



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

COSECHA DE BIOMASA MICROALGAL MEDIANTE UN PROCESO CONTINUO
DE OZOFLOTACIÓN EN UN REACTOR TIPO ESPUMADOR

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

PRESENTA:
I.Q. Carlos Antonio Aranda Alvarado

TUTOR PRINCIPAL
Dr. Ignacio Monje Ramírez, II
COMITÉ TUTOR:
Dra. Petia Mijaylova Nacheva, IMTA
Dr. Ulises Durán Hinojosa, II

Ciudad Universitaria, Cd. Mx., Junio, 2019



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. Víctor Manuel Luna Pabello

Secretario: Dra. Petia Mijaylova Nacheva

Vocal: M.C. Gloria Moreno Rodríguez

1^{er} Suplente: Dr. Ulises Durán Hinojosa

2^{do} Suplente: Dr. Ignacio Monje Ramírez

Lugar donde se realizó la tesis: Laboratorio de Ingeniería Ambiental del Instituto de Ingeniería de la UNAM, que cuenta con certificado de conformidad otorgado por el organismo acreditado Certificación Mexicana S.C., por haber implementado y mantener un Sistema de Gestión de la Calidad de conformidad con los requisitos de la norma internacional ISO 9001:2005, Núm. de Certificado CMX C SGC 155 2017, válido durante el periodo de 09 de noviembre de 2017 a 09 de noviembre de 2020.

El autor agradece el apoyo otorgado mediante el proyecto CONACYT – SENER 220704: Nuevas Tecnologías para la Obtención de Biocombustibles a Partir de Microalgas Cultivadas en Aguas Residuales.

TUTOR DE TESIS:

Dr. Ignacio Monje Ramírez

FIRMA

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca recibida para realizar mis estudios de posgrado.

Dr. Ignacio Monje, por su apoyo y orientación para realizar mi proyecto de tesis y durante todo el curso de mi posgrado.

A la Dra. Petia Mijaylova Nacheva y al Dr. Ulises Durán Hinojosa por formar parte de mi comité tutor y por sus valiosos comentarios a lo largo del desarrollo de mi proyecto.

A la M.C. Gloria Moreno Rodríguez y al Dr. Víctor Manuel Luna Pabello, que forman parte del jurado, por sus comentarios y revisiones para mejorar la calidad de este documento.

Dra. María Teresa Orta, por sus comentarios y asesoría para mejorar mi proyecto.

Dra. Teresa Valeriano, por su asesoría, apoyo y amistad durante todo el curso de mi posgrado.

Dedicatoria

El camino no ha sido fácil, sobre todo durante los últimos años, pero siempre conté con la fuerza, amor e impulso de mi familia, sé que con ustedes se puede lograr cualquier cosa.

Gracias a mi esposa, Nicté, por creer en mí, por acompañarme en el camino y en los tiempos más difíciles, por su comprensión y por darme fuerza.

A mis hermanas y mi sobrina, Verónica, Erika y Aimeé por su amor, por unimos más, por la confianza que hemos ganado entre nosotros y por siempre apoyarme en cualquier cosa que se me ocurre hacer.

A mi tío y a mi primo, Ricardo y Ricardo, por estar más presentes que nunca, el amor y el apoyo de la familia no se compara con nada, soy muy afortunado de tenerlos cerca.

A mi papá, Luis Aranda, por sus consejos, su guía y por ser un gran ejemplo de que siempre podemos cambiar para ser mejores personas.

Mamita chula, Diana Alvarado, no hay forma en la que pueda describir lo agradecido que estoy por ser tu hijo, te debo todo, me hiciste la persona que soy, fuimos un gran equipo todos estos años. Gracias por nunca tirar la toalla, por siempre luchar por mí; hace 21 años me dijiste que nos esperaban muchas aventuras, y fue la aventura más maravillosa.

Con todo mi amor y en donde quiera que estés,

...lo logramos una vez más.

Índice

Lista de Figuras.....	vii
Lista de Tablas.....	ix
Lista de Abreviaturas y Definiciones.....	xi
1 Resumen	1
2 Introducción.....	3
3 Antecedentes.....	5
3.1 Biocombustibles.....	5
3.2 Microalgas como materia prima.....	7
3.2.1 Cultivo microalgal	10
3.2.2 Cosecha	14
3.2.2.1 Sedimentación.....	14
3.2.2.2 Floculación	14
3.2.2.3 Filtración	14
3.2.2.4 Centrifugación.....	15
3.2.2.5 Flotación con aire.....	15
3.2.2.6 Flotación con ozono.....	16
4 Marco teórico.....	21
4.1 Características de la flotación con aire.....	21
4.1.1 Velocidad de ascenso.....	22
4.2 Características de la flotación con ozono	24
4.2.1 Aplicaciones.....	24
4.2.2 Proceso de ozonación	25
4.2.3 Reacciones químicas con ozono.....	26
4.2.4 Transferencia de ozono.....	27
4.2.5 Columna de flotación.....	29
4.2.6 Relación volumétrica gas/líquido.....	31
5 Hipótesis.....	33
6 Objetivo	34
6.1 Objetivos específicos.....	34
7 Metodología.....	35
7.1 Diseño experimental	36

