZAMORA



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

Presidente:	Dr. PANDIYAN S. THANGARASU
Secretario:	Dra. MOELLER CHAVEZ GABRIELA
Vocal:	Dra. RAMÍREZ ZAMORA ROSA MARÍA
Primer Suplente:	M. C. LEAL ASCENCIO MARÍA TERESA
Segundo Suplente:	Dra. ORTA LEDESMA MARÍA TERESA

Lugar donde se realizó la tesis:

INSTITUTO DE INGENIERÍA, UNAM.

TUTOR DE TESIS

ROSA MARÍA RAMIREZ ZAMORA

AGRADECIMIENTOS

A la sociedad Mexicana, a toda la gente que sin conocerme, me ha dado oportunidad de superarme mediante el estudio en una de sus instituciones como la UNAM y me ha otorgado una beca por medio del CONACYT. Espero no defraudarlos y regresarles aunque sea un poco de lo que han invertido en mí.

A la Dra. Rosa María Ramírez Zamora a quien le agradezco enormemente su confianza. Sus enseñanzas que me han servido de mucho en estos dos años de formación.

A mi comité tutorial, a mis profesores en la maestría, muchas gracias por transmitirme sus conocimientos.

A la Comisión Nacional del Agua (CNA) y al personal de la “Planta Potabilizadora los Berros” por las facilidades otorgadas para la realización del trabajo experimental.

A la maestra Isaura Yañez Nogez del Instituto de Ingeniería de la UNAM, por su apoyo en la realización de las pruebas de Microextracción en Fase Sólida. De igual Manera a la QFB. Soledad Lucario por el apoyo en la adquisición de material y reactivos para el trabajo experimental.

Al Dr. Fotis Rigas del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad Nacional Técnica de Atenas, por su asesoría y apoyo recibido para realizar los diseños estadísticos de experimentos. Al Ing. Jorge Alberto Negrete Ramírez de Pro Agua S.A de C.V., al Ing. Virgilio Martínez y al Ing. James E. Farmerie, de ITT por haber prestado el equipo de Flotación con Aire Disuelto y por sus asistencias técnicas.

A mis compañeros del equipo de trabajo, gracias a Alejandro, Arturo, Bertha, Fabricio, Kitzia, Myriam, Montserrat[†], Oswaldo que sin su apoyo habría sido muy difícil hacer todo lo que se hizo.

Publicaciones Surgidas de este Trabajo

Ramírez Z. R. M., Elías M. J. A., Mercado B. B., Orta L. M. T., Rigas F. (2007). Remoción de 2-Metilisoborneol del Agua Cruda por el Proceso de Coagulación-Floculación con Sulfato de Aluminio y Sedimentación. XVI Congreso Nacional de Ingeniería Sanitaria y Ciencias Ambientales. México.

Mercado B. B., Elías M. J. A., Cerón A. O., Ramírez Z. R. M. (2007). Determinación de la Cianobacteria *Cylindrospermopsis Sp.* en el Agua Cruda de la Planta Potabilizadora “Los Berros”. XVI Congreso Nacional de Ingeniería Sanitaria y Ciencias Ambientales. México.

ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

ANOVA	Análisis de varianza
APHA	American Public Health Association
APS	Análisis de perfil de sabor
AWWA	American Water Works Association
C	Color, UPtCo
CA	Carbón activado
CAG	Carbón activado granular
CAP	Carbón activado en polvo
CF	Coagulación-Floculación
CFOA	Coagulación-Floculación Oxidación Avanzada
CFOA	Coagulación Floculación Oxidación Avanzada
CG	Cromatografía de gases
DS	Desviación Estándar
ECC	Extracción de circuito cerrado (Closed Loop Stripping Análisis)
EM	Espectrometría de masas
EPA	Environmental Protection Agency
FAD	Flotación con aire disuelto
Fe ^{2+, 3+}	Hierro
GSM	Geosmina
H ₂ O ₂	Peróxido de Hidrógeno
He	Helio
ICBN	Código Botánico Internacional de Nomenclatura
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada
LD	Límite de Detección
MEFS	Micro-extracción en Fase Sólida
MEFSEV	Micro-extracción en Fase Sólida con Espacio Vacío
MF	Micro-filtración
MIB	2-Metilisoborneol

MON	Materia orgánica natural
NF	Nano filtración
NR	No Reportado
OA	Oxidación Avanzada
OD	Oxígeno Disuelto
OI	Ósmosis Inversa
OMS	Organización Mundial de la Salud
P y T	Purga y trampa
pH	Potencial de Hidrógeno
PM	Peso molecular (g/mol)
PPLB	Planta Potabilizadora los Berros
PSI	Libras por pulgada cuadrada
rpm	Revoluciones por minuto
S	Sedimentación
SC	Sistema Cutzamala
T	Temperatura, °C
TF	Tiempo de Flotación
TR	Tasa de Recirculación
U PtCo	Unidades de color en la escala Platino Cobalto
UF	Ultrafiltración
UNT	Unidades Nefelométricas de Turbiedad
UV	Luz Ultra Violeta
VD	Volumen dosificado
VF	Volumen final

ÍNDICE

<i>ÍNDICE DE TABLAS</i>	<i>IV</i>
<i>ÍNDICE DE GRÁFICAS</i>	<i>VI</i>
<i>ÍNDICE DE ILUSTRACIONES</i>	<i>VII</i>
<i>ÍNDICE DE FOTOGRAFÍAS</i>	<i>VII</i>
<i>RESUMEN</i>	<i>1</i>
<i>INTRODUCCIÓN</i>	<i>4</i>
1 OBJETIVO GENERAL	7
1.1 OBJETIVOS ESPECIFICOS	7
2 ANTECEDENTES	8
2.1 Presencia de cianobacterias en presas de México	8
2.2 El sistema Cutzamala	8
2.2.1 La Presa Valle de Bravo	9
2.2.2 La presa Villa Victoria	9
2.2.3 Planta Potabilizadora “Los Berros” (PPLB)	10
2.2.4 Panorama de la calidad del agua respecto a cianobacterias que presentan las presas VB y VV, principales fuentes de abastecimiento de la PPLB	12
3 MARCO TEÓRICO	15
3.1 Definición y clasificación de cianobacterias	15
3.1.1 Florecimientos de cianobacterias	16
3.1.2 Problemas asociados a la presencia de cianobacterias	17
3.2 Definición y clasificación de metabolitos de cianobacterias	18
3.2.1 Propiedades fisicoquímicas de Metilisoborneol (MIB) y Geosmina (GSM)	19
3.2.2 Concentraciones de 2-Metilisoborneol (MIB) y Geosmina (GSM) en cuerpos de agua	19
3.2.3 Problemas asociados a la presencia de MIB y GSM	20
3.2.4 Métodos de extracción de MIB y GSM	21
3.2.5 Métodos de cuantificación de MIB y GSM	22
3.2.6 Procesos de remoción de cianobacterias, MIB y GSM	23
3.3 Legislación aplicable a cianobacterias, olores y sabores	29

3.4	Generalidades del reactivo de Fenton	30
3.4.1	Principio y química del reactivo de Fenton	31
3.4.2	Tipos de procesos Fenton	32
3.4.3	Parámetros que influyen el proceso de Fenton	32
3.4.4	Aplicaciones del reactivo de Fenton	33
3.5	Generalidades del proceso de flotación con aire disuelto (FAD)	34
3.5.1	Definición de FAD	34
3.5.2	Factores de Influencia	35
3.5.3	Aplicaciones de la flotación con aire disuelto	36
4	<i>METODOLOGÍA EXPERIMENTAL</i>	38
4.1	Sitio de estudio	38
4.1.1	Programa de muestreo y caracterización del agua tratada	38
4.2	Materiales y reactivos	42
4.3	Condiciones iniciales de las muestras de agua a tratar	44
4.4	Técnicas Experimentales de las Pruebas de tratabilidad	45
4.4.1	Diseño de experimentos	45
4.4.2	Protocolo Experimental de las Pruebas de Coagulación-Floculación con $Al_2(SO_4)_3$ y de CFOA con Reactivo de Fenton acoplados a la Sedimentación (Bloques 1 y 2)	51
4.4.3	Protocolo experimental de las Pruebas de Coagulación-Floculación con $Al_2(SO_4)_3$ y de CFOA con Reactivo de Fenton acoplados a FAD (Bloques 3 y 4)	52
4.5	Técnicas analíticas	54
4.5.1	MIB y GSM	54
4.5.2	Parámetros fisicoquímicos	56
5	<i>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</i>	58
5.1	Caracterización del agua de la PPLB y de las presas Villa Victoria (VV) y Valle de Bravo (VB)	58
5.1.1	Abastecimiento de agua en la PPLB	58
5.1.2	Presa Villa Victoria	60
5.1.3	Presa Valle de Bravo	61
5.1.4	Influente de la PPLB	63
5.1.5	Efluente de la PPLB	66
5.1.6	Eficiencia en la remoción de MIB y GSM en la PPLB	67
5.2	Pruebas de tratabilidad	69

5.2.1	Desempeño del tratamiento de Coagulación-Floculación con sulfato de aluminio acoplado a la Sedimentación	72
5.2.2	Desempeño de la Coagulación-Floculación-Oxidación Avanzada con Reactivo de Fenton acoplado a la Sedimentación	77
5.2.3	Desempeño del tratamiento de COFA con reactivo de Fentony acoplado a FAD	82
5.2.4	Comparación del desempeño de la CF con sulfato de aluminio acoplada a a) la sedimentación b) a la FAD para remover MIB y GSM	87
5.2.5	Estimación de costos de reactivos de los tratamientos evaluados	88
6	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	90
	BIBLIOGRAFIA	92
	ANEXOS	104
Anexo I	Lista sistemática de fitoplantcon para cianofitas (CNA, 2005)	104
Anexo II	Técnicas de extracción de MIB y GSM	105
Anexo III	Condiciones de operación para experimentos de remoción de contaminantes mediante el Reactivo de Fenton	108
Anexo IV	Criterios de diseño y operación de sistemas de sistemas de FAD	109
Anexo V	Preparación de soluciones utilizadas en las pruebas de tratamiento con CF y reactivo de Fenton	110
Anexo VI	Resultados de las pruebas preliminares para intervalos de trabajo con reactivo de Fenton	112
Anexo VII	Condiciones de Operación Reportadas para Cuantificar MIB y GSM mediante CG-EM	113
Anexo VIII	Descripción de técnicas analíticas	114
Anexo IX	Promedios, máximos y mínimos de los parámetros fisicoquímicos evaluados durante el programa de muestreo y caracterización de Villa victoria, Valle de Bravo, el influente y efluente de la PPLB.	118
Anexo X	Resultados de los parámetros fisicoquímicos evaluados durante el programa de muestreo y caracterización.	119
Anexo XI	Optimizaciones individuales de variables respuesta evaluadas en los tratamientos con Sulfato de Aluminio y Reactivo de Fenton	123

ÍNDICE DE TABLAS

<i>Tabla 2-1. Elementos que conforman el sistema Cutzamala.</i>	9
<i>Tabla 3-1. Clasificación de cianobacterias según su orden filogenético (Chorus y Bartram, 1999).</i>	16
<i>Tabla 3-2. Propiedades fisicoquímicas de MIB y GSM.</i>	20
<i>Tabla 3-3. Resumen de técnicas de extracción para MIB y GSM.</i>	21
<i>Tabla 3-4. Clasificación de procesos de remoción de cianobacterias y sus metabolitos según abalitos de acuerdo al sitio donde se encuentre el problema y la forma en que se encuentren los metabolitos.</i>	24
<i>Tabla 3-5. Resumen de eficiencias y condiciones de tratamientos que remueven MIB y GSM en agua.</i>	28
<i>Tabla 3-6. Regulaciones concernientes a cianobacterias, olor y sabor a nivel internacional.</i>	29
<i>Tabla 3-7. Tipos de procesos de Fenton.</i>	32
<i>Tabla 3-8. Tabla resumen de los principales parámetros que influyen en la reacción de Fenton.</i>	33
<i>Tabla 3-9. Criterios de Diseño de equipos de FAD para Clarificación.</i>	35
<i>Tabla 3-10. Características físicas entre coloide y algas en general.</i>	37
<i>Tabla 4-1. Condiciones del agua sintética al inicio y final de las pruebas de tratabilidad.</i>	44
<i>Tabla 4-2. Valores codificados y naturales de los factores evaluados en las pruebas de CF con sulfato de aluminio y Sedimentación.</i>	48
<i>Tabla 4-3. Valores codificados naturales de los factores evaluados en las pruebas de CFOA con Reactivo de Fenton y FAD.</i>	49
<i>Tabla 4-4. Matriz de experimentos para las pruebas de CF con sulfato de Aluminio acoplado a Sedimentación (Bloque 1) y las pruebas de FAD (Bloque 3).</i>	49
<i>Tabla 4-5. Factores codificados y naturales de pruebas de CFS con Reactivo de Fenton.</i>	50
<i>Tabla 4-6. Matriz de diseño experimental para las pruebas de CFS con reactivo de Fenton.</i>	51
<i>Tabla 4-7. Condiciones de experimentación de las pruebas de CF con sulfato de aluminio acoplado a FAD y Sedimentación.</i>	54
<i>Tabla 4-8. Condiciones de operación de la técnica de cuantificación de MIB y GSM mediante Cromatografía de Gases- Espectrometría de Masas.</i>	56
<i>Tabla 4-9. Resumen de las técnicas analíticas empleadas en el programa de muestreo y pruebas de tratabilidad.</i>	57
<i>Tabla 5-1. Nomenclatura de parámetros y respuestas estudiadas en pruebas de tratabilidad.</i>	71
<i>Tabla 5-2. Resultados de las pruebas de CF con Sulfato de aluminio acoplados a sedimentación.</i>	72
<i>Tabla 5-3. Test de significancia (Efectos y valores P) de las pruebas de CF con sulfato de aluminio acoplado a sedimentación.</i>	73

<i>Tabla 5-4. Parámetros estadísticos (falta de ajuste, R cuadrada, Durbin Watson y error medio absoluto) de los modelos desarrollados, antes y después de la exclusión de factores e interacciones poco significativos, para CF con sulfato de Aluminio acoplado a la sedimentación.</i>	74
<i>Tabla 5-5. Modelos de superficie-respuesta de la CF con $Al_2(SO_4)_3$ acoplado a S para calcular los valores residuales de 6 parámetros fisicoquímicos removidos en el influente de la PPLB.</i>	75
<i>Tabla 5-6. Condiciones de la Optimización Múltiple de pH, Dosis de Al^{3+} para las pruebas de CF con sulfato de Aluminio acoplado a Sedimentación.</i>	75
<i>Tabla 5-7. Valores estimados de las respuestas para las pruebas de CF con sulfato de Aluminio acoplado a Sedimentación (Optimización múltiple).</i>	77
<i>Tabla 5-8. Resultados de las pruebas del influente de la PPLB mediante CFOA con Reactivo de Fenton acoplado a Sedimentación.</i>	78
<i>Tabla 5-9. Parámetros estadísticos (falta de ajuste, R cuadrada, Durbin Watson y error medio absoluto) de los modelos desarrollados antes y después de la exclusión de factores e interacciones poco significativos.</i>	79
<i>Tabla 5-10. Modelos matemáticos de ocho variables-respuesta calculados con los resultados obtenidos en las pruebas de CFOA con Reactivo de Fenton acoplado a Sedimentación (Después de la exclusión de factores e interacciones no significativas).</i>	80
<i>Tabla 5-11. Condiciones de la Optimización Múltiple de pH, Dosis de H_2O_2 y Fe^{2+} para las pruebas de CFOA con Reactivo de Fenton acoplado a Sedimentación.</i>	81
<i>Tabla 5-12. Valores residuales optimizados simultáneamente (Tratamiento de CFOA con Reactivo de Fenton acoplado a Sedimentación).</i>	82
<i>Tabla 5-13. Resultados de pruebas del influente de la PPLB tratado mediante CFOA con reactivo de Fenton acoplado a FAD.</i>	83
<i>Tabla 5-14. Modelos de superficie-respuesta de cinco variables-respuestas removidos mediante CFOA con Reactivo de Fenton acoplado a FAD después de la exclusión de factores e interacciones no significativas.</i>	84
<i>Tabla 5-15. Condiciones de la Optimización Múltiple de pH, Dosis de H_2O_2 y Fe^{2+} para las pruebas de CFOA con Reactivo de Fenton acoplado a FAD.</i>	85
<i>Tabla 5-16. Valores residuales óptimos estimados para cinco parámetros fisicoquímicos (variables- respuesta) del efluente, (CFOA con Reactivo de Fenton acoplado a FAD).</i>	85
<i>Tabla 5-17. Valores óptimos de reactivos y pH a aplicar en las pruebas de CFOA con Reactivo de Fenton acoplado a Sedimentación para tratar el influente de la PPLB.</i>	86
<i>Tabla 5-18. Valores residuales estimados de las variables-respuesta o parámetros fisicoquímicos removidos del influente de la PPLB por CFOA con Reactivo de Fenton (bajo condiciones óptimas) y acoplado a Sedimentación.</i>	86

Tabla 5-19. Resumen de las condiciones y costos óptimos estimados para remover MIB, GSM y 3 parámetros fisicoquímicos del influente de la PPLB y condiciones para optimizar las dosis de reactivos utilizados en la CFOA con Reactivo de Fenton y CF con sulfato de Aluminio acoplados a la sedimentación y FAD. 88

ÍNDICE DE GRÁFICAS

<i>Gráfica 2-1. Concentración promedio (de los años 2002 y 2005) de Cianofitas las presas VB y VV del SC y comparación con planes de acción de acuerdo a directrices Australianas según concentración de cianobacterias.</i>	14
<i>Gráfica 2-2. Especies fitoplanctónicas más abundantes en la presa Valle de Bravo en 2002.</i>	14
<i>Gráfica 5-1. Porcentaje de extracción de agua reportado durante el periodo de muestreo para las presas VV, VB, El bosque, Colorines y Tuxpan del SC que alimentan la PPLB (CNA, 2007b).</i>	59
<i>Gráfica 5-2. Evolución de parámetros fisicoquímicos medidos en campo en la presa Villa Victoria de junio a diciembre de 2006.</i>	59
<i>Gráfica 5-3. Evolución de MIB y GSM en la presa Villa Victoria de junio a diciembre de 2006.</i>	60
<i>Gráfica 5-4. Evolución de parámetros determinados en laboratorio de la presa Villa Victoria.</i>	61
<i>Gráfica 5-5. Evolución de parámetros fisicoquímicos medidos en campo en el agua de la presa Valle de Bravo (Obra de toma).</i>	62
<i>Gráfica 5-6. Evolución de MIB y GSM en el agua de la presa Valle de Bravo (junio a diciembre de 2006).</i>	63
<i>Gráfica 5-7. . Evolución de parámetros determinados en laboratorio en el agua de la presa Valle de Bravo.</i>	63
<i>Gráfica 5-8. Evolución de parámetros medidos en campo en el influente de la PPLB (Mezcla compuesta de la salida de canales Parshall C y D).</i>	64
<i>Gráfica 5-9. Concentración de MIB y GSM determinada en el influente de la PPLB (de junio a diciembre de 2006).</i>	65
<i>Gráfica 5-10. Evolución de parámetros determinados en laboratorio del influente de la PPLB (de junio de 2006 a enero de 2007).</i>	66
<i>Gráfica 5-11. Evolución de parámetros fisicoquímicos medidos en campo en el efluente de la PPLB de junio de 2006 a enero de 2007.</i>	67
<i>Gráfica 5-12. Evolución de, MIB y GSM (a) y parámetros fisicoquímicos medidos en laboratorio (b) en el efluente de la PPLB de junio de 2006 a enero de 2007.</i>	68
<i>Gráfica 5-13. Remoción de MIB (a) y GSM (b) en la PPLB y dosis de sulfato de aluminio utilizadas en los días que se realizó el muestreo.</i>	69
<i>Gráfica 5-14. Frecuencia de concentraciones de MIB (a) y GSM (b) en el influente y efluente de la PPLB.</i>	69
<i>Gráfica 5-15. Gráfica de superficie-respuesta de la optimización múltiple de Turbiedad, Color, SST, MIB y GSM residual de CF con sulfato de aluminio acoplado a Sedimentación.</i>	76

<i>Gráfica 5-16. Optimización múltiple de Turbiedad, Color, H₂O₂ utilizado, Hierro utilizado, MIB y GSM residual por el tratamiento de CFOA con reactivo de Fenton acoplado con Sedimentación (a) Fe = 0.0; (b) Fe = 0.927. Valor de máxima conveniencia: 0.756.</i>	81
<i>Gráfica 5-17. Eficiencia de remoción de Turbiedad, Color, MIB y GSM mediante FAD y sedimentación.</i>	87

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

<i>Ilustración 2-1. Abastecimiento, Tren de tratamiento de la PPLB y distribución del agua tratada.</i>	11
<i>Ilustración 3-1. Estructura química de 2-Metilisoborneol (a), y Geosmina (b).</i>	19
<i>Ilustración 4-1. Localización de los sitios de Muestreo de agua (Mapa digital de INEGI, 2007).</i>	39
<i>Ilustración 4-2. Diagrama de flujo de las técnicas experimentales realizadas para las pruebas de tratabilidad realizadas.</i>	47
<i>Ilustración 4-3. Diseño utilizado tipo 3² con 2 Factores (x₁ y x₂) y 3 niveles (-1,0,1).</i>	48
<i>Ilustración 4-4. Diseño tipo Box-Behnken de 3 factores (x₁, x₂, x₃) y 3 niveles (-1, 0,+1).</i>	50
<i>Ilustración 5-1. Diagrama de bloques de las pruebas de tratabilidad de CFOA con reactivo de Fenton y CF con Sulfato de Aluminio acoplados a sedimentación y a FAD.</i>	70

ÍNDICE DE FOTOGRAFÍAS

<i>Fotografía 4-1. Punto de muestreo de agua en la presa Valle de Bravo.</i>	40
<i>Fotografía 4-2. Punto de muestreo de agua en la presa Villa Victoria.</i>	40
<i>Fotografía 4-3. Punto de muestreo del influente de la PPLB.</i>	41
<i>Fotografía 4-4. Punto de muestreo del efluente de la PPLB.</i>	41
<i>Fotografía 4-5. Punto de toma de muestras de agua para pruebas de tratabilidad.</i>	42
<i>Fotografía 4-6. Equipo convencional de prueba de jarras.</i>	43
<i>Fotografía 4-7. Equipo de prueba de jarras y FAD.</i>	43
<i>Fotografía 4-8. Dispositivos utilizados en la extracción de MIB y GSM mediante SPME.</i>	56

RESUMEN

El objetivo general de este trabajo es evaluar la factibilidad técnico-económica de acoplar el Reactivo de Fenton (procesos de Coagulación-Floculación-Oxidación Avanzada) con la Flotación con Aire disuelto para remover cianobacterias y sus dos metabolitos que producen olor y sabor terroso (2-Metilisoborneol (MIB) y Geosmina (GSM)) en agua.

Este manuscrito se constituye de seis Capítulos: 1) objetivos, 2) antecedentes, 3) marco teórico, 4) métodos experimentales, 5) resultados y discusión, y 6) conclusiones y recomendaciones. A continuación se hace una breve reseña de los puntos más importantes de cada capítulo.

En los antecedentes se presenta una descripción de las presas de Valle de Bravo, Villa Victoria y la Planta de tratamiento de agua de tipo superficial “Planta Potabilizadora Los Berros”, pertenecientes al Sistema Cutzamala (SC), y los cuales fueron los sitios de estudio de este trabajo. Así mismo, se presenta un análisis de la información de los estudios limnológicos realizados por la CNA de 1990 a 2005 en estas dos presas, particularmente lo relacionado con los parámetros indicadores del desarrollo de cianobacterias. La principal conclusión que se estableció, con base en ese análisis, es que en 1998 se presentó el principal florecimiento de cianobacterias y que debido a las acciones realizadas en la cuenca por la CNA, los florecimientos han disminuido su intensidad y duración. Sin embargo, el problema todavía persiste, razón por la cual es necesario, por una parte, determinar la remoción de estos contaminantes por el tren de tratamiento de la PPLB y, por otra parte, evaluar nuevos procesos más eficientes que los instalados en esa planta potabilizadora.

En el marco teórico se establece el estado del conocimiento sobre las cianobacterias y dos de sus metabolitos (MIB y GSM). Con base en la información presentada en este capítulo se determinó que las cianobacterias y sus metabolitos son contaminantes detectados en cuerpos de agua de todo el mundo. Los procesos convencionales instalados en plantas potabilizadoras no permiten su remoción eficiente, solamente los procesos fisicoquímicos como la adsorción, los procesos de membrana y de oxidación avanzada. Sin embargo, la mayoría de estos procesos requieren grandes inversiones y espacios para realizar cambios de la infraestructura. Además, debido a que las cianobacterias y sus metabolitos presentan características y están presentes en el agua de manera diferente, es necesario acoplar un proceso que remueva a uno y a otro.

La metodología experimental de este trabajo se compone de dos partes principales: a) realización de un programa de muestreo y caracterización del agua de las presas Valle de Bravo, Villa Victoria y la “Planta Potabilizadora Los Berros”, con el fin de determinar las concentraciones más representativas de MIB y GSM para realizar pruebas de tratamiento y b) desarrollo de pruebas de

tratamiento del influente de la PPLB dopado con MIB y GSM, para optimizar las condiciones de remoción de estos contaminantes. En la primera parte, se realizaron muestreos semanales de junio a octubre de 2006 y quincenales de noviembre de 2006 a enero de 2007. Los puntos de muestreo fueron: el tanque de recepción de agua cruda de la PPLB y las obras de toma de las presas Valle de Bravo y Villa Victoria. En la segunda parte, se llevaron a cabo en laboratorio pruebas de tratamiento, basadas en diseños experimentales de cuatro grupos o bloques de procesos, los cuales son: 1) coagulación-floculación (CF) con sulfato de Aluminio acoplados a Sedimentación (S) (Proceso actualmente instalado en la planta de tratamiento que fue el sitio del estudio), 2) reactivo de Fenton (coagulación-floculación-oxidación avanzada o CFOA) acoplado a Sedimentación, 3) CF con sulfato de aluminio acoplados a la flotación con aire disuelto (FAD) y 4) reactivo de Fenton (CFOA) acoplado a la FAD. Las pruebas de CF y S se realizaron con base en un diseño experimental 3^2 , variando el pH y la dosis de Aluminio (de 5.5 a 8.5 y de 0.81 a 4.05 mg/L de Aluminio). En las pruebas con Reactivo de Fenton (CFOA) y S se aplicó un diseño de experimentos tipo Box-Behnken (variando el pH de 3 a 6, la dosis de hierro de 2 a 10 mg/L de Fe^{2+} y dosis de H_2O_2 de 3.4 a 34 mg/L). En las pruebas con CFOA y FAD, se aplicó un diseño de experimentos 3^2 , y se realizó una optimización del Tiempo de flotación (5 min) y la Tasa de Recirculación (8%) para remover turbiedad, color, SST, MIB, GSM. Las dosis de reactivos y el pH se determinaron en la primera optimización múltiple del segundo bloque de experimentos con CFOA y S. Para evaluar si la FAD no influía en la remoción de MIB y GSM, un cuarto bloque de experimentos fue realizado comparando la eficiencia del proceso de sedimentación y de la FAD para remover MIB, GSM, turbiedad y color utilizando CF con sulfato de Aluminio,

En el Capítulo de *Resultados y Discusión*, se reporta las concentraciones MIB y GSM detectadas en el influente de la PPLB, a lo largo de todo el período de muestreo. Las concentraciones más representativas de MIB y GSM en el influente se encontraron respectivamente en los intervalos de 60 a 150 ng/L y 50 a 100 ng/L en el influente. Las concentraciones más elevadas de estos dos compuestos se registraron en los meses de junio a agosto de 2006. En estos meses también se registraron los valores más favorables de los parámetros que favorecen el desarrollo de cianobacterias. En las pruebas de tratamiento, se determinó que el grupo de procesos más eficiente fue el de Reactivo de Fenton (CFOA), acoplado ya sea con sedimentación o con la FAD debido a que, a condiciones y dosis óptimas de pH, hierro y peróxido de hidrógeno, (4.9, 9.76 mg/L y 34 mg/L respectivamente), para cualquiera de los valores evaluados de % de recirculación y tiempo de flotación para la FAD, en ningún caso se detectó MIB y GSM en el efluente, tampoco se detectaron cuando se acopló la sedimentación a diferentes tiempos (15, 30 y 45 min). Lo anterior sugiere que la

CFOA con Reactivo de Fenton es un proceso que permite la remoción completa de ambos compuestos.

La CFOA con Reactivo de Fenton podría ser instalado fácilmente en plantas potabilizadoras existentes que operen con procesos convencionales, ya que no se requeriría cambiar demasiado la infraestructura del proceso de coagulación-floculación, solamente se necesitaría cambiar de reactivos. El acoplamiento de este proceso con la FAD permitiría reducir espacios requeridos para la clarificación debido a que opera a cargas hidráulicas hasta 50% superiores respecto a las de la sedimentación.

INTRODUCCIÓN

México es uno de los países que más presión, por extracción y descarga de aguas residuales, ha ejercido sobre sus fuentes superficiales de agua, lo que ha provocado que su calidad, en más del 80% del territorio, sea del orden de media a baja (ALDF, 2005). El Sistema Cutzamala que abastece al Valle de México se encuentra dentro de este grupo, debido a que uno de los principales problemas de contaminación de las presas que lo abastecen se debe a la presencia de cianobacterias.

Las cianobacterias o algas verdi-azules son microorganismos procariontes, fotosintéticos que pueden desarrollarse de forma unicelular o en colonias, cuando las condiciones de concentración de nutrientes, agua, luz y temperatura son favorables, un desarrollo masivo de ellas (florecimiento) puede llevarse a cabo (Brient *et al.*, 2001). Los florecimientos de cianobacterias pueden provocar diferentes problemas relativos a la calidad del agua, algunos de ellos es el aumento de color, turbiedad, la aparición de sabores y olores desagradables, así como de sustancias tóxicas. Se han reportado problemas asociados a florecimientos en los 5 continentes, aproximadamente en 36 países del mundo (OMS, 2004; Svrcek y Smith, 2004; Brient *et al.*, 2001). El 2-Metilisoborneol y la Geosmina son metabolitos secundarios de cianobacterias que no son tóxicos, y que cuando se liberan, ya sea por estrés o la edad, confieren un olor y sabor terro-mohoso al agua. Estos compuestos son detectables en cantidades de unos pocos nanogramos por litro (Ho, 2004). La presencia del 2-Metilisoborneol y de la Geosmina (MIB y GSM respectivamente) en aguas para consumo humano, puede crearle al usuario una percepción errónea de peligro a la salud y le hacen dudar sobre el desempeño de sus autoridades encargadas de suministrar agua, además de orillarles a buscar alternativas a su suministro público. (Jardine *et. al.*, 1999; McGuire, 1995). No obstante, MIB y GSM pueden ser indicativos de alguna forma de contaminación, mal funcionamiento o distribución y pueden ser una señal de alerta sobre la presencia de sustancias tóxicas (Chorus y Bartram, 1999).

Tratar el problema de la presencia de cianobacterias puede ser muy complicado, ya que depende de la cantidad de organismos en el agua pero también de su tipo y de problemas particulares de cada embalse (Chorus y Bartram, 1999); sin embargo, se han publicado directrices en algunos países, como por ejemplo, en Australia se deben de tomar medidas correctivas cuando su concentración en embalses supere las 6,500 células/mL (NRMMC, 2004). El control de florecimientos comienza desde la prevención de la eutrofización, donde a veces es necesaria la implementación de sistemas avanzados de tratamiento para reducir las concentraciones de fósforo y nitrógeno provenientes de fuentes de aportes de nutrientes a las presas, como es el caso de aguas residuales (Heinzmann, 1998). Otra técnica de control más inmediata es la prevención del crecimiento de cianobacterias

mediante el uso de alguicidas en la presa, cuando la concentración de cianobacterias es baja, para minimizar problemas de lisis y con ello la liberación de toxinas (Svrcek y Smith, 2004).

El punto final de la etapa de control se encuentra dentro del sistema de tratamiento de agua. La estrategia de control debe tener en cuenta que MIB y GSM pueden entrar a la planta de tratamiento de forma intracelular o extracelular. Los procesos de remoción a aplicar pueden ser convencionales o avanzados. Dentro de los procesos convencionales, los tamizados y pre filtraciones ayudan a remover la biomasa de cianobacterias aglomeradas, pero no tienen efecto para remover células separadas ni material disuelto (Chorus y Bartram, 1999). La filtración es un proceso unitario que remueve partículas suspendidas como arcillas, flóculos y microorganismos (WEF, *et. al.*, 1998). Se ha observado un 99% de remoción de algas en filtros de arena, aunque el problema potencial de la operación en su saturación ya que esta condición puede romper células (Svrcek y Smith, 2004). La coagulación-floculación y sedimentación pueden aminorar los impactos de las cianobacterias en el agua, siempre y cuando se lleven a cabo adecuadamente, ya que pueden remover células intactas (Chow *et. al.*, 1999), pero es poco probable que remuevan MIB y GSM disueltos (Svrcek y Smith, 2004). Un proceso de clarificación que remueve células intactas es el de flotación con aire disuelto (WEF *et. al.*, 1998), debido a que se ha observado que puede remover hasta 100% de *Anabaena* (Svrcek y Smith, 2004). La FAD clarifica con mayor rapidez un determinado volumen de agua que la sedimentación, para una misma área de clarificación, con el inconveniente de que su operación es relativamente más complicada (Mouchet y Bonnélye, 1998). La oxidación con cloro no ayuda a remover MIB y GSM (McGuire, 1999).

El agua cruda de una planta de tratamiento típica contiene material extracelular e intracelular, pero los trenes de tratamiento convencionales (coagulación, floculación, sedimentación y filtración con arena) no son capaces de remover eficientemente material disuelto (Svrcek y Smith, 2004). En este sentido, la Comisión Especial para la Gestión Integral del Agua señaló una conclusión similar para la planta potabilizadora “Los Berros”, perteneciente al Sistema Cutzamala (ALDF, 2005). Un proceso avanzado para remover MIB y GSM, disuelto es la adsorción con carbón activo, ya sea en polvo o granular, el cual también es utilizado para remover muchos otros compuestos traza disueltos, tanto orgánicos como sintéticos, sin transformarlos (McGuire, 1999). Se han alcanzado remociones de GSM de 80% con CAG (Kim *et. al.*, 1997). La filtración con membranas de Microfiltración y Ultrafiltración han demostrado remover 98% de células de un florecimiento de *Microcystis aeruginosa* (Chow *et. al.*, 1999). Además, pueden acoplarse a otros tratamientos para reducir los costos de operación (Pikkarainen *et. al.*, 2004). Las membranas de Nanofiltración y Ósmosis Inversa pueden remover material disuelto por los tamaños de corte molecular de sus

membranas, y mientras su costo siga bajando, la aplicación de estos procesos será una opción factible de tratamiento (McGuire, 1999). El uso de ozono se considera un proceso de oxidación avanzada debido a que, en condiciones de pH altos, se pueden producir radicales hidroxilo, los cuales son especies químicas muy oxidantes y eficientes para remover contaminantes (Svrcek y Smith, 2004; McGuire, 1999). Se ha comprobado su efectividad para remover el 100% de MIB y GSM, como constituyentes de MON en agua sintética aplicando 5 mg/L de ozono (Ho *et. al.*, 2002).

Otro proceso de oxidación avanzada que puede ser eficaz, para remover compuestos disueltos, es el reactivo de Fenton, que aplica peróxido de hidrógeno y sales de hierro a un pH bajo. El proceso se ha probado exitosamente en agua para uso humano al remover MON y microcistina-LR permitiendo alcanzar remociones superiores al 90% de carbono orgánico disuelto para el caso de MON, y se removió el 100% de la toxina en 30 minutos con el reactivo de Fenton a dosis de hierro y H₂O₂ de 15 mM (Murray y Parsons, 2004a; Gajdek *et. al.*, 2001). La ventaja adicional del reactivo de Fenton es que permite realizar la remoción de partículas suspendidas mediante el proceso de coagulación y floculación, que se verifica por la acción de la sal de hierro que en principio se adiciona como catalizador de la reacción. De manera adicional, se ha observado que los flóculos producidos por el hierro son muy ligeros y sedimentan no muy eficientemente, de manera que podrían ser mejor removidos por flotación con aire disuelto (FAD). Sin embargo, el acoplamiento del reactivo de Fenton y la FAD no ha sido reportado, aunque sería interesante investigarlo debido a que la FAD requiere de espacios más pequeños que la sedimentación.

1 OBJETIVO GENERAL

Evaluar la factibilidad técnico-económica de acoplar el Reactivo de Fenton (Coagulación-Floculación y Oxidación avanzada) con el proceso de Flotación con Aire Disuelto para la remoción de MIB y GSM (metabolitos de cianobacterias) y de parámetros indirectos (indicadores de cianobacterias), presentes en el influente de la planta potabilizadora “Los Berros” (PPLB).

1.1 OBJETIVOS ESPECIFICOS

- a) Identificar y cuantificar, con base en los resultados de un programa de muestreo y caracterización efectuado a lo largo de siete meses, el 2-Metilisoborneol, la Geosmina y los principales indicadores de la presencia y desarrollo de cianobacterias en el influente de la PPLB y en las presas Valle de Bravo y Villa Victoria, las dos principales fuentes de abastecimiento de la PPLB en el año 2005.
- b) Determinar las concentraciones más representativas de 2-Metilisoborneol, Geosmina y de los principales parámetros fisicoquímicos asociados al desarrollo de cianobacterias en el influente de la PPLB y en dos de sus principales fuentes de abastecimiento.
- c) Determinar las condiciones óptimas de operación del Reactivo de Fenton y de la Coagulación-Floculación con sulfato de aluminio, acoplados a la Sedimentación y a la Flotación con aire Disuelto, para remover del influente de la PPLB el 2-Metilisoborneol, la Geosmina y los parámetros fisicoquímicos indicadores de la presencia y desarrollo de cianobacterias, y que estén legislados por la norma mexicana para agua potable (NOM-127-SSA-1994).
- d) Comparar la eficiencia de tratamiento del reactivo de Fenton y de la coagulación-floculación con sulfato de aluminio acoplados a la Sedimentación y a la Flotación con aire Disuelto.
- e) Realizar una optimización económica de reactivos para el mejor proceso evaluado que permita remover 2-Metilisoborneol, Geosmina y los parámetros fisicoquímicos indicadores de la presencia y desarrollo de cianobacterias, y que estén legislados por la norma mexicana para agua potable (NOM-127-SSA-1994).

2 ANTECEDENTES

En México, los reportes de cianobacterias en cuerpos de agua superficial son escasos, sin embargo, se han detectado florecimientos en algunas presas (Rosas *et. al.*, 2004; CNA, 1998, CNA, 2002; CNA, 2005); dos de las cuales son las principales que abastecen a la planta potabilizadora “Los Berros” del Sistema Cutzamala (SC), sitio de donde se realizó este estudio.

2.1 Presencia de cianobacterias en presas de México

En México, se ha reportado la presencia de cianobacterias en el Lago de Chapala (en el estado de Jalisco) y en la presa Valle de Bravo, ubicada en el Estado de México (Rosas *et. al.*, 2004) donde se ha detectado la presencia microcistina-LR en los meses comprendidos de junio a septiembre de 1999 y 2001. Cabe destacar que la presa Valle de Bravo pertenece al Sistema Cutzamala, abastecedora de agua potable al Valle de México.

2.2 El sistema Cutzamala

El sistema Cutzamala, construido y operado por el gobierno federal de la República Mexicana, se construyó en 3 etapas finalizando la primera de ellas en 1982; a partir de ese año, se comenzó a captar aguas de la presa Villa Victoria. En 1985 se terminó la segunda etapa y sirvió para conducir agua de la presa Valle de Bravo. La tercera etapa, concluida en 1993, captó agua de las presas Colorines, Tuxpan y El bosque. Las 3 etapas del Sistema Cutzamala fueron proyectadas para importar 19 m³/s de agua al Valle de México aunque su caudal se ha estabilizado en 16 m³/s (Perló y González, 2005). El Valle de México es abastecido de agua potable por seis fuentes principales (Perló y González, 2005). Uno de los principales abastecedores de agua para consumo humano es el sistema Cutzamala el cual provee cerca del 30% del agua potable a los habitantes (aproximadamente 6,000,000) de la Ciudad de México (CAEM,2004) y alrededor de 6.1 m³/s al Estado de México donde 5.3 m³/s se bombean a la zona conurbada del Valle de México y el restante al Valle de Toluca -el 39 % del caudal del SC (CAEM, 2004).

El Sistema Cutzamala (SC) está compuesto por presas, una planta potabilizadora (Los Berros) y varias plantas de distribución y de bombeo de agua. Los elementos que lo conforman se muestran en la Tabla 2-1 (CNA, 2007a; Perló y González, 2005). La planta potabilizadora “Los Berros” (PPLB) del Sistema Cutzamala trata agua de tipo superficial proveniente de 7 presas ubicadas en el Estado de México y Michoacán. Este sistema, año con año, ha ido siendo cada vez más importante

para el suministro de agua en el Valle de México (Perló y González, 2005; CNA, 2007a). Las principales presas que abastecieron a la PPLB en el año 2005 fueron la de Valle de Bravo y la de Villa Victoria (comunicación personal de la CNA). A continuación se presenta la localización de ambas presas y de la PPLB, así como la descripción del tren de tratamiento de esta última.

Tabla 2-1. Elementos que conforman el sistema Cutzamala.

Elemento	Tipo	Capacidad, hm ³	Elevación (msnm)
Tuxpan	Presa derivadora	5.0	1751
El bosque	Presa de almacenamiento	203.5	1741
Ixtapan del oro	Presa derivadora	0.5	1650
Colorines	Presa derivadora	1.5	1629
Valle de Bravo	Presa de almacenamiento	418.25	1768
Villa Victoria	Presa de almacenamiento	182.3	2545
Chilesdo	Presa derivadora	1.5	2396
Planta de bombeo 1	Bombas	20.0	1600
Planta de bombeo 2	Bombas	29.0	1722
Planta de bombeo 3	Bombas	24.0	1833
Planta de bombeo 4	Bombas	24.0	2178
Planta de bombeo 5	Bombas	24.0	2497
Planta de bombeo 6	Bombas	5.0	2324
Los Berros	Planta potabilizadora	24.0 m ³ /s	2540

2.2.1 La Presa Valle de Bravo

La presa “Valle de Bravo” se encuentra en el municipio del mismo nombre, en el Estado de México, al oeste de la ciudad de Toluca a los 19°21'30" de latitud norte y 100°11'00" de longitud oeste, a una altitud de 1,830 msnm. Es la presa más importante del Estado de México y del SC. Presenta una forma rectangular con un largo de 34.8 km por 19.2 km de ancho y se encuentra principalmente dentro de los municipios de Amanalco y Valle de Bravo. Se abastece por la unión de 5 ríos tributarios importantes (Amanalco, El Molino, Santa Mónica, González y Carrizal), tiene una capacidad de almacenamiento de 418 millones de m³.

2.2.2 La presa Villa Victoria

La presa “Villa Victoria” se encuentra en el municipio del mismo nombre, en el Estado de México, a 6.5 km al norte de la cabecera municipal, de donde toma su nombre, a los 19°27'40" de latitud norte y 100°03'10" de longitud oeste, a una altitud de 2,605 msnm, tiene una superficie de 2,915 Ha, y una capacidad de almacenamiento de 182 Mm³ (CNA, 2007a). Recibe cuatro ríos tributarios principales abarcando una cuenca de captación de 617.7 km². La presa Villa Victoria, se caracteriza por presentar altas concentraciones de sólidos y turbiedad, debido a que está ubicada en zonas muy deforestadas. El principal aportador de contaminantes de esta presa es el Río La Compañía.

2.2.3 Planta Potabilizadora “Los Berros” (PPLB)

La Planta Potabilizadora “Los Berros”, se encuentra ubicada en el municipio de San José de Villa de Allende, Estado de México. Las coordenadas geográficas de la Planta Potabilizadora son 19° 23´ de latitud norte y 100° 04´ de longitud oeste, con una altitud aproximada de 2540 msnm. Perteneciente al sistema Cutzamala, puede tratar un caudal de 24 m³/s. El tren de tratamiento que utiliza es de tipo convencional y está compuesto de los procesos de pre-cloración, coagulación, floculación, sedimentación, filtración sobre arena.

2.2.3.1 Descripción del tren de tratamiento de la PPLB

La PPLB se constituye de 5 módulos construidos, de 6 en total, para tratar un caudal de 24 m³/s, Cada módulo tiene una capacidad para tratar 4 m³/s. Los cinco módulos construidos, denominados “B”, “C”, “D”, “E” y “F”, son idénticos entre sí. Cada módulo está dividido en cuatro secciones. Un módulo está constituido por cuatro tanques de floculación cuatro tanques de sedimentación y ocho filtros. La Ilustración 2-1 presenta el diagrama de bloques del tren de tratamiento de la PPLB y, que se describe a continuación.

El proceso inicia con la recepción del agua cruda en un tanque de homogeneización denominado TRAC (Tanque de Recepción de Agua Cruda), que es común para todos los módulos. Posteriormente, el caudal del agua cruda homogeneizada es dividido en cinco partes y se conduce hacia la caja de distribución de los canales Parshall. En cada uno de los cinco canales se toman las lecturas en línea de turbiedad, pH, temperatura, conductividad, oxígeno disuelto, cloro residual, aluminio, hierro, manganeso, que verifican la operación de la PPLB. En el canal Parshall comienza el tratamiento fisicoquímico con una pre-cloración que tiene como finalidad pre oxidar la materia orgánica. Inmediatamente después se adiciona el sulfato de aluminio líquido, la mezcla rápida o coagulación se efectúa en el canal Parshall aprovechando el salto hidráulico que ofrece su configuración (la coagulación tiene un tiempo de retención hidráulico aproximado de 1 minuto) y el agua llega a un tanque de mezcla lenta por mamparas, donde el proceso de floculación se lleva a cabo (tiempo de retención hidráulico aproximado de 30 minutos). Después de su paso por el tanque de floculación con mamparas, el agua pasa al tanque de sedimentación (tiempo de retención hidráulico aproximado de 30 minutos). El tanque de sedimentación es de alta tasa, y cuenta con un sistema de recolección de lodos tipo sifón. El agua sedimentada pasa a un sistema de filtración rápida sobre arena (tiempo de retención hidráulico aproximado de 3 minutos) para posteriormente ser bombeada a la red de distribución. En el efluente existe un último monitoreo en línea de los parámetros medidos a la entrada del tren de tratamiento. El sistema de recolección de sedimentos, en su gran mayoría lodos, realiza un recorrido a todo lo largo del sedimentador, en ambos sentidos.

Los lodos provenientes de todos los módulos son depositados en 2 espesadores para disminuir el porcentaje de humedad hasta 95%. Antes de que estos lodos lleguen a los espesadores, se les adiciona un polielectrolito dosificado en la tubería que los conduce.

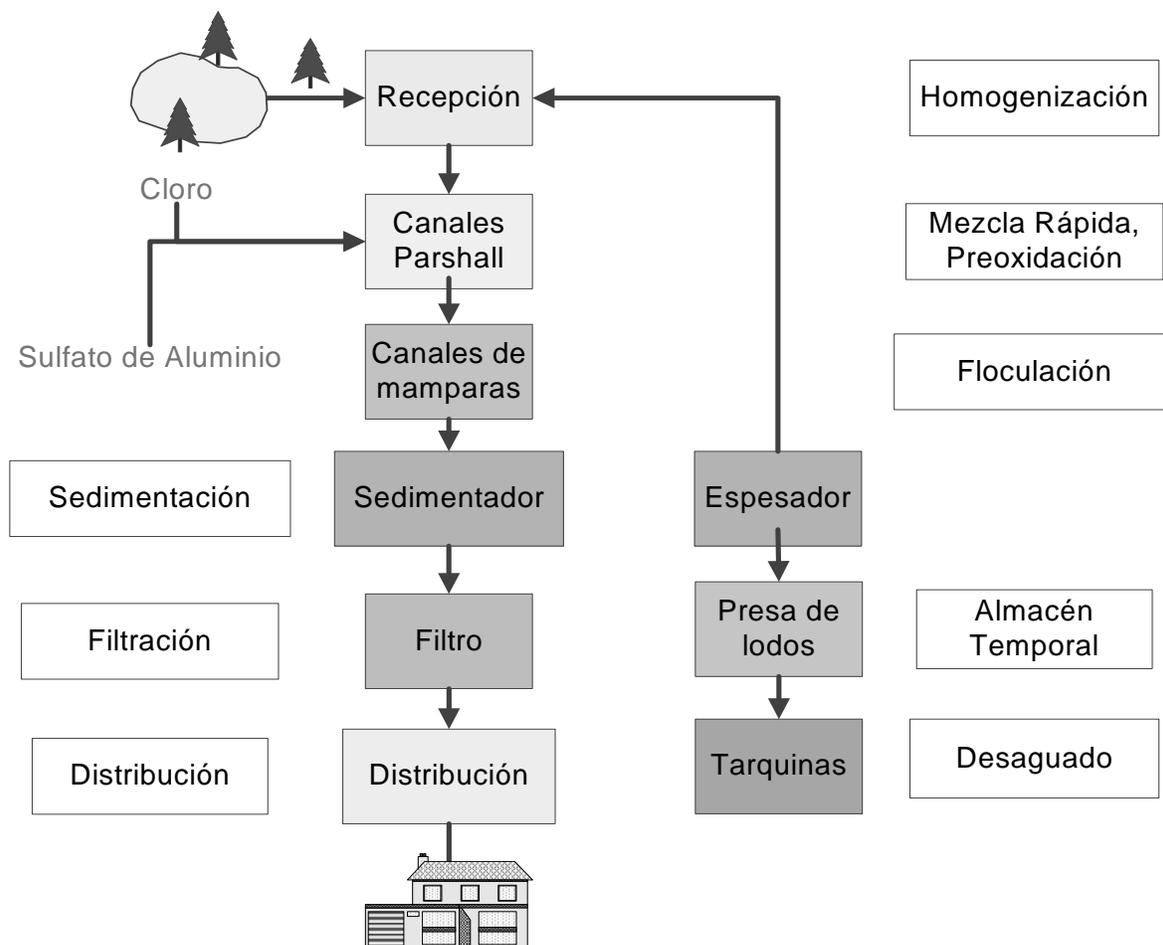


Ilustración 2-1. Abastecimiento, Tren de tratamiento de la PPLB y distribución del agua tratada.

El tren de tratamiento de la PPLB es de tipo convencional, por lo que *a priori*, no puede remover eficientemente compuestos orgánicos disueltos. En un ensayo sobre la calidad del agua en la ciudad de México presentado por la Comisión Especial para la Gestión Integral del Agua (ALDF, 2005) se hace mención de haber observado la presencia de sustancias activas al azul de metileno. Estas sustancias solo se pueden remover por procesos avanzados como carbón activado (un proceso avanzado de tratamiento).

2.2.4 Panorama de la calidad del agua respecto a cianobacterias que presentan las presas VB y VV, principales fuentes de abastecimiento de la PPLB

Un análisis de la situación de la calidad del agua de las presas VB y VV se determinó con base en estudios limnológicos que la CNA realizó con diversas compañías durante un periodo que comprende desde el año 1990 hasta 2005. En estos estudios se reporta la concentración de nutrientes y microorganismos determinados en las tres principales presas abastecedoras de la PPLB (Valle de Bravo, Villa Victoria y El Bosque) durante los últimos 15 años. Esta información permite conocer qué tipo de problemas se han presentado y cómo han ido evolucionando a lo largo del tiempo.

En 1990 las concentraciones promedio de fósforo y nitrógeno fueron de 0.051 mg/L y 0.612 mg/L respectivamente, por lo que se clasificó a la presa Valle de Bravo como un cuerpo de agua de tipo mesotrófico. Para 1992 la concentración promedio anual fue de 0.063 mg/L y 0.650 mg/L respectivamente, por lo que se le clasificó también como un cuerpo de agua de tipo mesotrófico, condición que se mantuvo durante 8 meses. Los meses restantes del año (principalmente en verano) la presa se clasificó como eutrófico. Las especies de plancton en orden de abundancia fueron: *Microcystis pulvereae*, *Fragilaria crotonensis*, *Cosmarium contractum*, *Staurastrum anatinum*, *Chroococcus sp.*, *Anabaena sp.* y *Gomphosphaeria sp.* (CNA, 1998).

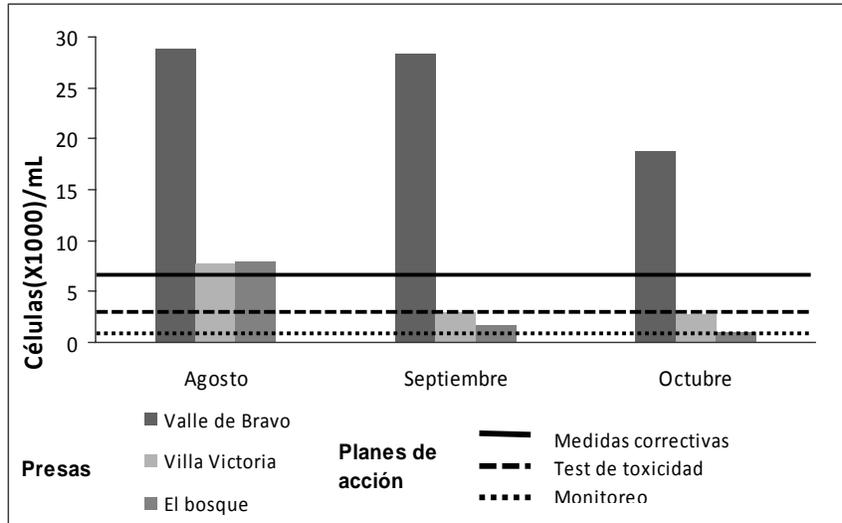
Para 1999, la presa Valle de Bravo, se clasificó como hipertrófica, en ese año se presentaron 2 florecimientos importantes; el primero duró 7 meses principalmente en verano con 135,868 org/mL, de los cuales 117,168 org/L correspondieron al grupo de las cianofitas representadas por *Anabaena spiroides* (productora de toxinas) con 62,544 org/mL. Un segundo “bloom” de importancia se presentó en el mes de septiembre con 151,000 org/mL, siendo 20,000 org/mL de *Anabaena spiroides* (cianofitas) (CNA, 1998). Una recomendación de los autores del estudio fue realizar un plan de acción para disminuir las fuentes de contaminación en Valle de Bravo y Villa Victoria.

En 2002, se realizaron 3 muestreos de julio a octubre en las presas Valle de Bravo, Villa Victoria y El Bosque. En este estudio se determinó que la presa El Bosque presentaba un mayor estado de eutrofización con respecto al de las presas Valle de Bravo y Villa Victoria. Se concluyó que las acciones que se llevaron a cabo en la cuenca, ayudaron a disminuir la contaminación difusa, sin embargo, los 3 cuerpos de agua mantuvieron condiciones eutróficas (CNA, 2002).

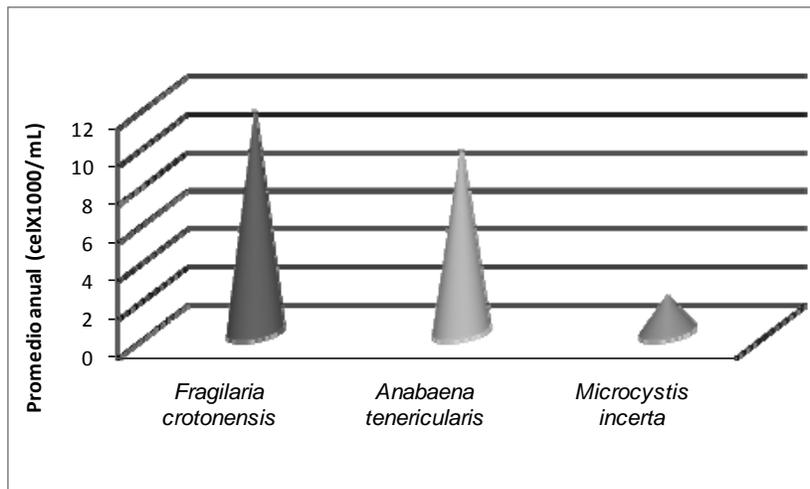
En 2005, el agua de las presas Valle de Bravo, Villa Victoria y El Bosque, cumplieron parcialmente con los Criterios Ecológicos de Calidad del Agua para ser consideradas como fuentes de abastecimiento de agua potable. Los parámetros que sobrepasaron dichos criterios fueron: turbiedad, color, grasas y aceites, nitritos, ortofosfatos, aluminio, coliformes fecales, nitrógeno

amoniaco y fosfatos (CNA, 2005). Otra conclusión de estos estudios fue que en el caso de Valle de Bravo, la calidad del agua ha mejorado. En 1998, estaba considerado como hipertrófico. Para 2005, se clasificó de mesotrófico a hipertrófico (CNA, 1998; CNA, 2005).

Con base en los estudios limnológicos realizados por la CNA en 2002 y 2005, se elaboró la Gráfica 2-1 que presenta la concentración promedio de cianofitas reportado en 2002 y 2005, la cual rebasó las 30,000 células/mL en la presa Valle de Bravo. De acuerdo a directrices Australianas para aguas con fines recreativos, (NRMMC, 2004), esa concentración es significativamente superior al valor límite propuesto para tomar medidas correctivas en el cuerpo de agua (6,500 células/mL). Por lo que, si nos basamos en esta norma internacional (debido a que los Criterios Ecológicos de Calidad del Agua, para fuentes de abastecimiento de agua potable (DOF, 1989) no especifica un valor límite para la concentración de cianobacterias) en las 3 presas estudiadas, en algún momento se habrían tenido que aplicar medidas correctivas para reducir la cantidad de cianobacterias y con ello, sus metabolitos. De los 3 géneros más abundantes de cianofitas detectadas en Valle de Bravo en el año 2002 (Gráfica 2-2), dos de ellas son cianobacterias (*Anabaena* y *Microcystis*) que de acuerdo con Chorus y Bartram (1999), son dos géneros a los que un mayor y muy cercano seguimiento se les debe realizar. Con base en lo anterior, se determinó que en los años de 1990 a 2003 se presentaron importantes florecimientos de cianobacterias, y por ello, se tuvieron que implementar medidas correctivas en las presas y en la PPLB para tratar de remover eficientemente tanto cianobacterias como sus metabolitos. Sin embargo, debido a que la PPLB no cuenta con procesos para remover eficientemente compuestos recalcitrantes disueltos, como lo son MIB y GSM, es recomendable evaluar la factibilidad técnica y económica de la implementación de procesos fisicoquímicos avanzados de tratamiento en esa planta potabilizadora.



Gráfica 2-1. Concentración promedio (de los años 2002 y 2005) de Cianofitas las presas VB y VV del SC y comparación con planes de acción de acuerdo a directrices Australianas según concentración de cianobacterias.



Gráfica 2-2. Especies fitoplanctónicas más abundantes en la presa Valle de Bravo en 2002.

3 MARCO TEÓRICO

El Marco Teórico aborda la información relacionada con las cianobacterias y dos de sus metabolitos (MIB y GSM), causantes de olor y sabor terro-mohoso al agua. Se mencionan los problemas relativos a la calidad organoléptica que causan en el agua y algunos métodos de extracción y cuantificación de MIB y GSM. También se mencionan algunos procesos empleados para remover tanto cianobacterias como MIB Y GSM.

3.1 *Definición y clasificación de cianobacterias*

Las cianobacterias, son parte del inicio de la cadena alimentaria que habita todas las aguas del planeta, (Clase *Cyanophyceae*) son microorganismos procariontes aeróbicos. La fotosíntesis es su principal modo de obtención de energía. Se encuentran entre los organismos más primitivos de la tierra; su origen se estima en unos 3,500 millones de años en la era Proteozoica (Schopf y Walter, 1982). Son organismos Gram-negativos, móviles dependiendo de la iluminación y temperatura del medio donde se encuentren (Caudales y Wells, 1992). Ocupan un lugar indefinido en el mundo biológico, son tratados como una clase de algas porque son autótrofos, contienen foto pigmentos como clorofila-a y beta-caroteno que pueden contribuir entre 0.5 y 1% de peso seco (Stanier *et. al.*, 1971). Habitan en aguas dulces y marinas o en las tierras de todos los continentes. Su reproducción es unicelular por división celular simple, en algunos casos hay una recombinación de tipo bacteriana (Pelczar *et. al.*, 1992).

La diversidad estructural de las cianobacterias es considerable y por ello se han elaborado grupos taxonómicos basados en sus propiedades estructurales (Stanier *et. al.*, 1971). Las puede haber unicelulares (*Chroococcus*) o filamentosas, que a su vez, pueden tener ramificaciones (*Anabaena*). Pueden aparecer en forma individual o en colonias (*Schizothrix*), que a simple vista se observarían como manchas o puntos cafés en rocas sumergidas (Rosas *et. al.*, 2004).

Aunque aparecieron primero que los eucariontes, su taxonomía es más pequeña que las microalgas eucariontes. En función del sistema de clasificación usado (Tabla 3-1, adaptada de Chorus y Bartram, 1999; CNA, 2002) el número de especies reconocidas varía mucho y cambia constantemente (Brient *et al.*, 2001). Un sistema de clasificación sistemática para cianofitas más completo se encuentra en el Anexo I.

Tabla 3-1. Clasificación de cianobacterias según su orden filogenético (Chorus y Bartram, 1999).

Orden Filogenético	Características	Especie Representativa
Croococales	Unicelular, Isopolar	<i>Mycrocystis aeuroginosa</i>
Pleurocapsales	Unicelular	
Chramaesiphonales	Unicelular, heteropolar	
Oscillatoriales	Multicelular, Trical, Presencia de heterocistes	<i>Lyngbya spiroides</i>
Stigonematales	Multicelular, con ramificaciones, Presencia de heterocistes	
Nostocales	Multicelular, Trical, Presencia de heterocistes	<i>Anabaena spiroides</i>

3.1.1 Florecimientos de cianobacterias

Las cianobacterias son organismos que se reproducen más en ciertas épocas del año, sus agrupaciones en el agua son llamadas comúnmente “florecimientos” o por su nombre en inglés, “blooms”. Un florecimiento es el incremento, significativamente mayor al promedio, de algún tipo de alga respecto al de la biomasa total de fitoplancton. El florecimiento de las poblaciones de cianobacterias representa un problema para los cuerpos de agua para uso en actividades humanas, debido principalmente al incremento en la producción de metabolitos causantes de olor y sabor así como de tipo tóxico los cuales, en algunas ocasiones, tienen un efecto letal sobre los diversos organismos habitantes de dichos cuerpos (Hori *et. al.*, 2002). Se relacionan generalmente con una o dos especies y se identifican por el tipo de fitoplancton dominante (Rosas *et. al.*, 2004). Su facilidad de crecimiento favorece su aparición tanto en el suelo como en el medio acuático, preferentemente en ciertas condiciones como las siguientes (Roset *et. al.*, 2001; Brient *et. al.*, 2001; Dokulil y Teubner, 2000; Svrcek y Smith, 2004):

1. Ambientes dulceacuícolas de aguas alcalinas o neutras con pH entre 6 y 9 (o más elevado).
2. Requieren, dióxido de carbono, nitrógeno gaseoso, agua y algunos minerales. Cuando hay una alta concentración de nutrientes como Nitrógeno (Relación N/P<16) en forma de nitrato y amoníaco y fósforo (fósforo total mayor de 40 µg/L) se favorece su crecimiento. Las cianobacterias fijadoras de nitrógeno son las más autosuficientes de todos los organismos

3. Las temperaturas entre 15 y 30°C son favorables, a pesar de que pueden habitar desde aguas de la costa antártica hasta aguas calientes provenientes de volcanes, se ha encontrado que la temperatura es el factor principal en el inicio de los florecimientos y estratifica las especies que se pueden encontrar en los niveles de agua, condiciones con zonas de calma o poco viento tienen influencia en la distribución espacial del florecimiento (Kanoshina *et. al.*, 2003).
4. Alta intensidad de luz, pero no en exceso, ya que a altas dosis de luz puede degradar su aparato fotosintético y causar foto-inhibición lo que causa un decrecimiento (Brient *et. al.*, 2001). Las especies formadoras de florecimientos son las más sensibles a la luz, en función de ésta pueden desplazarse verticalmente dentro del cuerpo de agua ya que presentan vesículas de gas con las que llegan a ser diez veces menos densas.
5. Otros factores de desarrollo son una baja tasa de filtración por el zooplancton y su tasa de crecimiento es comúnmente más baja que la de muchas especies de algas y requieren más tiempo de retención para formar un florecimiento, pero a condiciones óptimas pueden crecer más exitosamente que las algas verdaderas. El tiempo de duplicación promedio varía entre 21 horas a 14.7 días y el tiempo promedio de formación de un florecimiento es de 2 días, bajo condiciones óptimas, con períodos de duración de 5 a 7 días y concentraciones de 250,000 células/mL de agua (Svrcek y Smith, 2004). El predominio de cianobacterias en cuerpos de agua es causada por varios factores conjugados donde se implican condiciones como la concentración de nutrientes, morfometría del cuerpo de agua, temperatura del agua, disponibilidad de luz debajo del agua, condiciones de mezclado y la cadena alimenticia (Dukulil y Teubner, 2000).

En regiones templadas, los florecimientos son más frecuentes en verano. En embalses de Ucrania se encontró que como regla general, en los años de baja actividad solar, la formación de florecimientos comienza considerablemente antes (Final de mayo- junio); mantiene su máximo en julio-agosto y se mantiene en octubre (Sirenko, 2004).

3.1.2 Problemas asociados a la presencia de cianobacterias

La presencia de cianobacterias y algún tipo de alga o microorganismo acuático dentro de un sistema de potabilización causa problemas tanto en la infraestructura del sitio de tratamiento y distribución como en la calidad final del agua que sale del proceso, acorta la vida útil de la maquinaria e instalaciones y hace que su mantenimiento sea más frecuente, también confieren un aspecto turbio cuando hay una gran concentración de éstas (OMS, 2004). Pero en el lago o reservorio donde exista el problema de crecimiento de cianobacterias y algas, se desarrollan otros problemas que afectan a

la vida acuática del sitio. La formación de florecimientos en la superficie acuática obstruye el paso de luz solar hacia el fondo del agua, por lo que disminuye la zona fótica lo que conlleva que la flora submarina que realiza fotosíntesis también decaiga. Esto trae como consecuencia un agotamiento de oxígeno disuelto en el agua, lo que afecta al número y salud de peces presentes; se presenta de igual forma, un aumento de la zona anóxica en la profundidad del lago (Chorus y Bartram, 1999).

En las plantas de potabilización, las algas en general, provocan problemas de oclusión de filtros, crecen en canales y conductos que alimentan y distribuyen el agua, esto puede provocar el ensuciamiento e inclusive el taponamiento de los mismos. Son productoras de toxinas, y causan problemas como es el aumento en la mortalidad de animales. Existen antecedentes documentados donde causaron algún problema de salud pública (Svrcek y Smith, 2004). Se estima que más del 50% de estos florecimientos son tóxicos (Roset *et. al.*, 2001). En el rubro de problemas de calidad organoléptica, En Estados Unidos de América los problemas de olor y sabor terro mohoso le cuestan entre 5.8 y 12 millones de dólares a la industria del bagre (Conte *et. al.*, 1996). Otro problema causado por la biomasa y productos extracelulares de cianobacterias dentro de plantas de tratamiento de agua es la formación de THM que depende del pH, relación másica cloro-carbono y su tiempo de contacto además de la temperatura. En una muestra de un cuerpo de agua con florecimiento de *Anabaena fosaquae* se pudieron encontrar, después de una etapa de cloración, 1.1 mg/L de THM totales debida a la biomasa y 0.2 mg/L debidos a sus productos extracelulares (Graham *et. al.*, 1998).

3.2 Definición y clasificación de metabolitos de cianobacterias

Un metabolito es un compuesto orgánico producido por el metabolismo, puede ser un producto intermedio o final. Un metabolito primario está directamente involucrado en el desarrollo de un organismo a diferencia del secundario que usualmente tiene una función para su entorno (Dunn y Ellis, 2005). Los metabolitos de cianobacterias se dividen en 2 tipos: los que causan sabores u olores desagradables al consumidor y los que pueden hacer que el agua no sea segura para su consumo. Todos estos metabolitos representan un problema para la operación de plantas de tratamiento de agua, particularmente en forma de compuestos disueltos, resistentes a procesos convencionales de tratamiento (Ho, 2004).

En particular, serán abordados los metabolitos de cianobacterias confieren sabor y olor al agua (motivo en 1998 y 1999 de la mayor cantidad de quejas por parte de los usuarios del agua proveniente de la Planta Potabilizadora los Berros, lo cual motivó a realizar el presente estudio); en especial el 2-metilisoborneol (MIB) y Geosmina (GSM), por ser ambos los reportados como los más comunes presentes cuando suceden estos tipos de episodios en embalses.

3.2.1 Propiedades fisicoquímicas de Metilisoborneol (MIB) y Geosmina (GSM)

El MIB, (1R-exo)-1,2,7,7-tetrametil-exo-biciclo-[2.2.1]-heptano-2-ol, también conocido como 2-exohidroxi-2-metilbornano, es un terpenoide bicíclico, la estructura (Ilustración 3-1(a)) es un esqueleto formado por hidrógeno, carbono y oxígeno, que tiene un diámetro molecular de 0.6 nm (Considine *et. al.*, 2001).

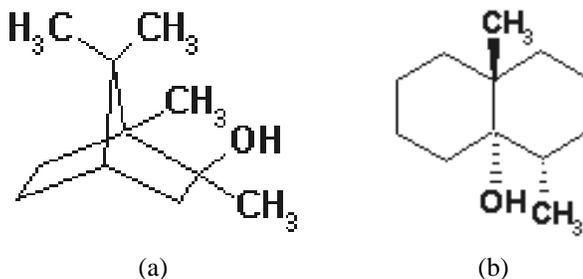


Ilustración 3-1. Estructura química de 2-Metilisoborneol (a), y Geosmina (b).

La Geosmina (GSM) o Trans-1,10-dimethyl-trans-9-decalol, también conocida como octahidro-4- α ,8 β -dimethyl- 4 $\alpha\alpha$ (2H)-naptalenol, es un alcohol alicíclico, fue identificada en 1965 primero en actinomicetes y después en cianobacterias por el año de 1967 como el componente principal del olor terroso en suelo y agua, la estructura (Ilustración 3-1 (b)) se publicó en 1968. El nombre Geosmina es derivado de las palabras griegas “ge” y “osme” que significan tierra y olor respectivamente (Gerber y Lechevalier, 1965).

Algunas propiedades fisicoquímicas de MIB y GSM se presentan en la Tabla 3-2. (Adaptada de Saito *et. al.*, 1996; Durán, 2003; Pirbazari *et. al.*, 1992; Young *et. al.*, 1996; Ho, 2004; Young y Suffet, 1999).

3.2.2 Concentraciones de 2-Metilisoborneol (MIB) y Geosmina (GSM) en cuerpos de agua

Los patrones de aparición de compuestos causantes de olor y sabor observados en sistemas acuáticos son muy complejos, y son resultado de la relación de diferentes organismos y factores ambientales (Jüttner, 1995). Son compuestos producidos por especies de cianobacterias que incluyen *Anabaena*, *Symploca*, *Oscillatoria*, *Phormidium*, *Nostoc*, *Lyngbya Aphanizomenon*, *Oscillatoria*, *Planktothrix*, *Microcystis*, *Phormidium*, *Mocrocoleus*, *Hyella*, *Oscillatoria limosa* y algunos estreptomices como *Nocardia*, *Actinomadura*, *Micromonospora* (Izaguirre *et. al.*, 1999; Ho, 2004; Zimba y Grimm, 2003; Suffet *et. al.*, 1995). GSM y MIB, pueden persistir en células cultivadas en laboratorio por muchos meses (Izaguirre *et. al.*, 1982).

Tabla 3-2. Propiedades fisicoquímicas de MIB y GSM.

Nombre Común	2-Metilisoborneol	Geosmina
Nombre IUPAQ	1,2,7,7-Tetrametil-oxo-biciclo-(2.2.1)heptan-2-ol	trans-1,10-dimetil-trans-9-decalol
Fórmula molecular	C ₁₁ H ₂₀ O	C ₁₂ H ₂₂ O
Número CAS	2371-42-8	19700-21-1
Peso molecular, g/mol	168.28	182.31
Solubilidad a 25 °C, mg/L	194.5	150.0
Presión de vapor, atm	6.68 X 10 ⁻⁵	5.49 X 10 ⁻⁵
Constante de Henry, atm m ³ / mol	5.76 X 10 ⁻⁵	6.66 X 10 ⁻⁵
Punto de ebullición, °C	196.7	165.1
Punto de fusión, °C	162.1 – 163.3	No reportado
Densidad, g/cm ³	0.929	0.949
Índice de refracción	1.47	1.47
Umbral de olor, ng/L	9	4
Umbral de sabor, ng/L	2.5	7.5
Forma	Sólido blanco	Aceite amarillo pálido

MIB y GSM pueden aparecer en ríos y lagos en concentraciones que van desde unos cuantos ng/L hasta 800 - 3,000 ng/L (Whelton y Dietrich, 2004). En algunas granjas dedicadas a la crianza de bagre en el río Mississippi en Estados Unidos se han reportado concentraciones mayores a 700 ng/L de GSM y MIB (Schrader y Dennis, 2005). Concentraciones comunes en algunos embalses de EU oscilan desde unos cuantos ng/L hasta 700 ng/L, y es más común encontrar MIB en órdenes de 3 a 10 ng/L (Zimba y Grimm, 2003). Una concentración de MIB de 78 ng/L se consideró elevada y originó numerosas quejas por los consumidores en el estado de California, aunque se han también presentado quejas en ese mismo estado a partir de concentraciones de 22 ng/L de MIB (Izaguirre y Taylor, 1999). En otras publicaciones se reporta una concentración máxima de GSM de alrededor de 85 ng/L con una media de 15.6 ng/L. (Kim *et. al.*, 1997). En aguas templadas de Australia, con una concentración de 10,000 células/mL de *Anabaena* se detectó una concentración de 100 ng/L de GSM (Jones y Korth, 1995).

3.2.3 Problemas asociados a la presencia de MIB y GSM

El mayor problema que conlleva la presencia de MIB y GSM en cuerpos de agua es la presencia de olor y sabor terro-mohoso en agua (Ho, 2004; McGuire, 1999). La constante aparición de Geosmina puede ser un signo de sinergia entre microalgas y actinomicetos, mientras que el MIB se puede derivar de la actividad de cianobacterias u otras especies de actinomicetos presentes en concentraciones bajas (Eudes *et. al.*, 2003). Existe una relación entre la creciente eutrofización de cuerpos de agua y la intensificación de la ocurrencia de florecimientos. Aunque se han presentado casos de florecimientos en cuerpos de carácter oligotrófico (aguas pobres en sales nutritivas, ricas en oxígeno, con pH neutro o alcalino, generalmente las poblaciones de algas son muy escasas). Los

géneros de cianobacterias hacen difícil la implementación de estrategias de control generales de florecimientos. No hay un patrón global en la ocurrencia de florecimientos y en la toxicidad de ciertas especies (De Figuereido *et. al.*, 2004).

3.2.4 Métodos de extracción de MIB y GSM

En el proceso de análisis del agua donde se sospeche la presencia de metabolitos de cianobacterias, las concentraciones de compuestos de interés (en este caso MIB y GSM) suelen ser del orden de nanogramos por litro, lo que los convierte en compuestos traza presentes en agua. Para poder detectarlos en algún sistema de cuantificación se necesita concentrar el o los analitos de interés para que de esta forma, puedan ser detectados por los aparatos de medición.

Tabla 3-3. Resumen de técnicas de extracción para MIB y GSM.

Nombre	Circuito Cerrado	Basada en membrana	Fase Sólida	MEFSEV
LD, ng/L	<4.0	< 1.0	11.5	< 1
Volumen de Muestra, mL	250	3700	1000	500 – 45
Concentración de MIB y GSM en la muestra, ng/L	20.0	5.0	NR	50.0
Recuperación aproximada, %	80 - 120	10.0	89.0	NR
Tiempo Requerido, min	120	120	40	20 – 30
Características de la prueba	Se basa en el arrastre de compuestos volátiles para ser atrapados en carbón.	Es una modificación del circuito cerrado	Se basa en la polaridad de los compuestos a extraer con respecto a la fase fija.	Poca cantidad de solventes utilizados, simple, es una variante de MEFS
Inconvenientes de la prueba	Si el gas de arrastre no es de flujo uniforme, se pueden tener problemas de reproducibilidad	Se utilizan membranas, lo que aumenta el costo de la prueba con respecto al circuito cerrado	El procedimiento que mayor cantidad de reactivos utiliza, con respecto a las anteriores, no se detalla la precisión de la técnica.	La fibra adsorbente es frágil.

MEFSEV: Micro-extracción en Fase Sólida con Espacio Vacío. LD: Límite de Detección. NR: No Reportado.
EFS: Extracción en Fase Sólida.

Existen varios métodos de extracción de MIB y GSM, como la técnica de extracción líquido-líquido, la destilación con vapor, el método de purga y trampa, el método de circuito cerrado, la extracción basada en membrana, la extracción en fase sólida, la micro-extracción en fase sólida convencional y con espacio vacío. Los métodos más utilizados recientemente para la extracción de

MIB y GSM reportados se muestran en la Tabla 3-3 junto con algunas de sus características (Dean, 2003; Zander y Pingert, 1997; Hassett y Rohwer, 1999; EPA, 1996; Conte *et. al.*, 1996; Lin *et. al.*, 2003; Lloyd *et. al.*, 1998; Sung *et. al.*, 2005; Klausen *et. al.*, 2005). Una explicación más amplia de estos métodos se encuentra en el Anexo II. Es importante resaltar que el método más reportado para extraer MIB y GSM es el de micro-extracción en fase sólida con espacio vacío (Headspace Solid Phase Micro-extraction o HSSPME), debido a que requiere poco tiempo, materiales y tiene uno de los límites de detección más bajos.

3.2.5 Métodos de cuantificación de MIB y GSM

La cuantificación de MIB y GSM presentes en una muestra, luego de que ésta ha pasado por un proceso de extracción, principalmente depende del equipo o personal con el que se cuente para realizarla. La más utilizada es la cromatografía de gases con un espectrómetro de masas acoplado como detector para el análisis de MIB y GSM, no obstante hay otras que son importantes conocer.

3.2.5.1 Análisis de perfil de sabor

Este es un análisis porcentual de sabores donde se usan panelistas y sus siglas en inglés son PFA. Se basa en la ley de Weber-Fencher y cuantifica la percepción humana usando el método de “diferencias notables mínimas”. El análisis valora tanto la intensidad como la descripción del aroma o sabor (por ejemplo grasosos, terroso, mohoso). Es un método que puede ser importante ya que está basado en la percepción humana (Davies *et. al.*, 2004).

Es un método muy relativo ya que se basa en la percepción de pocas personas y la temperatura afecta la intensidad de percepción de MIB y GSM; a concentraciones altas, los incrementos no se perciben (Whelton y Dietrich, 2004).

3.2.5.2 Determinación colorimétrica

Se basa en la medición de un color producto de una reacción química. La absorbancia se contabiliza por medio de una luz con una longitud de onda adecuada. Es un método similar al método de luz ultra violeta. Algunos compuestos orgánicos absorben luz ultra violeta en proporción a su contenido de carbono y es por ello que se utiliza este método en la estimación cualitativa de sustancias orgánicas (OMS, 2004). Se ha probado para Geosmina y MIB con una sensibilidad de 1 mg/L en un litro de muestra (concentración alta de compuestos). Puede tener muchas interferencias por otros alcoholes ácidos orgánicos y fenoles. (Miller *et. al.*, 1999).

3.2.5.3 Cromatografía de gases/espectrometría de masas (CG-EM)

Esa técnica utiliza el método de cromatografía de gases y utiliza como detector un espectrómetro de masas. El gas, después de abrirse paso por la columna cromatográfica, continúa a través de una

columna capilar intermedia en el espectrómetro de masas. La muestra entra a una cámara de ionización donde un choque de electrones impacta las moléculas de la muestra causando ionización y fragmentación de la misma. De ahí se pasa a un analizador de masas el cual utiliza un campo magnético para separar partículas con carga por su masa para pasar por último a un detector (OMS, 2004). La técnica de cuantificación de MIB y GSM más reportada en la actualidad es la CG-EM, ya que tiene un límite de detección bajo, detecta los compuestos específicos y no es arbitraria como en el caso del análisis de perfil de sabor.

3.2.6 Procesos de remoción de cianobacterias, MIB y GSM

El mejor procedimiento para el control de cianobacterias y sus metabolitos es la prevención mediante la reducción de los nutrientes que provienen de la contaminación y de la eutrofización (jabones, descargas industriales, etc.). La reducción de contaminantes introducidos a un embalse se puede lograr, si se reduce la concentración de contaminantes de algunas fuentes, en el caso del aporte de contaminantes puntuales que provienen de aguas negras es necesario implementar procesos avanzados para su tratamiento (Heinzmann, 1998).

Si el problema está presente, ya sea en la presa o en la planta de tratamiento, existen diferentes procesos de remoción de cianobacterias; el tipo de proceso es función del punto (presa, o en la planta de tratamiento) en el que se encuentren estos microorganismos. También dependen de la forma en cómo los metabolitos se encuentren, es decir, si están presentes en forma intra- o extracelular. En el caso de la remoción de compuestos extracelulares, se utilizan procesos de oxidación, a excepción de la cloración y de la oxidación con permanganato de potasio debido a que no son procesos eficientes para remover MIB y GSM, como se verá más adelante. Debemos considerar que los procesos empleados deben cumplir con algunas condiciones, como que los compuestos utilizados sean inocuos en las concentraciones usadas para al hombre, animales y a las plantas, y que sean económicos (Durán, 2003). La Tabla 3-4 ilustra los procesos clasificados según el sitio y la forma en que se encuentren los metabolitos. A continuación se abordarán con mayor detalle los procesos de remoción de metabolitos de cianobacterias.

3.2.6.1 Alguicidas

Si se detecta la presencia de cianobacterias en la presa sin que se detecte un florecimiento un método correctivo es el uso de alguicidas dentro de la presa. Los alguicidas se pueden usar para el control de microorganismos en cortos periodos de tiempo y cuando no haya otra alternativa de control (Chorus y Bartram, 1999). El compuesto más utilizado es sulfato de cobre, la dosis recomendada varía entre 0.1 a 2 mg/L y se requiere un tratamiento posterior al agua para remover el cobre residual del agua (OMS, 2004). No se recomienda para remover toxinas ya que a la larga, el

costo de la remoción con alguicida es mayor que el de un sistema permanente. Además, al morir las cianobacterias y otros microorganismos productores de toxinas, se pueden liberar estos compuestos al agua aumentando el problema. Las especies de algas con el tiempo se pueden hacer resistentes al alguicida lo que vuelve ineficiente el tratamiento (Izaguirre, 1992). Se ha observado que al tratar un embalse contaminado por cianobacterias con cobre, la concentración de GSM en agua aumenta aproximadamente tres veces más respecto a la concentración detectada antes del tratamiento (Sklenar y Home, 1999).

Tabla 3-4. Clasificación de procesos de remoción de cianobacterias y sus metabolitos según abalitos de acuerdo al sitio donde se encuentre el problema y la forma en que se encuentren los metabolitos.

Embalse	Planta de tratamiento	
	Remoción de cianobacterias y metabolitos en forma intracelular	Remoción de compuestos disueltos (Metabolitos extracelulares)
Alguicidas	Tamizado y pre-filtración	Oxidación con cloro y permanganato de potasio
	Filtración lenta	Procesos de Membranas (NF y OI)
	Coagulación-Floculación y Clarificación (Sedimentación o FAD)	CAP
	Procesos de Membranas (MF y UF) CAG	Ozonación
		Oxidación avanzada

CAG: Carbón Activado Granular; CAP: Carbón Activado en polvo; FAD: Flotación con Aire Disuelto; MF: MicroFiltración; UF: Ultra Filtración; NF: Nanofiltración; OI: Ósmosis Inversa

3.2.6.2 Tamizado y pre filtración

Se utilizan mallas para remover basura de la toma de agua. No tienen efecto en la remoción de cualquier célula o toxinas solubles pero se pueden usar para remover agregados de cianobacterias o algas, aunque éstas con el movimiento se pueden romper y eso libera material intracelular (Chorus y Bartram, 1999). En esta operación se ocupan tamices con orificios mayores a 0.3 mm, se puede retener residuos flotantes y semiflotantes; los de malla inferior a 100 µm pueden retener material en suspensión muy pequeño y organismos que no son detectables a simple vista. Esta operación sirve solo como pre-tratamiento para que las bombas, tuberías y filtros no se saturen (Barrientos, 2005).

3.2.6.3 Filtración Lenta

Se realiza con filtros de arena que operan a bajas tasas de flujo y desarrollan una biopelícula. Esta biopelícula, después de un tiempo de operación contribuye a la degradación de sustancias disueltas. Se han reportado tasas de remoción de células de hasta 99 % (McGuire, 1999). Si se operan en la oscuridad se puede prevenir el crecimiento de algas, pero el uso continuo los obstruye fácilmente

(Chorus y Bartram, 1999). Antes del taponamiento del lecho, los filtros lentos de arena son efectivos en la remoción tanto de células como de compuestos disueltos en el agua.