7.2	Muestreo de agua para cultivo microalgal.....	37
7.2.1	Caracterización fisicoquímica del agua residual tratada para cultivo microalgal	37
7.3	Cultivo microalgal.....	38
7.4	Cosecha de microalgas en continuo.....	39
7.4.1	Parámetros de operación	42
7.4.2	Determinación experimental de k_{La}	45
7.4.3	Cuantificación del contenido de proteínas, carbohidratos y DQO	46
7.5	Cálculo de los costos de operación.....	46
8	Resultados y discusión	47
8.1	Cosecha de biomasa microalgal.....	48
8.1.1	Optimización de cosecha de biomasa microalgal	50
8.2	Eficiencia de transferencia de ozono	50
8.2.1	Optimización de la eficiencia de transferencia de ozono.....	52
8.3	Análisis para optimizar cosecha microalgal y eficiencia de transferencia de ozono	52
8.4	Deteminación de k_{La}	53
8.5	Cuantificación de biocompuestos y materia orgánica.....	60
8.5.1	Cuantificación de proteínas.....	60
8.5.2	Cuantificación de carbohidratos	65
8.5.3	Cuantificación de materia orgánica	70
8.6	Pruebas de optimización.....	76
8.6.1	Optimización de biocompuestos y materia orgánica	77
8.6.2	Deteminación de k_{La} en pruebas de optimización	79
8.7	Pruebas de operación en continuo.....	80
8.8	Cálculo de costos de operación.....	81
9	Conclusiones.....	84
	Referencias	85

Lista de Figuras

Figura 1: Porcentaje de combustibles en el suministro total de energía primaria en el mundo en 2015 (Agencia Internacional de la Energía, 2017).....	3
Figura 2: Porcentaje de combustibles renovables en el suministro mundial en 2015 (Agencia Internacional de la Energía, 2017).....	4
Figura 3: Reacción de transesterificación (Muñoz, 2013).....	6
Figura 4: Producción de biogás a partir de microalgas (Muñoz, 2013).....	7
Figura 5: <i>Scenedesmus</i> sp.....	9
Figura 6: Representación esquemática de un reactor de alta tasa.....	11
Figura 7: Fotografía de un conjunto de reactores de alta tasa para la producción de microalgas de la Universidad estatal de Colorado, EUA (Marchese y Bradley, 2011).....	12
Figura 8: Diagrama de proceso de la patente de Bourbigot y Faivre (Benoufella, et al., 1994; Langlais, et al., 1991).....	17
Figura 9: Reactor tipo espumador.....	19
Figura 10: Etapas de la cadena de valor en la producción de biocombustibles a partir de microalgas.....	20
Figura 11: Ángulo de contacto sólido-gas-líquido (de Vargas, 2004).....	21
Figura 12: Representación de un sistema de flotación por aire disperso (de Vargas, 2004).....	23
Figura 13: Esquema de un sistema de ozonación alimentado con aire.....	25
Figura 14: Oxidación de la pared celular con ozono (Ozone Solutions Inc., 2013).....	27
Figura 15: Transferencia de ozono (Gottschalk, et al., 2010).....	28
Figura 16: Diagrama de una columna de flotación (Ai, et al., 2015).....	30
Figura 17: Metodología experimental.....	35
Figura 18: Reactor de alta tasa para cultivo microalgal.....	38
Figura 19: Fotobiorreactores de PET para cultivo microalgal.....	39
Figura 20: Diagrama de flujo del proceso de flotación con ozono en continuo.....	41
Figura 21: Sistema de flotación con ozono para la cosecha de biomasa microalgal en continuo.....	42
Figura 22: Diagrama de Pareto para cosecha de biomasa microalgal (C).....	49
Figura 23: Superficie de respuesta para Cosecha de biomasa microalgal (C).....	49
Figura 24: Diagrama de Pareto para Eficiencia de Transferencia de ozono (T).....	51
Figura 25: Superficie de respuesta para Eficiencia de Transferencia de ozono (T).....	51
Figura 26: Diagrama de Pareto para k_{La}	55
Figura 27: Superficie respuesta para el k_{La} vs Q_G y Q_L para diferentes dosis de ozono (DO).....	56
Figura 28: Gráfico de dispersión (k_{La} vs Q_G/Q_L).....	57
Figura 29: Gráfico de dispersión (k_{La} vs DQO).....	58
Figura 30: Gráficos de C_L	59

Figura 31: Diagrama de Pareto para remoción de proteínas	61
Figura 32: Diagrama de superficie para la remoción de proteínas	62
Figura 33: Diagrama de Pareto para la cosecha de proteínas	63
Figura 34: Superficie de respuesta para la cosecha de proteínas.....	64
Figura 35: Porcentaje de remoción de proteínas vs porcentaje de cosecha por flotación con ozono.	64
Figura 36: Diagrama de Pareto para la remoción de carbohidratos.....	66
Figura 37: Superficie de respuesta para la remoción de carbohidratos.....	67
Figura 38: Diagrama de Pareto para la cosecha de carbohidratos.....	68
Figura 39: Superficie de respuesta para la cosecha de carbohidratos.....	69
Figura 40: Porcentaje de remoción de carbohidratos vs porcentaje de cosecha.	70
Figura 41: Diagrama de Pareto para la remoción de DQO	72
Figura 42: Superficie de respuesta para la remoción de DQO	73
Figura 43: Diagrama de Pareto para la cosecha de DQO	74
Figura 44: Superficie de respuesta para la cosecha de DQO	75
Figura 45: Porcentaje de remoción de DQO vs cosecha de DQO.	75
Figura 46: Optimización de Cosecha y Eficiencia de Transferencia en modo continuo	77
Figura 47: Cosecha de biocompuestos y materia orgánica medida como DQO en pruebas de optimización ..	78
Figura 48: kLa vs DO	80
Figura 49: Valores promedio de prueba de operación en continuo	81