3.2.6.4 Coagulación – Floculación y Sedimentación

La coagulación envuelve las reacciones y mecanismos de una desestabilización química de partículas para promover la formación de partículas más grandes por medio de la floculación, la cual describe el proceso donde el tamaño de las partículas se incrementa debido a su aglomeración. (Tchobanoglous *et. al.*, 2003). La remoción de algas depende del tipo y dosis de reactivos y coagulantes, y del pH de coagulación (Chen *et. al.*, 1998). Algunos reactivos comunes usados para el agua potable incluyen sales de aluminio, hierro y han ganado aceptación recientemente algunos polímeros orgánicos sintéticos. (Chorus y Bartram, 1999). En un estudio realizado por Chow *et. al.*, (1999), se observó que tanto el sulfato de aluminio como el cloruro férrico, utilizados como coagulantes y dosificados a concentraciones comúnmente utilizadas en el tratamiento de agua potable, no causaron lisis de células de *M. aeruginosa*, por lo que no se liberaron compuestos intracelulares como microcistina; aunque el cloruro férrico puede ayudar al crecimiento posterior de algunas cianobacterias al aportar hierro como nutriente. Se ha demostrado también que para *Anabaena circinallis*, y usando sulfato de aluminio, no se incrementó la cantidad de Geosmina en agua, sugiriendo que se presentó una remoción de células intactas, con eficiencias de remoción que variaron entre 57 y 89% en plantas a gran escala (Velzeboer *et. al.*, 1995). Puede ser muy difícil que este proceso remueva material disuelto, en algunos estudios aplicados a la remoción de cianotoxinas, se encontró que una dosis de 60 mg/L de sulfato de aluminio removía de 0 a 39% de microcistina en una planta de tratamiento pequeña (Svrcek y Smith, 2004). Es importante el manejo de lodos y sedimentos, ya que su apelmazamiento u otro mal manejo puede provocar la lisis de células y, con esto la liberación de compuestos intracelulares (Mouchet y Bonnelye, 1998).

3.2.6.5 Coagulación-Floculación y Flotación con aire disuelto (FAD)

La combinación o acoplamiento de la coagulación-floculación con la FAD puede remover células intactas porque el lodo flotante tiende a ser removido más eficientemente que el sedimentado en tanques de flujo horizontal, donde el alga puede morir y después presentar una lisis (WEF *et. al.*, 1998). Los periodos de alta turbiedad frecuentemente causan problemas para la FAD, y cualquier interrupción en el proceso conlleva a un paro de la planta. Por lo tanto, repuestos de aparatos, mantenimiento regular y personal calificado son puntos críticos para el proceso (Mouchet y Bonnelye, 1998). Un ejemplo práctico donde se utilizó la flotación como proceso de remoción de algas en general se realizó en Paris, Francia donde una planta que trata el 15% del total de agua que alimenta esta ciudad, utiliza 3 procesos intercambiables (sedimentación, ablandamiento y flotación)

dependiendo del tipo de agua a tratar que junto con procesos convencionales, ozonación y adsorción. En esta planta se ha podido remover el 90% de algas (Montiel y Welté, 1998).

3.2.6.6 Procesos de Membranas

Los procesos de membrana, particularmente la micro filtración (MF) y la ultra filtración (UF), se vuelven más atractivos, toda vez que estos procesos compiten con los de tipo convencional en cuanto a costo. Pueden remover más del 98 % de células, con evidencia de una proporción importante de células dañadas, pero sin el incremento significativo de productos metabólicos, en especial toxinas en el permeado (Chow *et. al.*, 1998). Un problema que provoca la alta concentración de algas en el agua a tratar, para la UF y MF en la potabilización de agua, es la disminución de la eficiencia de las membranas, el incremento de la presión trans-membranal y la disminución del flux durante los meses de crecimiento de florecimientos (Kwon *et. al.*, 2005).

La ultrafiltración puede remover materia orgánica casi completamente, y se puede ayudar de carbón activado para remover color (Ericsson y Gun, 1996). La NF puede llegar a remover color, y a pesar de que el costo del tratamiento con NF es muy superior, comparado con otros métodos que incluso utilizan carbón activado, se puede obtener agua de mejor calidad y más homogénea. La OI ofrece un tamaño de poro aún más pequeño que la NF, lo que garantizaría su eficiencia y a la vez incrementaría sus costos de operación con respecto a la NF. Se pueden mejorar los procesos de membrana añadiendo procesos anteriores a éste, por ejemplo pre-coagulación (Pikkarainen *et. al.*, 2004).

3.2.6.7 Adsorción con carbón activado

El uso de adsorbentes como el carbón activado, es una de las mejores tecnologías disponibles para tratar el máximo número de compuestos orgánicos naturales, sintéticos y otros contaminantes (Chen, 1999). Se ha reportado que las características del carbón activado, la naturaleza, concentración de adsorbatos y condiciones de reacción incluyendo temperatura y humedad afectan el proceso (Chuang *et. al.*, 2003). La eficiencia de la adsorción se determina con base en isotermas, que es una representación gráfica de la relación entre una cantidad de compuesto adsorbido por el peso del adsorbente y la concentración residual en el agua del compuesto a remover. Este tipo de estudios se ha realizado para geosmina (Chilton *et. al.*, 2002). Cada compuesto requiere un diferente tipo y cantidad específica de carbón para su remoción eficiente; así se ha visto que, con carbón activado en polvo (CAP), el MIB requiere el doble de la cantidad que la GSM necesita para su remoción (Cook *et. al.*, 1998). El CAP se añade intermitentemente al agua tratada en la etapa de coagulación. El carbón activado en granos (CAG) es usualmente aplicado de forma continua, a través de columnas empacadas.

Entre algunos ejemplos de su aplicación para tratar MIB y GSM se pueden nombrar el de Adelaide, Australia, en donde en 3 de 4 muestras colectadas en diferentes plantas se obtuvo la concentración final deseada (10 ng/L para ambos compuestos). En una muestra, que presentó una remoción muy baja de MIB y GSM, se obtuvo también una gran turbiedad del agua y una presencia de CAP en flóculos más grandes y densos, lo que resultó en un tiempo de contacto reducido. La MON de bajo peso molecular mostró una mayor competencia sobre la adsorción de MIB (Newcombe *et. al.*, 2002).

A diferencia del CAP, el CAG puede remover cianobacterias cuando se utiliza en filtros rápidos; la eficiencia de remoción de algas que se ha reportado, sin tratamiento previo alguno, es de 10 a 75% dependiendo de las especies de fitoplancton y 42 % de cianobacterias con post-tratamientos acoplados a la adsorción (Mouchet y Bonnélye, 1998). Para sistemas de CAG, el carbón bituminoso presenta la mejor capacidad de adsorción de MIB seguido de hulla, lignita y carbones de madera (Chen, *et. al.*, 1997). En otro estudio de un proceso convencional, una remoción inicial de GSM (30 a 40%), se incrementó entre 70 y 80%, aplicando CAG como post-tratamiento (Kim *et. al.*, 1997). Para tratar olores y sabores, el CAG ofrece mayor control del proceso que el CAP (Pei, 2003).

La adsorción es una de las tecnologías probadas para el tratamiento de olores y sabores, pero puede ser demasiado costosa para controlar problemas de olor y sabor severos. La ventaja del proceso de adsorción, a diferencia de la oxidación, es que remueve compuestos sin transformarlos por lo que no produce subproductos potencialmente riesgosos en el agua tratada (McGuire, 1999).

3.2.6.8 Oxidación con Permanganato de Potasio y Cloro

El permanganato de potasio es un oxidante fuerte y puede ayudar a la pre oxidación o durante el tratamiento (Sverck y Smith, 2004). Poco se ha publicado sobre su empleo para remover MIB y GSM. En el caso de microcistina, una dosis de 1.0 a 1.25 mg/L de permanganato de potasio es suficiente para llegar a una concentración por debajo de 1 µg/L (Rodríguez *et. al.*, 2007). Un punto negativo de su uso es que se debe tener cuidado, es la dosificación adecuada, para no dañar a las células y causar su lisis y liberar compuestos disueltos.

El cloro no es un oxidante tan fuerte como para controlar MIB y GSM (McGuire, 1999), otro inconveniente es que puede considerarse que puede interferir en la determinación de estos compuestos debido a su olor inherente (Dietrich *et. al.*, 1995); tiene la habilidad de enmascarar olores terrosos y mohosos y esta es una razón por la cual cuando los niveles de cloro libre son bajos se detectan mejor estos aromas (Worley *et. al.*, 2003).

3.2.6.9 Oxidación por Ozono

La ozonación se puede clasificar como un proceso de oxidación convencional si la reacción es vía molecular y como un proceso de oxidación avanzada si se producen radicales libres, por ejemplo, acoplándolo con H₂O₂ y radiación UV (Svrcek y Smith, 2004). El ozono es una sustancia que no representa riesgo ambiental porque en agua se descompone en oxígeno (Muroyama *et. al.*, 2005). A niveles altos de pH se forman los radicales hidroxilos por descomposición del O₃, los cuales atacan y destruyen a MIB y GSM, sus subproductos generalmente son compuestos de bajo peso molecular como aldehídos y cetonas los cuales pueden crear olores flagrantos parecidos a olores de frutas o cítricos (McGuire, 1999). Se logró remover el 100% de MIB y GSM en agua sintética aplicando una dosis de 5 mg/L de ozono (Ho *et. al.*, 2002).

3.2.6.10 Procesos de Oxidación Avanzada

Los procesos de oxidación avanzada se caracterizan por su habilidad de formar fuertes especies oxidantes (el radical hidroxilo en agua). Estos procesos han producido agua biológicamente estable y tienen una menor demanda de cloro (McGuire, 1999). Eficiencias y condiciones de remoción de MIB y GSM de los mencionados casos y los anteriormente expuestos se presentan en la Tabla 3-5.

Tabla 3-5. Resumen de eficiencias y condiciones de tratamientos que remueven MIB y GSM en agua.

Proceso	Eficiencias de remoción	Condiciones y observaciones	Referencia
Adsorción con CAP	90%	100 ng/L de MIB y GSM al inicio. Dosis de CAP: 25 para remover MIB – 10 para remover GSM mg/L. La adsorción de MIB y GSM depende de la concentración y tipo de MON presente en al agua.	Cook <i>et. al.</i> , 2001
Adsorción con CAG	70 – 80%	60 ng/L de MIB y 80 ng/L de GSM al inicio. Las eficiencias de filtros con CAG pueden ser de 60% para GSM y 80% para MIB después de 12 meses de operación.	Kim <i>et. al.</i> , 1997
Cloro	<30% a dosis altas de ClO ₂	El cloro no remueve MIB y GSM, solo enmascara el olor y sabor.	McGuire, 1999
O ₃	85% de MIB	Concentración de ozono: 3.75 mg/L, tiempo de reacción: 1 min.	Brijesh, 2002
O ₃ /H ₂ O ₂	80% de MIB, 90% de GSM	Dosis de 2 mg/L de O ₃ con una relación H ₂ O ₂ /O ₃ de 0.2.	Koch <i>et. al.</i> , 1992
O ₃ /UV	90% de MIB, 100% de GSM	Dosis de O ₃ : 4 mg/L y 0.54 W/cm ² s de radiación UV.	Collivignarelli <i>et. al.</i> , 2002
TiO ₂ /UV	100%	Dosis de TiO ₂ : 1%, Fotones: 2.15X10 ⁻⁵ Einstein/min, MIB se degradó en 30 min, GSM en 60 min Concentración inicial; 2000 ng/L de MIB y GSM.	Lawton <i>et.al.</i> , 2003

Ejemplos de estos tipos de procesos encontramos a la fotocatalisis con dióxido de titanio, y al reactivo de Fenton. Estos procesos son utilizados para la oxidación de compuestos recalcitrantes,

degradan tanto compuestos orgánicos como inorgánicos, y se ha utilizado en suelo y agua. Para el caso del tratamiento de agua, la fotocatalisis con dióxido de titanio (Lawton *et. al.*, 2003) ha demostrado ser efectivo en la remoción tanto de MIB como de GSM. Y se ha probado el reactivo de Fenton como un método eficaz para degradar microcistina (Bandala *et. al.*, 2004; Gajdek *et. al.*, 2001) pesticidas y MON en agua (Murray y Parsons, 2004a; Saltmiras y Lemley, 2002; Katsumata *et. al.*, 2005). En la actualidad, no se han encontrado reportes acerca del empleo del reactivo de Fenton para degradar MIB y GSM, en particular, acoplado el proceso de oxidación avanzada con FAD.

3.3 Legislación aplicable a cianobacterias, olores y sabores

Las concentraciones máximas de cianobacterias, olores y sabores de algunos países para agua potable se muestran en la Tabla 3-6. (OMS, 2004; NRMMC, 2004, Ikai *et. al.*, 2003).

Es de notarse que los parámetros para legislar tanto cianobacterias como olores y sabores pueden ser ambiguos si observamos que algunas normas como la Australiana, la Mexicana y la de la OMS demandan que el olor y sabor solamente tiene que ser aceptable para la mayoría de los consumidores, lo cual no quiere decir que no sea detectable.

Tabla 3-6. Regulaciones concernientes a cianobacterias, olor y sabor a nivel internacional.

País/Organismo	Cianobacterias	Olor y sabor
Estados Unidos*	Considerado como posible contaminante	Umbral de olor de 3 en la escala de perfil de olor y sabor
Japón	---	10 ng/L para MIB y GSM
Australia	Niveles de alerta para monitoreo y búsqueda de ayuda	Aceptable para la mayoría de los consumidores
México	---	Aceptable para la mayoría de los consumidores

En Estados Unidos se utiliza la prueba de umbral de olor, donde 3 unidades de concentración de olor y sabor detectable por el humano es el límite máximo, pero tampoco otorga conocimiento sobre el tipo de olor y sabor que se detecta por los panelistas participantes en el análisis. En Japón existe una legislación más precisa en cuanto a olor y sabor terro mohoso ya que existen tanto compuestos específicos a detectar (MIB y GSM) como límites en sus concentraciones. La legislación mexicana, aborda la calidad del agua para consumo humano en cuanto a olor y sabor dentro de la NOM-127-SSA1-1994 (DOF, 1996) titulada “Salud Ambiental, Agua para uso y Consumo Humano-Límites Permisibles de Calidad y Tratamientos a que debe Someterse el Agua para su Potabilización”. Advierte solamente que el agua debe tener sabor y olor aceptables si son tolerables para la mayoría

de los consumidores, siempre que no sean resultado de condiciones objetables desde el punto de vista biológico o químico. La norma no cuantifica directa o indirectamente este valor. Los lineamientos australianos en materia de olores y sabores mencionan que pueden no afectar necesariamente a la salud, pero que deben ser estéticamente aceptables.

Para que los consumidores no piensen que si su agua potable tiene un olor y sabor “malo” no es segura, las autoridades encargadas del suministro de agua deben encaminar sus esfuerzos para proveer agua potable segura si sus regulaciones no proveen normas para olores y sabores. En el análisis final de calidad organoléptica está el punto principal donde los consumidores juzgan el agua para su uso y también el desempeño de sus autoridades (McGuire, 1995).

3.4 Generalidades del reactivo de Fenton

Esta reacción fue observada por primera vez en 1894 por H. J. Fenton, cuando describió la oxidación de alcoholes en presencia de H_2O_2 y $Fe(H_2O)_6^{2+}$. El reactivo de Fenton se refiere a la mezcla de peróxido de hidrógeno y sales de metales de transición (generalmente sales de hierro). Las reacciones tipo Fenton son reacciones análogas de peróxidos con complejos metálicos en sus estados de oxidación bajos (Masarwa *et. al.*, 2005). La utilidad de estas reacciones no se reconoció hasta 1930, cuando se describió un mecanismo.

El proceso de Fenton es un proceso de oxidación avanzada (POA) donde hay producción de radicales hidroxilo mediante la reacción de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) utilizando una sal de un metal de transición como catalizador. (Lipezynska-Kochani, 1994). Las sales de hierro son las más utilizadas (cloruro férrico o sulfato ferroso). Pero otros metales como el Cu(I), Co(II), Mn(III), también pueden transferir electrones. Las reacciones de oxidación avanzada mediante Fenton no son específicas ya que la reacción puede degradar compuestos orgánicos e inorgánicos (Arslan y Balcioglu, 1999).

En este proceso, el radical hidroxilo, es producido durante la descomposición de peróxido de hidrógeno. En la presencia de sales ferrosas la reacción general de producción es la siguiente



Sin embargo, esta reacción no explica el aumento de la capacidad oxidante del sistema. Actualmente se sabe que la especie responsable del aumento del poder oxidante es el radical ($\bullet OH$) altamente reactivo, el cual se forma cuando el ión ferroso o férrico reacciona con el peróxido en solución acuosa (Barrientos, 2005).

3.4.1 Principio y química del reactivo de Fenton

El peróxido de hidrógeno al reaccionar con hierro forma radicales hidroxilos altamente reactivos. Las reacciones que se producen con el hierro son las siguientes (Waddell y Mayer, 2003)



El superóxido, dominante a pH neutro, y el peróxido de hidrógeno pueden contribuir a la formación de radicales por la siguiente reacción general.



En la presencia de compuestos orgánicos, el $\text{OH}\cdot$ formado por la reacción de Fe^{2+} con H_2O_2 puede iniciar un mecanismo de degradación de solutos disueltos; Los radicales $\text{OH}\cdot$ pueden reaccionar con sustratos orgánicos (Gallard y De Laat, 2001) de la siguiente manera.



Los radicales R pueden oxidarse por el Fe (III) regenerando Fe (II) o siendo reducidos por Fe (II), regenerando un sustrato similar (Gallard y De Laat, 2001).



Sawyer (1997) menciona que la química de la reacción de Fenton implica la formación de hidroperóxido (ROOH). Esta reacción se lleva a cabo junto con los metales de transición reducidos [Fe(II) , Cu(I) y Co(II)].

No existe todavía un consenso sobre todas las reacciones involucradas en las reacciones tipo Fenton, algunas teorías sobre la forma de oxidar compuestos sugieren que el radical $\cdot\text{OH}$ libre no es un reactivo y que el hierro reacciona directamente con los sustratos (Sawyer *et. al.*, 1993). Por otra parte, se han propuesto reacciones reversibles entre Fe^{2+} y H_2O_2 , cuya reactividad se enfoca hacia el complejo hierro y no con el radical $\cdot\text{OH}$ (Wink *et. al.*, 1995). En un estudio realizado sobre la

oxidación del complejo ácido mandélico-hierro con peróxido de hidrógeno, concluyeron que tanto el hierro y los radicales hidroxilo están involucrados en la reacción (Walling y Amarnath, 1982).

3.4.2 Tipos de procesos Fenton

El proceso de Fenton se puede clasificar por el estado líquido o sólido del hierro y del H₂O₂ en que se aplica, comúnmente llamada “fase” de la siguiente forma.

Tabla 3-7. Tipos de procesos de Fenton.

Clasificación	Características
Fase Homogénea	La reacción se hace en medio líquido común al Hierro y al H ₂ O ₂ Si se añaden sales de hierro, éstas pueden funcionar como coagulantes
Fase Heterogénea o soportado	El hierro o su catalizador está dispuesto en soportes como zeolitas

Las reacciones tipo Fenton pueden ser asistidas con radiación UV y solar (Foto-Fenton) y con producción electroquímica (Electro-Fenton) y con ello, lograr mayores velocidades de producción de radicales. La radiación del sol –presenta rayos ultra violeta de un cierto intervalo de longitud de onda - puede atacar a moléculas orgánicas rompiendo enlaces y generando radicales libres aunque generalmente se necesitan tiempos muy largos de exposición. En el reactivo de Fenton clásico se produce una cantidad significativa de lodos con hierro debido a que el Fe²⁺ no se regenera (Qiang, 2002). Para acortar el tiempo de descomposición se pueden aplicar rayos UV, utilizando lámparas que emiten radiación UV con mayor energía que la luz UV, lo que permite mejorar la eficiencia del proceso en ambas fases (Chu, *et. al.*, 2004).

También se puede hacer más rápida la velocidad de oxidación por el proceso de Fenton mediante electro generación de peróxido de hidrógeno y hierro. El proceso electro - Fenton puede generar •HO por la oxidación simultánea de O₂ por medios electroquímicos en presencia cantidades catalíticas de iones de hierro. El principal inconveniente del electro Fenton son las reacciones “parásitas”, que compiten con la electrólisis de los contaminantes disminuyendo la eficiencia del proceso de remoción de un contaminante dado (Wang *et. al.*, 2004).

3.4.3 Parámetros que influyen el proceso de Fenton

Los parámetros que más influyen en el proceso de Fenton son el pH, la dosis de reactivos, la temperatura y la cantidad de luz visible o UV. A continuación se resume la influencia de estos parámetros en una tabla de acuerdo con lo publicado por López *et. al.*, (2005); Kang y Hwang, (2000); Bressan *et. al.*, (2004); Horvárh y Stevenson, (1993); Oliveros *et. al.*, (1997), Deng y Englehardt, (2006).

Tabla 3-8. Tabla resumen de los principales parámetros que influyen en la reacción de Fenton.

Parámetro	Característica
pH	<p>El pH óptimo de la reacción de Fenton clásico se encuentra en el intervalo de 2 y 5. A un pH menor, el producto $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ reacciona lentamente con H_2O_2 produciendo menos radicales $\bullet\text{OH}$. El efecto neutralizante de H^+ sobre $\bullet\text{OH}$ es más importante y se puede inhibir la reacción entre Fe^{3+} y H_2O_2.</p> <p>A un pH arriba del óptimo, la ausencia de H^+ inhibe la descomposición de H_2O_2 el cual se descompone en H_2O y O_2 a un pH mayor de 7.5. También se forma hidróxido de hierro el cual precipita, CO_3^{2-} y HCO_3^- neutralizan los radicales $\bullet\text{OH}$. El potencial de oxidación decrece ($E_0 = 2.8\text{V}$; $E_{14} = 1.95\text{V}$ para pH de 0 y 14 respectivamente).</p>
Dosis de reactivos	<p>Determinan costos operativos y eficacia del proceso. La remoción de orgánicos se incrementa con el incremento de la concentración de hierro.</p> <p>El exceso de hierro puede producir más cantidad de lodos y aumenta la conductividad.</p> <p>El exceso de H_2O_2 puede producir flotado de líquidos por la producción de O_2.</p>
Temperatura	<p>En el caso del tratamiento de aguas residuales muy concentradas, se puede elevar a 70 °C, esta temperatura se puede facilitar con la reacción naturalmente exotérmica.</p> <p>Altas temperaturas, pueden causar que H_2O_2 se descomponga.</p>
Luz UV o visible	<p>La presencia de radiación mejora la reducción de Fe^{3+} a Fe^{2+} y la fotólisis de H_2O_2, lo que se traduce en una mayor velocidad de reacción.</p>

3.4.4 Aplicaciones del reactivo de Fenton

Existen pocos reportes de aplicación del reactivo de Fenton a nivel industrial y es menor aún la información publicada sobre la aplicación para tratar agua destinada al consumo humano. La mayor parte de la información donde se utiliza el reactivo de Fenton en agua es para tipo residual y en lixiviados. Casos donde se utilizó a nivel laboratorio el reactivo de Fenton para remover compuestos presentes en agua para suministro se puede mencionar a Murray y Parsons, (2004a) para remover MON a nivel laboratorio en agua sintética donde el pH óptimo fue de 5. También se utilizó agua de un río que entra a un proceso de potabilización (Murray y Parsons, 2004b). En ambos casos se removió mediante Fenton y Foto-Fenton el más del 90% de Carbono Orgánico Disuelto y Absorbancia a 254 nm.

Tang y Tassos (1997) estudiaron la degradación de trihalometanos encontrando remociones de 85% de bromoformo. También se ha estudiado la remoción de microcistina-LR con resultados de remoción total en 30 minutos (Gajdek *et. al.*, 2001, Bandala *et. al.*, 2004). En el Anexo III, se encuentra una revisión de estudios de remoción de contaminantes mediante el reactivo de Fenton.

Una aplicación industrial de un proceso tipo Fenton donde se utiliza la radiación solar para asistir la reacción tiene lugar en una empresa encargada de tratar aguas producto de lavado de envases de

plaguicidas en invernaderos en la región de Almería, España. En esta empresa se tratan alrededor de 200 litros de agua por hora (Fernández, 2007). Otra aplicación industrial del reactivo de Fenton es para el tratamiento de aguas subterráneas contaminadas con compuestos orgánicos (Reardon, 2007).

3.5 Generalidades del proceso de flotación con aire disuelto (FAD)

Cuando la densidad del material suspendido es bajo, como en el caso de las algas y cianobacterias, algunas veces es más fácil hacerlas flotar que esperar a que sedimenten. Además, las cianobacterias cuentan con vesículas de aire que hacen que la densidad relativa de estos microorganismos sea menor que la del agua. Debido a eso, la flotación con aire disuelto generalmente puede ser muy efectiva para remover estos microorganismos (Farmerie, 1999). La separación se consigue introduciendo finas burbujas de gas, normalmente aire, en la fase líquida. Las burbujas se adhieren a las partículas, y hacen que ellas suban hasta la superficie del líquido (Edzwald, 1992). La flotación con aire disuelto tiene 2 tipos principales de uso: a) para clarificación de agua potable y residual, y b) para espesamiento de lodos activados y grasas (WEF *et. al.*, 1998). En nuestro caso, nos interesa principalmente la FAD para clarificación de agua potable.

3.5.1 Definición de FAD

Es una operación unitaria basada en la separación por gravedad, donde burbujas de aire se introducen cerca del fondo del tanque que contiene el agua a tratar. Como las burbujas ascienden, se adhieren a la materia particulada y floculante, lo que hace que las partículas lleguen a la superficie y sean removidas como residuos, el líquido clarificado se puede filtrar para remover algún residuo particulado (Crittenden, 2005). Como en otros procesos de separación por gravedad, hay una coagulación y floculación anterior a la FAD. El agua es introducida en la zona de contacto cercana al fondo del tanque. En el sistema continuo existe una pared que separa la zona de contacto con la de clarificación. En el fondo del tanque se encuentra un flujo de burbujas llamada agua blanca con burbujas de 10 a 100 μm de diámetro (Edzwald, 1995; Haarhoff y van Vuuren, 1995; Farmerie, 1999) que se adhiere a los flóculos haciéndolos flotar, y reduciendo su densidad relativa. Las partículas ascienden formando una capa delgada de sólidos que se conoce como “flotado”, la cual se remueve y colecta por arrastre de una forma parecida a las “natas” de grasa.

En los sistemas de flotación con aire disuelto, el aire se disuelve en el agua a una presión de varias atmósferas, y a continuación se libera la presión hasta alcanzar la atmosférica a través de una válvula reductora de presión. Esto provoca que el aire deje de estar en disolución y que se formen diminutas burbujas distribuidas por todo el volumen de líquido. Estas burbujas al adherirse a la

partícula de baja densidad formada en la floculación provocan que la misma ascienda más fácilmente a lo que puede sedimentar (Haarhoff y van Vuuren, 1993).

3.5.2 Factores de Influencia

Los sistemas de FAD a gran escala generalmente se operan de manera continua y con recirculación, aunque también existen los diseños donde todo el caudal se presuriza o parte de él sin recirculación. No es muy recomendable utilizar este tipo de sistemas cuando el agua proviene de un proceso de coagulación-floculación ya que los flóculos se pueden romper cuando el caudal es liberado a presión atmosférica (WEF *et. al.*, 1998).

Los criterios de diseño son variados, pero se pueden dividir en bloques:

1. El pre-tratamiento, el cual tiene que ver más con la coagulación y floculación antes de la entrada al proceso. En este grupo se tienen principalmente al tipo y dosis de coagulante, así como el tiempo y la intensidad de mezclado. Las condiciones de reacción durante la fase de floculación influye en la estructura de los flóculos y, por consecuencia, en su eficaz separación por flotación (Klute *et. al.*, 1995).
2. El proceso de flotación, en el cual se tiene principalmente como variable, el tiempo de flotación o contacto de burbuja-partícula.
3. EL sistema de saturación y adición de agua con aire disuelto. Los parámetros involucrados son la presión del aire, temperaturas, tipo de saturador, la recirculación.

En la Tabla 3-9 se muestran los criterios de diseño que también gobiernan la operación de los sistemas de FAD (adaptada de Edzwald, 1995; WEF *et. al.*, 1998; Haarhoff y van Vuuren., 1993).

Tabla 3-9. Criterios de Diseño de equipos de FAD para Clarificación.

Pre-tratamiento	Flotación	Sistema de saturación
Intensidad de mezclado y agitación	Carga hidráulica	Tipo de saturador (empacado, no empacado)
Dosis de coagulantes y tipos	Tiempo de flotación	Presión del saturador
Tiempo de coagulación	Área de flotación	Porcentaje de Recirculación
Tiempo de floculación	Profundidad	Carga hidráulica
		Dosis de aire

Una tabla más detallada, la cual presenta parámetros y valores de trabajo para clarificación de agua con fines de potabilización, se encuentra en el Anexo IV del presente trabajo.

El tanque de flotación se divide en 2 zonas, la de contacto y la de flotación. La primera tiene como propósito facilitar la adhesión de las burbujas a las partículas y la segunda sirve para que los aglomerados de flóculos y burbujas emerjan a la superficie (Edzwald, 1995).

La FAD tiene la ventaja, respecto a la sedimentación, de poderse operar a más altas cargas superficiales (Kwon *et. al.* 2005), estas cargas pueden llegar a ser hasta 50% mayores que en sedimentación (Farmerie, 2006b), debido a que la velocidad de ascenso de un flóculo puede ser mayor a su velocidad de sedimentación. La velocidad de ascenso se ve mejorada en gran medida con la adhesión de burbujas y la turbulencia, aunque si es demasiada puede haber un rompimiento del flóculo que afectaría negativamente la flotación (Leppinen *et. al.*, 2001).

Quizás el parámetro más importante para el buen funcionamiento de un sistema de FAD en aguas para potabilización es la dosis de aire. Se refiere a la cantidad de aire que se requiere aplicar para hacer flotar una masa dada de sólidos alimentados (WEF *et. al.*, 1998). La presión de saturación del agua debe estar en el intervalo de 60 a 85 PSI (Farmerie, 2006a; Haarhoff y van Vuuren, 1995; French *et. al.*, 2000). Presiones de 75 PSI son recomendables para una operación estable y eficiente para el espesamiento (Chung y Kim, 1997).

3.5.3 Aplicaciones de la flotación con aire disuelto

La flotación con aire disuelto tiene 2 tipos principales de usos: a) para clarificación de agua potable y residual, y b) para espesamiento de lodos activados y grasas (WEF *et. al.*, 1998). Las características de la materia a separar y las condiciones de operación de la FAD por lo general son: partículas de baja densidad (como algas), materia orgánica disuelta (color natural), aguas con turbiedad baja o moderada, que después de la coagulación-floculación producirán flóculos de baja densidad, y preferentemente aplicar baja temperatura.

En agua residual industrial se han estudiado diversos usos en los que destacan la remoción de aceites y grasas, en las industrias cosmética, de alimentos, textil y en la industria asfáltica (Coopmans y Schwarz, 2004; Wasowski, 1995; Viitasaari *et al.*, 1995), donde la eficiencia para remover aceites es superior al 99% utilizando sulfato ferroso (Al-Shamrani *et. al.*, 2002). En el tratamiento de agua natural sus usos se han reportado para la remoción de cianotoxinas, MON, grasas y aceites, *Cryptosporidium parvum*, toxinas, agua pluvial y aguas de lavado de filtros (Offringa, 1995; Bunker *et. al.*, 1995; Bourgeois *et. al.* 2004; Hall *et. al.*, 1995; Farmerie, 2006a; Teixeira y Rosa, 2006; Bernard *et. al.*, 1995).

En clarificación de agua natural, la FAD se probó para tratar aguas de poca turbiedad llegando a la conclusión que el nuevo sistema ofrecía mayor flexibilidad, con respecto a la sedimentación, para

alcanzar regulaciones futuras y más flexibilidad en la selección de coagulante y una operación posterior de filtrado (Johnson *et. al.*, 1995). La ventaja de la FAD, cuando se utiliza para clarificación, permite corridas más largas de filtros (Ferguson *et. al.*, 1995). La clarificación de algas mediante FAD presenta condiciones un poco diferentes respecto a las de los coloides como se muestran de manera comparativa en la Tabla 3-10 (Adaptada de Pieterse y Cloot, 1997).

Tabla 3-10. Características físicas entre coloide y algas en general.

	Alga	Coloide
Tamaño, m	10 a 10^{-3}	$10^{-3} - 10^{-1}$
Densidad, g/mc ³	1.02	3
Morfología	Compleja	Simple
Figura	Esférica a alargadas	Esféricas a subesféricas

No olvidemos que sobre todo, las algas (y cianobacterias) son organismos vivos que realizan variados procesos metabólicos. Estudios sugieren que una planta bien operada, basada en coagulación química, puede ser capaz de alcanzar 99 % de remoción de huevos de *Cryptosporidium parvum* (Hall *et. al.*, 1995). La FAD acoplada con NF en estudios de laboratorio demostraron ser muy eficientes para remover *M. aeruginosa* y microcistina en agua potable, así como garantizó un control por sub-productos y otros microcontaminantes presentes en agua (Teixeira y Rosa, 2006).

4 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

La metodología experimental se dividió en tres etapas: 1) Implementación de técnicas analíticas, 2) muestreo y caracterización de agua y 3) realización de pruebas de tratamiento.

En la primera etapa se realizó la implementación de la técnica de Micro-extracción en Fase Sólida (MEFS) acoplada a la Cromatografía de Gases- Espectrometría de Masas (CG-EM).

En la segunda etapa, durante toda la duración del proyecto y en especial durante el segundo semestre del año 2006, se aplicó un programa de muestreo periódico para caracterizar y determinar los niveles de MIB y GSM en el agua cruda o influente y efluente de la planta potabilizadora “Los Berros” (PPLB), así como de las principales presas (Valle de Bravo y Villa Victoria) que abastecen esta planta. El programa se realizó durante la época que comprende los meses de mayor crecimiento y decaimiento de cianobacterias. En las muestras de agua colectadas se determinaron, por una parte, los siguientes parámetros fisicoquímicos de campo: temperatura, pH, oxígeno disuelto y conductividad. Por otra parte, para esas mismas muestras se midieron en laboratorio parámetros como sólidos suspendidos totales (SST), turbiedad y color los cuales son indicadores indirectos del crecimiento de cianobacterias.

La tercera etapa consistió en la realización en laboratorio de pruebas de tratamiento del influente de la PPLB aplicando el reactivo de Fenton clásico (coagulación-floculación-oxidación avanzada) y la Coagulación-Floculación con Sulfato de Aluminio, ambos acoplados a la sedimentación y a la flotación con aire disuelto (FAD). Las pruebas estuvieron basadas en diseños experimentales. Los resultados fueron analizados estadísticamente y modelos matemáticos se desarrollaron a partir de ellos para calcular las condiciones óptimas tanto técnicas como económicas de remoción de MIB, GSM, Turbiedad, Color y SST. También se midieron las absorbancias de cada muestra a 254 y 272 nm.

4.1 *Sitio de estudio*

Los sitios de estudio se concentraron en la obra de toma de dos presas (Valle de Bravo y Villa Victoria), en el tanque de homogeneización de agua cruda de la planta de tratamiento de agua para suministro de agua (Planta potabilizadora “Los Berros”). Todas ellas pertenecientes al Sistema Cutzamala (Ilustración 4-1).

4.1.1 Programa de muestreo y caracterización del agua tratada

Los muestreos iniciaron en el período de crecimiento algal (Junio de 2006), que se presenta cuando el tiempo de exposición a la luz solar es mayor y la temperatura aumenta, y terminaron en época de

invierno o de decaimiento (Enero de 2007). Los parámetros analizados en campo fueron: pH, oxígeno disuelto, conductividad, temperatura. Los parámetros medidos en el laboratorio fueron: concentración de MIB y GSM, color, turbiedad, absorbancia a 254 y 272 nm, SST.

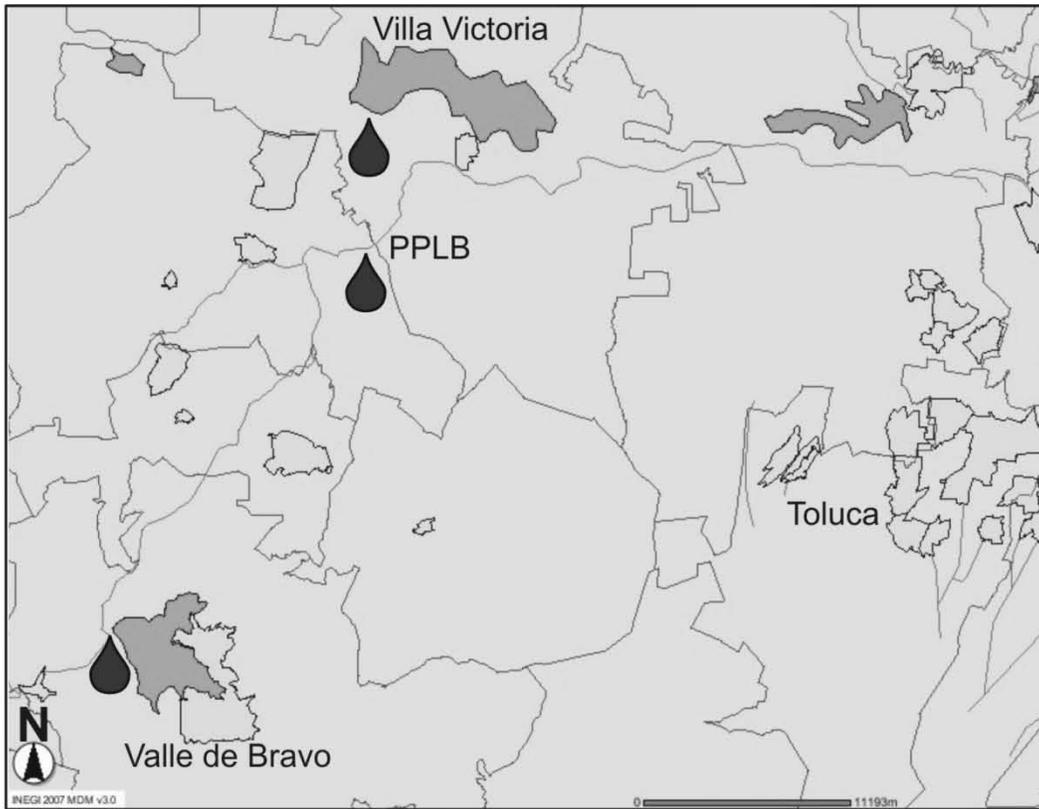


Ilustración 4-1. Localización de los sitios de Muestreo de agua (Mapa digital de INEGI, 2007).

El muestreo de agua en la planta y en las dos presas abastecedoras se realizó procurando que fuera aproximadamente a la misma hora, el mismo día de la semana y en el mismo punto. Las presas elegidas para el estudio debido al mayor porcentaje de caudal aportado a la PPLB en el año 2005 y a los problemas de eutrofización observados, fueron la de Valle de Bravo y la de Villa Victoria.

El muestreo de agua en la presa Valle de Bravo se realizó en la obra de toma a nivel superficial, la cual se localiza al noreste de la presa (Fotografía 4-1) La obra de toma consiste en una construcción con compuertas sumergidas que se abren, a diferentes profundidades, y según el caudal que se necesite suministrar. Este punto es el ideal para el muestreo del agua que se envía a la PPLB, ya que el agua de esta presa se conduce hacia la PPLB, sin ser todavía mezclada con agua de otras presas abastecedoras. Después de la toma, el conducto transportador de agua está compuesto de tubería cerrada, lo que implica un difícil acceso para el muestreo.



Fotografía 4-1. Punto de muestreo de agua en la presa Valle de Bravo.

El punto de muestreo de agua, en la presa Villa Victoria, fue el canal de conducción hacia la PPLB (Fotografía 4-2). El canal se encuentra aproximadamente a 5 m por debajo del nivel superficial del agua en la presa.



Fotografía 4-2. Punto de muestreo de agua en la presa Villa Victoria.

El muestreo del influente de la PPLB se realizó en los Canales Parshall situados inmediatamente después del tanque receptor de aguas crudas, antes que la adición de Cloro y Sulfato de aluminio. Existen cinco módulos de iguales características, la toma de muestras se realizó en los canales que conducen agua a los módulos D y E. Dichos módulos fueron seleccionados al azar (Fotografía 4-3)



Fotografía 4-3. Punto de muestreo del influente de la PPLB.

En el caso del efluente, la toma de muestras se realizó en la tubería que conduce el agua tratada al canal de bombeo y de distribución (Fotografía 4-4). Dicha tubería conecta al tanque de homogenización de agua potable con la estación de bombeo de agua.



Fotografía 4-4. Punto de muestreo del efluente de la PPLB.

La toma de muestra de agua para las pruebas de tratabilidad se llevó a cabo lo más cercano posible al centro del tanque de recepción de aguas crudas (Fotografía 4-5), para evitar al máximo la mezcla con lodos de sulfato de aluminio, y evitar la presencia del coagulante en las pruebas de tratabilidad ya que en este tanque, desembocan dos tuberías principales, la primera es en donde confluyen y se mezclan las aguas crudas provenientes de las presas que abastecen a la PPLB. Dicha tubería está situada al este del tanque, en el fondo del mismo. La corriente del agua en el tanque va del este al

oeste, por lo que dicha tubería se encontraría al inicio de la corriente. Al noreste del tanque se encuentra una segunda tubería; en ella desemboca el agua que se retorna al proceso (compuesta del agua de retrolavado de filtros, la cual contiene lodos de espesamiento con sulfato de aluminio).



Fotografía 4-5. Punto de toma de muestras de agua para pruebas de tratabilidad.

4.2 Materiales y reactivos

Se utilizaron dos tipos de equipos para realizar los experimentos. El primero, para realizar las pruebas de coagulación-floculación-sedimentación, fue un equipo de jarras convencional marca Phipps y Bird™ modelo PB-700 (Fotografía 4-6) con 6 agitadores o paletas. Este sistema presenta un dispositivo para regular la velocidad de agitación de 0 a 300 rpm. Las paletas tienen 7 por 5 cm de área. Este equipo requiere vasos de precipitados de 1 L como reactores.

El segundo sistema experimental fue un equipo de flotación con aire disuelto en lote (similar al de pruebas de jarras) marca ECE modelo DBT6 (Fotografía 4-7); provisto de un dispositivo de agitación variable de 0 a 330 rpm, con 6 agitadores de paletas, que cuenta con 6 válvulas sinoidales de inyección de agua y un recipiente saturador de agua con aire. Para este equipo son necesarias 6 jarras de acrílico graduadas de 1 L con válvulas para recolección del clarificado.



Fotografía 4-6. Equipo convencional de prueba de jarras.



Fotografía 4-7. Equipo de prueba de jarras y FAD.

Los reactivos utilizados en las pruebas de tratamiento del influente de la PPLB fueron:

1. Para el ajuste de pH se utilizó una solución 1N de ácido sulfúrico, preparada con ácido sulfúrico con 97.3% de pureza, marca Baker y una solución de hidróxido de sodio 0.5N, preparada a partir de perlas con un grado de pureza del 98.2%, marca J. Baker™
2. Los reactivos utilizados en las pruebas de tratabilidad fueron sales de sulfato de aluminio $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ con pureza de 99% marca J. T. Baker™, sulfato ferroso hepta hidratado Reasol™ con 99% de pureza respectivamente además de peróxido de hidrógeno Merck™ al 30%.

3. Para detener la reacción de oxidación avanzada se utilizó una solución al 10% de tiosulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) con 99% de pureza, marca Reasol.

Los cálculos realizados para la preparación de las soluciones utilizadas en las pruebas de tratamiento se presentan en el Anexo V.

Se utilizaron además jeringas de 1mL y 3mL, pipetas automáticas para dosificar los coagulantes, el peróxido de hidrogeno y ajustar pH el cual se midió con un equipo multi paramétrico 4 Star de Orion™. La temperatura en todas las pruebas fue la ambiental (aproximadamente 20°C).