Lista de Tablas

Tabla 1: Características de distintos biocombustibles.....	5
Tabla 2: Composición de distintas microalgas expresada en porcentaje base seca	8
Tabla 3: Cultivos de microalgas en reactores de alta tasa en modo continuo o semicontinuo.....	13
Tabla 4: Ventajas y desventajas de los métodos de cosecha de microalgas.....	16
Tabla 5: Cosecha de distintas microalgas con flotación con ozono.....	18
Tabla 6: Operación en continuo de procesos de flotación.....	20
Tabla 7: Diseño experimental.....	36
Tabla 8: Experimentos de flotación de microalgas con ozono y transferencia de masa en modo continuo	36
Tabla 9: Parámetros fisicoquímicos del agua residual tratada para el cultivo microalgal	37
Tabla 10: Análisis fisicoquímico del agua residual.....	38
Tabla 11: Equipo necesario para la operación en continuo del reactor tipo espumador.....	40
Tabla 12: Parámetros iniciales de operación con base en el proceso por lotes	44
Tabla 13: Resultados de la etapa de experimentación	47
Tabla 14: Análisis de Varianza para Cosecha	48
Tabla 15: Optimización de la Cosecha.....	50
Tabla 16: Análisis de varianza para la Eficiencia de T ransferencia.....	50
Tabla 17: Optimización de la Eficiencia de T ransferencia.....	52
Tabla 18: Optimización de Cosecha y Eficiencia de T ransferencia.....	53
Tabla 19: Resultados de k_{La}	53
Tabla 20: Resultados de proteínas	60
Tabla 21: Análisis de varianza para la remoción de proteínas	61
Tabla 22: Optimización de la remoción de proteínas	62
Tabla 23: Análisis de varianza para la cosecha de proteínas.....	63
Tabla 24: Optimización de la cosecha de proteínas.....	64
Tabla 25: Resultados de carbohidratos.....	65
Tabla 26: Análisis de varianza para la remoción de carbohidratos.....	66
Tabla 27: Optimización de la remoción de carbohidratos.....	67
Tabla 28: Análisis de varianza para la cosecha de carbohidratos.....	68
Tabla 29: Optimización de la cosecha de carbohidratos.....	69
Tabla 30: Resultados de DQO	71
Tabla 31: Análisis de varianza para la remoción de DQO	72
Tabla 32: Optimización de remoción de DQO	73
Tabla 33: Análisis de varianza para la cosecha de DQO	74

Tabla 34: Optimización de la cosecha de DQO	75
Tabla 35: Optimización de cosecha de biomasa microalgal	76
Tabla 36: Optimización de eficiencia de transferencia de ozono	76
Tabla 37: Optimización de cosecha de biomasa microalgal y eficiencia de transferencia de ozono	76
Tabla 38: Biocompuestos en pruebas de optimización.....	78
Tabla 39: Balance de biocompuestos en pruebas de optimización	78
Tabla 40: Determinación de k_{La} en pruebas de optimización.....	79
Tabla 41: Equipo instalado en el sistema de flotación con ozono	82

Lista de Abreviaturas y Definiciones

Abreviatura o Concepto	Significado	Descripción/Unidades
C	Porcentaje de cosecha o cosechado de las fracciones de interés recuperadas durante el proceso mediante flotación con ozono.	%
R	Porcentaje de remoción global de las fracciones de interés del proceso, mediante flotación con ozono y oxidación.	%
Influente	Agua que entra al proceso	
C_{Ge}	Concentración de ozono gas que entra al reactor	mg O ₃ /L; gas
C_{Gs}	Concentración de ozono gas que sale del reactor	mg O ₃ /L; gas
C_L	Concentración residual de ozono en el efluente del proceso	mg O ₃ /L; líquido
Cosecha o cosechado	Fracciones de interés del proceso (biomasa, proteínas, carbohidratos, etc.) recuperada en el colector superior del reactor.	mg/L, g/L.
DE	Desviación estándar	
DO	Dosis de ozono	mg O ₃ /mg SST
DOA	Dosis de ozono aplicada	mg O ₃ /mL; de cultivo
DOT	Dosis de ozono transferida, toma en cuenta el ozono que se transfiere	mg O ₃ /mL; de cultivo
DQO	Demanda Química de Oxígeno, materia susceptible a oxidarse químicamente.	mg/L
E	Factor de aceleración: Cociente entre k_{La} experimental sobre k_{La} para agua potable	-
Influente	Cultivo de microalgas que ingresa a la columna o reactor de flotación con ozono	
Efluente	Agua tratada que sale de la columna o reactor de flotación con ozono.	
FCPyC	Facultad de Ciencias Políticas y Sociales de la UNAM	
k_{La}	Coefficiente volumétrico global de transferencia de masa	min ⁻¹
Mtoe	Millones de toneladas de equivalentes de petróleo	
NO ₃	Flux de transferencia de ozono	mgO ₃ /min
O ₃	Ozono	

Abreviatura o Concepto	Significado	Descripción/Unidades
PTAR	Planta de Tratamiento de Aguas Residuales	
Q_G	Flujo volumétrico de gas	mL/min
Q_G/Q_L	Relación volumétrica gas/líquido	Cociente de los flujos de gas y líquido del proceso
Q_L	Flujo volumétrico de líquido	mL/min
SST	Sólidos suspendidos totales; medida indirecta de la biomasa microalgal cosechada.	mg/L, g/L.
SST_e	Sólidos suspendidos totales en el influente del proceso; medida indirecta de la biomasa microalgal cosechada.	mg/L, g/L
SST_s	Sólidos suspendidos totales en el efluente del proceso; medida indirecta de la biomasa microalgal cosechada.	mg/L, g/L
T	Eficiencia de transferencia de ozono	%
TRH	Tiempo de retención hidráulico	L/min

1 Resumen

En la presente investigación se desarrolló la implementación y operación de forma continua de un sistema de flotación con ozono en un reactor tipo espumador para la cosecha de biomasa microalgal cultivada en agua residual; sistema que se ha estudiado en un modo por lotes dentro de este grupo de investigación. Se aprovecharon las características fisicoquímicas del agua residual para producir un cultivo microalgal que al cosecharse se puede emplear como materia prima para la producción de biocombustibles. La combinación de los procesos de cultivo y cosecha funcionan como un tratamiento avanzado para el agua residual.

Los trabajos anteriores que han estudiado la técnica de flotación con ozono como método de cosecha de biomasa microalgal lo ha realizado haciendo pruebas por lotes a escala laboratorio. El interés de trasladar esta tecnología a un proceso continuo se basa en el escalamiento potencial para su acoplamiento a plantas de tratamiento de aguas residuales municipales, que por lo general operan de este mismo modo, y lograr implementar un sistema de tratamiento adicional que tenga la capacidad de valorizar la biomasa microalgal, aumentando los beneficios y rentabilidad del proceso.

El desarrollo de esta investigación involucró varias etapas; recolección de agua residual para la inoculación del cultivo microalgal, análisis de la calidad del agua recolectada y pruebas preliminares con el fin de trasladar el proceso por lotes de la flotación con ozono al modo continuo. Una vez alcanzado un volumen de aproximadamente 600 L de cultivo microalgal y estableciendo la configuración experimental del proceso continuo, se llevaron a cabo 15 pruebas experimentales por triplicado, con el objetivo de determinar los parámetros de operación (tiempo de retención hidráulico, dosis de ozono y relación volumétrica gas-líquido) que produjeran la mayor cantidad de biomasa microalgal cosechada y la mejor transferencia de ozono en el proceso. Se encontraron tres condiciones, una que favorece la cosecha de biomasa, una que favorece la transferencia y la última que favorece ambas variables. Sin embargo, se determinó que basta con establecer los parámetros que favorecen la cosecha de biomasa microalgal, ya que se obtienen eficiencias de transferencia dentro de los valores esperados.

Al encontrar las condiciones óptimas; tiempo de retención hidráulico (TRH) = 15 min, dosis de ozono (DO) = 15 mg O₃/mg SST y relación volumétrica gas – líquido (Q_G/Q_L) = 3, se obtuvo un porcentaje de cosecha de biomasa microalgal del 69 % con una eficiencia de transferencia de ozono de 88 %. El ozono no reaccionante se envía a una unidad de destrucción que lo transforma en O₂ para su venteo a la atmósfera.

Por otro lado, las condiciones de equilibrio del proceso de flotación con ozono se alcanzaron después de 45 min de operación continua, por lo que se puede garantizar una producción de biomasa microalgal constante durante toda la operación del sistema. Asimismo, se logró un porcentaje de cosechado de proteínas del 21 % y de carbohidratos del 73 %, respectivamente en la biomasa

cosechada, como compuestos valorizables para la producción de biocombustibles evaluados en la presente investigación.

También, se llevó a cabo un análisis del coeficiente volumétrico global de transferencia de masa (k_La), con el fin de contar con una referencia de este sistema en particular, encontrando que sus valores oscilan entre 0.81 y 1.26 min^{-1} en las condiciones óptimas del sistema.

La puesta en marcha y la operación de este sistema de cultivo y cosecha en modo continuo significa un gran paso en la investigación relacionada con la producción de biocombustibles a partir de microalgas ya que es el primero en su tipo a nivel mundial; es un sistema que permite la captura de CO_2 , que ofrece una mejor calidad de agua que una planta de tratamiento convencional y además permite la valorización de los productos cosechados.

2 Introducción

El aumento de la población mundial ha provocado una demanda creciente de recursos para satisfacer sus necesidades, entre ellas las necesidades energéticas. Cada vez es más difícil cubrir dichas necesidades debido a factores ambientales, al agotamiento de las fuentes convencionales de combustibles como los yacimientos petroleros y a sus efectos sobre el cambio climático.

En el año 2015, el suministro total de energía primaria (TPES, por sus siglas en inglés) fue de 13,647 Mtoe, de las cuales 13.4% (1,823 Mtoe) se produjeron a partir de fuentes renovables de energía (Agencia Internacional de la Energía, 2017) como se puede observar en la **Figura 1**.