4.3 Condiciones iniciales de las muestras de agua a tratar

Para reducir el efecto del cambio de tipo de agua y garantizar una concentración inicial de MIB y GSM en el agua a tratar, se prepararon muestras sintéticas de agua proveniente del influente de la PPLB para las pruebas de tratabilidad. Basados en los resultados obtenidos en el periodo de muestreo, y referencias en la literatura, la concentración teórica deseada de ambos lotes de agua se fijó cercana a los 150 ng/L para MIB y 100 ng/L. de GSM. Las pruebas de tratamiento se realizaron en 2 diferentes fechas a lo largo del periodo de estudio. Las pruebas de Coagulación-Floculación-Sedimentación con Sulfato de aluminio y las de Reactivo de Fenton-Sedimentación se realizaron en el mes de noviembre de 2006, las pruebas donde se empleó DAF comenzaron en la primera semana de marzo de 2007. Las condiciones iniciales y finales de las muestras en los 2 periodos se muestran a continuación (Tabla 4-1).

Tabla 4-1. Condiciones del agua sintética al inicio y final de las pruebas de tratabilidad.

Periodo	Etapas de las pruebas	Turbiedad, UNT	C, U PtCo	UV 254, cm^{-1}	UV 272, cm^{-1}	SST, mg/L	MIB, ng/L	GSM, ng/L
Noviembre	Inicio de pruebas	23.05	185.50	0.1155	0.093	29.5	134.20	82.92
	Final de pruebas	23.63	169.00	0.1175	0.102	29	131.0	106.6
Marzo	Inicio de pruebas	14.08	87.00	0.04	0.03	19.75	275.04	61.61
	Final de pruebas	13.46	83.50	----	----	21.25	290.48	60.71

Se caracterizaron los blancos en el final de las pruebas de tratamiento con el objeto de ver si las características pudieron haber cambiado. En la primera fecha de muestreo, la concentración de MIB en el influente fue de 36.7 ng/L y la de GSM se encontró en 41.7 ng/L.

4.4 Técnicas Experimentales de las Pruebas de tratabilidad

A continuación se describen los diseños de experimentos, los sistemas y las técnicas que se utilizaron para poder llevar a cabo las pruebas de tratamiento del influente de la PPLB (Ilustración 4-2). Se realizaron un total de 4 bloques de experimentaciones. El primero fue para determinar las mejores condiciones de operación del tren de tratamiento de Coagulación-Floculación-Sedimentación con sulfato de aluminio. En el segundo bloque se optimizó la Coagulación-Floculación-Sedimentación con reactivo de Fenton. Obtenidas las condiciones óptimas para la remoción de MIB y GSM mediante sedimentación del primer y segundo bloque, se realizó un tercer bloque de experimentos con el proceso que removiera MIB y GSM ayudado por la operación de FAD. Los 3 primeros bloques de ensayos fueron realizados con base en diseños experimentales. Por último, en el cuarto bloque se realizaron pruebas comparativas de FAD y sedimentación a diferentes dosis de reactivos con el proceso que demostrara no remover MIB y GSM.

4.4.1 Diseño de experimentos

El diseño de experimentos es una herramienta estadística que nos permite optimizar procesos dependientes de diversos factores de las combinaciones de estos. Existen varios tipos de diseños experimentales, algunos se realizan variando un factor a la vez y otros haciendo variar dos o más factores al mismo tiempo. Los diseños de experimentos que analizan la respuesta para toda posible combinación de factores son llamados experimentos factoriales (Toutenburg, 2002). Los diseños experimentales de tipo factorial permiten estimar los efectos en una respuesta (la variable dependiente), para cada uno de los factores involucrados (las variables independientes) y para las interacciones de 2 o más factores. Tienen la ventaja de poder obtener información con pocas observaciones experimentales como modelos de regresión que consisten en una ecuación polinomial cuyo orden depende de la cantidad de factores y niveles involucrados en un experimento (Montgomery, 1997). Los diseños de experimentos factoriales pueden ser completos o fraccionados. Se seleccionan con base en las siguientes necesidades de la experimentación (Montgomery, 1997; Berthouex y Brown, 2002).

1. Importancia de los factores y variables a estudiar.
2. Facilidad y precisión en la medición de los factores seleccionados.
3. Factibilidad de controlar los factores a los niveles y tiempos deseados, en comparación a otros factores importantes.
4. Continuidad en el sistema estudiado. Interacciones posibles de los factores.

5. Capacidad del diseño para estimar el error experimental con precisión.
6. Número de experimentos a realizar, presupuesto, tiempo de ejecución de pruebas experimentales.

Un tipo de diseños experimentales útiles para modelar y analizar problemas, en caso de que las respuestas dependen de diversas variables y el objetivo es optimizar dicha respuesta, son los métodos de superficie-respuesta.

El método superficie-respuesta es un procedimiento secuencial. Usualmente, cuando un punto se encuentra en un lugar remoto del óptimo hay una pequeña curvatura. El objetivo de la superficie-respuesta es guiar a dicho punto rápida y eficientemente por medio de una función, hasta llegar lo más cercano posible al punto óptimo. El objetivo eventual de los métodos superficie-respuesta es determinar una región donde se satisfacen requerimientos de operación de un proceso (Montgomery, 1997).

En el caso de los experimentos realizados, el número de factores a variar fue de 3 (Diseño Box-Behnken) para la coagulación-floculación-oxidación avanzada con reactivo de Fenton y 2 (Diseño factorial completo 3^2) para la coagulación-floculación con sulfato de aluminio y para la flotación con aire disuelto. Los niveles variados fueron 3 para todos los diseños.

Los dos diseños de superficie-respuesta seleccionados debieron cumplir con los principios básicos de comparación directa, repetición, aleatorización y bloqueo (Berthouex y Brown, 2002). Los resultados experimentales obtenidos, a partir del diseño, se someten a un análisis estadístico y se representan mediante un modelo polinomial de primer orden de acuerdo al tipo de diseño utilizado. A continuación se describen los diseños seleccionados, los parámetros y niveles evaluados de cada prueba.

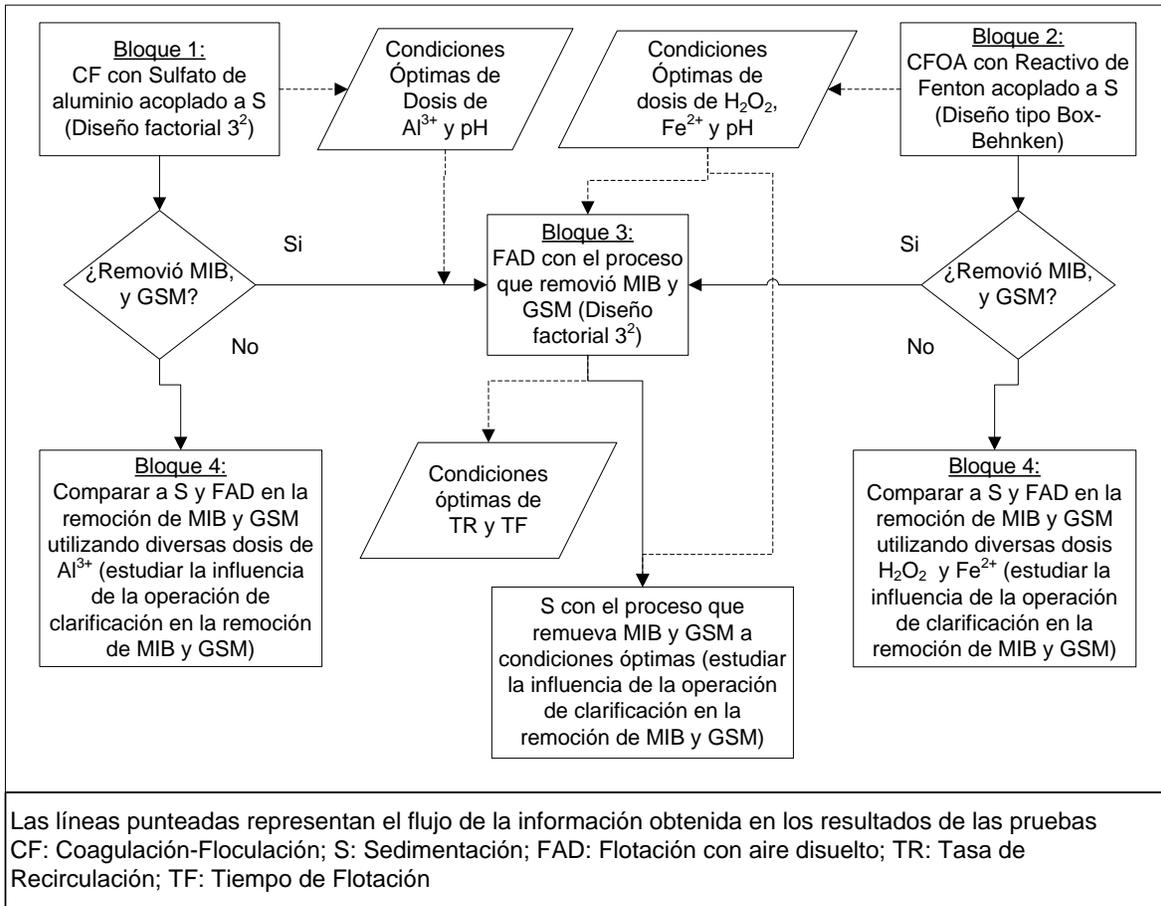


Ilustración 4-2. Diagrama de flujo de las técnicas experimentales realizadas para las pruebas de tratabilidad realizadas.

4.4.1.1 Diseño factorial 3^2

Muchos diseños experimentales multifactoriales se aplican para evaluar tres posibles condiciones o niveles de cada factor. Este tipo de diseño se conoce como 3^k ; donde k es el número de factores considerados, y al ser sustituidos en esta ecuación se pueden calcular el número de experimentos a realizar. Utilizando esta ecuación para dos factores y una réplica, se calcula un total de 18 corridas, con 11 grados de libertad. La Ilustración 4-3 representa gráficamente este tipo de diseños.

Para denotar los niveles se utilizan los valores codificados -1, 0 y 1 para los valores bajo, medio y alto respectivamente de cada factor. La ecuación general del modelo matemático es:

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \epsilon$$

Ecuación 4.1

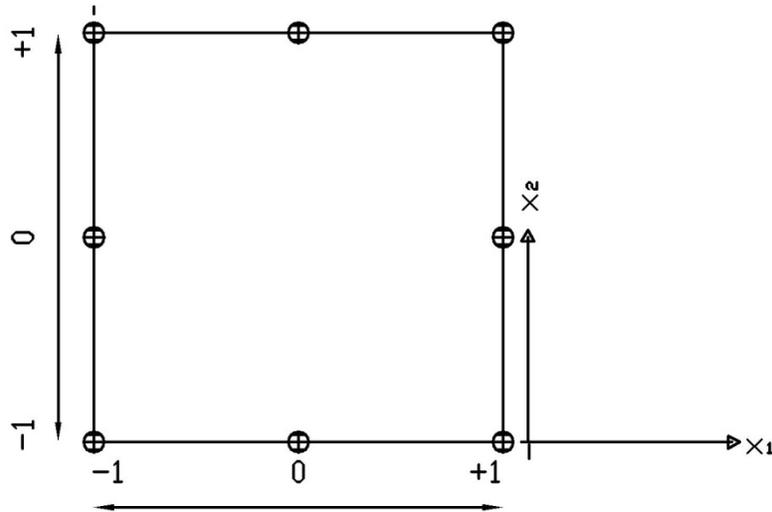


Ilustración 4-3. Diseño utilizado tipo 3^2 con 2 Factores (x_1 y x_2) y 3 niveles (-1,0,1).

Este modelo fue utilizado para los casos donde el número de factores a variar fue de 2, como por ejemplo, el proceso de CF con sulfato de Aluminio acoplado a Sedimentación (Bloque 1) y en la operación de FAD (Bloque 3).

Los factores a variar se eligieron en base a pruebas preliminares, y datos de dosificación promedio de sulfato de aluminio en la PPLB. En total fueron 2 factores (pH y dosis de sulfato de aluminio en términos de Al para el bloque 1; Tiempo de flotación y Tasa de recirculación para las pruebas del Bloque 3). Los valores codificados y naturales de la CF y S con sulfato de aluminio (Bloque 1), así como sus respectivos intervalos, se presentan en la Tabla 4-2 donde también se muestran las concentraciones de coagulante en términos de aluminio y sulfato de aluminio en mg/L.

Tabla 4-2. Valores codificados y naturales de los factores evaluados en las pruebas de CF con sulfato de aluminio y Sedimentación.

Niveles	Valores codificados	Valores Naturales		
		pH	Al, mg/L	Al ₂ (SO ₄) ₃ , mg/L
Bajo	-1	5.5	0.81	10.3
Medio	0	7.0	2.43	31.8
Alto	1	8.5	4.05	51.3

Para el caso de la operación con FAD (Bloque 3), los factores que se estudiaron y optimizaron fueron tiempo de flotación (TF) y porcentaje de recirculación (TR) porque son independientes entre sí y ambos proporcionan información sobre factores físicos que influyen en el sistema. Los intervalos de trabajo (Tabla 4-3) se eligieron en base a la información obtenida en pruebas preliminares y referencias bibliográficas (Anexo IV).

Tabla 4-3. Valores codificados naturales de los factores evaluados en las pruebas de CFOA con Reactivo de Fenton y FAD.

Niveles	Valores codificados	Valores Naturales	
		Tiempo de flotación, min	Recirculación, %
Bajo	-1	5	5
Medio	0	10	10
Alto	1	15	15

Se diseñaron todas las matrices de experimentos utilizando el software Statgraphics 5.3. La matriz experimental para los bloques 1 y 3 se muestran en la Tabla 4-4. Las respuestas del experimento en el bloque 1 fueron: concentración de MIB, GSM, turbiedad, color, absorbancia a 254 y 272 nm, SST. Para el bloque 3 se determinaron las concentraciones residuales de hierro, de H₂O₂, de MIB, de GSM y los valores finales de turbiedad, color, SST, absorbancia a 254 y 272 nm.

Tabla 4-4. Matriz de experimentos para las pruebas de CF con sulfato de Aluminio acoplado a Sedimentación (Bloque 1) y las pruebas de FAD (Bloque 3).

Réplica	Valores Codificados		CF con Sulfato de Aluminio		CFOA con reactivo de Fenton y FAD acoplado	
	pH,TF	Al, TR	Valores naturales		TF, min	TR, %
			pH	Al, mg/L		
2	0	1	7.00	4.05	10	15
1	-1	-1	5.50	0.81	5	5
1	-1	1	5.50	4.05	5	15
1	1	1	8.50	4.05	15	15
2	-1	0	5.50	2.43	5	10
2	1	1	8.50	4.05	15	15
1	0	1	7.00	4.05	10	15
2	1	-1	8.50	0.81	15	5
1	0	-1	7.00	0.81	10	5
1	0	0	7.00	2.43	10	10
1	1	0	8.50	2.43	15	10
2	0	-1	7.00	0.81	10	5
2	1	0	8.50	2.43	15	10
1	-1	0	5.50	2.43	5	10
2	-1	-1	5.50	0.81	5	5
2	-1	1	5.50	4.05	5	15
1	1	-1	8.50	0.81	15	5
2	0	0	7.00	2.43	10	10

4.4.1.2 Diseño experimental tipo Box-Behnken

Propuestos en 1960 por Box y Behnken, son diseños superficie-respuesta alternativos a diseños 3^k de 3 niveles formados por combinaciones de diseños factoriales 2^k con bloques incompletos (Mason *et. al.*, 2003). Este diseño es muy eficiente, en términos de ensayos a realizar, y puede describir

efectos cuadráticos. Tiene la característica de evaluar un punto central además de la periferia de niveles que se sometan a consideración. Para 3 factores y 3 niveles un diseño tiene en total 15 ensayos por réplica. Su representación gráfica es la siguiente (Ilustración 4-4).

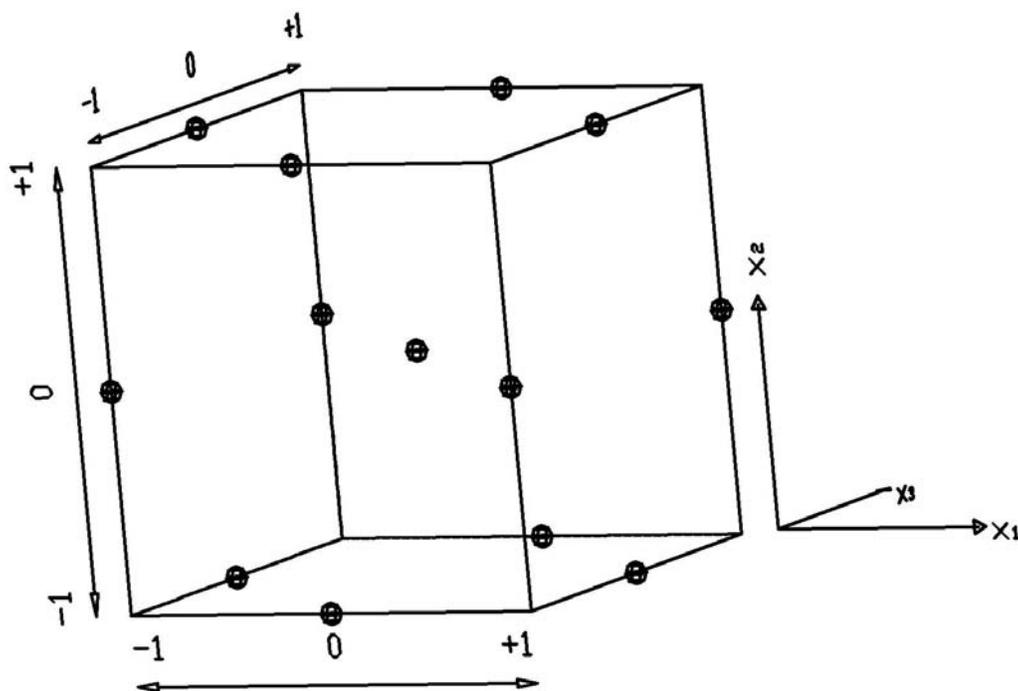


Ilustración 4-4. Diseño tipo Box-Behnken de 3 factores (x_1, x_2, x_3) y 3 niveles (-1, 0,+1).

Con este tipo de diseño se realizaron las pruebas de CFOA con Reactivo de Fenton acoplado a Sedimentación (Bloque 2 de las pruebas de tratabilidad). Los factores variados y sus intervalos de trabajo (Tabla 4-5) se seleccionaron con base en la información reportada en la literatura sobre estudios similares (Anexo III) y basados en los resultados de pruebas preliminares (Anexo VI).

Tabla 4-5. Factores codificados y naturales de pruebas de CFS con Reactivo de Fenton.

	Valores codificados	Valores Naturales			
		pH	H ₂ O ₂ , mg/L	Fe ²⁺ , mg/l	FeSO ₄ mg/L
Bajo	-1	3.0	3.4	2.0	5.5
Medio	0	4.5	18.7	6.0	16.4
Alto	1	6.0	34	10.1	27.3

En estas pruebas se determinaron, además de la concentración residual de H₂O₂, las concentraciones de MIB, GSM, hierro residual, turbiedad, color, absorbancia a 254 y 272 nm así como SST. La matriz de experimentos se presenta en la Tabla 4-6.

Tabla 4-6. Matriz de diseño experimental para las pruebas de CFS con reactivo de Fenton.

No.	Replica	Factores (codificados)	Valores de trabajo			
		pH,H ₂ O ₂ ,Fe ²⁺	pH	Fe ²⁺ , mg/L	H ₂ O ₂ , mg/L	FeSO ₄ ·7H ₂ O, mg/l
1	2	1, 0, -1	6.0	2.0	18.7	10
2	1	0, -1, -1	4.5	2.0	3.4	10
3	1	0, 1, -1	4.5	2.0	34.0	10
4	2	0, 1, -1	4.5	2.0	34.0	10
5	2	-1, 1, 0	3.0	6.0	34.0	30
6	2	0, 1, 1	4.5	10.1	34.0	50
7	2	0, -1, 1	4.5	10.1	3.4	50
8	1	1, 1, 0	6.0	6.0	34.0	30
9	1	-1, -1, 0	3.0	6.0	3.4	30
10	1	1, 0, 1	6.0	10.1	18.7	50
11	2	1, -1, 0	6.0	6.0	3.4	30
12	2	0, -1, -1	4.5	2.0	3.4	10
13	1	0, 1, 1	4.5	10.1	34.0	50
14	1	1, -1, 0	6.0	6.0	3.4	30
15	2	-1, 0, -1	3.0	2.0	18.7	10
16	1	-1, 1, 0	3.0	6.0	34.0	30
17	2	1, 0, 1	6.0	10.1	18.7	50
18	1	-1, 0, -1	3.0	2.0	18.7	10
19	1	-1, 0, 1	3.0	10.1	18.7	50
20	1	0, -1, 1	4.5	10.1	3.4	50
21	2	-1, -1, 0	3.0	6.0	3.4	30
22	1	0, 0, 0	4.5	6.0	18.7	30
23	2	1, 1, 0	6.0	6.0	34.0	30
24	1	0, 0, 0	4.5	6.0	18.7	30
25	1	1, 0, -1	6.0	2.0	18.7	10
26	2	-1, 0, 1	3.0	10.1	18.7	50
27	1	0, 0, 0	4.5	6.0	18.7	30

4.4.2 Protocolo Experimental de las Pruebas de Coagulación-Floculación con Al₂(SO₄)₃ y de CFOA con Reactivo de Fenton acoplados a la Sedimentación (Bloques 1 y 2)

A continuación se describen los procedimientos que se llevaron a cabo en las pruebas de CF con Sulfato de Aluminio y de CFOA con Reactivo de Fenton, acoplados a los procesos de sedimentación (Bloque 1 y 2)

La técnica experimental de pruebas de jarras de CFS con sulfato de aluminio y reactivo de Fenton fue la siguiente:

1. Se agregó un litro de muestra de agua a tratar en vasos de precipitados de 1 litro.
2. Se ajustó el pH con las soluciones preparadas de H₂SO₄ y NaOH.

3. Con jeringas, se agregaron lo más rápido posible a cada vaso, la dosis requerida de coagulante para cada prueba (Tabla 4-4 y Tabla 4-6).
4. En el caso de las pruebas con reactivo de Fenton, también se agregó la cantidad requerida de H_2O_2 para cada ensayo (Tabla 4-6).
5. Después de adicionar el coagulante (y H_2O_2 para las pruebas con reactivo de Fenton,), se comenzó la agitación rápida, a 100 rpm durante 1 minuto.
6. Al término de ese tiempo, la floculación se realizó a 30 rpm por 30 minutos.
7. Posteriormente, por una parte, se tomaron aproximadamente 10 mL de agua tratada y se depositaron en un tubo de ensaye para que sedimentara. Esta muestra sirvió para la determinación de H_2O_2 residual.
8. Por otra parte, después de los 30 minutos de agitación a 30 rpm, a cada recipiente de las pruebas de jarras se le agregó 400 μ L de solución de Tiosulfato de Sodio 0.1 N para detener la reacción de oxidación. Se continuó agitando durante un minuto más la misma velocidad (30 rpm).
9. Después de este tiempo se detuvo la agitación y se dejó sedimentar 30 minutos.
10. En el caso de las pruebas con reactivo de Fenton, las determinaciones de H_2O_2 se realizaron inmediatamente después de este paso.
11. Para los análisis de concentración de MIB, GSM, turbiedad, color, absorbancia a 254 y 272 nm, SST y hierro residual (en el caso de las pruebas con reactivo de Fenton), se comenzó a extraer agua para los análisis provenientes del sobrenadante. Esto se hizo ayudándose de una pipeta de 100 mL cuya punta se introduce a aproximadamente 4.0 cm debajo de la superficie del espejo de agua con el objeto de no tomar flóculos del fondo ni algunos que llegasen a flotar en el vaso de precipitados.

4.4.3 Protocolo experimental de las Pruebas de Coagulación-Floculación con $Al_2(SO_4)_3$ y de CFOA con Reactivo de Fenton acoplados a FAD (Bloques 3 y 4)

Los experimentos de CFOA con FAD se realizaron después de haber conocido los resultados de los procesos de CF con sulfato de aluminio y CFOA con Reactivo de Fenton acoplando la sedimentación (Bloques 1 y 2). Para todas las pruebas de flotación con aire disuelto, la presión de saturación fue de 586 KPa (85 PSI).

Las pruebas de FAD fueron el tercer y cuarto bloque de experimentos realizados en las pruebas de tratabilidad. A continuación se explicará la técnica experimental utilizada en el bloque 3 de las

pruebas de tratabilidad. Y por último se explicarán las condiciones del cuarto bloque de experimentos (Las pruebas comparativas entre sedimentación y FAD para el proceso que no removió MIB y GSM).

El proceso que permitió remover mejor MIB y GSM fue la CFOA con Reactivo de Fenton acoplada a Sedimentación (bloque 2), por tal motivo, el tercer bloque de experimentos fue la CFOA con Reactivo de Fenton acoplado a FAD.

En el cuarto bloque de experimentos se hicieron pruebas comparativas para observar la eficiencia de remoción de turbiedad, color, MIB y GSM usando como coagulante sulfato de aluminio puesto que en las pruebas pasadas resultó no ser capaz de remover MIB y GSM. Estas pruebas se realizaron con el objetivo de determinar si el FAD no influía en la eficiencia de remoción.

1. El procedimiento para realizar las pruebas de ambos bloques comenzó por la preparación de agua saturada para recirculación. Se prepararon 6 litros de agua del mismo modo que en lo descrito en el inciso 4.4.2 a las condiciones óptimas de pH y dosis de reactivos.
2. El agua preparada se introdujo a la cámara de presurización, a 586 Kpa (85 PSI), se agitó vigorosamente y se esperaron 5 minutos para que se disolviera el aire en el agua.
3. En el caso del bloque 3, paralelo a la preparación del agua con aire disuelto, se prepararon en el equipo de jarras 6 litros de agua problema a las mismas condiciones de agitación del inciso anterior. pero con la condición de pH y dosis óptimas obtenidas en las pruebas de CFOA con Reactivo de Fenton acoplado a Sedimentación (condiciones óptimas resultado de las pruebas del bloque 2).
4. El bloque 4 se realizó en colaboración con la empresa ITT, (quien proporcionó el equipo de FAD) en este caso, no el pH fue de 7, la concentración de aluminio se varió desde 10.3 mg/L de $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ (0.8 mg/L de Al^{3+}) hasta 20 mg/L aumentando 2 mg/L de la sal en un total de 6 pruebas. Las condiciones de operación utilizadas en coagulación fueron las presentadas en la Tabla 4-7.
5. En ambos bloques, después de la coagulación y floculación, se introdujo agua del sistema de presurización a cada una de las jarras. Para el caso del bloque 3, el volumen introducido de esta agua depende del porcentaje de recirculación (Tabla 4-4), así que para un porcentaje de recirculación de 5% se introdujeron 50 mL. En el caso del bloque 4 cuando se aplicó FAD, el porcentaje de recirculación fue 10% (Tabla 4-7).
6. En los casos donde se utilizó FAD, al finalizar la adición de agua con aire disuelto, se tomó un volumen de clarificado para determinar H_2O_2 y se continuó agitando por 1 minuto a 30

rpm. En el caso donde se aplicó la sedimentación, este volumen fue tomado después de la coagulación.

7. Para el bloque 3, se aplicaron los tiempos de flotación precisados en la Tabla 4-3 (15, 10 y 5 min) y se obtuvo agua clarificada proveniente de la parte media del recipiente de jarras. Para el bloque 4, los tiempos de sedimentación y flotación se presentan en la Tabla 4-7.
8. Se realizaron los análisis de concentración de MIB, GSM, turbiedad, color, absorbancia a 254 y 272 nm, SST, hierro y H₂O₂ residuales al clarificado.

Tabla 4-7. Condiciones de experimentación de las pruebas de CF con sulfato de aluminio acoplado a FAD y Sedimentación.

Condiciones	FAD		Sedimentación	
	min	rpm	min	rpm
Agitación rápida	0.5	335	0.5	200
Agitación lenta	8	65	8	65
	8	38	8	38
Recirculación	10	%		
Tiempo de flotación/Sedimentación	5		20	

Las condiciones de agitación, mezclado y clarificación del bloque 4, fueron determinadas en base a pruebas preliminares donde FAD ofrecía mayor remoción habitual de color y turbidez y en base a las recomendaciones que personal de la empresa ITT propuso como aptas para trabajo de FAD.

4.5 Técnicas analíticas

4.5.1 MIB y GSM

La técnica seleccionada para la extracción y cuantificación de MIB y GSM fue la microextracción en fase sólida. La selección de esta técnica se hizo comparando las técnicas de extracción propuestas en la literatura. Los métodos comparados fueron: extracción de membranas, circuito cerrado y la extracción en fase sólida. Se tomaron en cuenta varios factores como la disponibilidad y costo de materiales, la dificultad para elaborar la prueba y el tiempo requerido para llevarla a cabo.

Para la determinación de las condiciones de operación de la técnica de CG/EM se compararon varios artículos y métodos reportados (Anexo VII) seleccionando el que permitiera obtener los mejores resultados (tiempo de análisis, límite de detección). El método seleccionado se basó en el realizado por Klausen *et. al.*, (2005). Posteriormente se hicieron pruebas para ajustar y mejorar las condiciones.

4.5.1.1 Microextracción en fase sólida y cuantificación con Cromatografía de Gases-Espectrometría de Masas

Para la microextracción se utilizan viales de vidrio de 100 mL con cuello sin rosca, las tapas del vial se componen de una septa de silicón dentro de una tapa sin centro de aluminio que se sella al vial doblando la tapa de aluminio con una pinza engargoladora. El sistema de microextracción se compone de una fibra de 50/30 DVB/CAR/PDMS (2 cm) protegida por un sostenedor, ambos marca Supelco™, que tiene un sistema que retrae y exhibe la fibra situada dentro de una aguja hueca que tiene las funciones de perforar la septa de silicón y proteger a la fibra en la perforación. Además, se utiliza una guía para el sostenedor que ayuda a perforar verticalmente.

Para la toma de muestra se le adicionan 60 mL agua problema a un vial nuevo de 100 mL donde previamente se le ha añadido cloruro de sodio grado analítico marca J. T. Baker™ y una barra magnética. Posteriormente, se sella la tapa y el vial se coloca en una parrilla de agitación a aproximadamente 300 rpm a una temperatura de 60°C. Se esperan aproximadamente 5 minutos para que la muestra alcance la misma temperatura y se introduce la fibra retraída en el sostenedor dentro del vial. La punta de metal del sostenedor perfora la septa del vial, dentro de la punta del sostenedor se encuentra la fibra adsorbente. Ya perforada la septa del vial, se exhibe la fibra cuidando que al momento de la completa exposición, dicha fibra no tenga contacto directo con la muestra y también se encuentre en el espacio libre entre la tapa y la superficie de la muestra (el espacio vacío). El tiempo de adsorción es de 35 minutos (Fotografía 4-8). Pasado este tiempo, la fibra se retrae al sostenedor y éste se saca del vial.

El cromatógrafo de gases utilizado fue un Hewlett Packard HP System modelo 6890 equipado con un software de control GC/MS instrument control que tiene acoplado un detector selectivo de masas de la misma marca modelo 5973. Las condiciones de la técnica de análisis y cuantificación fueron las siguientes (Tabla 4-8).



Fotografía 4-8. Dispositivos utilizados en la extracción de MIB y GSM mediante SPME.

Tabla 4-8. Condiciones de operación de la técnica de cuantificación de MIB y GSM mediante Cromatografía de Gases- Espectrometría de Masas.

Parámetro	Condición de operación
Temperatura de entrada, °C	260
Temperatura de detector, °C	275
Gas acarreador/Flujo	Helio/ 2mL/min
Flujo de división	Splitless
Gradiente de temperatura del CG	45°C por 3 min subiendo 30°C/min hasta 250°C, 100 °C/min hasta 300°C durante 2 min.
Temperatura de línea de transferencia, °C	275
Temperatura de la fuente del ión, °C	200
Iones específicos	Modo SIM. 95 y 112 m/z para MIB y GSM respectivamente

4.5.2 Parámetros fisicoquímicos

Las técnicas analíticas utilizadas para determinar turbiedad, color, sólidos suspendidos totales y absorción a 254 y 272 nm fueron de tipo estándar (APHA *et. al.*, 1995). La determinación de hierro y peróxido de hidrógeno se realizó mediante métodos espectrofotométricos. La Tabla 4-9 presenta la técnica específica y el equipo utilizado para la determinación de cada parámetro.

Tabla 4-9. Resumen de las técnicas analíticas empleadas en el programa de muestreo y pruebas de tratabilidad.

Parámetro	Técnica	Materiales y Equipos
Sólidos Suspendidos Totales, mg/L	APHA <i>et. al.</i> , 1995. 2540C	Filtro de fibra de vidrio Whatman GF/A de 55 mm. Balanza analítica OHAUS™ Explorer
Turbiedad, UNT	APHA <i>et. al.</i> , 1995. 2130B	Turbidímetro Turbiquant® 1000 IR de Merck™
Color, UPtCo	HACH Company, 1998. Método 8025	Espectrofotómetro HACH™ DR/2010
Absorbancia a 254 y 272 nm, cm ⁻¹	APHA <i>et. al.</i> , 1995. 5910B	Espectrofotómetro HACH™ DR/4000U
H ₂ O ₂ , mg/L	Eisenberg, 1943	Espectrofotómetro HACH™ DR/2010
Hierro, mg/L	Colorimétrico Spectroquant® 14761	Spectroquant® NOVA-60 de Merck™

La descripción de cada técnica se encuentra en al Anexo VIII.

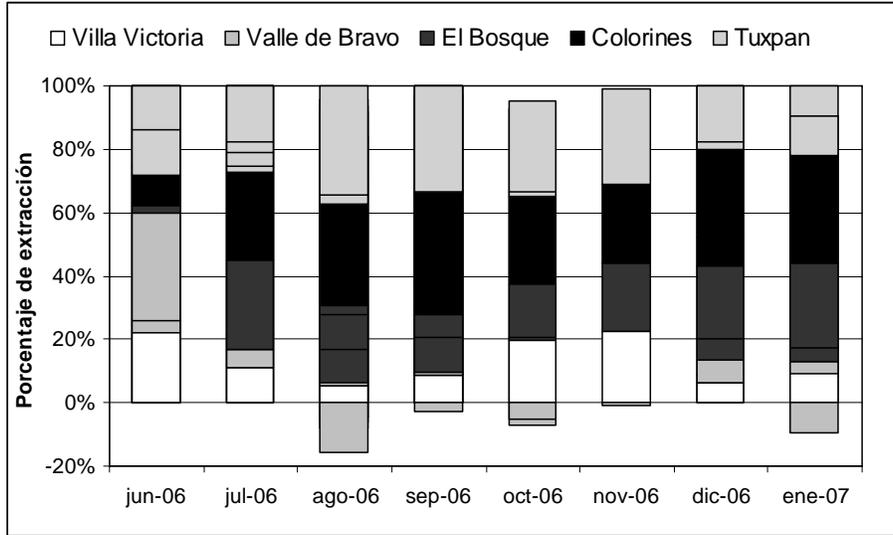
5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Caracterización del agua de la PPLB y de las presas Villa Victoria (VV) y Valle de Bravo (VB)

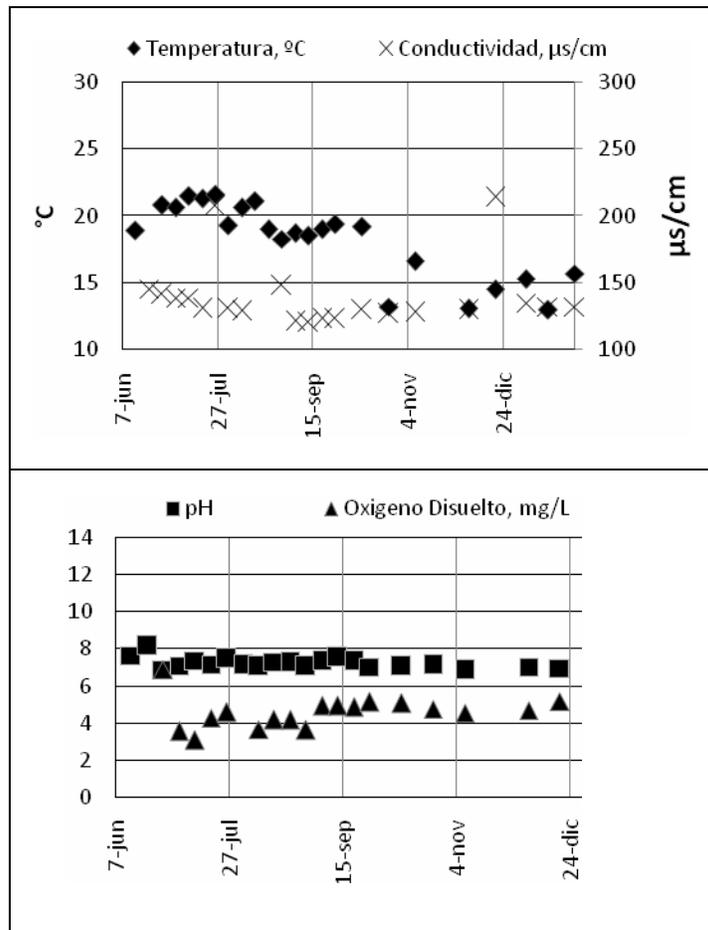
En este apartado se presentan los resultados de los análisis de muestras colectadas en la PPLB y en dos de sus principales fuentes de abastecimiento (presas VV y VB) de algunos parámetros que pueden indicar si no exactamente relaciones directas sobre el crecimiento de cianobacterias, sí pueden ser una referencia de condiciones propicias para el crecimiento de las mismas. Tales parámetros son temperatura, pH, OD, conductividad. También se analiza la evolución, de los valores de las concentraciones de MIB y GSM y los valores de algunos parámetros fisicoquímicos (turbiedad, color, SST, Absorbancia a 254 y 272 nm), que han tenido a través del periodo de muestreo. Se realizaron un total de 25 muestreos en los cuatro puntos muestreados, en el período comprendido de los meses de junio de 2006 a enero de 2007. Los resultados de la evolución de parámetros fisicoquímicos en las presas y en la PPLB se presentan en los incisos siguientes.

5.1.1 Abastecimiento de agua en la PPLB

Durante la época de muestreo, la PPLB se abasteció de 3 presas principalmente. Villa Victoria, Colorines y El Bosque, todos ellos aportaron de modo periódico agua a la PPLB, por datos obtenidos acerca de los caudales de aporte a la PPLB (CNA, 2007b) ningún embalse tuvo un flujo constante, hecho que se refleja en la Gráfica 5-1. Al no haber un aporte dominante, ninguna presa influyó las características del agua que entró a la PPLB. El cambio de características del influente de la PPLB entonces, estuvo subyugado a 2 factores principales que son el aporte de cada presa y la dinámica de características que cada presa tuvo en particular. Sin embargo, se realizaron muestreos en la presa Villa Victoria y Valle de Bravo ya que Villa Victoria tuvo un aporte constante y Valle de Bravo es el cuerpo de agua con mayor volumen de almacenamiento y de aportación en la PPLB en el 2005 al SC.



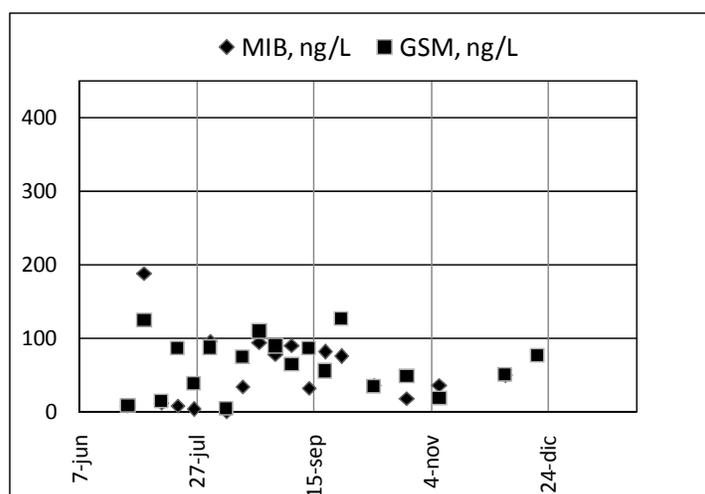
Gráfica 5-1. Porcentaje de extracción de agua reportado durante el periodo de muestreo para las presas VV, VB, El bosque, Colorines y Tuxpan del SC que alimentan la PPLB (CNA, 2007b).



Gráfica 5-2. Evolución de parámetros fisicoquímicos medidos en campo en la presa Villa Victoria de junio a diciembre de 2006.

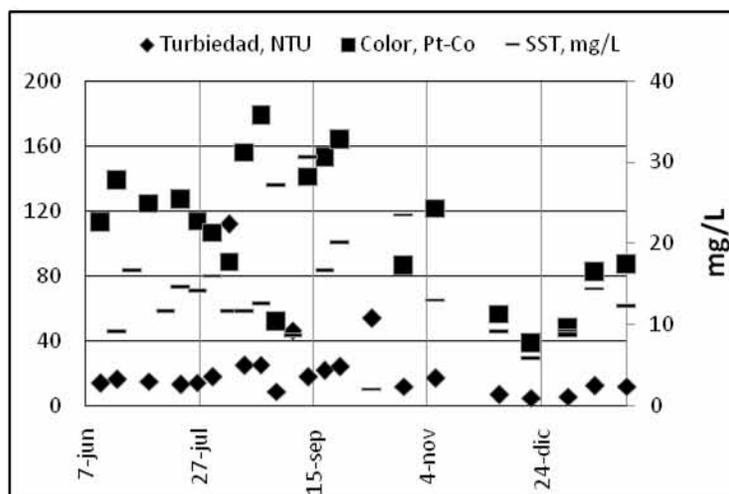
5.1.2 Presa Villa Victoria

La evolución de los parámetros determinados en campo para 11 muestras de agua colectadas en la presa Villa Victoria se presentan en la Gráfica 5-2. En esta gráfica se puede apreciar que la temperatura y el pH, presentaron la mayor parte del tiempo de muestreo valores favorables para el crecimiento de cianobacterias. Las cianobacterias crecen preferentemente en un intervalo de pH de 6 a 9 y temperatura de 15.0 a 30.0 °C. Los valores del contenido de OD y la conductividad fueron estables durante toda la época de estudio. El valor máximo de OD fue de 5.1 mg/L, el mínimo fue de 3.6 mg/L con un promedio de 4.7. Por su parte, la conductividad promedio fue de 135.6 con un mínimo de 120 $\mu\text{s}/\text{cm}$ y un máximo que rebasó los 200 $\mu\text{s}/\text{cm}$.



Gráfica 5-3. Evolución de MIB y GSM en la presa Villa Victoria de junio a diciembre de 2006.

MIB y GSM a todo lo largo de la época del año tuvieron promedios de 50.5 y 57.8 ng/L respectivamente. Las concentraciones máximas llegaron a ser de 90 y 125 ng/L respectivamente. En verano la concentración promedio de MIB y GSM no cambió significativamente y llegó a ser de 56.7 y 60.7 respectivamente. Se puede observar en la Gráfica 5-3 que los meses donde la concentración tanto de MIB como de GSM aumentó desde finales del mes de junio a principios del mes de agosto. En el caso de turbiedad, ésta aumentó en algunos casos aproximadamente el doble de su promedio al igual que el color y SST, los meses donde se presentaron más altas lecturas de los 3 parámetros fueron de julio comenzando a disminuir en septiembre (Gráfica 5-4).