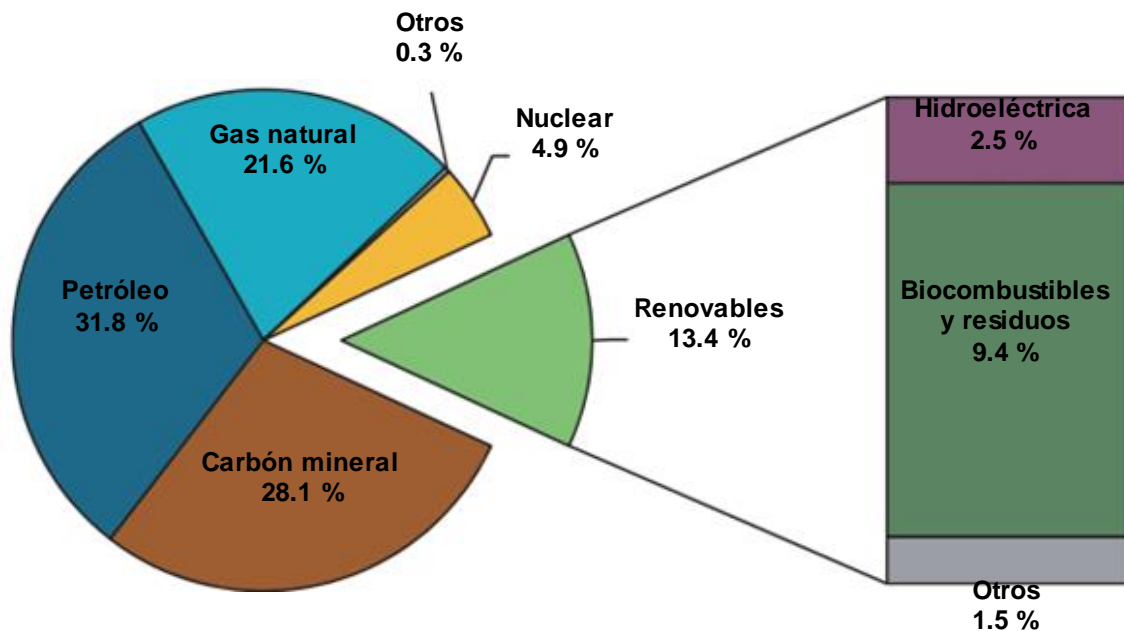


Figura 1: Porcentaje de combustibles en el suministro total de energía primaria en el mundo en 2015 (Agencia Internacional de la Energía, 2017)

Los biocombustibles fósiles, como el carbón vegetal, son la fuente de energías renovables más utilizada (66.2 %) debido a su amplio uso no comercial (es decir, calefacción y cocina residencial) en los países en desarrollo, a su vez los biocombustibles representan tan sólo el 4.3 %, (4.1 % en 2014) y el uso de biocombustibles sólidos (carbón principalmente) pasó de 66.2 % en 2014 a 63.7%. En la **Figura 2** se muestran los porcentajes de combustibles renovables utilizados para producir energía en el año 2015.

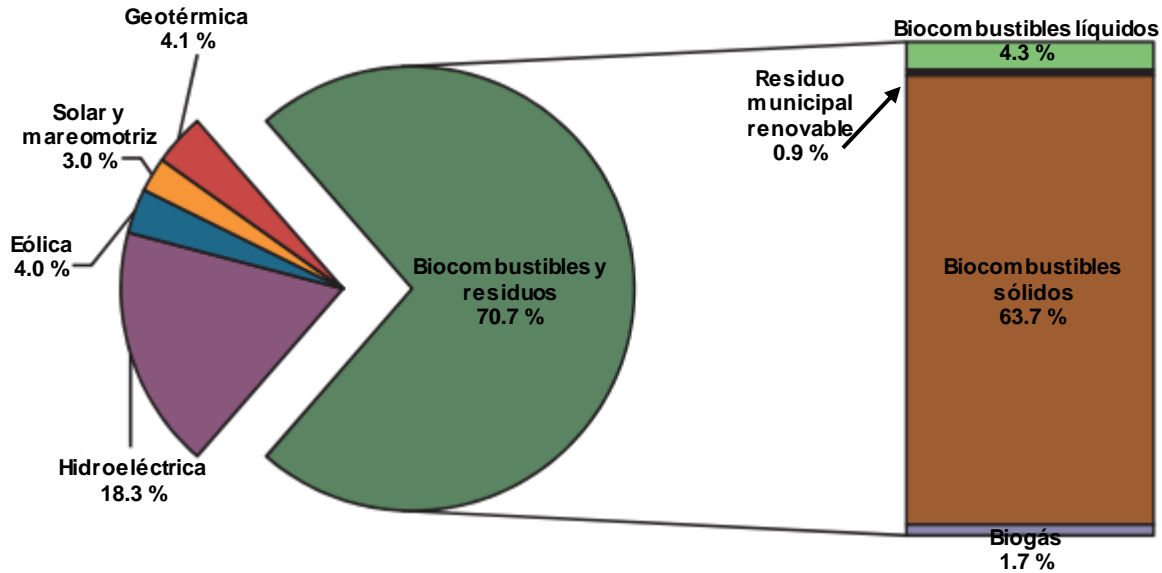


Figura 2: Porcentaje de combustibles renovables en el suministro mundial en 2015 (Agencia Internacional de la Energía, 2017)

Como respuesta a los problemas energéticos globales se han realizado esfuerzos para favorecer el uso de biocombustibles (destacando los de tipo líquido) con el objeto de reemplazar a largo plazo el uso de los combustibles fósiles en los medios de transporte. De esta forma se puede disminuir el consumo de combustibles fósiles y las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI). Los biocombustibles que han recibido más atención en años pasados son los provenientes de cultivos como la caña de azúcar, maíz, soya, etc., por lo que se ha visto afectada la sustentabilidad de su producción ya que ésta representa la conversión del uso de bosques o áreas naturales en superficies agrícolas o incluso el uso de superficies actualmente utilizadas para producción de alimentos (Majer, et al., 2009).

Se pueden utilizar microalgas oleaginosas como fuente de materia prima para la producción de biocombustibles, a partir de las cuales se pueden obtener una amplia gama de los mismos, tales como biodiesel, bioetanol, biometano y biohidrógeno, además de que su cultivo contribuye a la fijación de CO₂ atmosférico, un GEI (Rosenberg, et al., 2008). En la actualidad se tiene gran conocimiento sobre el uso de microalgas en el tratamiento de aguas residuales por su efectiva remoción de nutrientes, materia orgánica, metales pesados etc. (Loera-Quezada y Olguín, 2010), por lo que representan una alternativa potencial para la producción de biocombustibles y ayudar al combate contra el cambio climático.

3 Antecedentes

3.1 Biocombustibles

Según la IEA, los biocombustibles son combustibles líquidos y gaseosos producidos a partir de biomasa (materia orgánica derivada de plantas o animales). Las tecnologías convencionales de biocombustibles incluyen procesos bien establecidos que ya se producen a nivel comercial, son los llamados “de primera generación” e incluyen etanol derivado de azúcar y/o almidón, biodiesel derivado de cultivos oleaginosos y aceite vegetal, así como biogás derivado de la digestión anaeróbica de biomasa. Las materias primas que comúnmente se emplean en estos procesos incluyen la caña de azúcar, granos con almidón (maíz y trigo), cultivos oleaginosos como soya y palma, incluso grasas animales. Las tecnologías avanzadas que aún están bajo investigación, en fase piloto o de demostración son llamadas “de segunda o tercera generación”, en esta categoría se incluyen los biocombustibles derivados de biomasa lignocelulósicas como etanol de celulosa, diésel de biomasa a líquidos y gas biosintético. Dentro de esta categoría también se incluyen los biocombustibles derivados de algas y la conversión de azúcar en biocombustibles parecidos al diésel usando catalizadores biológicos o químicos (Agencia Internacional de la Energía, 2016). La **Tabla 1** (Rodríguez, 2015), presenta un resumen de las características de los principales biocombustibles producidos.

Tabla 1: Características de distintos biocombustibles

Biocombustible	Características	Referencia
Biodiesel	Es un biocombustible líquido que se obtiene mediante reacciones de esterificación o transesterificación de aceites vegetales o grasas animales. Se puede mezclar con diésel de origen petroquímico y utilizarlo en cualquier motor a diésel, disminuye las emisiones de CO ₂ , CO y azufre, además posee una capacidad calorífica de 38.0 MJ/kg vs. 44.8 MJ/kg del diésel de origen petroquímico.	(Atadashi, et al., 2012)
Bioetanol	Es un biocombustible líquido de origen vegetal que se produce mediante la fermentación del azúcar de diversos cultivos agrícolas como el maíz, trigo, cebada, caña de azúcar, entre otros; o de compuestos lignocelulósicos como la paja, madera o bagazo. Este biocombustible se puede mezclar con gasolina común en hasta 10% v/v para utilizarlo en automóviles. El bioetanol disminuye las emisiones de CO ₂ y azufre, además de poseer una capacidad calorífica de 29.7 MJ/kg vs. 47.3 MJ/kg de la gasolina común.	(Espinoza de Aquino, et al., 2009)
Biogás	Es un biocombustible gaseoso compuesto principalmente por metano y CO ₂ que se obtiene mediante la digestión anaerobia de materia orgánica y se puede emplear en la generación de energía calorífica o para la producción de energía eléctrica mediante turbinas. Este biocombustible posee una capacidad calorífica de 50 MJ/kg vs. 55.5 MJ/kg del gas natural.	(Álvarez, 2009)
Biohidrógeno	Es un biocombustible gaseoso o líquido que se obtiene, principalmente, a partir de biomasa algal. Se puede utilizar para generar energía mecánica o térmica en motores de combustión interna o para generar energía eléctrica en celdas de combustible. Posee una capacidad calorífica de 141.8 MJ/kg.	(Gasque, 2006)

Los biocombustibles líquidos tienen muchas ventajas en comparación con sus equivalentes no renovables, a continuación, se presenta una lista con las ventajas técnicas más importantes (Knothe, et al., 2005):

- Se derivan de recursos renovables, por lo tanto, se disminuye la dependencia del petróleo
- Son biodegradables
- Disminuyen la mayoría de las emisiones de gases de efecto invernadero, combatiendo el cambio climático

A pesar de las muchas ventajas que presenta el uso de biocombustibles líquidos, aún existen algunos problemas como es sus altos costo de producción, principalmente, o el uso de materias primas alimenticias, así como la conversión de suelos forestales a agrícolas para la satisfacción de necesidades energéticas (Knothe, et al., 2005).

En la actualidad existe la posibilidad de fabricar estos biocombustibles a partir de cultivos microalgales que no representan una competencia frente a los cultivos con fines alimenticios, además de que se pueden realizar en espacios más reducidos.

La producción de biodiesel se realiza mediante la reacción de transesterificación de lípidos o aceites extraídos de las microalgas como se muestra en la **Figura 3**.