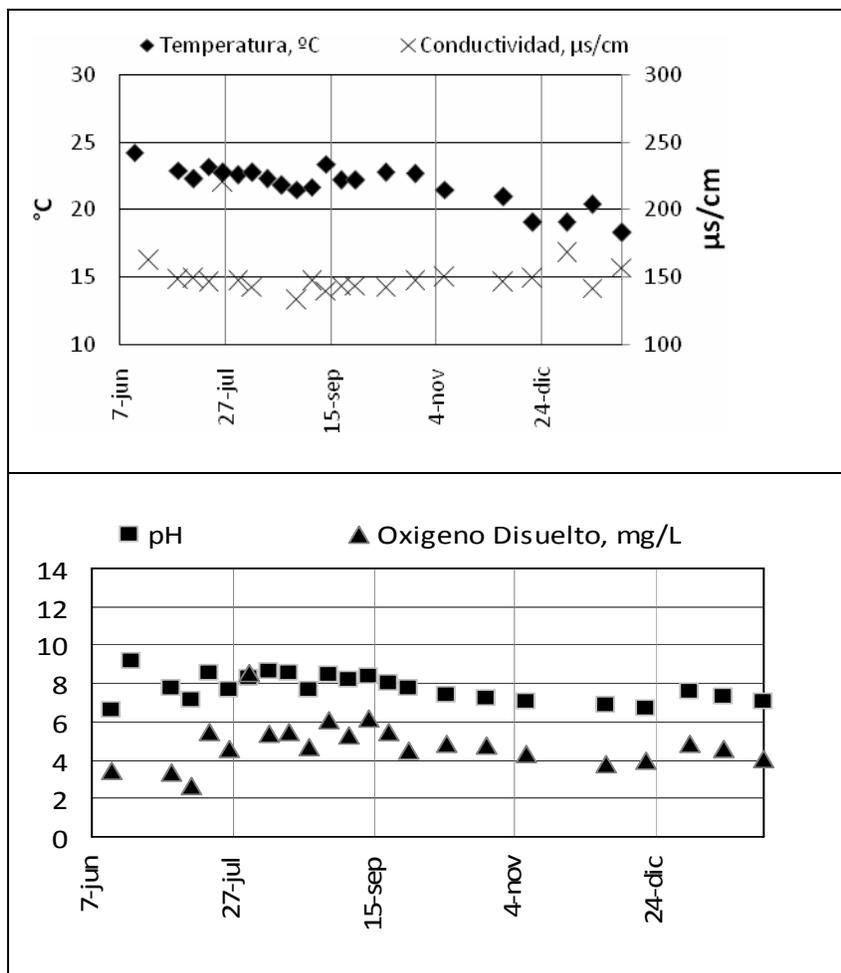
Gráfica 5-4. Evolución de parámetros determinados en laboratorio de la presa Villa Victoria.

5.1.3 Presa Valle de Bravo

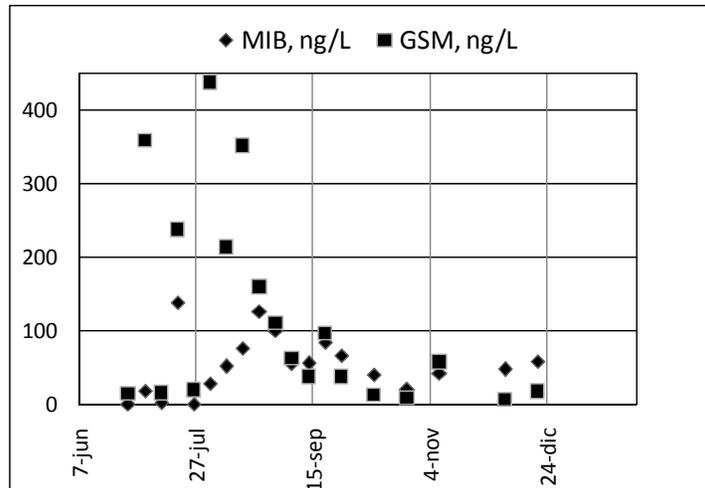
En el caso de esta presa, se realizaron 14 muestreos; los resultados se representan en la Gráfica 5-5. La concentración promedio de GSM se duplicó con respecto a la reportada en Villa Victoria y el máximo determinado fue 4 veces más grande. Los resultados de GSM, turbiedad y color, se presentó una variación más importante respecto a los de la presa Villa Victoria. Esto puede deberse a que la presa Villa Victoria, durante todo el estudio, suministró agua a la PPLB, y la presa Valle de Bravo en algunas ocasiones dejó de hacerlo, con el fin de llenar esta presa. Cuando la presa Valle de Bravo no suministra agua, comienza a producirse un estancamiento en la presa, lo que favorece el crecimiento de algas, cianobacterias y otros organismos lo que provoca un aumento el valor de los parámetros medidos.

La temperatura, pH, OD y conductividad mantuvieron un comportamiento sin grandes variaciones como se muestra en la Gráfica 5-5. La temperatura fue disminuyendo, de un valor inicial de 23.4 °C hasta un valor final de 19.1 °C, que coincidió con el último muestreo. El promedio de temperatura fue de 22.1 °C (en verano aumentó 1 °C en promedio). El valor más bajo de OD en la presa VB se presentó el 5 de julio de 2006, en este día, la concentración de GSM fue la segunda mayor concentración registrada en todo el periodo de muestreo (359 ng/L). La muestra en la que se registró la más alta concentración de OD (8.5 mg/L) fue la colectada el día donde se registró la mayor concentración de GSM (437 ng/L). La concentración de GSM en el mes de julio, presentó los más altos niveles de concentración disminuyendo en octubre hasta llegar a las mínimas concentraciones en noviembre y diciembre. La concentración de MIB aumentó durante los meses de agosto a octubre, y durante este período también se observaron los mayores valores de turbiedad, color y

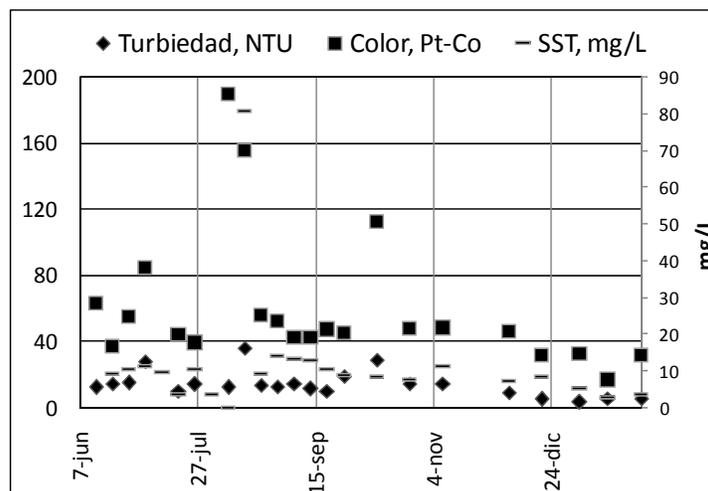
SST (Gráfica 5-6 y Gráfica 5-7). El promedio de concentraciones de MIB y de GSM, estimado para todo el período de muestreo, fue de 53.4 y 108.6 ng/L respectivamente; las concentraciones promedio durante el periodo de verano (21 de junio a 20 de septiembre) fueron de 56.9 y 151.7 ng/L respectivamente.



Gráfica 5-5. Evolución de parámetros fisicoquímicos medidos en campo en el agua de la presa Valle de Bravo (Obra de toma).



Gráfica 5-6. Evolución de MIB y GSM en el agua de la presa Valle de Bravo (junio a diciembre de 2006).

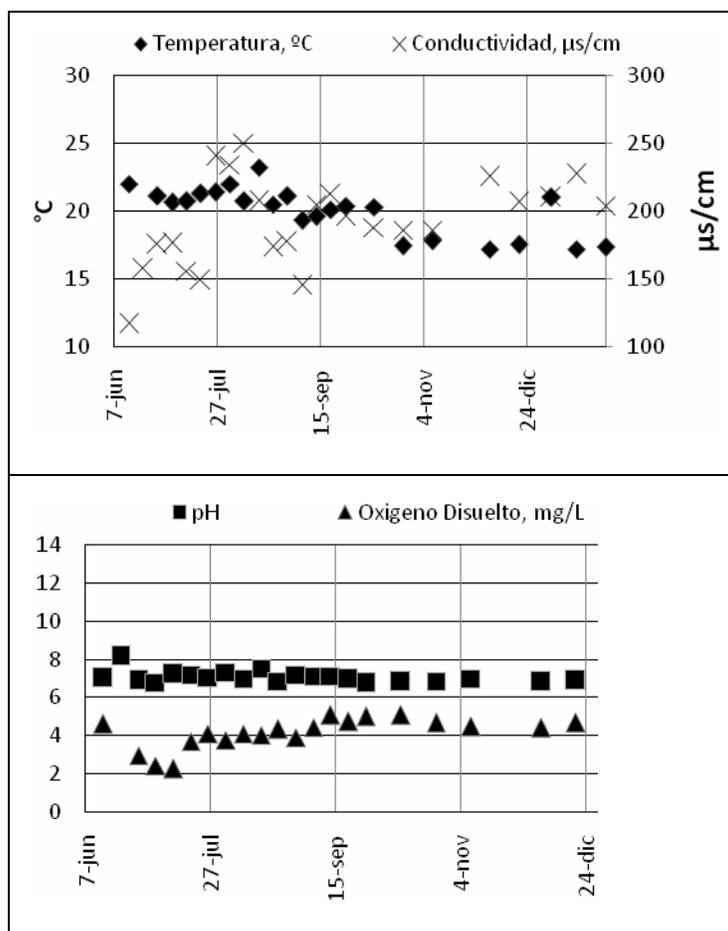


Gráfica 5-7. Evolución de parámetros determinados en laboratorio en el agua de la presa Valle de Bravo.

5.1.4 Influyente de la PPLB

Se determinaron los mismos parámetros analizados en las presas VV y VB. Para el caso del influente se realizaron 18 muestreos. El influente de la PPLB presentó grandes variaciones en las lecturas de conductividad (valores entre 145 y 250 $\mu\text{s}/\text{cm}$), con un promedio de 196.1 $\mu\text{s}/\text{cm}$. Los valores de conductividad fueron mayores que los registrados en el agua de las dos presas mencionadas, esto pudo deberse al aporte de sales proveniente de presas no muestreadas, pero que aportaron su caudal a la PPLB. La temperatura tuvo una tendencia hacia la disminución, aunque el

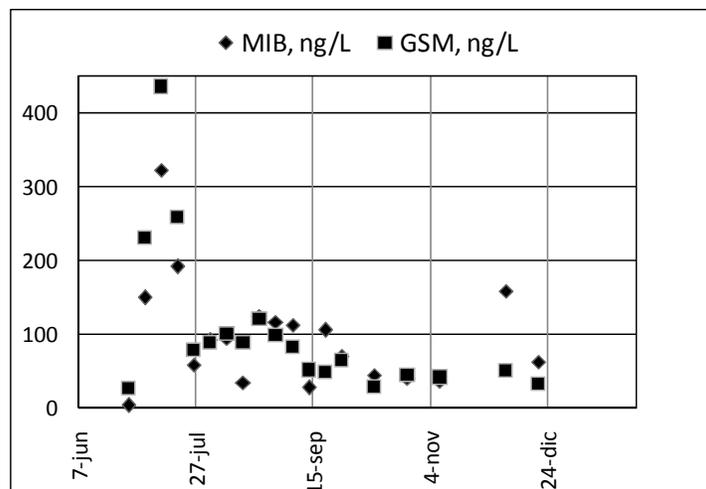
máximo (23.2 °C) se presentó en el mes de agosto y una temperatura mínima de 17.2 °C presentada a principios de diciembre. La temperatura descendió mientras más se acercaba la época de invierno pero no bajó de 15°C, ni ascendió a más de 25°C, con lo cual se mantuvo en un intervalo donde las cianobacterias pueden adaptarse y crecer mejor.



Gráfica 5-8. Evolución de parámetros medidos en campo en el influente de la PPLB (Mezcla compuesta de la salida de canales Parshall C y D).

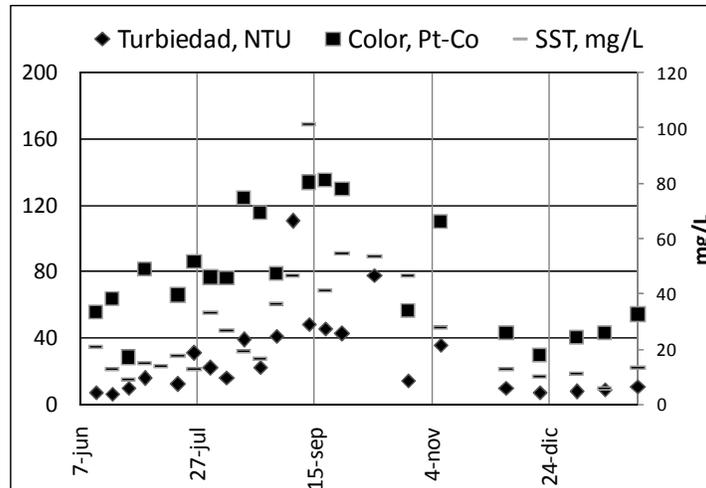
El pH y Oxígeno disuelto presentaron un comportamiento uniforme a lo largo del estudio. El pH se mantuvo en valores neutros. El promedio de OD en el influente fue de 4.2 mg/L. MIB y GSM tuvieron una concentración promedio de 90 y 10 ng/L respectivamente. Durante el periodo de lluvias su concentración promedio se incrementó a 103.2 ng/L de MIB y 126.5 ng/L de GSM, y disminuyó a partir de octubre (Gráfica 5-9). A principios de julio, se presentó un suceso de alta concentración de MIB y GSM, que se pudo deber al aporte importante de agua proveniente de la presa Valle de Bravo, ya que aproximadamente en las mismas fechas la concentración de MIB y GSM también aumentó significativamente (Gráfica 5-6). Cabe remarcar que el promedio de

concentración de MIB y de GSM en el influente de la PPLB fue casi el doble de la concentración promedio en VV y VB. Como se había mencionado anteriormente, el más importante aporte de agua a la PPLB provino de otras presas, las que en su conjunto, pudieron tener una mayor concentración de MIB, GSM y de otros contaminantes. Las concentraciones promedio en el influente de la PPLB fueron superiores a las reportadas en el influente de una planta de tratamiento en Sauw Peak en Arizona, donde la concentración histórica de MIB y GSM ha variado entre 10 y 60 ng/L de agosto a enero (Pei, 2003).



Gráfica 5-9. Concentración de MIB y GSM determinada en el influente de la PPLB (de junio a diciembre de 2006).

En la Gráfica 5-10, se puede observar que todos los parámetros analizados en laboratorio (Turbiedad, Color y SST) presentaron un aumento durante el periodo de lluvias, y disminuyeron cuando terminó esta época. La relación entre el aumento de contaminantes durante periodos de lluvias puede ser debido a que aumentan las concentraciones de sólidos y nutrientes dentro de las presas –y subsecuentemente en el influente de la planta- debido a que el agua de lluvia arrastra una gran variedad de compuestos y materia como arenas y microorganismos mientras se va depositando en las presas. También existe mayor infiltración de nutrientes hacia los cuerpos de agua.



Gráfica 5-10. Evolución de parámetros determinados en laboratorio del influente de la PPLB (de junio de 2006 a enero de 2007).

5.1.5 Efluente de la PPLB

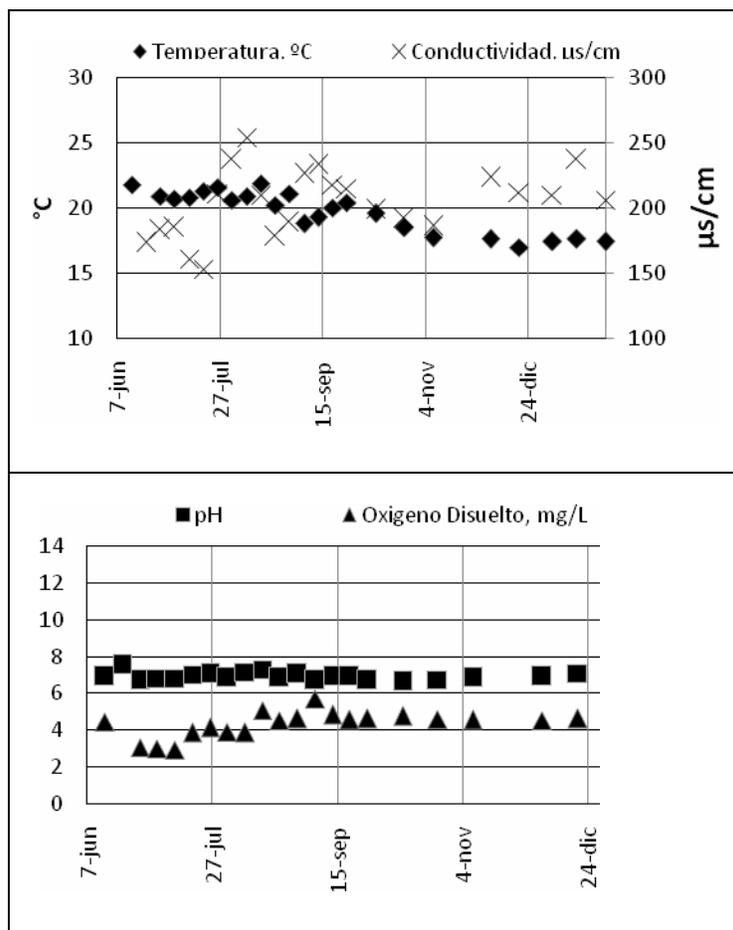
Se obtuvieron un total de 17 casos completos. Los valores de pH y OD no presentaron prácticamente cambios, la estación del año no influyó en ambos parámetros tanto en el efluente como en todos los puntos estudiados. El pH se colocó en un valor neutro. El promedio de conductividad aumentó con respecto del influente, esto se puede deber a residuos de la sal coagulante que puede contener de forma disuelta el efluente. La temperatura del agua decreció mientras más se acercaba el invierno (Gráfica 5-11).

La concentración de MIB y GSM en promedio fue de 29.2 y 30.1 ng/L respectivamente. Y a pesar de que en algunas ocasiones se registraron valores menores a 10 ng/L (El máximo requerido por la norma japonesa para agua potable), la mayor parte del tiempo, se rebasó esta concentración. En la Gráfica 5-12(a), se puede observar que las concentraciones de MIB y GSM no aumentaron significativamente en épocas de verano (28.5 ng/L de MIB y 50.3 ng/L de GSM), con concentraciones máximas de aproximadamente 80 y 100 ng/L. Existe una remoción promedio de MIB de 67.1 % y GSM de 49.4 % realizada por el tren de tratamiento, sin embargo no es suficiente para reducir a concentraciones imperceptibles los compuestos sometidos al seguimiento.

De los parámetros analizados, en laboratorio, el color y la turbiedad están regidos por la norma NOM-127-SSA1-1994 de calidad de agua para consumo humano, los límites máximos son de 20 unidades de PtCo y 5 UNT respectivamente. Como se puede apreciar en la Gráfica 5-12(b). Se rebasó en 4 ocasiones el valor permitido por la norma en mención. a pesar de que se cumplió con

mantener por debajo de los límites establecidos de turbiedad y color, su remoción no fue acompañada de niveles satisfactorios de MIB y GSM.

En el anexo IX se presentan los promedios, valores máximos y mínimos en todo el muestreo y los promedios en verano, así como los máximos y mínimos de los parámetros fisicoquímicos determinados en los cuatro sitios de estudio.



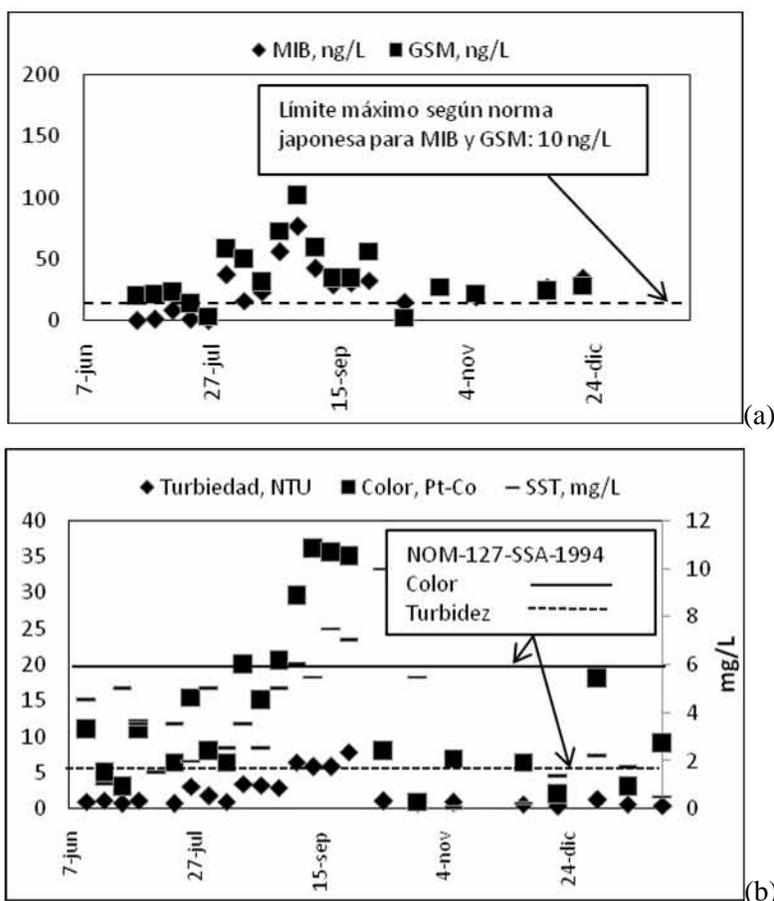
Gráfica 5-11. Evolución de parámetros fisicoquímicos medidos en campo en el efluente de la PPLB de junio de 2006 a enero de 2007.

5.1.6 Eficiencia en la remoción de MIB y GSM en la PPLB

El tren de tratamiento no disminuyó a concentraciones satisfactorias ninguno de los 2 compuestos causantes de olor y sabor terro-mohoso al agua (Gráfica 5-12 incisos a y b).

Cuando se presentó una concentración mayor a 300 ng/L de MIB y GSM, la remoción de ambas sustancias fue superior al 95%, como se puede observar en los meses de junio y julio. Pero cuando las concentraciones en el influente fueron cercanas a los 100 ng/L, la remoción disminuyó y osciló

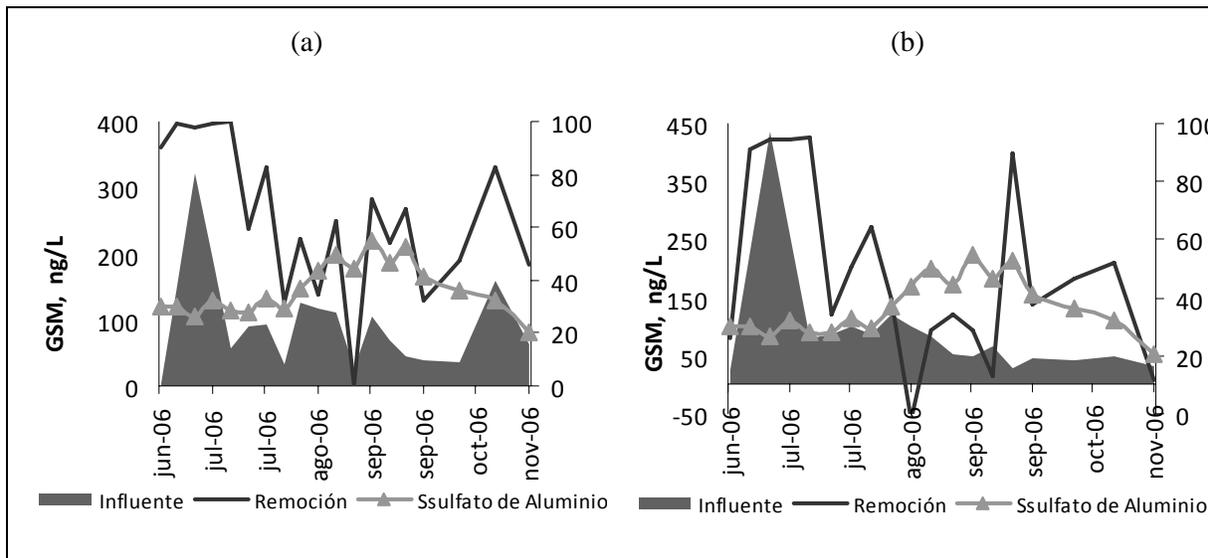
entre el 30 y 60%. De acuerdo a la Gráfica 5-13, la remoción de ambos compuestos fue irregular. El tren de tratamiento actual posiblemente removió MIB y GSM intracelular al remover cianobacterias, pero como en teoría no puede remover compuestos disueltos, en el caso de que MIB y GSM fueran liberados a causa de lisis celular, el tren no podría removerlos eficientemente.



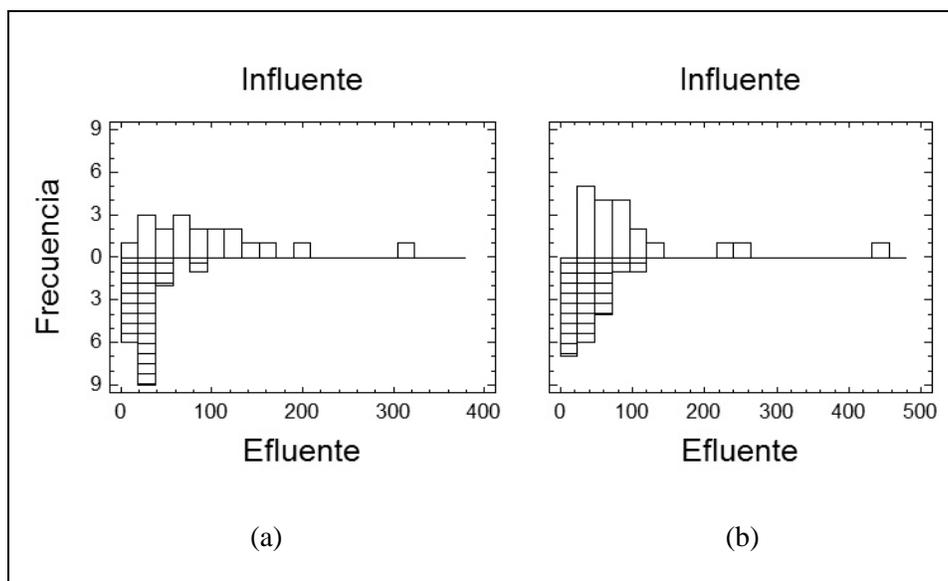
Gráfica 5-12. Evolución de, MIB y GSM (a) y parámetros fisicoquímicos medidos en laboratorio (b) en el efluente de la PPLB de junio de 2006 a enero de 2007.

El intervalo de concentraciones residuales más frecuentes de MIB (Gráfica 5-14a) se situó entre 20 y 40 ng/L. Para GSM (b), en 7 ocasiones la concentración del efluente se registró en el intervalo de 0 a 30 ng/L y en 6 ocasiones de 30 a 50 ng/L. En la Gráfica 5-13, demuestra que el tren de tratamiento de la PPLB remueve MIB y GSM, pero no a un nivel adecuado para que los sucesos de olor y sabor terro-mohoso en el agua tratada no puedan ser detectados por el consumidor, ya que la mayoría de las veces el efluente contuvo más de 10 ng/L de ambos compuestos. En la misma gráfica, se presentan las concentraciones de sulfato de aluminio que se utilizaron en la PPLB en los días que

se realizó el muestreo. Los resultados obtenidos durante el periodo de muestreo en los 4 sitios de estudio se muestran en el Anexo X.



Gráfica 5-13. Remoción de MIB (a) y GSM (b) en la PPLB y dosis de sulfato de aluminio utilizadas en los días que se realizó el muestreo.



Gráfica 5-14. Frecuencia de concentraciones de MIB (a) y GSM (b) en el influente y efluente de la PPLB.

5.2 Pruebas de tratabilidad

Una vez conocidas las condiciones iniciales más frecuentemente detectadas de MIB y GSM y que el tren de tratamiento de la PPLB no los removió eficientemente a los niveles estándares

internacionales, la siguiente etapa consistió en la realización de pruebas de tratamiento para remover MIB y GSM. Los diferentes trenes de tratamiento evaluados en laboratorio están basados en la CFOA con el reactivo de Fenton y el tratamiento convencional de coagulación-floculación con sulfato de aluminio. La Ilustración 5-1 representa en forma de diagrama de bloques, los procesos evaluados de manera experimental y la información que en cada bloque de experimentos se fue obteniendo. Las líneas punteadas representan la dirección en la que la información se fue utilizando para hacer cada paso experimental. Con base en los datos obtenidos en el plan de muestreo y caracterización, se seleccionaron las concentraciones promedio registradas (alrededor de 100 ng/L) durante el verano en el influente de la PPLB, para realizar las pruebas de tratamiento. El influente fue el tipo de agua que presentó la menor desviación estándar para ambos compuestos, con respecto a Valle de Bravo y Villa Victoria.

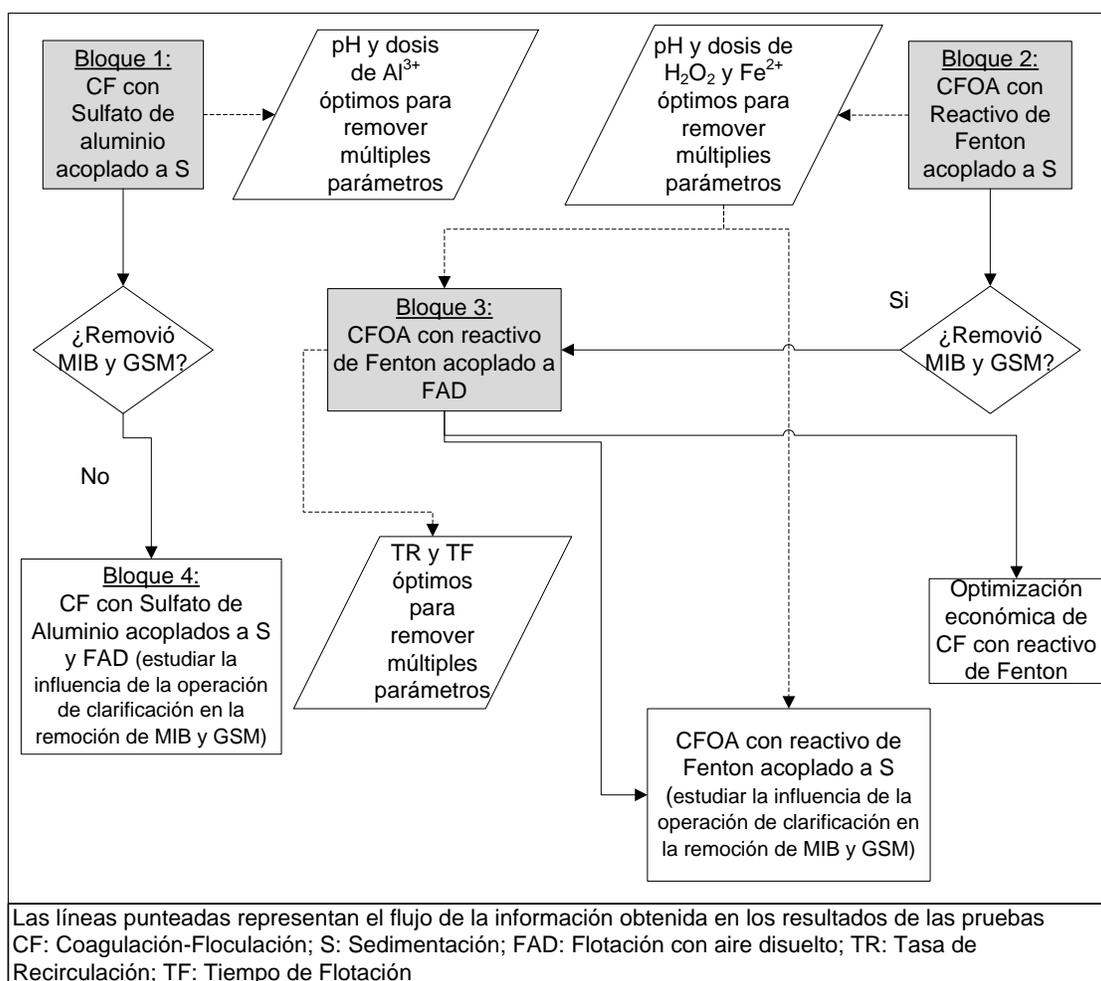


Ilustración 5-1. Diagrama de bloques de las pruebas de tratabilidad de CFOA con reactivo de Fenton y CF con Sulfato de Aluminio acoplados a sedimentación y a FAD.

Se siguió una metodología general para la obtención y análisis de los resultados obtenidos por vía diseño de experimentos. La optimización de múltiples parámetros para obtener una condición de operación que no solamente fuera óptima para remover MIB y GSM si no varios de ellos al mismo tiempo.

Es común que la nomenclatura utilizada en pruebas de diseños de experimentos se denominen a los parámetros (factores) con la letra x_i y a las respuestas se les denote de la forma y_i donde i es un número entero que define factores y respuestas que un diseño de experimentos tenga (en este caso 2 y 7, respectivamente). Sin embargo, para este trabajo, se prefirió no utilizar esta nomenclatura ya que en los experimentos existen tanto factores y respuestas comunes como específicas que varían según la prueba de tratabilidad que se haya realizado. En la Tabla 5-1, en manera de corolario, se hace una recapitulación de parámetros y respuestas que se estudiaron en cada una de las pruebas de tratabilidad realizadas.

Tabla 5-1. Nomenclatura de parámetros y respuestas estudiadas en pruebas de tratabilidad.

Prueba	Factores	Signo (x_i)	Respuesta	Signo (y_i)
1 CF con sulfato de aluminio acoplado a S (Convencional)	pH Concentración de Aluminio ³⁺	pH Al	Turbiedad	Turbiedad
			Color	C
			Sólidos Suspendidos Totales	SST
			Concentración residual de MIB	MIB
			Concentración residual de GSM	GSM
			Porcentaje de remoción de MIB	rMIB
2 CFOA con reactivo de Fenton acoplado a S	pH Concentración inicial de H ₂ O ₂ Concentración inicial de Hierro	pH iH ₂ O ₂ iFe	Turbiedad	Turbiedad
			Color	C
			Porcentaje de Hierro utilizado	FeU
			Porcentaje de H ₂ O ₂ utilizado	H ₂ O ₂ U
			Sólidos Suspendidos Totales	SST
			Concentración residual de MIB	MIB
			Concentración residual de GSM	GSM
			Porcentaje de remoción de MIB	rMIB
3 CFOA con reactivo de Fenton acoplado a FAD	Tiempo de Flotación	TF	Turbiedad	Turbiedad
			Color	C
			Concentración residual de Hierro	Fe
			Porcentaje de H ₂ O ₂ utilizado	H ₂ O ₂ U
	Tasa de Recirculación	TR	Sólidos Suspendidos Totales	SST
			MIB residual	MIB
			GAM residual	GSM

CFOA: Coagulación-Floculación-Oxidación Avanzada; CF: Coagulación-Floculación, S: Sedimentación, FAD: Flotación con Aire Disuelto

5.2.1 Desempeño del tratamiento de Coagulación-Floculación con sulfato de aluminio acoplado a la Sedimentación

Esta prueba fue el primer bloque de pruebas que se realizó. Los resultados obtenidos se utilizaron en la matriz del diseño experimental (Tabla 5-2). Los factores variados fueron pH y la concentración de Aluminio, las respuestas fueron Turbiedad, Color, SST, Absorción de UV a 254 y 272 nm, concentración de MIB, GSM y los porcentajes removidos de estos dos últimos compuestos con base en la concentración medida en la muestra. Los parámetros de Absorbancia UV a 254 y 272 nm se monitorearon para conocer el valor en la mejor prueba, ya que nos permite tener una idea de manera indirecta el contenido de compuestos aromáticos, aunque no fueron un parámetro de análisis estadístico ya que dichos parámetros no están normados en México.

Tabla 5-2. Resultados de las pruebas de CF con Sulfato de aluminio acoplados a sedimentación.

Prueba	Factores		Respuestas			
	pH, Al	Turbiedad, UNT	C, U PtCo	SST, mg/L	MIB, ng/L	GSM, ng/L
Agua cruda		23.34	172.3	29.3	132.6	94.76
1	0, 1	0.89	6	3	118.55	95.06
2	-1, -1	14.21	85	6.5	69.29	91.63
3	-1, 1	11.8	61	9.5	0.00	85.86
4	1, 1	1.12	9	2.5	110.65	89.49
5	-1, 0	12	64	9	5.87	88.11
6	1, 1	0.91	11	2	93.84	78.00
7	0, 1	0.82	9	2.5	91.32	86.97
8	1, -1	9.43	65	14	95.35	79.13
9	0, -1	8.63	57	2.5	106.04	77.01
10	0, 0	3.6	26	3	131.44	97.74
11	1, 0	6.03	45	5.5	105.70	83.58
12	0, -1	8.27	56	6	98.45	77.92
13	1, 0	5.49	45	6	123.52	96.10
14	-1, 0	12.64	84	8	70.36	95.81
15	-1, -1	14.11	105	9.5	0.00	87.68
16	-1, 1	11.12	84	9	23.26	90.63
17	1, -1	17.3	119	15.5	129.96	91.55
18	0, 0	2.92	25	2.5	91.82	74.21

Las mejores absorbancias a 254 y 272 nm se obtuvieron en el ensayo 6 con 0.029 y 0.025 cm^{-1} respectivamente. Las observaciones a 254 nm tuvieron un promedio de 0.047 cm^{-1} y una desviación estándar de 0.014 cm^{-1} . A 272 nm, el promedio fue de 0.041 cm^{-1} y la desviación estándar fue 0.012. Los resultados más desfavorables se obtuvieron en el ensayo 16 con 0.079 para la longitud de onda de 254 nm y 0.069 para la longitud de onda de 272 nm.

Se realizaron análisis estadísticos de cada respuesta, los resultados se procesaron para conocer el efecto de cada parámetro e interacción al sistema, para ello, se construyó un modelo matemático para cada variable dependiente que se monitoreó, el efecto de tales modelos se presenta en la Tabla 5-3. Posteriormente, se realizaron pruebas de análisis de varianza (ANOVA) a cada modelo que incluían un análisis por falta de ajuste. Una vez obtenido el ANOVA, se realizó un test de significancia por medio del valor P. Cuando el valor P de un factor i interacción tiene un valor mayor a 0.05 se puede decir que son poco significativos con un nivel de confianza de 95% y tal factor o interacción puede descartarse del modelo (Tabla 5-3).

Como se puede apreciar en la Tabla 5-3, para la turbiedad, la interacción Al² no tuvo un efecto significativo, según el valor P resultante (0.2707), lo mismo sucedió en el caso del color. El efecto del pH y de la interacción de Aluminio no incidió de manera significativa para la remoción de SST. En el caso de MIB residual, solamente el pH incidió en su eliminación y para GSM residual ningún factor o interacción la afectó.

Tabla 5-3. Test de significancia (Efectos y valores P) de las pruebas de CF con sulfato de aluminio acoplado a sedimentación.

Factor o interacción	Respuestas									
	Turbiedad		C		SST		MIB		GSM	
	Efecto	Valor P	Efecto	Valor P	Efecto	Valor P	Efecto	Valor P	Efecto	Valor P
pH	-5.93	0.00	-31.50	0.01	-1.00	0.18	81.71	0.00	-3.65	0.45
Al	-7.55	0.00	51.17	0.00	-4.25	0.00	-10.25	0.54	3.52	0.47
pH ²	10.98	0.00	69.83	0.00	9.67	0.00	-74.57	0.02	6.63	0.43
pH*Al	-4.83	0.01	-29.75	0.02	-6.88	0.00	6.30	0.75	-0.09	0.99
Al ²	2.21	0.27	14.83	0.36	2.42	0.07	-20.12	0.48	-6.70	0.43

Se realizó un segundo ANOVA a cada respuesta, esta vez excluyendo a factores e interacciones no significativos. Algunos valores del ANOVA, antes y después de la exclusión, se muestran en la siguiente tabla.

El test de falta de ajuste se utilizó para determinar si los modelos desarrollados describían adecuadamente los resultados observados. El test se realiza comparando la variabilidad de los residuos del modelo con la variabilidad entre observaciones de factores ajustados. Si el valor de falta de ajuste es menor a 0.05, la falta de ajuste, al 95% de nivel de confianza, es significativa y por consecuencia el modelo no representa adecuadamente los datos obtenidos. El valor de la falta de ajuste llega a mejorarse cuando se excluyen factores e interacciones no significativas.

Otro estadístico calculado fue la R cuadrada, la cual indica el porcentaje de variabilidad del parámetro de optimización que representa el modelo matemático. Mientras más alto sea tal valor, el modelo describirá mejor los resultados.

También se muestra el estadístico Durbin Watson, el cual examina los residuos para determinar si existe correlación significativa basada en el orden el cual los residuos se presentan en los resultados. Si el valor de Durbin Watson es mayor a 1.4, probablemente no existe una correlación inadecuada de los residuos (Doulia *et. al.*, 2000). Esto ayuda a saber si existe o no un patrón de los residuos, lo que se busca es que tal patrón no exista porque así aseguramos que no existe un sesgo en nuestros errores (un error sistemático).

Tabla 5-4. Parámetros estadísticos (falta de ajuste, R cuadrada, Durbin Watson y error medio absoluto) de los modelos desarrollados, antes y después de la exclusión de factores e interacciones poco significativos, para CF con sulfato de Aluminio acoplado a la sedimentación.

Respuesta	Valor P por falta de ajuste		R cuadrada, %		Durbin Watson		Error Medio Absoluto	
	SE	CE	SE	CE	SE	CE	SE	CE
Turbiedad	0.97	0.81	93.22	92.21	1.89	2.03	0.65	0.89
C	0.99	0.90	89.18	88.07	2.33	2.39	7.11	8.07
SST	0.05	0.15	89.57	86.41	1.85	2.01	1.00	1.09
MIB	0.94	0.95	78.72	77.28	1.81	1.88	16.93	17.30
GSM	0.51	0.51	18.29	18.29	2.59	2.59	5.43	5.43

SE: Sin Exclusión; CE: Con Exclusión

El valor P de la prueba de falta de ajuste resultó ser mayor a 0.05 para todos los modelos, tanto antes como después de la exclusión. Esto indica que todos los modelos son adecuados para describir la remoción de los parámetros seleccionados. La R cuadrada indica el porcentaje en el que el modelo describe la variabilidad de las respuestas, en este caso, la mejor fue la de turbiedad y la menos adecuada fue la la concentración de GSM residual debido a que solo presentó un 18% de correlación; sin embargo, para MIB residual, la R cuadrada fue cercana al 80% y las restantes mayores al 85%. El test Durbin Watson demuestra que no hay correlación en los residuos, para ningún modelo.