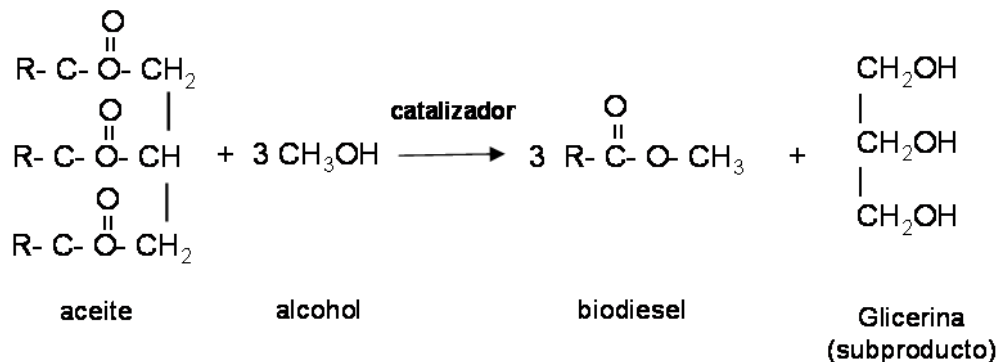


Figura 3: Reacción de transesterificación (Muñoz, 2013)

El bioetanol, por su parte se puede obtener a partir de la extracción de carbohidratos de la microalga, en una primera etapa es necesaria la hidrólisis de estos biocompuestos y posteriormente su fermentación para producir bioetanol (Dávila, 2016).

A continuación, se presenta un diagrama de la producción de biogás a partir de cultivos microalgales que necesitan un pretratamiento con hidrólisis química, térmica, termoquímica o enzimática con el fin de desintegrar por completo su pared celular y, de este modo poder liberar los biocompuestos (proteínas, carbohidratos y lípidos) (Mandawat, 2016) necesarios para la generación de biogás:

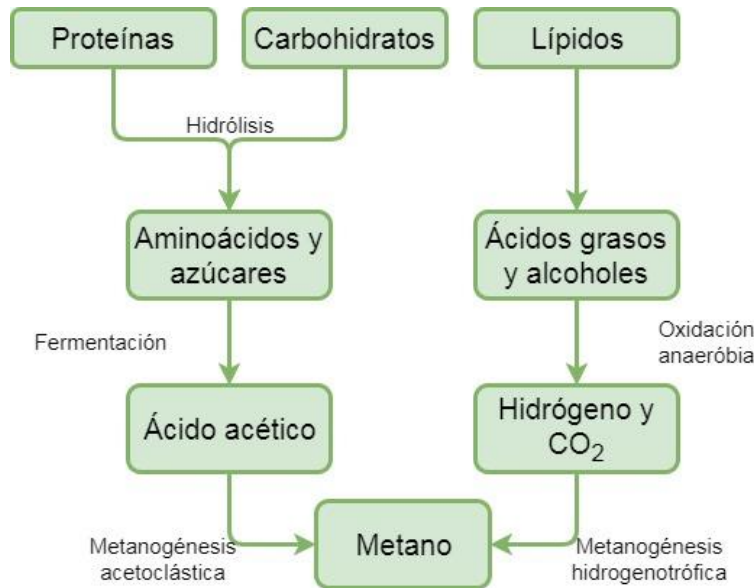


Figura 4: Producción de biogás a partir de microalgas (Muñoz, 2013)

3.2 Microalgas como materia prima

Las microalgas son microorganismos unicelulares, eucariotas, fotosintéticos (autótrofos) que para su desarrollo necesitan CO₂, nitrógeno y fósforo, principalmente. Su composición básica es de carbohidratos, lípidos, proteínas y ácidos nucleicos (Pragya, et al., 2013) como se muestra en la **Tabla 2** (Becker, 1994), además están presentes en todos los ecosistemas, no sólo en los acuáticos sino también en los terrestres, representan una gran variedad de especies que viven en un amplio rango de condiciones ambientales. Las microalgas son muy similares a otras plantas, utilizan la luz solar y nutrientes como nitrógeno y fósforo para su crecimiento. Desde la década de 1940 se han cultivado microalgas con muchas aplicaciones comerciales, existen dos métodos para su producción a gran escala, los estanques abiertos de alta tasa y los fotobiorreactores tubulares. Los reactores tubulares permiten un mejor control de las condiciones de cultivo que los sistemas abiertos lo que propone algunas ventajas como la alta producción de biomasa sin problemas de contaminación, sin embargo, los estanques abiertos son más fáciles de operar y de construir, lo que presenta ventajas económicas y una relación producción de biomasa – costo, atractiva. A pesar de que el control en sus condiciones de cultivo es más limitado suponen el mejor sistema para el cultivo microalgal, además de ser más rentable (Sánchez, et al., 2011; Chisti, 2007).

Tabla 2: Composición de distintas microalgas expresada en porcentaje base seca

Especie	Proteínas	Carbohidratos	Lípidos	Ácidos nucleicos
<i>Scenedesmus obliquus</i>	50 – 60	10 - 17	12 – 14	3 – 6
<i>Scenedesmus quadricauda</i>	47	-	1.9	-
<i>Scenedesmus dimorphus</i>	8 – 18	21 – 52	16 – 40	-
<i>Chlamydomonas reinhardii</i>	48	17	21	-
<i>Chlorella vulgaris</i>	51 – 58	12 – 17	14 – 22	4 – 5
<i>Chlorella pyrenoidosa</i>	57	26	2	-
<i>Spirogyra sp.</i>	6 – 20	33 – 64	11 – 21	-
<i>Dunaliella biculata</i>	49	4	8	-
<i>Dunaliella salina</i>	57	32	6	-
<i>Euglena gracilis</i>	39 – 61	14 – 18	14 – 20	-
<i>Prymnesium parvum</i>	28 – 45	25 – 33	22 – 38	1 – 2
<i>Tetraselmis maculata</i>	52	15	3	-
<i>Porphyridium cruentum</i>	28 – 39	40 – 57	9 – 14	-
<i>Spirulina platensis</i>	46 – 63	8 – 14	4 – 9	2 – 5
<i>Spirulina maxima</i>	60 – 71	13 – 16	6 – 7	3 – 4.5
<i>Synechococcus sp.</i>	63	15	11	5
<i>Anabaena cylindrica</i>	43 - 56	25 – 30	4 - 7	-