5.2.1.1 Modelos de los parámetros evaluados en las pruebas de CF con Sulfato de Aluminio acoplado a sedimentación.

Los modelos estadísticos (de superficie-respuesta) resultantes para los parámetros estudiados se muestran en la Tabla 5-5. Las unidades de las variables están especificadas en sus unidades naturales, donde ninguna es lineal, es decir, el orden de las ecuaciones es mayor a 1.

Tabla 5-5. Modelos de superficie-respuesta de la CF con $Al_2(SO_4)_3$ acoplado a S para calcular los valores residuales de 6 parámetros fisicoquímicos removidos en el influente de la PPLB.

$$\text{Turbiedad, UNT} = 4.19 - 2.97 * \text{pH} - 3.77 * \text{Al} + 5.49 * \text{pH}^2 - 2.41 \text{ pH} * \text{Al}$$

$$\text{Color, UPtCo} = 29.83 - 15.75 * \text{pH} - 25.58 * \text{Al} + 34.92 * \text{pH}^2 - 14.88 * \text{pH} * \text{Al}$$

$$\text{SST, mg/L} = 3.25 - 2.13 * \text{Al} + 4.83 * \text{pH}^2 - 3.44 * \text{pH} * \text{Al}$$

$$\text{MIB, ng/L} = 106.27 + 40.85 * \text{pH} - 5.12 * \text{Al} - 37.3 * \text{pH}^2$$

$$\text{GSM, ng/L} = 87.05 - 1.82 * \text{pH} + 1.76 * \text{Al} + 3.31 * \text{pH}^2 - 0.05 * \text{pH} * \text{Al} - 3.35 * \text{Al}^2$$

5.2.1.2 Optimización de los factores evaluados en el proceso de CF con sulfato de Aluminio acoplado a Sedimentación

Después de haber obtenido los modelos, y la forma en como se comporta cada variable dependiente con respecto a las independientes y las interacciones de las mismas, con el mismo programa estadístico se realizó una optimización de todas las respuestas en forma individual, para este caso, se calculó también la optimización en la eficiencia de remoción de MIB y GSM. La optimización calcula las condiciones donde se alcanzan puntos máximos o mínimos de las variables dependientes.

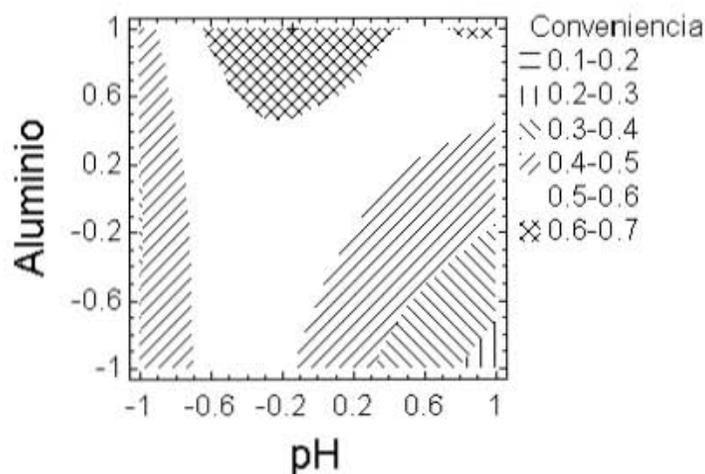
En la Tabla A11 del Anexo XI se presentan las condiciones codificadas y naturales de las optimizaciones de cada factor en forma individual, también se presenta un valor óptimo estimado de cada respuesta calculado por regresión. El óptimo estimado es un valor residual teórico que sugiere la respuesta que se obtendría al aplicar las condiciones de pH y concentración de Aluminio óptimas, en algunos casos como con color y turbiedad, el resultado es negativo, el cual es atribuible al error del modelo matemático, por lo que generalmente se les asigna un valor de cero.

Posteriormente, se realizó una optimización múltiple, es decir, todas las variables independientes o respuestas, se sometieron a una optimización simultánea. Para realizarla, todas las respuestas tuvieron el mismo peso e impacto en el cálculo del punto óptimo (Tabla 5-6).

Tabla 5-6. Condiciones de la Optimización Múltiple de pH, Dosis de Al^{3+} para las pruebas de CF con sulfato de Aluminio acoplado a Sedimentación.

Factor	Valor Codificado	Valor Natural
pH	-0.145	6.78
Al^{3+}	1	4.05, mg/L

Los modelos de superficie-respuesta permiten no sólo conocer un punto donde se optimizaría la variable dependiente, también permiten conocer áreas delimitadas por ciertos valores de las variables independientes (Gráfica 5-15, a). En esta área se puede obtener un intervalo deseado de rendimiento en un modelo. En el caso de optimizaciones múltiples, se busca un valor de conveniencia, el cual es un valor estandarizado con respecto a las unidades manejadas en la optimización múltiple. La Gráfica 5-15 representa mediante regiones los diferentes niveles de conveniencia que se alcanzan con la optimización. El mayor nivel es de 0.6 a 0.7 unidades estandarizadas de conveniencia, dentro de esta región, se encuentra el valor más alto de conveniencia estimada (Tabla 5-6).



Gráfica 5-15. Gráfica de superficie-respuesta de la optimización múltiple de Turbiedad, Color, SST, MIB y GSM residual de CF con sulfato de aluminio acoplado a Sedimentación.

A las condiciones óptimas calculadas, el efluente tendría unas características óptimas estimadas que corresponderían a las de la Tabla 5-7.

Se puede observar en la tabla anterior que los niveles de turbiedad y color estarían cumpliendo las exigencias de la norma mexicana (5 UNT y 20 unidades en la escala PtCo, respectivamente). De acuerdo a la optimización, la concentración de SST sería de 1.7 mg/L. Pero los valores residuales de MIB y GSM sobrepasarían la concentración mínima para ambos compuestos de acuerdo a la norma japonesa, (10 ng/L para ambos compuestos) para agua potable, alcanzando una remoción del 30 y 10% de MIB y GSM respectivamente. Por lo tanto, según el modelo de optimización simultánea, el tratamiento de CF con sulfato de Aluminio acoplado a Sedimentación no es adecuado para remover MIB y GSM.

Tabla 5-7. Valores estimados de las respuestas para las pruebas de CF con sulfato de Aluminio acoplado a Sedimentación (Optimización múltiple).

Respuesta	Valor residual Óptimo
Turbiedad, UNT	1.31
Color, UPtCo	9.48
SST, mg/L	1.73
MIB, ng/L	94.42
GSM, ng/L	85.80

5.2.2 Desempeño de la Coagulación-Floculación-Oxidación Avanzada con Reactivo de Fenton acoplado a la Sedimentación

Para el caso de las pruebas de tratabilidad con el reactivo de Fenton acoplado a la sedimentación (Segundo bloque de pruebas realizadas), se midieron parámetros que indican el consumo de reactivos utilizados en la reacción, en este caso, se determinaron las concentraciones de hierro y de peróxido de hidrógeno en el efluente. Los resultados obtenidos se presentan en la matriz del diseño experimental (Tabla 5-8).

La mejores absorbancias a 254 y 272 nm se obtuvieron en el ensayo 23 con 0.032 y 0.021 cm^{-1} respectivamente. Las observaciones a 254 nm tuvieron un promedio de 0.179 cm^{-1} y una desviación estándar de 0.138 cm^{-1} . A 272nm, el promedio fue de 0.125 cm^{-1} y la desviación estándar fue 0.115. Los resultados menos favorables se obtuvieron en el ensayo 18 con 0.571 cm^{-1} para el caso de 254 nm y en el ensayo 3 (cuya réplica es el 18) con 0.473 cm^{-1} para la longitud de onda de 272 nm. Las mayores lecturas llegaron a ser aproximadamente 80 veces más grandes que las lecturas más altas registradas en el tratamiento con sulfato de aluminio. Una causa del incremento de las lecturas de UV que inclusive, aumentaron (además que el valor inicial también fue grande) con respecto a las lecturas iniciales de la muestra, puede ser la interferencia de hierro diluido que también puede aumentar el grado de color en muchos casos. En muestras de agua con sulfato ferroso sin H_2O_2 , usadas como “blancos”, la absorbancia fue aproximadamente el 90% del valor de una muestra con reactivo de Fenton, con la misma concentración de sulfato ferroso que la del “blanco”, lo que sugiere que el hierro también absorbe a esa longitud de onda. Otro posible fenómeno que incrementó el valor de la absorbancia, después del tratamiento, es la producción de compuestos orgánicos, subproductos de la oxidación avanzada que absorben a las longitudes de onda utilizadas en las lecturas de muestras de este trabajo.

Tabla 5-8. Resultados de las pruebas del influente de la PPLB mediante CFOA con Reactivo de Fenton acoplado a Sedimentación.

No.	Factores			Respuestas				
	pH,iH2O2,iFe	Turbiedad, UNT	C, U PtCo	FeU, %	H ₂ O ₂ U, %	SST, mg/L	MIB, ng/L	GSM, ng/L
Agua cruda		23.34	172.3			29.3	132.6	94.76
1	1, 0, -1	17.31	139	0.0	0.0	12.0	233.6	139.7
2	0, -1, -1	11.61	67	35.3	45.8	4.0	0.0	94.8
3	0, 1, -1	6.13	39	40.8	0.0	7.0	0.0	44.6
4	0, 1, -1	5.89	38	42.8	1.0	5.0	4.0	41.2
5	-1, 1, 0	13.87	81	0.0	1.0	11.0	4.0	0.0
6	0, 1, 1	4.21	33	71.3	11.3	2.0	4.0	19.8
7	0, -1, 1	7.88	58	62.4	100.0	3.0	4.0	31.8
8	1, 1, 0	2.69	22	90.5	6.8	7.0	59.1	61.6
9	-1, -1, 0	12.93	80	11.5	62.8	7.0	0.0	39.6
10	1, 0, 1	1.62	13	94.0	36.3	1.0	0.0	20.8
11	1, -1, 0	15.02	92	87.1	0.0	3.0	326.9	161.0
12	0, -1, -1	10.52	47	12.0	50.4	3.0	0.0	67.5
13	0, 1, 1	4.89	33	97.2	12.0	7.0	0.0	25.3
14	1, -1, 0	2.85	16	86.1	100.0	5.0	210.8	137.7
15	-1, 0, -1	14.31	71	0.0	0.0	11.0	0.0	30.3
16	-1, 1, 0	14.65	79	4.3	69.7	11.0	4.0	31.8
17	1, 0, 1	1.80	9	93.9	0.0	1.0	0.0	29.7
18	-1, 0, -1	14.77	76	0.0	0.0	11.0	0.0	21.1
19	-1, 0, 1	18.52	113	54.6	10.8	13.0	0.0	27.7
20	0, -1, 1	16.53	124	58.9	100.0	5.0	4.4	76.4
21	-1, -1, 0	17.02	97	27.7	51.1	13.0	4.0	46.3
22	0, 0, 0	7.27	49	3.11	15.9	5.0	4.0	55.3
23	1, 1, 0	2.41	21	0.69	28.8	5.0	42.7	82.5
24	0, 0, 0	8.73	69	3.35	15.8	5.0	0.0	52.0
25	1, 0, -1	22.34	177	2.57	19.1	21.0	154.4	134.4
26	-1, 0, 1	15.20	107	4.56	16.4	9.0	0.0	19.2
27	0, 0, 0	8.72	70	3.41	16.0	5.0	0.0	45.2

En los resultados se observa que hay varios puntos en el experimento donde se alcanzó una remoción del 100% de MIB y solo un punto donde se alcanzó el 100% de degradación de GSM, sin embargo los, puntos donde se removió aproximadamente el 80% de GSM (lo que significa una concentración residual cercana a 20 ng/L) fueron 6. La variación de otros parámetros como color, turbiedad y SST llegaron a ser en promedio más altos que los obtenidos en las pruebas donde se utilizó sulfato de aluminio. Por lo tanto, se debía mejorar el desempeño de la prueba para MIB, GSM y otros parámetros que juzgan su calidad organoléptica.

El procedimiento de análisis fue muy parecido al efectuado en las pruebas de tratabilidad de CF con sulfato de aluminio. En el caso de las pruebas de CFOA con Reactivo de Fenton acoplado a Sedimentación, se elaboró un test de significancia. Se construyó un ANOVA para cada variable

dependiente y se excluyeron, los efectos e interacciones cuyo valor P fuese menor a 0.05. Una vez excluidos los factores e interacciones no significativas, se compararon algunos estadísticos obtenidos antes de la exclusión, dichos estadísticos fueron de nueva cuenta el test de falta de ajuste, la R cuadrada y Durbin Watson. Los resultados se muestran a continuación (Tabla 5-9).

Tabla 5-9. Parámetros estadísticos (falta de ajuste, R cuadrada, Durbin Watson y error medio absoluto) de los modelos desarrollados antes y después de la exclusión de factores e interacciones poco significativos.

Variable-Respuesta	Valor P por falta de ajuste		R cuadrada, %		Durbin Watson		Error Medio Absoluto	
	SE	CE	SE	CE	SE	CE	SE	CE
Turbiedad	0.04	0.04	75.68	69.42	2.05	1.86	2.37	2.10
C	0.14	0.06	70.44	52.58	2.29	1.49	22.10	17.18
H2O2U	0.00	0.00	85.27	85.24	1.52	1.51	9.57	9.46
FeU	0.02	0.02	80.39	79.90	3.18	3.08	12.98	12.84
MIB	0.00	0.00	82.65	82.65	1.91	1.91	26.77	26.77
GSM	0.08	0.07	90.38	85.97	2.26	2.06	12.84	10.11
rMIB	0.01	0.01	88.34	88.32	1.87	1.88	10.22	10.22
rGSM	0.13	0.13	87.40	83.42	2.23	1.88	9.68	7.67

SE: Sin Exclusión; CE: Con Exclusión

Los modelos matemáticos de turbiedad, H₂O₂ y Fe utilizado, MIB y su porcentaje de remoción, presentaron valores por falta de ajuste menores a 0.05 antes de la exclusión de factores. Después de haberlos excluido, estos valores mejoraron pero no fue posible alcanzar un valor mayor o igual a 0.05 en ningún caso. Esto significa que la ecuación modelo no describió adecuadamente el comportamiento de estas variables con un 95% de nivel de confianza. El valor de R cuadrada más bajo se obtuvo cuando se excluyeron factores e interacciones no significativas del modelo de color con 52%. La turbiedad también tuvo un R cuadrada cercano a 70%, los demás parámetros presentaron R cuadradas cercanas a los 80 y 90%. El estadístico Durbin Watson presenta valores mayores a 1.4 en todos los casos, esto significa que los residuos no presentaron tendencia según el orden en que fueron apareciendo.

5.2.2.1 Modelos de las variables respuesta evaluados en las pruebas de tratamiento de CFOA con Reactivo de Fenton acoplado a Sedimentación

Los modelos de predicción resultantes con un total de 27 pruebas después de descartar factores no significativas se presentan en la Tabla 5-10. Los modelos que se describen con ecuaciones lineales son la turbiedad, el color, geosmina residual (GSM) y su porcentaje de remoción (rGSM). Los restantes se describen con ecuaciones de orden de segundo grado.

Tabla 5-10. Modelos matemáticos de ocho variables-respuesta calculados con los resultados obtenidos en las pruebas de CFOA con Reactivo de Fenton acoplado a Sedimentación (Después de la exclusión de factores e interacciones no significativas).

$$\text{Turbiedad, UNT} = 8.35 - 3.46 * \text{pH} - 2.01 * \text{Fe} - 2.47 * \text{H}_2\text{O}_2 + 3.35 * \text{pH}^2 - 5.1 * \text{pH} * \text{Fe}$$

$$\text{Color, UPtCo} = 67.28 - 13.44 * \text{pH} - 14.69 * \text{pH} - 45.88 * \text{pH} * \text{Fe}$$

$$\text{H}_2\text{O}_2\text{U, \%} = 8.89 - 2.06 * \text{pH} + 9.31 * \text{Fe} - 27.82 * \text{H}_2\text{O}_2 - 2.86 * \text{pH} * \text{Fe} - 10.87 * \text{pH} * \text{H}_2\text{O}_2 - 5.63 * \text{Fe}^2 - 10.18 * \text{Fe} * \text{H}_2\text{O}_2 + 36.4 * \text{H}_2\text{O}_2^2$$

$$\text{FeU, \%} = 38.88 + 24.22 * \text{pH} + 28.5 * \text{Fe} + 3.41 * \text{H}_2\text{O}_2 + 9.84 * \text{pH} * \text{Fe} + 5.1 * \text{pH} * \text{H}_2\text{O}_2 + 2.15 * \text{H}_2\text{O}_2^2$$

$$\text{MIB, ng/L} = 9.27 + 63.47 * \text{pH} - 23.72 * \text{Fe} - 27.01 * \text{H}_2\text{O}_2 + 59.31 * \text{pH}^2 - 48.50 * \text{pH} * \text{Fe} - 54.98 * \text{pH} * \text{H}_2\text{O}_2 - 20.07 * \text{Fe}^2 + 12.86 * \text{H}_2\text{O}_2^2$$

$$\text{GSM, ng/L} = 56.81 + 34.46 * \text{pH} - 20.18 * \text{Fe} - 21.76 * \text{H}_2\text{O}_2 - 27.38 * \text{pH} * \text{Fe} - 12.56 * \text{pH} * \text{H}_2\text{O}_2$$

$$\text{rMIB, \%} = 99.15 - 29.24 * \text{pH} + 12.11 * \text{Fe} + 7.53 * \text{H}_2\text{O}_2 - 29.17 * \text{pH}^2 + 25.0 * \text{pH} * \text{Fe} + 15.78 * \text{pH} * \text{H}_2\text{O}_2 + 5.02 * \text{Fe}^2 - 5.71 * \text{H}_2\text{O}_2^2$$

$$\text{rGSM, \%} = 47.85 - 23.6 * \text{pH} + 15.71 * \text{Fe} + 15.77 * \text{H}_2\text{O}_2 + 17.75 * \text{pH} * \text{Fe}$$

5.2.2.2 Optimización de los factores evaluados en el proceso de CFOA con Reactivo de Fenton acoplado a Sedimentación

Para la optimización del proceso, se realizaron optimizaciones individuales de cada respuesta. En el caso específico de CFOA con Reactivo de Fenton acoplado a Sedimentación, se calculó el porcentaje de hierro y peróxido de hidrógeno que se utilizó en cada prueba. Los puntos óptimos de cada prueba obtenida se resumen en la Tabla A12 del Anexo XI.

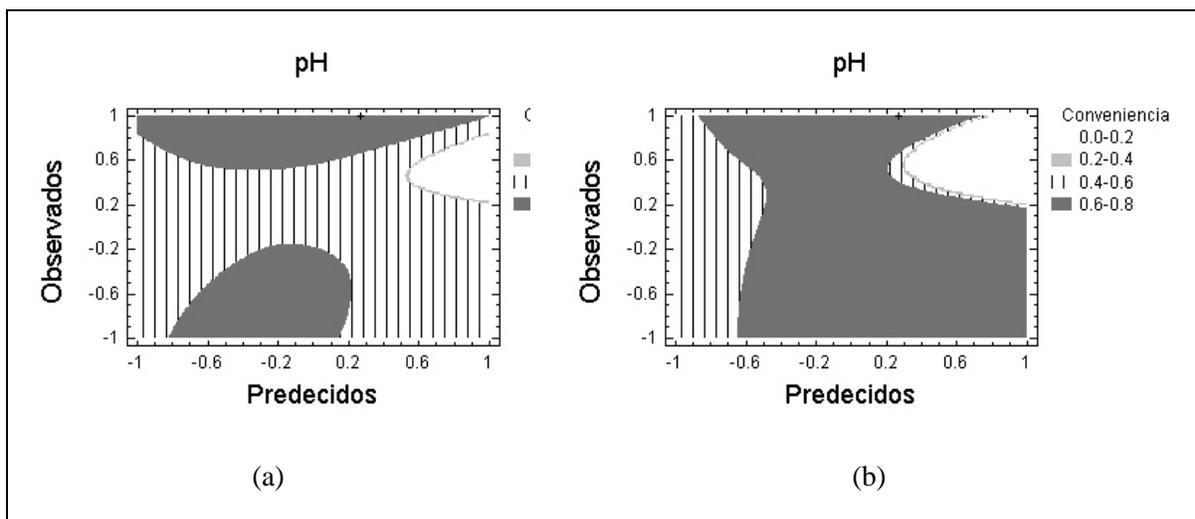
Después de que se obtuvieron las optimizaciones por separado de cada respuesta, se procesaron nuevamente estos resultados para hacer una optimización múltiple. En la optimización múltiple se incluyeron las respuestas de turbiedad, color, porcentaje de peróxido de hidrógeno y hierro utilizado, MIB y GSM residual. La justificación de incluirlas es que turbiedad y color son parámetros normados y la utilización de hierro al igual que peróxido de hidrógeno son parámetros que ayudarían a mejorar la economía del proceso. La desventaja de la optimización múltiple es que los modelos que se incluyen no tienen el mismo comportamiento entre ellos. Esto quiere decir que no necesariamente al mejorar una respuesta las demás también se mejorarán, al contrario, en muchos casos se obtienen peores respuestas cuando se mejora una en particular, de ahí que sea necesario indicar cuales respuestas tienen mayor peso o impacto que otras. En este caso, se decidió que las que mayor impacto tendrían serían la concentración residual de MIB y GSM (porque el

objetivo principal del trabajo es degradar ambos compuestos), seguidas de la turbiedad y color. Al final, los parámetros indicadores de la economía del proceso (hierro y de peróxido de hidrógeno).

Tabla 5-11. Condiciones de la Optimización Múltiple de pH, Dosis de H₂O₂ y Fe²⁺ para las pruebas de CFOA con Reactivo de Fenton acoplado a Sedimentación.

Factor	Valor Codificado	Valor Natural
pH	0.265	4.9
Fe ²⁺	0.927	9.81, mg/L
H ₂ O ₂	1	34.0, mg/L

En la Gráfica 5-16, se muestra la optimización múltiple de los parámetros mencionados en la Tabla 5-12, en (a) se muestra el comportamiento de la función de optimización múltiple cuando la concentración de hierro es de 6.05 mg/L (iFe = 0 mg/L en concentración codificada). Se puede apreciar que existen 2 áreas según la función donde se puede alcanzar un nivel de conveniencia de 0.6 a 0.8 (Punto máximo de conveniencia: 0.756). El punto estimado donde se alcanza el máximo de optimización se muestra en la Tabla 5-11. En (b) se representa la misma gráfica con el origen de Fe²⁺ en su condición óptima, por tal motivo, el área de óptima conveniencia puede abarcar gran parte de niveles de trabajo. Con tan solo optimizar la dosis de Fe²⁺. (iFe = 9.81mg/L), existiría un intervalo amplio de pH y concentración de peróxido de hidrógeno donde se alcanzaría un nivel de conveniencia mayor a 0.6.



Gráfica 5-16. Optimización múltiple de Turbiedad, Color, H₂O₂ utilizado, Hierro utilizado, MIB y GSM residual por el tratamiento de CFOA con reactivo de Fenton acoplado con Sedimentación (a) Fe = 0.0; (b) Fe = 0.927. Valor de máxima conveniencia: 0.756.

El ensayo más desfavorable en general fue el número 25 (0, 1, -1 de pH, iFe e iH₂O₂) y el mejor predicho, según la optimización múltiple, fue el número 13. Es de hacerse notar que la réplica del ensayo 13 es el número 6, que es donde se alcanzaron las mejores remociones de MIB y GSM en los ensayos experimentales. Las condiciones de los puntos 6 y 13 (con 0,1,1 de pH, iFe e iH₂O₂ respectivamente), Son parecidos a los puntos estimados como óptimos de la Tabla 5-11. Los valores óptimos estimados se muestran a continuación (Tabla 5-12).

Se puede observar en la Tabla 5-12 que los niveles de turbiedad estarían cumpliendo las exigencias de la norma mexicana (5 UNT). Pero el color no podría hacerlo (20 unidades de color como límite). No se detectaría MIB en el efluente y la concentración de GSM sería muy cercana a la concentración límite de acuerdo a normas japonesas.

Tabla 5-12. Valores residuales optimizados simultáneamente (Tratamiento de CFOA con Reactivo de Fenton acoplado a Sedimentación).

Respuesta	Valor Residual Óptimo
Turbiedad, UNT	2.08
C, UPtCo	37.7
H ₂ O ₂ U, %	7.68
FeU, %	91
MIB, ng/L	0 (-49)
GSM, ng/L	15.3

El valor de color se puede reducir si en la optimización múltiple el impacto de esta respuesta es mayor, sin embargo, como se ha mencionado anteriormente, el optimizar el color residual puede afectar la optimización de alguna otra variable respuesta. Como el mayor objetivo del proceso es remover cianobacterias y sus metabolitos, las condiciones óptimas del proceso son las presentadas en la Tabla 5-11.

El proceso de CF y S con el reactivo de Fenton seguido de una sedimentación en las condiciones de pH y dosis de reactivos especificadas en la Tabla 5-11, de acuerdo a la función de optimización simultánea, se podría remover MIB al 100% y GSM a más del 85%. Estas condiciones fueron las que se utilizaron en los experimentos posteriores.

5.2.3 Desempeño del tratamiento de COFA con reactivo de Fentony acoplado a FAD

El tercer bloque de ensayos, se realizaron empleando el proceso de CFOA con reactivo de Fenton acoplado a FAD. Se utilizó un diseño de experimentos 3², las dosis de H₂O₂, de FeSO₄ y el pH provinieron de la optimización múltiple de CFOA con Reactivo de Fenton acoplado a

Sedimentación (Tabla 5-11). Se tomaron estos puntos ya que según la función de optimización múltiple, son las condiciones donde se estima la máxima conveniencia.

Las condiciones variadas en el diseño experimental fueron el tiempo de flotación (TF, de 5 a 15 minutos) y la tasa de recirculación (TR, de 5 a 15%). Como en el segundo bloque de experimentos se observó que MIB se removía en más casos que GSM, se duplicó su concentración inicial en la muestra problema, aún así, en la Tabla 5-13 muestra que no se detectaron tanto MIB como GSM en ninguno de los efluentes obtenidos en estas pruebas. Lo que sugiere que tanto MIB como GSM se removieron eficientemente con el proceso de CFOA con Reactivo de Fenton acoplado a FAD. Al no ser detectados MIB ni GSM, se prosiguió con el análisis de Turbiedad, Color, Concentración residual de Hierro, eficiencia en la utilización de peróxido de hidrógeno y SST. El procedimiento de análisis fue muy parecido a los análisis anteriores.

Tabla 5-13. Resultados de pruebas del influente de la PPLB tratado mediante CFOA con reactivo de Fenton acoplado a FAD.

No.	Factores	Respuestas						
	TF, TR	Turbiedad, UNT	C, U PtCo	H2O2U, %	Fe, mg/L	TSS, mg/L	MIB, ng/L	GSM, ng/L
Muestra		13.72	85.25			20.5	282.76	61.2
1	1, -1	2.50	35	45.3	2.49	7.0	ND	ND
2	1, 1	3.56	52	45.0	2.23	12.0	ND	ND
3	1, -1	2.48	38	45.4	2.49	8.0	ND	ND
4	-1, 0	2.58	29	49.9	2.5	10.0	ND	ND
5	0, 1	5.11	64	53.3	2.51	16.0	ND	ND
6	0, 0	3.88	53	53.4	2.42	7.0	ND	ND
7	0, -1	3.08	45	49.7	2.47	9.0	ND	ND
8	1, 0	3.45	42	42.9	2.34	9.0	ND	ND
9	0, 0	3.81	58	47.4	2.42	8.0	ND	ND
10	-1, 1	3.23	44	49.4	2.52	16.0	ND	ND
11	1, 1	3.34	51	44.2	2.14	10.0	ND	ND
12	-1, -1	2.63	27	51.0	2.5	14.0	ND	ND
13	-1, 1	3.54	43	51.0	2.55	16.0	ND	ND
14	0, 1	5.17	57	48.1	2.52	17.0	ND	ND
15	-1, -1	1.58	21	50.5	2.46	14.0	ND	ND
16	0, -1	3.22	46	51.7	2.49	14.0	ND	ND
17	-1, 0	2.49	34	50.7	2.51	12.0	ND	ND
18	1, 0	3.40	40	44.0	2.36	6.0	ND	ND

ND: No Detectado

La absorbancia mínima de luz UV a 254 nm fue de 0.044. La de luz UV a 272 nm fue de 0.041, ambas se alcanzaron a 10 minutos de flotación y 5% de recirculación, los promedios de absorbancias obtenidos fueron de 0.062 y 0.058 cm^{-1} a 254 y 272 nm respectivamente, las desviaciones estándar respectivas fueron 0.0089 y 0.0084 cm^{-1} . Disminuyeron estos números con

respecto al tratamiento de CFOA con Reactivo de Fenton acoplado a Sedimentación porque se utilizaron condiciones optimizadas.

5.2.3.1 Modelos de las variables-respuesta evaluadas con CFOA con Reactivo de Fenton acoplado a FAD

Se hicieron modelos estadísticos y ANOVA a cada respuesta de forma individual, se descartaron factores e interacciones cuyos valores P fueran menores a 0.05 para el 95% de significancia. Además, se analizaron los valores P por falta de ajuste, la correlación cuadrada (R cuadrada) y el valor de Durbin Watson resultantes. El modelo de hierro residual fue el único que presentó un valor P por falta de ajuste menor a 0.05 y un valor de Durbin Watson menor a 1.4, aún después de la exclusión de factores no significativos. Esto significa que dicho modelo no representa adecuadamente los datos obtenidos con un 95% de nivel de confianza y que puede haber una correlación en los resultados y el orden en el que fueron apareciendo en los experimentos, lo cual indicaría que el experimento no tuvo una distribución al azar. No obstante, al calcular estos valores con un solo experimento, pero obteniendo valores de Durbin Watson mayores a 1.4 en los modelos restantes, se puede decir que no existe una correlación aceptable. La R cuadrada más baja se obtuvo para los datos de peróxido de hidrógeno utilizado, la cual fue igual a 78.6% después de la exclusión, y la más alta fue para los resultados de remoción de color con un valor de 94%, también después de la exclusión. Las ecuaciones o modelos calculados para cada parámetro o variable-respuesta se presentan en la Tabla 5-14, donde se puede ver que todos los modelos son ecuaciones no lineales.

Tabla 5-14. Modelos de superficie-respuesta de cinco variables-respuestas removidos mediante CFOA con Reactivo de Fenton acoplado a FAD después de la exclusión de factores e interacciones no significativas.

$$\text{Turbiedad, UNT} = 4.05 + 0.22*\text{TF} + 0.71*\text{TR} - 1.147*\text{TF}^2$$

$$\text{Color, UPtCo} = 53.83 + 5.0*\text{TF} + 8.25*\text{TR} - 15.83*\text{T F}^2$$

$$\text{SST, mg/L} = 8.67 - 2.5*\text{TF} + 1.75*\text{TR} + 4.08*\text{TR}^2$$

$$\text{Fe, mg/L} = 2.47167 - 0.082*\text{TF} - 0.036*\text{TR} - 0.05*\text{TF}^2 - 0.09*\text{TF}*\text{TR}$$

$$\text{H}_2\text{O}_2 \text{ Utilizado, \%} = 50.6 - 2.98*\text{TF} - 0.22*\text{TR} - 3.16*\text{TF}^2$$

5.2.3.2 Optimización de las dosis de reactivos y del pH a aplicar en el proceso de CFOA con Reactivo de Fenton acoplado a FAD

Con los modelos obtenidos, se realizó la optimización múltiple de las variables-respuesta (Tabla 5-15); donde los impactos fueron iguales para todas las variables respuesta, es decir, la remoción de turbidez, color, SST, la concentración de hierro residual y la dosis útil o utilizada de H₂O₂ tuvieron la misma importancia en la optimización múltiple. La optimización de las variables-respuesta, consideradas en forma individual, se presenta en la tabla A13 del Anexo XI.

Tabla 5-15. Condiciones de la Optimización Múltiple de pH, Dosis de H₂O₂ y Fe²⁺ para las pruebas de CFOA con Reactivo de Fenton acoplado a FAD.

Factor	Óptimo	Natural
Tiempo de Flotación	-1	5.0, min
Recirculación	-0.49	7.5, %

A las condiciones establecidas en la tabla anterior, los parámetros residuales que se estimaron son los que se presentan en la Tabla 5-16.

Tabla 5-16. Valores residuales óptimos estimados para cinco parámetros fisicoquímicos (variables-respuesta) del efluente, (CFOA con Reactivo de Fenton acoplado a FAD).

Variable-respuesta	Valor Residual Óptimo	Valor límite de la NOM-127-SSA1-1994
SST, mg/L	11.30	
Turbiedad, UNT	2.326	5
C, UPtCo	28.91	20
Fe, mg/L	2.48	2
H ₂ O ₂ U,%	50.52	

El color y el hierro residual, según la norma mexicana NOM-127-SSA1-1994 para agua potable, no cumplieron con el valor límite exigido (20 UPtCo para color y 2 mg/L de Hierro), no obstante, las cifras estimadas son muy cercanas a los límites estipulados por la norma mencionada. Considerando que en la PPLB, después de la coagulación-floculación y sedimentación presenta un proceso de filtración, todos estos parámetros disminuirían y posiblemente se llegaría a cumplir con la legislación mexicana. El rendimiento de la utilización de peróxido de hidrógeno fue ligeramente superior al 50%. Para conocer si la FAD influyó en el desempeño de la CFOA con Reactivo de Fenton en la remoción de MIB y GSM, se realizaron por duplicado pruebas de CFOA con Reactivo de Fenton acoplado a la Sedimentación, aplicando las mismas dosis óptimas para el proceso de Fenton, pero variando el tiempo de sedimentación (15, 30 y 45 minutos). En estas pruebas se

analizó solo la concentración de MIB y GSM y, de nueva cuenta, no se detectaron ninguno de estos 2 compuestos, lo que sugiere que podría ser el proceso de Fenton, el que principalmente los removió y que el tipo de proceso de clarificación (sedimentación o FAD) no tuvo una remoción significativa. En la siguiente fase del trabajo se aplicó un proceso iterativo de optimización para llegar a optimizar las dosis de reactivos utilizados, lo que permitiría también optimizar los costos de operación de la CFOA con Reactivo de Fenton acoplada a la Sedimentación (ya que este es el proceso que removió eficientemente MIB y GSM).

De los resultados obtenidos en el tratamiento de CFOA con Reactivo de Fenton acoplado a Sedimentación (Segundo bloque de experimentos, Tabla 5-8) se modificaron las características de la optimización. El impacto de todas las variables fue de 3, lo que significa que todas las variables presentaron el mismo nivel de influencia. Los resultados de esta optimización se muestran a continuación (Tabla 5-17). Por los cálculos de optimización múltiple considerando más elevado el impacto de la eficiencia en utilización de hierro y peróxido de hidrógeno, es posible disminuir la dosis de H₂O₂ 10 veces, la dosis de hierro aumentaría a 10.1 mg/L.

Tabla 5-17. Valores óptimos de reactivos y pH a aplicar en las pruebas de CFOA con Reactivo de Fenton acoplado a Sedimentación para tratar el influente de la PPLB.

Factor	Valor óptimo Codificado	Valor óptimo natural
pH	0.49	5.24
Fe	1	10.1, mg/L
H ₂ O ₂	-1	3.4, mg/L

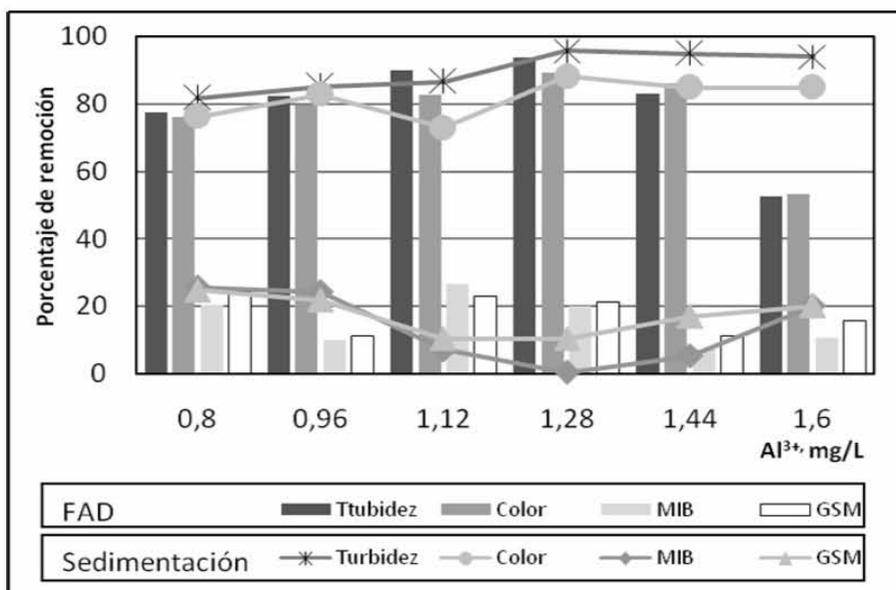
Esta condición óptima económica, no fue probada experimentalmente, sin embargo, las condiciones estimadas cuando la optimización de reactivos se llevara a cabo se muestran en la Tabla 5-18.

Tabla 5-18. Valores residuales estimados de las variables-respuesta o parámetros fisicoquímicos removidos del influente de la PPLB por CFOA con Reactivo de Fenton (bajo condiciones óptimas) y acoplado a Sedimentación.

Respuesta	Valor Óptimo residual
Turbidez, UNT	5.4
Color, UPtCo	46.7
H ₂ O ₂ utilizado, %	79.6
Hierro utilizado, %	90.4
MIB, ng/L	55.2
GSM, ng/L	68.2

5.2.4 Comparación del desempeño de la CF con sulfato de aluminio acoplada a a) la sedimentación b) a la FAD para remover MIB y GSM

Se calcularon los porcentajes de remoción de turbiedad, color, MIB y GSM para los dos trenes de tratamiento evaluados; los resultados obtenidos se muestran en la Gráfica 5-17, donde se aprecia que las remociones de turbiedad y color para las dos operaciones de clarificación utilizadas (sedimentación y FAD) fueron similares en las dosis de coagulante que van desde 0.8 a 1.28 mg /L de Al^{3+} , alcanzando la máxima remoción con la dosis mayor. A dosificaciones más altas, la eficiencia de la remoción de estos dos parámetros por la CF con sulfato de aluminio acoplado a la sedimentación comenzó a decrecer, mientras que para CF-FAD en general se mantuvo más estable, aunque también disminuyó la eficiencia para la dosis de coagulante más alta. Las eficiencias de remoción de MIB y GSM fueron menores a 30% en todos los casos sugiriendo que ninguna de las 2 operaciones de clarificación pudo remover MIB y GSM, cuando se aplicaron previamente los procesos de CF con sulfato de aluminio como agente coagulante, a niveles tales de remoción como los alcanzados cuando se utilizó CFOA con Reactivo de Fenton (Gráfica 5-17). A pesar de no ser capaz de remover MIB y GSM se observó que, a diferencia de la sedimentación, una ventaja de la FAD fue que la operación mantuvo una calidad del efluente más estable que la obtenida por la sedimentación; además, el lodo obtenido con FAD fue más resistente a la resuspensión. La FAD requirió un menor tiempo de clarificación que la sedimentación, lo que permitiría incrementar la carga hidráulica o reducir el área de clarificación en un tren de tratamiento.



Gráfica 5-17 . Eficiencia de remoción de Turbiedad, Color, MIB y GSM mediante FAD y sedimentación.

5.2.5 Estimación de costos de reactivos de los tratamientos evaluados

La Tabla 5-19 presenta un resumen de las condiciones óptimas que se estimaron con los modelos matemáticos, y del costo total estimado, que involucra solamente los costos de la adquisición de reactivos para tres de los cuatro trenes de tratamiento evaluados. Los cálculos para la estimación del costo de reactivos se detallan en el Anexo XII.

Tabla 5-19. Resumen de las condiciones y costos óptimos estimados para remover MIB, GSM y 3 parámetros fisicoquímicos del influente de la PPLB y condiciones para optimizar las dosis de reactivos utilizados en la CFOA con Reactivo de Fenton y CF con sulfato de Aluminio acoplados a la sedimentación y FAD.

		Límite de normas	Tratamiento			Optimización de reactivos (CFOA con RF y S)
			CF con SA y acoplado a S	Optimización de la calidad del efluente (CFOA con RF y S)	CFOA con RF y acoplado a FAD	
Características del influente	Turbiedad, UNT	NA	23.34	23.34	13.72	23.34
	Color, UPtCo	NA	172.5	172.5	85.25	172.5
	SST, mg/L	NA	29.25	29.25	20.5	29.25
	MIB, ng/L	NA	132.6	132.6	282.76	132.6
	GSM, ng/L	NA	94.76	94.76	61.16	94.76
Condiciones del tratamiento	Al ³⁺ , (mg/L)	NA	4.05	NA	NA	NA
	Fe ²⁺ , (mg/L)	NA	NA	9.76	9.76	10.1
	pH	NA	6.78	4.9	4.9	5.24
	H ₂ O ₂ , (mg/L)	NA	NA	34.0	34.0	3.4
	TF, (min.)	NA	NA	NA	5	NA
	TR, (min.)	NA	NA	NA	8	NA
Características del efluente	Turbiedad, UNT	5*	1.72	2.08	2.33	5.43
	Color, UPtCo	20*	11.84	37.7	29.05	46.69
	SST, mg/L	NA	1.95	NA	11.26	NA
	H ₂ O ₂ utilizado, %	NA	NA	7.68	50.41	79.62
	Fe ²⁺ residual, mg/L	2*	NA	0.88	2.5	0.97
	MIB Residual, ng/L	10**	96.52	0.49	0	55.15
	GSM Residual, ng/L	10**	85.97	15.3	0	68.23
	MIB Degradado, %	NA	27.2	99.6	100	58.4
	GSM Degradado, %	NA	9.3	83.9	100	28.0
Conveniencia óptima estimada	NA	0.67	0.77	0.68	0.78	
Costo Total de las dosis aplicadas, \$/m³		NA	0.029	0.36	0.36 más gastos de energía	0.077

*Límite de la NOM-127-SSA1-1994; **Límite de norma japonesa; NA: No aplicable
 CF: Coagulación-Floculación; CFOA: Coagulación-Floculación-Oxidación Avanzada; SA: Sulfato de Aluminio; RF: Reactivo de Fenton; S: Sedimentación; FAD: Flotación con Aire Disuelto
 El Costo Total de Dosis Aplicadas se estimó en pesos mexicanos/m³ de agua tratada

Por otra parte, la Tabla 5-19 también muestra las condiciones iniciales de las muestras utilizadas en los diferentes trenes de tratamiento evaluados. Dentro de las consideraciones más importantes, a tomar en cuenta para la selección de un proceso o de un tren de tratamiento, se tienen los costos de operación (en este caso se estimaron solamente los costos de reactivos), los cuales desfavorecen a la CFOA con reactivo de Fenton acoplada a la S y FAD, respecto a la CF con sulfato de aluminio y acoplado a la S. Sin embargo, los primeros tratamientos (con reactivo de Fenton) resultaron ser ampliamente mejores que la CF para alcanzar el objetivo principal de este trabajo, es decir, permitieron remover el 100% de MIB y GSM (Tabla 44). Además, en el caso de la CF y S, se tendría también que invertir en la implementación de un proceso adicional que garantice obtener la remoción de MIB y GSM a los niveles mostrados por el reactivo de Fenton.

6 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

En este estudio se determinó que el reactivo de Fenton (coagulación-floculación-oxidación avanzada, CFOA) acoplado a la flotación con aire disuelto (FAD) o a la sedimentación, presentan una alta factibilidad técnica para remover MIB, GSM y parámetros fisicoquímicos presentes en agua natural. Estos dos trenes de tratamiento presentaron eficiencias de remoción 3 veces mayores a los obtenidos con los procesos de Coagulación Floculación con sulfato de aluminio acoplados a la sedimentación o a la FAD. Además, los contenidos de turbiedad y SST en el efluente tratados por todos los trenes evaluados cumplen con el valor especificado por la norma Mexicana para agua potable.

De manera adicional y específica, los resultados obtenidos en este estudio permitieron determinar lo siguiente:

- a) A lo largo del período de muestreo de las presas VB y VV y del influente de la PPLB se presentaron las condiciones de pH (de 6.5 a 7.5) y temperatura (de 13 a 25 °C) adecuadas para el desarrollo de florecimientos de cianobacterias. Durante los meses de junio a agosto se presentaron los valores más altos de turbiedad, color y SST indicadores indirectos de florecimientos de cianobacterias.
- b) En concordancia con lo anterior, durante esos tres meses, en el influente de la PPLB se registraron las mayores concentraciones de GSM y MIB; algunas de éstas sobrepasaron los 400 ng/L. Durante los ocho meses de muestreo, las concentraciones que se presentaron más frecuentemente de MIB y GSM en el influente fueron respectivamente de 150 ng/L y 100 ng/L; estos valores fueron utilizados, como concentración inicial de ambos compuestos, para realizar las pruebas de tratabilidad. Es importante mencionar que estos valores quedaron en el intervalo de las concentraciones comúnmente reportadas en algunos embalses de EU, las cuales oscilan desde unos cuantos ng/L hasta 700 ng/L (Zimba y Grimm, 2003).
- c) El tren de tratamiento actual de la PPLB presentó eficiencias muy variables para remover tanto MIB como GSM. La remoción promedio osciló alrededor de 30%, y en más del 90% del total de muestras colectadas, la concentración de ambos compuestos fue superior al valor propuesto en la norma japonesa para agua potable (10 ng/L). Debido a lo anterior se consideró necesario evaluar la implementación de procesos avanzados de tratamiento para remover MIB y GSM a niveles aceptables para agua potable.

- d) En las pruebas de tratamiento de los tres bloques o grupos de procesos evaluados, se determinó que, bajo condiciones óptimas estimadas para su operación, los dos mejores trenes de tratamiento fueron: el reactivo de Fenton (CFOA) acoplado con FAD o con sedimentación. Cuando se acoplaron, bajo condiciones óptimas, el reactivo de Fenton ($\text{pH}=4.9$, $\text{Fe} = 9.76 \text{ mg/L}$ y $\text{H}_2\text{O}_2= 34 \text{ mg/L}$) y la FAD (Tiempo de flotación= 5 min y Tasa de recirculación= 8%), se removió el 100% de MIB y GSM. Lo mismo sucedió cuando se acoplaron, bajo condiciones óptimas, el reactivo de Fenton (mismos valores óptimos que el tren de tratamiento anterior) y la sedimentación. En general se obtuvieron remociones cercanas al 75% de SST, 90% de turbiedad y 80% de color. En cuanto al tren compuesto por Coagulación Floculación con sulfato de aluminio, en condiciones óptimas de operación estimadas ($\text{Al}^{3+} = 4.05 \text{ mg/L}$, $\text{pH}= 6.8$), las eficiencias de remoción de MIB y GSM fueron 27% y 5% respectivamente; para SST, turbiedad y color se obtuvieron remociones superiores a 90%.
- e) Los costos estimados de reactivos para producir el efluente de mejor calidad, mediante el proceso de reactivo de Fenton acoplado a la sedimentación, fueron 12.4 veces mayores a los valores estimados para los procesos de Coagulación Floculación, con sulfato de aluminio, acoplados a la sedimentación. Sin embargo, en el caso de la CF y S, se tendría también que considerar los costos para la implementación de un proceso adicional que garantice obtener la remoción de MIB y GSM a los niveles mostrados por el reactivo de Fenton.

Dentro de las recomendaciones que se proponen se tienen las siguientes:

- I) Realizar pruebas de laboratorio y en un piloto compuesto por los procesos de CFOA con Reactivo de Fenton acoplado a sedimentación y FAD, a las condiciones óptimas de ahorro de reactivos y, comprobar de esta manera, si tales condiciones remueven MIB y GSM a los niveles propuestos por normas internacionales para agua potable. Este estudio ayudaría además a obtener más datos acerca de la eficiencia y economía del proceso, en especial si se acopla FAD.
- II) De igual forma, es necesario realizar más investigación para conocer los subproductos que se forman cuando se aplica CFOA con Reactivo de Fenton, en especial si su aplicación es en agua que será destinada para el consumo humano.

BIBLIOGRAFIA

- Al-Shamrani A. A., James A., Xiao H. (2002). Destabilisation of Oil–Water Emulsions and Separation by Dissolved air Flotation. *Water Research*, **36**: 1503–1512.
- American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA), Water Environmental Federation (WEF), (1995). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 19th Edition. USA.
- Arslan I. A., Teksoy S. (2007). Acid Dyebath Effluent Pretreatment Using Fenton's Reagent: Process Optimization, Reaction Kinetics and Effects on Acute Toxicity. *Dyes and Pigments*, **73**(1): 31-39.
- Arslan I., Balcioglu A. (1999). Degradation of Commercial Reactive Dyestuff by Heterogenous and Homogeneous Advanced Oxidation Processes: a Comparative Study. *Dyes and Pigments*, **43**: 95-108.
- Asamblea Legislativa del Distrito Federal, (ALDF). (2005). Calidad del Agua en la Ciudad de México. Ensayo Temático 20 de Enero de 2005. México D.F. Disponible en: www.martha.org (febrero 2007).
- Bandala E. R., Martínez D., Martínez E., Dionysiou D. D. (2004) Degradation of Microcystin-LR Toxin by Fenton and Photo-Fenton Processes. *Toxicon*, **43**(7): 829-832.
- Barrientos R. D. (2005). Remoción De Algas y Materia Orgánica Mediante el Método Fenton y el Proceso De Flotación Con Aire Disuelto. Informe Técnico. *Instituto de Ingeniería*, UNAM.
- Bernard C., Herniou P., Poujol T. (1995). Stormwater Treatment by Dissolved Air Flotation: First Results From a Pilot Project. *Water Science and Technology*, **32**(1): 137-143.
- Berthouex M. P., Brown L. P. (2002). Statistics for Environmental Engineers. *CRC Press* 2nd Edition. USA, p. 512
- Bourgeois J. C., Walsh M. E., Gagnon G. A. (2004). Treatment of Drinking Water Residuals: Comparing Sedimentation and Dissolved Air Flotation Performance with Optimal Cation Ratios. *Water Research*, **38**(5): 1173-1182.
- Bressan M., Liberatore L., d'Alessandro N., Tonucci L., Belli C., Ranalli G. (2004). Improved Combined Chemical and Biological Treatments of Olive Oil Mill Wastewaters. *Agric. Food Chem.*, **52**(5): 1228 -1233.
- Brient L., Vézic C., Bertru G. (2001). Evaluation des Efflorescences a Cyanobactéries dans des Eaux de Cours d'eau Et Plans d'eau Bretons. *Université de Rennes I*. Disponible en www.eaubretagne.fr/lecture (abril 2007).
- Brijesh N. N. (2002). Methylisoborneol (MIB) and Geosmin Oxidation During Ozonation. Tesis de maestría, Arizona State University. USA.

- Bunker D. Q., Edzwald J. K., Dahlquist J., Gillberg L. (1995). Pretreatment Considerations for Dissolved Air Flotation: Water Type, Coagulants and Flocculation. *Water Science and Technology*, **31**(3-4): 63-71.
- Caudales R., Wells J. M. (1992). Differentiation of the Free-Living Anabaena and Nostoc Cyanobacteria on the Basis of Fatty Acid Composition. *International Journal of Systematic Bacteriology* **42**: 246-251.
- Chan K. H., Chu W. (2003). Modeling the Reaction Kinetics of Fenton's Process on the Removal of Atrazine. *Chemosphere*, **51**(4): 305-311.
- Chen G., Dussert B. W., Suffet I. H. (1997). Evaluation of Granular Activated Carbons for Removal of Methylisoborneol to Below Odor Threshold Concentration in Drinking Water. *Water Research*, **31**(5): 155-1163.
- Chen P. H. (1999). Removing Aquatic Organic Substances by Anion-Exchange Resin and Activated Carbon. *Environment International*. **25**(5): 655-662.
- Chen Y.M., Liu J.C., Ju Y. (1998). Flotation Removal of Algae From Water. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **12**: 49-55.
- Chilton N, Losso J. N., Marshall W. E., Ramu M. R. (2002). Freundlich Adsorption Isotherms of Agricultural By-Product-Based Powdered Activated Carbons in a Geosmin-Water System. *Bioresource Technology*, **85**:131-135.
- Chorus I., Bartram J. (1999). Toxic Cyanobacteria in Water: a Guide to Their Public Health Consequences, Monitoring and Management. OMS. *E y FN Spon*. London, England. p. 416.
- Chow C. W. K., Drikas M., House J., Burch M. D., Velzeboer R. M. A. (1999). The Impact of Conventional Water Treatment Processes on Cells of the Cyanobacterium *Microcystis Aeruginosa*. *Water Research*, **33**(15): 3253-3262.
- Chow C. W. K., House J., Velzeboer R. M. A., Drikas M., Burch M. D., Steffensen D. A. (1998). The Effect of Ferric Chloride Flocculation on Cyanobacterial Cells. *Water Research*, **32**(3): 508-814.
- Chu W., Chan K. H., Kwan C. Y., Lee C. K. (2004). The System Design of UV-Assisted Catalytic Oxidation Process-Degradation of 2,4-D. *Chemosphere*, **57**: 171-178.
- Chuang C. L., Chiang P.C., Chang E. E. (2003). Modeling VOCs Adsorption onto Activated Carbon. *Chemosphere*, **53**:17-27.
- Chung T. H., Kim D. Y. (1997). Significance of Pressure and Recirculation in Sludge Thickening by Dissolved Air Flotation. *Water Science and Technology*, **36**(12): 223-230.
- Collivignarelli C., Sorlini S., Riganti V. (2002). Drinking Water Oxidation with Ozone and UV Radiation for Geosmin, MIB and Metolachlor Removal. VI Simpósio Ítalo Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Brasil.

- Comisión del Agua del Estado de México (CAEM), (2004). Segundo Encuentro Nacional de Estados y Municipios Por una Cultura del Agua. Presentación. Disponible en: www.csva.gob.mx/2doEncuentro/docs/foros/foro2/CAE-Mexico.pdf (marzo 2007).
- Comisión Nacional del Agua (CNA), (1998). Estudio Limnológico de la Presa Valle de Bravo, México. Informe Técnico. México
- Comisión Nacional del Agua (CNA), (2002). Muestras Biológicas en las Presas Valle de Bravo, Villa Victoria y El Bosque del Sistema Cutzamala. Informe Técnico. México
- Comisión Nacional del Agua (CNA), (2005). Monitoreo Biológico de Las Presas Valle De Bravo, Villa Victoria y El Bosque del Sistema Cutzamala y Adecuación del Modelo Matemático Para la Presa Villa Victoria, Segunda Etapa. Informe Técnico. México
- Comisión Nacional del Agua (CNA), (2007a). Estadísticas de Almacenamiento. Disponible en www.cna.gob.mx/estadisticas (marzo 2007).
- Comisión Nacional del Agua (CNA), (2007b). Volúmenes de Extracción de Agua Hacia la PPLB de los Días martes y miércoles de junio De 2006 a Enero de 2007. Reporte Técnico. México
- Considine R., Denoyel R., Pendleton P., Schuman R., Wong S. (2001). The Influence of Surface Chemistry on Activated Carbon Adsorption of 2-Methylisoborneol From Aqueous Solution. *Colloids and Surfaces*, **179**: 271-280.
- Conte E. D., Conway S. C., Miller D. W., Perschbacher P. W. (1996). Determination of Methylisoborneol in Channel Catfish Pond Water by Solid Phase Extraction Followed by Gas Chromatography-Mass Spectrometry. *Water Research*, **30**(9): 2125-2127.
- Cook D., Newcombe G., Sztajn bok P. (1998). Optimising PAC Dosing to Remove MIB and Geosmin in Four Adelaide Metropolitan Water Treatment Plants. 61st Annual Water Industry Engineers and Operators Conference Civic Centre. . USA.
- Cook D., Newcombe G., Sztajn bok P. (2001). The Application of Powdered Activated Carbon for MIB and Geosmin Removal: Predicting PAC Doses in Four Raw Waters. *Water Research*, **35**(5): 1325-1333.
- Coopmans E. J. A., Schwarz H. E. (2004). Clarification As a Pre-Treatment to Membrane Systems. *Desalination*, **165**: 177-182.
- Crittenden J. (2005). Water Treatment Principles and Design. *John Wiley and Sons*. 2nd ed. USA, p. 1968.
- Davies J. M., Roxborough M., Mazumder A. (2004). Origins and Implications of Drinking Water Odours in Lakes and Reservoirs of British Columbia, Canada. *Water Research*, **38**: 1900–1910.
- De Figueiredo D. R., Azeiteiro U. M., Esteves S. M., Goncalves F. J. M., Pereira M. J. (2004). Microcystin-Producing Blooms. A Serious Global Public Health Issue. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **59**: 151–163
- Dean J. R. (2003). Extraction Methods for Environmental Trace Analysis. 1st ed. *John Wiley and Sons*. U.K.

- Deng Y., Englehardt J. D. (2006). Treatment of Landfill Leachate by the Fenton Process. *Water Research*, **40**(20): 3683-3694.
- Diario oficial de la Federación (DOF), (1989). Criterios Ecológicos de Calidad del Agua. Secretaría de Desarrollo Urbano y Ecología. CE-CCA-001/89, Diciembre 13. México.
- Diario oficial de la Federación (DOF), (1996). NOM-127-SSA1-1994 "Salud Ambiental, Agua Para Uso y Consumo Humano-Limites Permisibles de Calidad y Tratamientos a que Debe Someterse el Agua para su Potabilización". 18 de enero de 1996.
- Dietrich A. M., Hoehn R. C., Dufresne L. C., Buffin L. W., Rashash D. M. C., Parker B. C. (1995). Oxidation of Odorous and Nonodorous Algal Metabolites by Permanganate, Chlorine, and Chlorine Dioxide. *Water Science and Technology*, **31**(11): 223-228.
- Dokulil M. T., Teubner K. (2000). Cyanobacterial Dominance in Lakes. *Hydrobiologia*, **438**: 1-12.
- Doulia C., Rigas F., Katsinis G. (2000). Multiparametric Investigation of Mould-Free Life of Bread Via Factorial Design. *International Journal of Food Properties*, **3**(3): 363-374.
- Dunn W.B., Ellis D.I. (2005). Metabolomics: Current Analytical Platforms and Methodologies. *Trends in Analytical Chemistry*, **24**(4): 285-294.
- Durán M. A., González L. C., Durán B., J. Malpica de la T., Ramírez Z. R. M. (2003). Fenton's Reagent and Coagulation-Flocculation as Pretreatments of Combined Wastewater for Reuse. *Water Science and Technology*, **47**(11): 145-151.
- Durán P. A. (2003). Evaluación del Proceso de Adsorción con Minicolumnas de Carbón Activado (Método RSSCT) Para Remover el 2-Metilisoborneol (MIB) en Aguas Naturales. Tesis de maestría. *Instituto de Ingeniería UNAM*, México D.F.
- Edzwald J. K. (1995). Principles and Applications of Dissolved Air Flotation. *Water Science and Technology*, **31**(3-4): 1-23.
- Edzwald J. K., Walsh J. P. (1992). Dissolved Air Flotation: Laboratory and Pilot Plant Investigations. *AWWA Research Foundation and American Water Works Association*.
- Eisenberg G. (1943). Colorimetric Determination of Hydrogen Peroxide. *Industrial Engineering Chemistry Analytical Edition*, **15**(5): 327-328.
- Environmental Protection Agency (EPA), (1996). Method 3535: Solid Phase Microextraction. Disponible en: www.epa.gov (abril 2005).
- Ericsson B., Gun T. (1996). Treatment of Surface Water Rich in Humus -Membrane Filtration Vs. Conventional Treatment. *Desalination*, **108**: 117-128.
- Esplugas S., Giménez J., Contreras S., Pascual E., Rodríguez M. (2002). Comparison of Different Advanced Oxidation Processes for Phenol Degradation. *Water Research*, **36**(4): 1034-1042.
- Eudes L., Santini C., Lupi E., Burrini D. (2003). Actinomycetes, Cyanobacteria and Algae Causing Tastes and Odours in Water of the River Arno Used for the Water Supply of Florence. *Journal of Water Supply: Research and Technology—AQUA*, **52**(7):489-500.

- Farmerie J. E. (1999). Dissolved Air Flotation as a Cost Effective Alternative for Potable Water Purification. *F.B. Leopold Company*. Disponible en: www.awwoa.ab.ca/pdfs/ (marzo de 2007)
- Farmerie J. E. (2006a). Leopold Clari-DAF System for Removing Cryptosporidium and Giardia. The *F.B. Leopold Company, Inc.* Disponible en <http://www.fbleopold.com/library> (enero, 2007).
- Farmerie J. E. (2006b). The Leopold Clari-DAF System for Potable Water Clarification. The *F.B. Leopold Company, Inc.* Disponible en: <http://www.fbleopold.com/library> (enero, 2007).
- Ferguson C., Logsdon G. S., Curley D. (1995). Comparison of Dissolved Air Flotation and Direct Filtration. *Water Science and Technology*, **31**(3-4): 113-124.
- Fernández P. I. (2007). Descontaminación, Desinfección y Desalinización del Agua con Energía Solar. Ponencia. Barcelona Tech Summer Sessions, Energy and Water. España.
- French K., Guest R. K., Finch G. R., Haas C. N. (2000). Correlating Cryptosporidium Removal Using Dissolved Air Flotation in Water Treatment. *Water Research*, **34**(16): 4116-4119.
- Gajdek P., Lechowski Z., Bochnia T., Mariusz K. (2001). Decomposition of Microcystin-LR by Fenton Oxidation. *Toxicon*, **39**(10): 1575-1578.
- Gallard H., De Laat J. (2001). Kinetics of Oxidation of Chlorobenzenes and Phenyl-Ureas by Fe(II)/H₂O₂ and Fe(III)/H₂O₂. Evidence of Reduction and Oxidation Reactions of Intermediates by Fe(II) or Fe(III). *Chemosphere*, **42**(4): 405-413.
- Gerber N. N., Lechevalier H. A. (1965). Geosmin, an Earthy-Smelling Substance Isolated From Actinomycetes. *Applied Microbiology*, **13**(6): 935-938.
- Graham N. J. D., Wardlaw V. E., Perry R., Jiang J. Q. (1998). The Significance of Algae As Trihalomethane Precursors. *Water Science and Technology*, **37**(2): 83-89.
- Haarhoff J., van Vuuren L. R. J. (1995). Design Parameters for Dissolved Air Flotation in South Africa. *Water Science and Technology*, **31**(3-4): 203-212.
- Haarhoff, J., Van Vuuren, L. (1993). A South African Design Guide for Dissolved Air Flotation. Report for the *Water Research Commission*, WRC Project No. 332, Pretoria.
- HACH Company. (1993). Espectrofotómetro DR/2010 Abrigado, Métodos de análisis. Manual de operación, p. 376. Disponible en <http://www.hach.com> (febrero 2006).
- Hall T., Pressdee J., Gregory R., Murray K. (1995). Cryptosporidium Removal During Water Treatment Using Dissolved Air Flotation. *Water Science and Technology*, **31**(3-4): 125-135.
- Hassett A. J., Rohwer E. R. (1999). Analysis of Odorous Compounds in Water by Isolation by Closed-Loop Stripping with a Multi Channel Silicone Rubber Trap Followed by Gas Chromatography–Mass Spectrometry. *Journal of Chromatography A*, **849**: 521–528.
- Heinzmann B. (1998). Improvement of The Surface Water Quality in the Berlin Region. *Water Science and Technology*, **38**(6): 191-200.

- Ho L. S. W. (2004). The Removal of Cyanobacterial Metabolites From Drinking Water Using Ozone and Granular Activated Carbon. Tesis de doctorado. University of South Australia. Australia.
- Ho L., Newcombe G., Croul J. P. (2002). Influence of the Character of NOM on the Ozonation of MIB and Geosmin. *Water Research*, **36**: 511–518.
- Hori K., Ishii S., Ikeda G., Okamoto J., Tanji Y., Weeraphasphong C., Unno H. (2002). Behavior of Filamentous Cyanobacterium *Anabaena* Spp. in Water Column and Its Cellular Characteristics. *Biochemical Engineering Journal*, **10**: 217-225.
- Horvárh O., Stevenson K. L. (1993). Charge-Transfer Photochemistry of Coordination Compounds. *VCH Publishers*, New York
- Ikai Y., Honda S., Yamada N., Onuma S., Tomita B., Kawamura N., Miyazaki Y. (2003). Determination of Geosmin and 2-Methylisoborneol in Water Using Solid Phase Extraction and Headspace-GC/MS. *Journal of Mass Spectrometry Society Japan*, **51**(1): 174-178.
- Izaguirre G. (1992). A Copper-Tolerant Phormidium Species From Lake Matthews, California, That Produced 2-Methylisoborneol and Geosmin. *Water Science and Technology*, **25**: 217-223.
- Izaguirre G., Hwang C. J., Krasner S. W., McGuire M. J. (1982). Geosmin and 2-Methylisoborneol From Cyanobacteria in Three Water Supply Systems. *Applied and Environmental Microbiology*, **43**(3): 708-714.
- Izaguirre G., Taylor W. D. (1995). Geosmin and 2-Methylisoborneol Production in a Major Aqueduct System. *Water Science and Technology*, **31**(11): 41-48.
- Izaguirre G., Taylor W. D., Pasek J. (1999). Off-Flavor Problems in Two Reservoirs, Associated with Planktonic *Pseudanabaena* Species. *Water Science and Technology*, **40**(6): 85-90.
- Jardine C. G., Gibson N., Hrudey S. E. (1999). Detection of Odour and Health Risk Perception of Drinking Water. *Water Science and Technology*, **40**(6): 91-98.
- Johnson B. A., Gong B., Bellany W., Tran T. (1995). Pilot Plant Testing of Dissolved Air Flotation for Treating Boston's Low-Turbidity Surface Water Supply. *Water Science and Technology*, **31**(3-4): 83-92.
- Jones G. J., Korth W. (1995). In Situ Production of Volatile Odour Compounds by River and Reservoir Phytoplankton Populations in Australia. *Water Science and Technology*, **31**(11): 145-151.
- Jüttner F. (1995). Physiology and Biochemistry of Odorous Compounds From Freshwater Cyanobacteria and Algae. *Water Science and Technology*, **31**(11): 69-78.
- Kang Y. W., Hwang K. Y. (2000). Effects of Reaction Conditions on the Oxidation Efficiency in the Fenton Process. *Water Research*, **34**(10): 2786-2790.
- Kanoshina I., Lips U., Leppänen J. M. (2003). The Influence of Weather Conditions (Temperature and Wind) on Cyanobacterial Bloom Development in the Gulf of Finland (Baltic Sea). *Harmful Algae* **2**: 29–41

- Katsumata H., Sada M., Kaneco S., Suzuki T., Ohta K., Yobiko Y. (2005). Humic Acid Degradation in Aqueous Solution by the Photo-Fenton Process. *Chemical Engineering Journal*, Disponible en <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2007.04.019> (junio 2007).
- Kim Y., Lee Y., Gee C. S., Choi E. (1997). Treatment of Taste and Odor Causing Substances in Drinking Water. *Water Science and Technology*, **35**(8): 29-36.
- Klausen C., Nicolaisen M. H., Strobel B. W., Warnecke F., Nielsen J. L., Jørgensen N. O.G. (2005). Abundance of Actinobacteria and Production of Geosmin and 2-Methylisoborneol in Danish Streams and Fish Ponds. *FEMS Microbiology Ecology*, **52**: 265–278.
- Klute R., Langer S., Pfeifer R. (1995). Optimization of Coagulation Processes Prior to DAF. *Water Science and Technology*, **31**(3-4): 59-62.
- Koch B., Gramith J.T., Dale M.S., Ferguson D.W. (1992). Control of 2-Methylisoborneol and Geosmin by Ozone and Peroxone: a Pilot Study. *Water Science and Technology*, **25**(2): 291-298.
- Kwon B., Park N., Cho J. (2005). Effect of Algae on Fouling and Efficiency of UF Membranes. *Desalination*, **199**: 203-214
- Lawton L. A., Robertson P. K. J., Robertson R. F., Bruce F. G. (2003). The Destruction of 2-Ethylisoborneol and Geosmin Using Titanium Dioxide Photocatalysis. *Applied Catalysis Environmental* **44**: 9–13.
- Leppinen D. M., Dalziel S. B., Linden P. F. (2001). Modelling the Global Efficiency of Dissolved Air Flotation. *Water Science and Technology*, **43**(8): 159–166.
- Lin T. F., Wong J. Y., Kao H. P. (2002). Correlation of Musty Odor and 2-MIB in Two Drinking Water Treatment Plants in South Taiwan. *the Science of the Total Environment*, **289**(1-3): 225-235.
- Lin T., Liu C., Yang F., Hung H. (2003). Effect of Residual Chlorine on the Analysis of Geosmin, 2-MIB and MTBE in Drinking Water Using the SPME Technique. *Water Research*. **37**: 21–26.
- Lipezynska-Kochani E.W., Browsers A. R., Roth J. A. (1994). Chemical Oxidation: Technologies for the Nineties. *Technomic Publ. Co. Basel, Switzerland*, **4**: 12-27.
- Lloyd S. W., Lea J. M., Zimba P. V., Grim. C. C. (1998). Rapid Analysis of Geosmin and 2-Methylisoborneol in Water Using Solid Phase Micro Extraction Procedures. *Water Research*, **32**(7): 2140-2146.
- López A., Mascolo G., Detomaso A. (2005) .Temperature Activated Degradation (Mineralization) of 4-Chloro-3-Methyl Phenol by Fenton's Reagent. *Chemosphere*, **59**: 397–403
- Masarwa A., Rachmilovich-Calis S., Meyerstein N., Meyerstein D. (2005). Oxidation of Organic Substrates in Aerated Aqueous Solutions by the Fenton Reagent. *Coordination Chemistry Reviews* **249**: 1937–1943
- Mason R. L., Gunst R. F., Hess J. L. (2003). Statistical Design and Analysis of Experiments. *Wiley*. 2a. Edición.USA.

- McGuire M. J. (1995). Off-Flavor as the Consumer's Measure of Drinking Water Safety. *Water Science and Technology*, **31**(11): 1-8.
- McGuire M. J. (1999). Advances in Treatment Processes to Solve Off-Flavor Problems in Drinking Water. *Water Science and Technology*, **40**(6): 153-163.
- Miller D., Conte E. D., Shen C. Y., Peter W. P. (1999). Colorimetric Approach to Cyanobacterial Off-Flavor Detection. *Water Science and Technology*, **40**(6): 165-169.
- Montgomery D. C. (1997). Design and Analysis of Experiments. John Wiley & Sons. 4th Ed. USA, p. 720.
- Montiel A., Welté B. (1998). Preozonation Coupled with Flotation Filtration: Successful Removal of Algae. *Water Science and Technology*, **37**(2): 65-73.
- Mouchet P., Bonnelye V. (1998). Solving Algae Problems: French Expertise and Worldwide Applications. *Journal Water SRT. Aqua*, **47**: 125-141.
- Mulaku W. O., Nyanchaga E. N. (2004). Dissolved Air Flotation Process for Algae Renoval. *Journal of Civil Engineering Research and Practice*, **1**(2): 27-38.
- Muroyama K., Yamasaki M., Shimizu M., Shibutani E., Tsuji T. (2005). Modeling and Scale-Up Simulation of U-Tube Ozone Oxidation Reactor for Treating Drinking Water. *Chemical Engineering Science*, **60**: 6360–6370.
- Murray C. A., Parsons S. A. (2004a). Removal of NOM From Drinking Water: Fenton's and Photo-Fenton's Processes. *Chemosphere*, **54**:1017–1023
- Murray C. A., Parsons S. A. (2004b). Comparison of AOPs for the Removal of Natural Organic Matter: Performance and Economic Assessment. *Water Science and Technology*, **49**(4): 267–272.
- Natural Resource Management Ministerial Council (NRMMC), National Health and Medical Research Council (NHMRC), (2004). Australian Drinking Water Guidelines 6. Australia.
- Newcombe G., Morrison J., Hepplewhite C., Knappe D.R.U. (2002). Simultaneous Adsorption of MIB and NOM onto Activated Carbon II. Competitive Effects. *Carbon*, **40**: 2147–2156
- Offringa G. (1995). Dissolved Air Flotation in Southern Africa. *Water Science and Technology*, **31**(34): 159-172.
- Oliveros E., Legrini O., Hohl M., Muller T., Braun M. (1997). Large Scale Development of a Light-enhanced Fenton Reaction by Optimal Experimental Design. *Water Science and Technology*, **35**(4): 223-230
- Organización Mundial de la Salud (OMS), (2004). Guidelines for Drinking-Water Quality Recommendations. *World Health Organization*. 3er ed. Suiza, p. 515.
- Pei P. (2003). Methylisoborneol (MIB) and Geosmin Removal During Ozone – Biofiltration Treatment. Tesis de maestría. Arizona State University.

- Pelczar M. J., Roger D.R., Chan E.C.S. (1992). Microbiología. *Mc Graw Hill* 4ta Edición. México, p. 556.
- Perló C. M., González R. A. E. (2005). ¿Guerra por el Agua en el Valle de México? Fund. Friedrich Abert, *Programa Universitario de estudios sobre la ciudad. UNAM*. 1ª. ed. México, p. 143.
- Pieterse A. J. H., Cloot A. (1997). Algal Cells and Coagulation, Flocculation and Sedimentation Processes. *Water Science and Technology*, **36**(4): 111-118.
- Pikkarainen A.T., Judd S.J., Jokel J., Gillberg L., (2004). Pre-Coagulation for Microfiltration of an Upland Surface Water. *Water Research*, **38**: 455–465.
- Pirbazari M., Borow H. S., Craig S. R. V., McGuire M. J. (1992). Physical Chemical Characterization of Five Earthy-Musty-Smelling Compounds. *Water Science and Technology*, **25**(2): 81-88.
- Qiang, Z. M. (2002). Removal of Selected Hazardous Organic Compounds by Electro-Fenton Oxidation Process. Tesis. University of Delaware.
- Reardon Environmental Inc. (2007). Site Clean up- *In situ* Chemical Oxidation for Soil and Groundwater Contamination. Disponible en www.reardonisco.com (julio 2007).
- Rodríguez E., Majado M. E., Meriluoto J., Acero J. L. (2007). Oxidation of Microcystins by Permanganate: Reaction Kinetics and Implications for Water Treatment. *Water Research*, **41**: 102– 110.
- Rosas I., Cravioto A., Ezcurra E. (2004). Microbiología Ambiental. Instituto Nacional de Ecología. México. Secretaría De Medio Ambiente Y Recursos Naturales (SEMARNAT-INE-PUMA), Instituto Nacional De Ecología Programa Universitario Del Medio Ambiente-UNAM.
- Roset J, Aguayo S, Muñoz M. J. (2001). Detección de cianobacterias y sus toxinas, una revisión. *Toxicol.*, **18**: 65-71.
- Saito A., Tanaka A. Oritani T. (1996). A Practical Synthesis of Enantiomerically Pure (-)-Geosmin Via Highly Diastereoselective Reduction of (4a*s*, 8*S*)-4a,8-Dimethyl-4,4a,5,6,7,8-Hexahydro-2(3H)-Naphthalenone. *Tetrahedron: Asymmetry*, **7**: 2923-2928.
- Saltmiras D. A., Lemley A. T. (2002). Atrazine Degradation by Anodic Fenton Treatment. *Water Research*, **36**(20): 5113-5119.
- Sawyer D. (1997). Metal [Fe(II), Cu(I), Co(II), Mn(III)]/Hydroperoxide-Induced Activation of Dioxigen (O₂) for the Ketonization of Hydrocarbons: Oxygenated Fenton Chemistry. *Coordination Chemistry Reviews*, **165**: 297-313.
- Sawyer D. T., Kang C., Llobet A., Redman C. (1993). Fenton Reagents (1:1 Fe^{II} L/HOOH) React via [LxFe^{II} OOH(BH⁺)] (1) as Hydroxylases, not as Generators of Free Hyxdroxyl Radicals (HO•). *Journal of Inorganic Biochemistry*, **51**(1-2): 335.
- Schopf J. W., Walter M. R. (1982). Origin and Early Evolution of Cyanobacteria: the Geological Evidence. *The Biology of Cyanobacteria. Blackwell Scientific Publications*. **21**: 543-564.

- Schrader K. K., Dennis M. E. (2005). Cyanobacteria and Earthy/Musty Compounds Found in Commercial Catfish (*Ictalurus Punctatus*) Ponds in the Mississippi Delta and Mississippi-Alabama Blackland Prairie. *Water Research*, **39**: 2807–2814.
- Sirenko L. A. (2004). Activity of the Sun and Water “Bloom”. *Hydrobiological Journal*, **40**(1) 104-112.
- Sklenar K. S., Horne A. J. (1999). Horizontal Distribution of Geosmin in a Reservoir Before and After Copper Treatment. *Water Science and Technology*, **40**(6): 229-237.
- Stanier R. Y., Kunisawa R., Mandel M., Cohen-Bazire G. (1971). Purification and Properties of Unicellular Blue-Green Algae (Order Chroococcales). *Bacteriological Reviews*, **35**(2): 171-205.
- Suffet I.H., Ho J., Chou D., Khiari D., Mallevalle J. (1995). Release of Geosmin by Anabaena. *Advances in Taste and Odor Treatment and Control*. AWWARF, Lyonnaise des Eaux.
- Sung Y., Li T., Huang Y. (2005). Analysis of Earthy and Musty Odors in Water Samples by Solid-Phase Micro Extraction Coupled with Gas Chromatography/Ion Trap Mass Spectrometry. *Talanta* **65**: 518–524.
- Svrcek C., Smith D.W. (2004). Cyanobacteria Toxins and the Current State of Knowledge on Water Treatment Options: A Review. *Journal of Environmental Engineering Sci.*, **3**: 155-185.
- Tang W. Z., Huang C. P. (1996). Effect of Chlorine Content of Chlorinated Phenols on Their Oxidation Kinetics by Fenton's Reagent. *Chemosphere*, **33**(8): 1621-1635.
- Tang W. Z., Tassos S. (1997). Oxidation Kinetics and Mechanisms of Trihalomethanes by Fenton's Reagent. *Water Research*, **31**(5): 1117-1125.
- Tchobanoglous G., Burton F. L., Stensel H. D. (2003). Wastewater Engineering: Treatment and Reuse. 4th ed. Metcalf & Eddy Inc., USA. *McGraw-Hill*, p. 1819
- Teixeira M. R., Rosa M. J. (2006). Integration of Dissolved Gas Flotation and Nanofiltration for *M. Aeruginosa* and Associated Microcystins Removal. *Water Research*, **40**: 3612-3620.
- Toutenburg H. (2002). Statistical Analysis of Designed Experiments. *Springer*. 2nd edition. Alemania, p. 500.
- Velzeboer R., Drikas M., Donati C., Burch M., Steffensen D., (1995). Circinalis Following Treatment with Aluminium Sulphate. *Water Science and Technology*, **31**(11): 187-194.
- Viitasaari M., Jokela P., Heinanen J. (1995). Dissolved Air Flotation in the Treatment of Industrial Wastewaters with a Special Emphasis on Forest and Foodstuff Industries. *Water Science and Technology*, **31**(3-4): 299-313.
- Vlaški A., van Breemen A. N., Alaerts G. J. (1997). The Role of Particle Size and Density in Dissolved Air Flotation and Sedimentation. *Water Science and Technology*, **36**(4): 177-189.
- Waddell J. P., Mayer G. C. (2003). Effects of Fenton's Reagent and Potassium Permanganate Applications on Indigenous Subsurface Microbiota: A Literature Review. Proceedings of the 2003 Georgia Water Resources Conference, University of Georgia.

- Walling C., Amarnath K. (1982). Oxidation of Mandelic Acid by Fenton's Reagent. *Journal of American Chemical Society*, **104**: 1185-1189.
- Wang A., Qu J., Ru J., Liu H., Ge J. (2004). Mineralization of an Azo Dye Acid Red 14 by Electro-Fenton's Reagent Using an Activated Carbon Fiber Cathode. *Dyes and Pigments*, **65**: 227-233.
- Wasowski J. (1995). Application of Dissolved Air Flotation for Treatment of Wastewater From Meat Processing Industry. *Water Science and Technology*, **31**(3-4): 341-344.
- Water Environmental Federation (WEF), American Society of Civil Engineers (ASCE), (1998). Design of Municipal Wastewater Treatment Plants. WEF Manual of Practice No. 8, ASCE. Manual and Report on Engineering Practice No. 76. *WEF y ASCE*. 4th ed. **3**(17-24), p. 2700.
- Watson S. B., Brownlee B., Satchwill T., Hargesheimer E. E. (2000). Quantitative Analysis of Trace Levels of Geosmin and MIB in Source and Drinking Water Using Headspace SPME. *Water Research*, **34**(10): 2818-2828.
- Whelton A. J., Dietrich A. M. (2004). Relationship Between Intensity, Concentration, and Temperature for Drinking Water Odorants. *Water Research*, **38**: 1604–1614.
- Wink D. A., Cook J. A., Pacelli R., Liebmann J., Krishna M. C., Mitchell J. B. (1995). Nitric Oxide (NO) Protects Against Cellular Damage by Reactive Oxygen Species. *Toxicology Letters*, **82-83**: 221-226.
- Worley J. L., Dietrich A. M., Hoehn R. C. (2003). Dechlorination Techniques for Improved Sensory Odor Testing of Geosmin and 2-MIB. *American Water Works Association*, **95**(3): 34-41.
- Young C. C., Suffet I. H. (1999). Development of a Study Method Analysis of Compounds Causing Tastes and Odors in Drinking Water. *Water Science and Technology*, **40**(6): 279-285.
- Young W. F., Horth H., Crane R., Ogden T., Arnott M. (1996). Taste and Odour Threshold Concentrations of Potential Potable Water Contaminants. *Water Research*, **30**(2): 331-340.
- Zander A. K., Pingert P. (1997). Membrane-Based Extraction for Detection of Tastes and Odors in Water. *Water Research*, **31**(2): 301-309.
- Zierler B., Siegmund B., Pfannhauser W. (2004). Determination of Off-Flavour Compounds in Apple Juice Caused by Microorganisms Using Headspace Solid Phase Microextraction–Gas Chromatography–Mass Spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, **520**(1-2): 3-11.
- Zimba P. V., Grimm C. C. (2003). A Synoptic Survey of Musty/Muddy Odor Metabolites and Microcystin Toxin Occurrence and Concentration in Southeastern USA Channel Catfish (*Ictalurus Punctatus Ralfinesque*) Production Ponds. *Aquaculture* **218**: 81–87.

ANEXOS

ANEXOS

Anexo I Lista sistemática de fitoplantcon para cianofitas (CNA, 2005)

DIVISIÓN: CYANOPHYTA	
Clase: Myxophyceae	
Orden: Chroococcales	
Familia: Chroococcaceae	
Género: <i>Aphanocapsa</i> Naegeli	
Especie: <i>A.delicatissima</i> W. & G.S. West	
Género: <i>Chroococcus</i> Naegeli	
Especie: <i>C.dispersus</i> (V.Kelss)	
<i>C. dispersus var. minus</i>	
<i>C.limneticus</i> Lemmermann	
<i>C. minutus</i> (Kuetz) Naegeli	
<i>C. rufencens</i>	
<i>C.varius</i> A. Braun	
Género: <i>Coelosphaerium</i>	
Especie: <i>C. Nagellinum</i> Naegeli	
Género: <i>Gophophaeria</i> Kuetzing	
Especie: <i>G. Aponina</i> Kuetzing	
Género: <i>Gloeocapsa</i> Kuetzing	
Especie: <i>G.arenaria</i> (Hass) Rabenhorst	
Género: <i>Merimospedia</i> Meyen	
Especie: <i>M. glauca</i> (Ehrenberg) Kuetzing	
Género: <i>Mycrocystis</i> Kuetzing	
Especie: <i>M. aeuroginosan</i> Kuetzing	
<i>M. incerta</i> Lemmermann	
Orden: Oscillatoriales	
Suborden: Oscillatorineae	
Familia: Oscillatoriaceae	
Género: <i>Lyngbya</i> C.A. Agardh	
Especie: <i>L. birgei</i> G.M. Smith	
<i>L. spiroides</i> Lemmermann	
<i>L. taylorii</i> Drouet	
Suborden Nostochineae	
Familia: Nostocaceae	
Género: <i>Anabaena</i> Bory	
Especie: <i>A. flos-aquae</i>	
<i>A.</i>	
<i>planctonica</i>	
Brunthaler	
<i>A. spiroides</i> Lemmermann	
<i>A. tenericaulis</i> Jaeger	
<i>A. variabilis</i> Kuetzing	

Anexo II Técnicas de extracción de MIB y GSM

Circuito cerrado (Closed Loop Stripping)

Los compuestos volátiles se retienen en una trampa multicanal bombeando el gas de purga, en un circuito cerrado, a través de la fase acuosa y la trampa. La trampa retiene los compuestos volátiles y semi volátiles permitiendo al gas de purga regresar para volver a purgar la muestra por la bomba.

El volumen de gas bombeado por la trampa debe ser tal que el último compuesto adsorbido no se abra paso a través de la trampa, entonces las proporciones de los compuestos sorbidos por la trampa serán igual a sus correspondientes proporciones en la fase gaseosa. Si el volumen de gas bombeado en la trampa es lo suficiente para tener el equilibrio, el equilibrio en la trampa ocurre (Hassett, 1999).

Los compuestos orgánicos que se transfieren en la corriente de aire son capturados en una trampa que puede ser de carbón, después de un tiempo de recirculación la trampa es removida y extraída. El extracto resultante es analizado por cromatografía de gases por ejemplo con detector selectivo de masas (CG/DEM). Se pueden tener problemas de reproducibilidad si el gas no tiene un flujo uniforme afectando también el área de contacto. Algunos compuestos de baja volatilidad no son bien detectados por este método (Zander y Pingert, 1997).

Extracción con membranas

Este método es una modificación del circuito cerrado (CLSA) que incorpora un dispositivo de fibras huecas de carácter hidrofóbico en el contacto entre el aire y el agua. En el modelo, los parámetros que influyen en su desempeño son las tasas de flujo de agua y del aire y la fracción transversal de fibra en el módulo de membranas. La tasa de transferencia de masa de compuestos con baja volatilidad se limita más por la resistencia de transferencia en la fase gaseosa que por la transferencia de masa acuosa. Se utilizan tiempos de prueba de 2 h y muestras de 3.8 L, si se utiliza una muestra de análisis menor entonces aparece un efecto adverso en el límite de detección de la prueba aunque con este volumen se pueden llegar a límites de detección de 0.5 y 0.9 ng/L de MIB y GSM respectivamente (Zander y Pingert, 1997).

Extracción en fase sólida

Referida muchas veces como extracción sólido-líquido, involucra tener una muestra ya sea líquida o gaseosa en contacto con una fase sólida o adsorbente, en donde el analito es adsorbido selectivamente en la superficie de la fase sólida. La fase sólida es entonces separada de la solución y

otros solventes añadidos. El primer solvente es generalmente un baño maría para remover posibles componentes adsorbidos en la matriz, eventualmente un solvente de elusión es puesto en contacto con el adsorbente para resorber selectivamente el analito. El adsorbente de la fase sólida es usualmente empacado en cartuchos, haciendo semejanza a una pequeña columna cromatográfica (Dean, 2003). Escogiendo cuidadosamente el adsorbente, el analito se debe retener dándole preferencia sobre la materia extraña presente en la muestra: Esta materia puede ser lavada del adsorbente haciendo pasar un solvente apropiado y, posteriormente, el analito de interés puede ser eluido usando otro solvente adecuado para ser colectado y analizado. Los adsorbentes se dividen en tres clases: fase normal, fase inversa y de intercambio de iones. Los adsorbentes más comunes se basan en partículas de sílica.

Los pasos principales en la operación de la extracción en fase sólida son: mojado del sorbente, su activación, el paso de la muestra por el sorbente, el enjuague del mismo y la elusión del analito.

Se puede utilizar para aguas residuales (EPA, 1996). La extracción es económica, rápida y puede detectar hasta concentraciones de partes por trillón o nano gramos por litro. En estudios realizados a este respecto, se llegó a obtener un límite de detección para MIB de 11.5 ± 1.0 ng/L, con un porcentaje de recuperación del mismo compuesto de 89 % en promedio en un tiempo de preparación de la muestra de 40 minutos (Conte *et. al.*, 1996). En este estudio, se alcanzó una recuperación promedio de 89 % en un tiempo de preparación de muestra de 40 min para MIB contra una recuperación de 77 % para la extracción líquido-líquido y de 80 a 120 % de recuperación en el método de circuito cerrado (CLSA) que requiere un tiempo mínimo de aislamiento de 2 horas.

Microextracción en fase sólida

La microextracción en fase sólida (SPME por sus siglas en inglés) ha sido muy utilizada en el análisis de muchos compuestos orgánicos en agua incluyendo MIB y GSM, la técnica es simple y se utiliza un poco cantidad de solventes. Es un método de concentración donde el analito es adsorbido en la superficie de una fibra recubierta de silicio y desorbido dentro de algún instrumento para su separación y cuantificación donde la parte primordial del proceso es la adsorción del analito. La etapa más importante de este proceso de 2 etapas es la adsorción del analito en una fibra adecuada recubierta de Silicio. La elección del adsorbente es esencial, y debe tener una fuerte afinidad para los compuestos orgánicos problema. El espectro para la elección de medios disponibles para la adsorción está incrementándose y se ha desarrollado más efectivamente que para la extracción de fase sólida (Dean, 2003).

El compuesto extraído es térmicamente desorbido mediante la inyección en un puerto del cromatógrafo de gases (Lin *et. al.*, 2003). El cual no necesita de modificación alguna aunque se puede realizar una modificación al método de inyección de la muestra con un “headspace” o espacio vacío antes de ser introducido al CG.

El método es simple, poco caro, puede ser trasladado del laboratorio al campo de trabajo y usarse en el monitoreo del agua. Se ha utilizado como un método rápido y confiable para el análisis de GSM en agua (Lloyd *et. al.*, 1998).

El método de Microextracción en fase sólida con espacio vacío es más simple que el método ECC y purga y trampa, no utiliza solventes orgánicos, presenta linealidad en el intervalo de 1 a 500 ng/L, también tiene límites de detección del orden de décimas de ng/L para MIB y GSM (Sung *et. al.*, 2005).

Anexo III Condiciones de operación para experimentos de remoción de contaminantes mediante el Reactivo de Fenton

Tabla A1. Aplicaciones y condiciones experimentales para degradar contaminantes diversos mediante el reactivo de Fenton.

Referencia	Arslan y Teksoy (2007)	Duran. <i>et al.</i> (2003)	Murray y Parsons (2004b)	Murray y Parsons (2004a)	Tang y Huang (1996)	Tang y Tassos (1997)	Gajdek <i>et al.</i> (2001)	Esplugas <i>et al.</i> (2002)	Chan y Chu (2003)
Contaminante	Colorantes		MON	MON	Fenoles clorados	Trihalometanos (Bromoformo)	Microcistina-LR	Fenol	Antrazina
Concentración(es) inicial(es)	DQO 2700 mg/L aprox.	DQO 370 mg/L	COD 9.64 mg/L	COD 7.5 mg/L	0.1 - 0.1 M	40.2 - 295 µg/L	300 µM	1.01 - 1.06 mMol/L	100 mM
Medio	Sintético	Agua residual	Agua de embalse	Sintético	Sintético	Sintético	Sintético	Sintético	Sintético
Tiempo de reacción, min	90		30	30	30	0 - 20	30	9	0 - 25
pH	2 - 5	4	5	2 - 8 (4- 5)	2 - 5	3.5		5 - 3	
Fe ²⁺	1 - 10 mM	10 - 5) mg/L	0.1 mM/L (5.65 mg/L)	0.1 - 1.0 mM	0.01 M	1.9 - 0.037 mM (1.9 mM)	0.5 - 1.5 mM (1.5mM)	0.054 - 0.23 (0.054 mM)	0.01 - 0.2 mM
H ₂ O ₂	10 - 100 mM	50 (10 - 50) mg/L	1 mM/L		0.1 M	3.7 - 0.037 mM (3.7 M)	5 - 15 mM (15 mM)	1.07 - 2.45 (10.7) mM	0.33 - 3.0 mM
Fe:H ₂ O ₂		0:1 - 9:1 w/w	(1:10) molar	1:5 - 1:20 molar					Fe:H ₂ O ₂ = 3
Remociones y Observaciones		pH 6-9 para CF	Remoción de 80% de COD y 90% de UV ₂₅₄	Mas de 90% de remoción de COD y UV ₂₅₄		85% degradación a f 295µg/L	100% de remoción en 30 minutos	100% de remoción	100% de degradación a un relación Fe:H ₂ O ₂ de 3, Co=0.2mM
Notas: Las cantidades en paréntesis corresponden a las reportadas como óptimas. MON: Materia Orgánica Natural; COD: Carbono Orgánico Disuelto; MON: Materia Orgánica Natural									

Anexo IV Criterios de diseño y operación de sistemas de sistemas de FAD

Tabla A2. Criterios y aplicaciones para remover diversos contaminantes mediante FAD.

Referencia	Haarhoff y van Vuuren (1995)	Crittenden (2005)	Edzwald y Walsh (1992)	Farmerie (2006b)	Mulaku y Nyanchaga, (2004)	Vlaski et. al. (1997)	
Escala/Tipo de sistema	Parámetros de diseño	Lab, Piloto, gran escala	Laboratorio, Planta piloto	Laboratorio	Laboratorio	Laboratorio	
Régimen	Lote, continuo	Lote, continuo	Lote, continuo	Lote	Lote	Lote	
Coagulación y Floculación	Coagulante			Sulfato de Al.	Sulfato de Al.	Cloruro férrico	
	Dosis de coagulante, mg/L			15-20 (8-15) / (40)		0 - 15, mgFe ₃₊ /L	
	Mezclado, 1/s			60	120 rpm	1000	
	Tiempo de coagulación, min				0.5	0.5	
	Temperatura, °C	5 - 10 en Sudáfrica			22	20	
	Mezclado, 1/s	(50-120)		10 - 150 (70)	30	40	10 - 120
	Tiempo de floculación, min	(4-15)		5 - 30 (20)		15	5 - 35
Flotación	Carga hidráulica, m ³ /m ² h	19-222, (40-100)!. 2.5-8 (5-11)	10- 20 (4 - 8)	5 - 15 (8)			
	Tiempo de flotación, min	0.76-4.45, (1-4)!	1 - 4!	5 - 25 (10)	10	10, 20, 30, (60)	
Sistema de saturación	Presión, Kpa		448 - 586	344 - 620 (482)	430	500, 600, 700	
	Recirculación, %	6-10	6-10	6 - 30 (6 - 12)	7-8/10	0 - 20 (10, 20)	
	Dosis de aire, mg/L	6-8	6-12				
Simbología: () Recomendados u óptimo ! En zona de reacción							

Anexo V Preparación de soluciones utilizadas en las pruebas de tratamiento con CF y reactivo de Fenton

Para las pruebas de tratabilidad se prepararon 3 soluciones madre (2 soluciones de coagulantes y una solución de peróxido de hidrógeno).

Coagulación, Floculación y sedimentación con Sulfato de aluminio

La primera solución fue de sulfato de aluminio y se preparó en términos de la concentración de aluminio de 1 g/L. El peso molecular de $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ es 666.42 g/mol y el de Al^+ es de 26.98 g/mol.

Para 1 g de Aluminio por litro:

$$\frac{1gAl}{L} \left| \frac{1molAl}{26.98gAl} \right| \left| \frac{1molAl_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O}{2molAl} \right| \left| \frac{666.42gAl_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O}{1molAl_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O} \right| = 12.35 \frac{gAl_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O}{L}$$

Ecuación A1

Para preparar 100 mL se necesitan pesar 0.1235 g de $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$

Reactivo de Fenton

En las pruebas de Fenton se preparó 50 mL de una solución madre de sulfato ferroso con 2 g/L de hierro. El PM del reactivo hepta hidratado es 278.03 g/mol. La cantidad de reactivo a pesar se calculó de la siguiente manera.

Solución de sulfato ferroso

$$\frac{2gFe}{L} \left| \frac{1molFe}{55.85gFe} \right| \left| \frac{1molFeSO_4 \cdot 7H_2O}{1molFe} \right| \left| \frac{278.03gFeSO_4 \cdot 7H_2O}{1molFeSO_4 \cdot 7H_2O} \right| = 9.9563 \frac{g}{L}$$

Ecuación A2

Para 50 mL se pesaron 0.4978 g de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$

Solución de peróxido de hidrógeno

La preparación de la solución madre de peróxido de hidrógeno consistió en aforar 1 mL de estándar de peróxido de hidrógeno al 30%, con densidad de 1.11 g/m³ y aforar a 50 mL con agua destilada. La concentración inicial de la solución estándar es:

$$0.3 * 1100 \text{mgH}_2\text{O}_2 / \text{mL} = 333 \text{mgH}_2\text{O}_2 / \text{mL}$$

Ecuación A3

Al aforar 1 mL de solución estándar a 50 mL. El factor de dilución es 50 y la concentración de solución madre es

$$\frac{333 \text{mgH}_2\text{O}_2 / \text{mL}}{50} = 6.66 \text{mgH}_2\text{O}_2 / \text{mL}$$

Ecuación A4

Cabe hacer notar que las soluciones se prepararon el mismo día que se hicieron las pruebas para evitar degradación o precipitación de los reactivos.

Anexo VI Resultados de las pruebas preliminares para intervalos de trabajo con reactivo de Fenton

Tabla A3. Niveles y valores de factores evaluados en las pruebas.

	Valores codificados	pH	Fe ²⁺ , mg/L	H ₂ O ₂ , mg/L
Bajo	-1.00	3.00	5.584	3.4
Alto	1.00	6.00	55.84	34
Centro	0.00	4.50	30.712	18.7

Tabla A4. Intervalos de pH, y dosis de reactivos probados y resultados de turbiedad, color, pH final, absorbancia a 254 y 272 nm, hierro y peróxido de hidrógeno residual obtenidos.

No.	Relación Molar Fe:H ₂ O ₂	Valores de trabajo			Parámetros fisicoquímicos					Residual	
		pH	H ₂ O ₂ , mg/L	Fe ²⁺ , mg/L	Turbiedad, NTU	Color, U PtCo	pH final	UV 254	UV 272	Fe, mg/L	H ₂ O ₂ , mg/L
1	1	6	3.40	5.58	3.04	27.00	5.92	0.57	0.05	0.81	1.40
2	1	6	34.00	55.84	29.01	246.00	3.37	0.49	0.45	5.41	5.75
3	1	6	18.70	30.71	29.14	70.00	3.71	0.14	0.14	4.01	3.67
4	1	4.5	3.40	5.58	6.98	48.00	4.10	0.08	0.08	1.97	0.18
5	1	4.5	34.00	55.84	86.09	436.00	3.30	0.57	0.53	5.45	0.00
6	1	4.5	18.70	30.71	35.10	246.00	3.40	0.34	0.32	7.02	0.05
7	1	3	3.40	5.58	15.89	0.00	3.12	0.30	0.25	5.51	1.00
8	1	3	34.00	55.84	11.98	15.00	3.24	2.24	1.89	5.64	1.00
9	1	3	18.70	30.71	9.62	70.00	3.07	1.34	1.09	5.79	0.72
1	1	6	0.68	1.12	37.42	250.00	5.76	0.33	0.30	1.38	2.17
2	1	6	3.74	6.14	6.26	47.50	5.64	0.11	0.10	1.25	1.65
3	1	6	6.80	11.17	3.88	31.00	5.51	0.05	0.05	1.11	1.97
4	1	4.5	0.68	1.12	30.90	211.00	4.59	0.22	0.20	1.19	2.31
5	1	4.5	3.74	6.14	9.87	73.00	3.94	0.11	0.10	2.63	0.11
6	1	4.5	6.80	11.17	14.06	128.00	3.70	0.17	0.16	4.33	0.20
7	1	3	0.68	1.12	20.65	127.00	2.73	0.19	0.15	1.57	3.10
8	1	3	3.74	6.14	15.85	90.00	2.86	0.31	0.27	5.86	1.63
9	1	3	6.80	11.17	12.93	74.50	2.86	0.49	0.45	5.92	1.86
10	0.1	4.5	0.68	11.17	19.38	127.00	4.76	0.14	0.12	4.82	0.79
11	10	4.5	6.80	1.12	27.38	186.00	4.45	0.17	0.16	1.03	3.26
12	Blanco	7.11	NA	NA	47.61	301.50	6.87	0.29	0.26	0.48	3.60

Anexo VII Condiciones de Operación Reportadas para Cuantificar MIB y GSM mediante CG-EM

Tabla A5. Estudio Bibliográfico de las condiciones de operación para extraer y cuantificar MIB y GSM por GC-EM.

Referencia.	Sung <i>et. al.</i> , 2005	Klausen <i>et. al.</i> , 2005	Zierler <i>et. al.</i> , 2004	Lin <i>et. al.</i> , 2002	Watson <i>et. al.</i> , 2000
Equipo	Varian CP-3800	TRACE-GC	G 1800 A	GC 6890	GC 5890
Temperatura de entrada	250 °C	260 °C	270 °C	250 °C	250 °C
Temperatura del detector	280 °C	275 °C	280 °C	N.P	N.P
Gas acarreador	He	He	He	He	He
Columna	DB5-MS	Tx-5-MS	HP5	HP-5	HP-5
	30mx0.25mmx0.25 mm	30mx0.25mmx0.25 mm	30mx0.25mmx0.25 mm	30mx0.25mmx0.25 mm	30mx0.25mmx0.25 mm
Inyección	SPME	SPME	SPME	SPME	HS-SPME
Inyección liner	0.75 mm	N.P	0.75 mm	N.P	N.P
Presión	N.P	N.P	0.45 bar	4.9 psi	N.P
Flujo	1 mL/min	1.2 mL/min	N.P	2 mL/min	32 cm/s
Flujo de división	Splitless (3 min)	Splitless	Splitless	Splitless	Splitless
Programa de temperatura	60°C (3 min), 5°C min-1 a 150 °C min-1, 15 °C min-1 a 250 °C y conservar a 250 °C por 3 min	45°C (3min), 30 °C min-1 a 250°C, 100°C min-1 a 300°C (2 min)	10 °C (1min), 10 °C min-1 a 250°C,	60°C (1 min), 8 °C min-1 a 250° y conservar a 250°C (5min)	40°C (2min), 4°C min-1 a 140°C, 10°C min-1 a 250°C (5 min)

Anexo VIII Descripción de técnicas analíticas

Determinación de sólidos suspendidos totales

Se coloca un filtro de micro fibra de vidrio Whatman™ GF/A de 55 mm de diámetro en un plato de aluminio, se meten en una mufla precalentada durante 15 minutos a 550 °C. Esto con el fin de eliminar los sólidos volátiles que lleven.

Posteriormente, introducen a una estufa precalentada a 115 °C durante 30 minutos para que los filtros alcancen un peso constante. Al sacarlo, se les coloca en un desecador el cual los protegerá de la humedad mientras los filtros regresan a la temperatura ambiente. Los filtros son pesados en la balanza analítica.

En un embudo plano, acoplado a un matraz Kitazato, se filtra un volumen medido previamente de agua problema. El matraz deberá estar conectado a una succión de aire y el filtro humedecido con agua destilada en el embudo antes de que la muestra sea filtrada.

Una vez filtrada, el papel filtro se retira del embudo, y se lleva a la estufa a 115 °C durante 1 hora.

El papel filtro se vuelve a pesar en la balanza analítica. La concentración de sólidos totales de obtiene mediante la siguiente ecuación

$$SST = \frac{\text{Pesofiltro con muestra} - \text{Pesofiltro sin muestra}}{\text{Volumen}} \left[\frac{g}{ml} \right] \quad \text{Ecuación A5}$$

Determinación de Turbiedad

Esta prueba se realiza con un turbidímetro Merck™ modelo turbiquant 10000 IR. Para realizar esta prueba solo se prende el turbidímetro, se calibra con soluciones estándar. La muestra de agua a temperatura ambiente se vierte en una celda del equipo de cuantificación y se toma la lectura.

Medición de color PtCo

Con un espectrofotómetro HACH™ modelo DR/2010 se realiza esta prueba. El espectrofotómetro se enciende y se selecciona un programa pregrabado para la determinación de color, el programa seleccionado es de determinación de color PtCo por un método estandarizado de APHA, la longitud de onda se ajusta a la longitud de la prueba, para este caso son 450 nm. Se lleva a cero introduciendo en una celda marca Hach™ de 25 mL agua destilada. La lectura de muestras se

realiza vertiendo la muestra problema previamente acondicionada a la temperatura ambiente en la celda. Se tapa el aparato y se toma la lectura. El resultado aparece directamente en unidades de PtCo.

Absorbancia a 254 y 272 nm

Se filtra el agua problema acondicionada a la temperatura ambiente en papel filtro marca Whatman GF/A ya que el mayor factor de interferencia es la materia coloidal. La muestra se recolecta en tubos de ensaye.

Se enciende un espectrofotómetro marca HACH™ modelo DR/4000U, al momento de encenderse el sistema auto diagnostica el aparato, esto puede tardar algunos minutos. En el cuadro de opciones, elegir el modo de absorbancia simple y elegir una primera longitud de onda, que en este caso pueden ser cualquiera de las 2 de interés. El equipo realizará una advertencia de introducir un blanco el cual es agua des ionizada. Se vierte un volumen suficiente para cubrir aproximadamente $\frac{3}{4}$ de una celda cuadrada marca HACH™ de cuarzo. Introducir la celda y ajustar la absorbancia a cero. El blanco se retira del equipo pero no se desecha. Por otro lado, llenar a $\frac{3}{4}$ de su volumen una segunda celda con muestra problema. Introducirla al equipo y tomar la lectura. Introducir nuevamente la celda con agua des ionizada y cambiar a una segunda longitud de onda. Volver a introducir la muestra problema y hacer la lectura. Desechar la muestra, enjuagar la celda y volver a llenarla con otra muestra. Si los valores de absorbancia son altos, se puede hacer una dilución.

Concentración de peróxido de hidrógeno

Esta técnica está basada en un método descrito por Eisenberg (1943). Cuyo principio se basa en la decisión espectrofotométrica de un complejo formado por la reacción selectiva de los iones Ti^{5+} con H_2O_2 . Los reactivos utilizados fueron ácido sulfúrico J. T. Baker™ grado analítica (97.3% de pureza), óxido de titanio (II) en polvo con 97% de pureza marca TI-Pure-110.

Se preparó una solución de sulfato de titanio ($TiSO_4$) disolviendo en 100 mL de ácido sulfúrico y 1 g. de dióxido de titano, al momento de agregarse se forma una suspensión color blanca. La disolución se hace dejando en digestión a 180 °C durante 72 horas la suspensión hasta que se forme una disolución incolora transparente, puede tener partículas de color blanco no disueltas. Se afora a 500 mL Con agua destilada que se adiciona lentamente y con mucho cuidado ya que la reacción es exotérmica. Dejar enfriar y al término filtrar si es necesario con fibra de vidrio limpia.

El método es el siguiente:

En un matraz aforado de 10 ml, se le agregan 0.5 mL de la solución de $Ti(SO_4)_2$ la cual se completa hasta la línea de aforo con la solución a medir. Después de la homogeneización de la mezcla se forma un complejo color amarillo que es estable por seis horas a la oscuridad. Para hacer la determinación se prepara un blanco con agua destilada. La medición de la densidad óptica a 410 nm se realiza en un espectrofotómetro HACH™ DR/2010 con cubetas de 1cm de trayectoria óptica. Las concentraciones de H_2O_2 son calculadas como sigue:

$$H_2O_2 \left[\frac{mg}{l} \right] = \frac{\Delta Abs_{410nm} * VT * 34}{\epsilon * VE}$$

Ecuación A6

Donde:

$\Delta D.O$ 410nm = (densidad óptica de la muestra - densidad del banco) a 410 nm

VT = volumen total de mezcla (10 ml)

ϵ = coeficiente de extinción molar ($l * mol^{-1} cm^{-1}$)

VE = volumen de muestra dosificado (9.5 ml)

El coeficiente de extinción molar se calcula mediante una curva de calibración. Se preparan concentraciones conocidas de H_2O_2 de 0 hasta 40 mg/L y se realiza el método descrito anteriormente. Para conocer el coeficiente de extinción molar, las unidades de concentración deberán aparecer en mol/L.

Determinación de la concentración de hierro en solución

El método utilizado es mediante el sistema de análisis Spectroquant®. Que son kits para la determinación en este caso de hierro mediante un método colorimétrico Ferrospectral® de Merck número de catálogo 14761 en donde el hierro reacciona sólo en forma iónica divalente. Esto se consigue por la adición de un reactivo que contiene tioglicolato amónico (Fe-AN), el cual mineraliza complejos de hierro débiles y reduce hierro (III), mostrando una coloración violeta azulado. Al mismo tiempo sirve como buffer de pH. El intervalo de medida es de 0.05 – 5.0 mg/L. Para la medición se utilizó un espectrofotómetro modelo Nova-60 de Merck™, celdas de cuarzo de la misma marca y el kit para la determinación de hierro Spectroquant® que contiene un reactivo con la leyenda Fe-1 en su dosificador de gotas y un autoselector. La prueba se hace colocando 5 mL de la muestra a analizar en un tubo de ensaye. a ese volumen de muestra se le agregan 3 gotas del

reactivo y se mezclan, se observará una tinción violeta. El tiempo de reacción son 3 minutos . El pH debe encontrarse entre 1 y 10.

Se inserta el tubo autoselector incluido en el kit de medición al espectrofotómetro, se introduce una celda llenada a $\frac{3}{4}$ de su volumen con y se toma la lectura.

Si el hierro está presente en forma de ión, el complejo de color prácticamente se desarrolla inmediatamente después de la adición de reactivos, y al cabo de 10 horas, disminuye solamente en un 1%, ya que el ácido tioglicólico solo disgrega lentamente el hierro hidrolizado. En la práctica se utilizan tiempos estándar de 3 a 30 minutos. Un aumento del color creciente indica siempre hierro en esta forma.

**Anexo IX Promedios, máximos y mínimos de los parámetros fisicoquímicos
evaluados durante el programa de muestreo y caracterización de Villa victoria,
Valle de Bravo, el influente y efluente de la PPLB.**

Tabla A6. Promedios, máximos y mínimos de parámetros fisicoquímicos evaluados en el programa de muestreo y caracterización.

Sitio de Muestreo		T, °C	pH	Cond, $\mu\text{s}/\text{cm}$	Oxígeno Disuelto, mg/L	MIB, ng/L	GSM, ng/L	Turb, UNT	Color, UPtCo	SST, mg/L
Villa Victoria	PM	18.2	7.2	139.3	4.6	50.5	57.8	22.3	127.8	14.0
	PV	20.0	7.3	139.6	4.4	56.7	60.7	27.5	138.8	15.3
	Mínimo	13.1	6.9	120.0	3.6	2.7	17.8	6.6	51.5	2.0
	Máximo	21.6	7.5	207.0	5.1	90.4	125.7	53.7	352.0	30.5
Valle de Bravo	PM	21.9	7.7	151.3	4.8	53.4	108.6	51.6	77.0	11.6
	PV	22.5	8.2	152.7	5.2	56.9	151.7	81.9	99.5	14.4
	Mínimo	19.1	6.7	133.0	3.3	18.3	7.0	5.6	32.0	0.0
	Máximo	23.4	8.6	150.0	8.5	138.7	437.8	867.0	445.5	14.5
Influente PPLB	PM	20.0	7.1	191.1	5.4	89.0	99.0	27.3	90.5	27.4
	PV	20.9	7.2	189.7	3.8	103.2	126.5	32.2	101.7	28.6
	Mínimo	17.2	6.8	145.0	2.4	3.4	26.7	6.7	27.9	9.0
	Máximo	23.2	7.5	250.0	5.1	191.9	259.6	110.4	258.6	101.5
Efluente PPLB	PM	19.7	6.9	203.2	4.4	29.2	50.1	2.3	13.6	3.6
	PV	20.6	7.0	200.8	4.2	28.5	50.3	2.9	16.3	3.9
	Mínimo	17.0	6.6	153.0	3.0	0.3	2.9	0.3	1.0	0.0
	Máximo	21.9	7.3	254.0	5.7	76.6	101.3	7.9	36.0	10.0

PM: Promedio de muestreo; PV: Promedio de verano; T: Temperatura; Cond: Conductividad; Turb: Turbiedad

Anexo X Resultados de los parámetros fisicoquímicos evaluados durante el programa de muestreo y caracterización.

Tabla A7. Resultados de parámetros fisicoquímicos en campo y laboratorio obtenidos durante el programa de muestreo en la presa Valle de Bravo.

No	Valle de Bravo Fecha	Temperatura, °C	pH	Conductividad, µs/cm	Oxígeno Disuelto, mg/L	MIB, ng/L	GSM, ng/L	Turbiedad, NTU	Color, Pt-Co	SST, mg/L
1	14-jun-06	24.25	6.6		3.43	<4	14.4	12.6	63.0	
2	21-jun-06		9.18	162.3		<4	7.4	15.2	37.5	9.5
3	28-jun-06					0.0	14.6	15.4	55.5	10.5
4	5-jul-06	22.9	7.77	148	3.33	18.3	359.5	28.2	85.0	11.5
5	12-jul-06	22.3	7.17	149	2.66	2.6	15.3			10.0
6	19-jul-06	23.2	8.5	146	5.48	138.7	237.5	10.4	44.5	4.0
7	26-jul-06	22.8	7.65	220	4.62	0.0	19.2	14.5	39.5	10.5
8	2-ago-06	22.6	8.31	147	8.53	29.0	437.8	867.0	445.5	4.0
9	9-ago-06	22.8	8.61	143	5.34	51.6	213.5	12.6	189.5	0.0
10	16-ago-06	22.3	8.53		5.45	76.4	351.8	36.7	155.5	81.0
11	23-ago-06	21.8	7.66		4.66	126.8	159.5	14.2	56.0	9.5
12	30-ago-06	21.5	8.48	133	6.1	100.3	110.8	13.0	52.5	14.5
13	6-sep-06	21.7	8.19	147	5.25	55.7	62.6	14.9	42.5	13.5
14	13-sep-06	23.4	8.33	140	6.13	55.6	37.8	11.8	42.5	13.0
15	20-sep-06	22.2	8.03	144	5.43	84.0	96.1	10.7	47.5	10.5
16	27-sep-06	22.2	7.71	144	4.46	66.9	37.7	19.6	45.5	9.0
17	11-oct-06	22.8	7.38	143	4.8	40.4	12.8	29.5	112.5	8.5
18	25-oct-06	22.7	7.26	147	4.73	19.4	9.1	14.8	48.0	8.0
19	8-nov-06	21.5	7.02	150	4.35	42.4	57.8	14.9	48.5	11.5
20	6-dic-06	21	6.87	146	3.75	47.6	7.0	9.4	46.0	7.5
21	20-dic-06	19.1	6.67	149	3.96	58.1	17.9	5.6	32.0	8.7
22	5-ene-07	19.1	7.58	168	4.84			3.8	33.0	5.3
23	17-ene-07	20.4	7.27	142	4.6			5.8	17.0	3.2
24	31-ene-07	18.3	7.07	157	4.05			5.9	32.0	4.0

Tabla A8. Resultados de parámetros fisicoquímicos en campo y laboratorio obtenidos durante el muestreo realizado en el influente de la PPLB.

No	Influente	Tempera	pH	Conduct	Oxigeno	MIB,	GSM,	Turbiedad	Color,	SST,
	Fecha	tura,								
.		°C		µs/cm	mg/L	ng/L	ng/L	NTU		
1	7-jun-06	21.4	6.9	177.0	3.3			16.9	51.1	
2	14-jun-06	22.0	7.0	117.0	4.6	8.4	46.0	7.3	55.3	21.0
3	21-jun-06		8.2	157.4		10.7	59.2	5.9	63.5	12.5
4	28-jun-06	21.1	6.9	175.0	3.0	3.4	26.7	9.5	27.9	9.0
5	5-jul-06	20.6	6.8	176.0	2.4	149.5	230.8	15.6	81.2	15.0
6	12-jul-06	20.7	7.2	156.0	2.3	322.6	436.1			14.0
7	19-jul-06	21.3	7.2	149.0	3.7	191.9	259.6	12.0	65.5	17.5
8	26-jul-06	21.4	7.1	240.0	4.1	58.6	78.5	30.8	85.7	12.5
9	2-ago-06	22.0	7.3	234.0	3.8	91.7	88.2	21.7	76.3	33.0
10	9-ago-06	20.7	7.0	250.0	4.1	94.2	100.6	16.0	76.0	26.5
11	16-ago-06	23.2	7.5	207.0	4.0	34.5	88.4	38.6	124.3	19.0
12	23-ago-06	20.5	6.9	173.0	4.4	125.3	120.8	22.5	115.2	16.5
13	30-ago-06	21.1	7.2	177.0	3.9	116.5	99.3	41.2	78.6	36.5
14	6-sep-06	19.3	7.1	145.0	4.4	112.4	82.8	110.4	258.6	46.5
15	13-sep-06	19.6	7.1	205.0	5.1	27.8	51.8	48.1	133.8	101.5
16	20-sep-06	20.1	6.9	212.0	4.8	105.9	48.0	45.7	135.0	41.0
17	27-sep-06	20.4	6.8	196.0	5.0	70.6	65.3	42.3	129.8	54.5
18	11-oct-06	20.3	6.8	188.0	5.1	45.2	28.4	78.0	238.6	53.5
19	25-oct-06	17.4	6.9	186.0	4.7	40.5	44.3	14.1	56.4	46.5
20	8-nov-06	17.8	7.0	186.0	4.5	36.8	41.7	35.5	109.8	28.0
21	6-dic-06	17.2	6.8	225.0	4.4	158.4	50.7	9.9	42.7	12.5
22	20-dic-06	17.5	6.9	206.0	4.7	63.2	32.6	6.7	29.4	9.8
23	5-ene-07	21.0	7.6	210.0	5.2			7.3	40.3	11.3
24	17-ene-07	17.2	7.1	227.0	4.7			8.7	42.8	5.8
25	31-ene-07	17.3	7.2	204.0	33.7			10.5	53.9	13.4

Tabla A9. Resultados de parámetros fisicoquímicos en campo y laboratorio obtenidos durante el muestreo realizado en el efluente de la PPLB.

Efluente		Temperatura,	pH	Conductividad,	Oxígeno Disuelto,	MIB,	GSM,	Turbiedad,	Color,	SST,
No.	Fecha	°C		µs/cm	mg/L	ng/L	ng/L	NTU	Pt-Co	mg/L
1	7-jun-06	20.7	6.6	186.0	4.2			2.4	14.5	
2	14-jun-06	21.8	6.9		4.5	59.0	185.5	1.0	11.0	4.5
3	21-jun-06		7.5	173.0		75.7	182.9	1.2	5.0	1.0
4	28-jun-06	20.9	6.7	183.0	3.1	0.3	19.8	0.8	3.0	5.0
5	5-jul-06	20.7	6.8	185.0	3.0	1.4	21.1	1.2	11.0	3.5
6	12-jul-06	20.8	6.8	161.0	2.9	8.2	22.6			1.5
7	19-jul-06	21.3	7.0	153.0	3.9	1.5	13.8	0.7	6.5	3.5
8	26-jul-06	21.6	7.1	211.0	4.1	0.0	3.7	3.1	15.5	2.0
9	2-ago-06	20.6	6.8	237.0	3.9	37.2	57.8	1.8	8.0	5.0
10	9-ago-06	20.9	7.2	254.0	3.9	16.3	49.7	1.0	6.5	2.5
11	16-ago-06	21.9	7.3	210.0	5.1	23.5	31.4	3.5	20.0	3.5
12	23-ago-06	20.2	6.9	178.0	4.5	55.8	72.9	3.3	15.0	2.5
13	30-ago-06	21.1	7.1	189.0	4.6	76.6	101.3	3.0	20.5	5.0
14	6-sep-06	18.8	6.7	226.0	5.7	42.4	59.1	6.5	29.5	6.0
15	13-sep-06	19.3	6.9	233.0	4.9	29.3	34.2	5.8	36.0	5.5
16	20-sep-06	20.0	6.9	218.0	4.6	30.8	34.2	5.8	35.5	7.5
17	27-sep-06	20.4	6.7	215.0	4.6	32.6	56.7	7.9	35.0	7.0
18	11-oct-06	19.6	6.6	199.0	4.8	14.8	2.8	1.1	8.0	10.0
19	25-oct-06	18.5	6.7	192.0	4.6	27.5	27.6	0.8	1.0	5.5
20	8-nov-06	17.7	6.8	186.0	4.5	19.3	22.4	0.9	7.0	0.0
21	6-dic-06	17.6	6.9	223.0	4.5	27.7	24.1	0.6	6.5	0.2
22	20-dic-06	17.0	7.1	212.0	4.6	34.1	28.7	0.3	2.0	1.3
23	5-ene-07	17.4	7.1	210.0	5.4			1.3	18.0	2.2
24	17-ene-07	17.6	6.9	237.0	4.8			0.7	3.0	1.7
25	31-ene-07	17.4	7.3	206.0	4.4			0.5	9.0	0.5

Tabla A10. Resultados de parámetros fisicoquímicos en campo y laboratorio obtenidos durante el muestreo realizado en la presa Villa Victoria.

Villa Victoria		Tempera	pH	Conduct	Oxígeno	MIB,	GSM,	Turbie	Color,	SST,
No.	Fecha	tura, °C		ividad, µs/cm	Disuelto, mg/L	ng/L	ng/L	dad, NTU	Pt-Co	mg/L
1	14-jun-06	18.9	7.7			8.5	11.9	13.6	112.5	
2	21-jun-06		8.1	146		11.2	10.0	15.9	138.5	9.0
3	28-jun-06	20.8	6.9	141	6.89	7.5	8.4			16.5
4	5-jul-06	20.6	7.1	139	3.56	188.9	124.6	14.8	124.5	
5	12-jul-06	21.5	7.4	139	3.07	11.6	13.9			11.5
6	19-jul-06	21.3	7.2	131	4.28	8.0	86.2	12.7	126.5	14.5
7	26-jul-06	21.6	7.5	207	4.58	2.7	38.6	14.0	113.5	14.0
8	2-ago-06	19.3	7.1	131		96.7	86.9	17.5	106.5	16.0
9	9-ago-06	20.6	7.1	129	3.66	<4	3.4	111.9	88.5	11.5
10	16-ago-06	21.1	7.3		4.18	34.0	74.2	24.4	156.0	11.5
11	23-ago-06	19	7.3		4.17	94.5	109.4	25.0	178.5	12.5
12	30-ago-06	18.3	7.1	148	3.63	77.8	89.3	8.6	51.5	27.0
13	6-sep-06	18.7	7.3	121	4.91	90.4	64.0	46.1	288.0	8.5
14	13-sep-06	18.5	7.5	120	4.92	32.4	85.6	17.5	141.0	30.5
15	20-sep-06	19	7.3	123	4.87	80.9	55.0	21.4	152.5	16.5
16	27-sep-06	19.4	7.0	123	5.12	75.4	125.7	23.8	163.5	20.0
17	11-oct-06	19.2	7.1	130	5.07	35.5	33.5	53.7	352.0	2.0
18	25-oct-06	13.2	7.1	127	4.75	17.7	48.4	11.7	86.0	23.5
19	8-nov-06	16.6	6.9	128	4.55	36.2	17.8	16.9	121.5	13.0
20	6-dic-06	13.1	7.0	130	4.69	48.8	49.5	6.6	56.5	9.0
21	20-dic-06	14.5	6.9	214	5.15		76.5	4.7	38.0	5.7
22	5-ene-07	15.3	7.6	135	5.96			5.5	47.5	9.2
23	17-ene-07	13	7.1	132	4.65			12.1	82.0	14.4
24	31-ene-07	15.7	7.3	132	4.7			11.8	86.5	12.1

Anexo XI Optimizaciones individuales de variables respuesta evaluadas en los tratamientos con Sulfato de Aluminio y Reactivo de Fenton

Tabla A11. Condiciones óptimas calculadas individualmente para remover 5 parámetros del influente de la PPLB mediante la CF con sulfato de Aluminio acoplado a Sedimentación.

Respuesta	pH		Al		Valor residual
	Codificado	Natural	Codificado	Natural	Óptimo estimado
Turbiedad, UNT	0.49	7.73	1	4.05	0 (-0.90)
C, UPtCo	0.44	7.66	1	4.05	0 (-2.47)
SST, mg/L	0.36	7.53	1	4.05	0.51
MIB, ng/L	-1	5.50	1	4.05	28.13
GSM, ng/L	0.27	7.40	-1	0.81	81.71

Tabla A12. Condiciones óptimas calculadas individualmente para remover 6 parámetros del influente de la PPLB mediante la CFOA con Reactivo de Fenton acoplado a Sedimentación.

Respuesta	pH		iFe		iH2O2		Óptimo estimado
	Codificado	Natural	Codificado	Natural	Codificado	Natural	
Turbiedad, UNT	0.913	5.87	1	10.1	1	34.00	0 (-1.14)
C, UptCo	1	6.00	1	10.1	0.996	33.93	0 (-6.65)
H2O2U, %	1	6.00	1	10.1	-0.997	3.45	92.68
FeU, %	0.987	5.98	1	10.1	1	34.00	121.60
MIB, ng/L	0.337	5.01	1	10.1	1	34.00	0 (-55.44)
GSM, ng/L	-1	3.00	-1	2	0.93	32.99	6.55
rMIB, %	0.169	4.75	1	10.1	0.89	32.36	119.28
rGSM, %	-0.999	3.00	-1	2	0.999	33.98	89.22

Tabla A13. Optimizaciones individuales del proceso de reactivo de Fenton y FAD.

Respuesta	Tiempo de Flotación		Recirculación		Óptimo estimado
	Codificado	Natural	Codificado	Natural	
Turbiedad	1	15.00	-1.0	5.00	2.41, UNT
C	-1	5.00	-1.0	5.00	24.75, UPtCo
Fe	1	15.00	1.0	15.00	2.21, mg/L
H2O2U	-0.47	7.64	-1.00	5.00	51.51, %
SST	1	15.00	-0.2	8.93	5.97, mg/L

Anexo XII Cálculo para estimar los costos de dosis requeridas en la PPLB

El precio de $Al_2(SO_4)_3$ grado industrial es de 90 USD/Tonelada, para una dosis de 25.6 g/m^3 de la sal (4.05 mg/L de Al^{3+}), el precio por metro cúbico es:

$$\frac{25.6 \times 10^{-3} \text{ Kg } Al_2(SO_4)_3}{\text{m}^3 \text{ de Agua}} \left(\frac{90 \text{ USD}}{1000 \text{ Kg de } Al_2(SO_4)_3} \right) = 2.3 \times 10^{-3} \text{ USD/m}^3 \quad \text{Ecuación A7}$$

Para ajustar a 4.9 el pH de la muestra tomada para CFOA con Reactivo de Fenton acoplado Sedimentación, se necesitaron aproximadamente 1.35 mL de H_2SO_4 0.1N en 1 L de Muestra. El costo de H_2SO_4 al 98% en peso es de 120 USD por tonelada. El pH inicial en la muestra fue de 6.97.

$$\frac{1.35 \text{ mL de } H_2SO_4 \text{ 0.1N}}{1 \text{ L de Agua}} \left(\frac{4.9 \text{ mg de } H_2SO_4}{1 \text{ mL de } H_2SO_4 \text{ 0.1N}} \right) = \frac{6.615 \text{ mg de } H_2SO_4}{1 \text{ L de Agua}} \quad \text{Ecuación A8}$$

$$\frac{6.615 \times 10^{-3} \text{ Kg de } H_2SO_4}{1000 \text{ L de Agua}} \left(\frac{120 \text{ USD}}{980 \text{ Kg de } H_2SO_4} \right) = \frac{0.81 \times 10^{-6} \text{ USD}}{\text{m}^3 \text{ de agua}} \quad \text{Ecuación A9}$$

El costo por m^3 de $FeSO_4$ y de H_2O_2 para concentraciones de 9.76 y 34 mg/L respectivamente se presentan a continuación. Se tomó en cuenta que la solución de peróxido es 50% masa/masa.

$$\frac{26.4 \times 10^{-3} \text{ Kg } FeSO_4}{\text{m}^3 \text{ de Agua}} \left(\frac{120 \text{ USD}}{1000 \text{ Kg de } FeSO_4} \right) = 3.2 \times 10^{-3} \text{ USD/m}^3 \quad \text{Ecuación A10}$$

$$\frac{34 \times 10^{-3} \text{ Kg de } H_2O_2}{1 \text{ L de Agua}} \left(\frac{450 \text{ USD}}{500 \text{ Kg de } H_2O_2} \right) = 30.6 \times 10^{-3} \text{ USD/m}^3 \quad \text{Ecuación A11}$$

Mediante las 2 ecuaciones anteriores, se estimaron los precios de las concentraciones para optimizar reactivos (10.1 mg/L de Fe^{2+} o 27.3 mg/L de $FeSO_4$ y 3.4 mg/L de H_2O_2).

A todos los precios por unidad de volumen que se obtuvieron, se les multiplicó por un tipo de cambio de 11.3 pesos mexicanos por dólar y las cifras se convirtieron en centavos de peso mexicano. La suma de todos los costos de reactivo por cada proceso aparece en la fila de costo total de dosis.