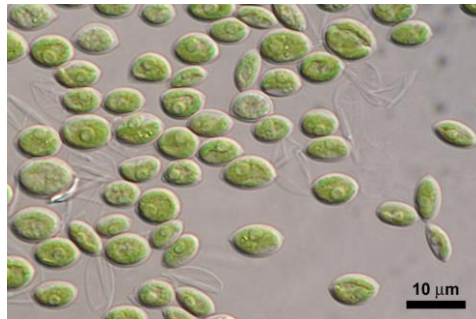
Considerando el hecho de que en la actualidad el principal reto en el desarrollo de biocombustibles a partir de microalgas es la viabilidad comercial debido a los altos costos en su producción y a la baja competencia frente a los precios del petróleo, es necesario desarrollar tecnologías que proporcionen altos rendimientos de cultivo y cosecha de biomasa microalgal, que sean rentables económicamente y que además se logren altas recuperaciones de macromoléculas como proteínas, carbohidratos y lípidos para su transformación en biocombustibles.

Con el fin de no competir con los aceites vegetales comestibles, los biocombustibles de bajo costo y rentables se deben fabricar a partir de materias primas baratas como aceites y carbohidratos no comestibles o residuos de cocinas y motores. Sin embargo, las cantidades de estos aceites no son suficientes para ajustarse a las demandas de biocombustibles en la actualidad, la producción de biocombustibles derivados de microalgas requiere menor uso de espacio que los cultivos vegetales convencionales y presenta altos rendimientos energéticos por hectárea, por lo que no se necesitan tierras agrícolas para el cultivo microalgal, además de que los biocombustibles deben tener un bajo impacto ambiental y garantizar el mismo nivel de desempeño que los combustibles convencionales.

A continuación, se presenta una lista de ventajas que representa el uso de microalgas para la producción de biocombustibles, (Mata, et al., 2010):

- Son más fáciles de cultivar que los cultivos agrícolas
- Pueden crecer en agua no apta para el consumo humano de la que obtienen nutrientes con facilidad
- Se pueden adaptar a distintas condiciones ambientales
- Tienen tasas de crecimiento mucho mayores en comparación con los cultivos forestales o agrícolas, incluso que otras plantas acuáticas
- Requieren de menos área superficial que otras materias primas de origen agrícola
- Pueden proporcionar la materia prima para distintos tipos de biocombustibles como biodiesel, biometano, biohidrógeno y bioetanol
- No contienen azufre y su desempeño es similar al de los combustibles convencionales
- Fijan CO₂
- Tratamiento de aguas residuales mediante la remoción de NH₄⁺, NO₃⁻, PO₄³⁻ haciendo que las microalgas crezcan usando estos contaminantes del agua como nutrientes
- Después de la extracción de lípidos, la biomasa microalgal restante se puede procesar en etanol, metano, alimento para ganado o usar como fertilizante
- Pueden crecer en zonas no aptas para la agricultura
- Se pueden extraer grasas, ácidos grasos, aceites, tintes naturales, azúcares, pigmentos y antioxidantes

Las microalgas del género *Scenedesmus* sp. (consultar **Figura 5**) presentan una buena alternativa para su uso en la producción de biocombustibles debido a su alto contenido lipídico y de carbohidratos. Además, es una especie predominante en los cultivos que se han llevado a cabo en agua residual (Rodríguez, 2015; Valeriano, 2013), por lo que se propone como el cultivo a utilizar en el presente trabajo.



(Lhotsky, 1966)

Figura 5: *Scenedesmus* sp.

3.2.1 Cultivo microalgal

En este trabajo se propuso el uso de un reactor de alta tasa (tipo *raceway*) para el cultivo microalgal del género *Scenedesmus sp.*, en trabajos previos (Rodríguez, 2017) se encontró que este tipo de reactores producen concentraciones más altas de biomasa microalgal que en cultivos por lotes en fotobiorreactores de PET.

Los cultivos en estanques de alta tasa que operan en modo continuo pueden producir una mayor cantidad de biomasa, además de darle estabilidad y robustez al proceso para generar productos en una cantidad más predecible y son más fáciles de controlar y automatizar, lo cual da confiabilidad al sistema y se puede traducir en ahorro en el costo de producción (Benvenuti, et al., 2016) (Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura, 1996).

Los reactores de cultivo de alta tasa se desarrollaron en la década de 1950 para el tratamiento de aguas residuales y desde la década de 1960 se han utilizado en la producción de microalgas y cianobacterias (Terry y Raymond, 1985). Son estanques artificiales ovalados de poca profundidad, con aproximadamente 0.25 – 0.30 m con canales cerrados ovalados divididos por una pared interna (Becker, 1994; Chisti, 2007). Este tipo de reactores cuentan con rueda con paletas que mezcla y hace circular el cultivo con algas en el canal, por lo general, el área superficial de los reactores no excede las 0.5 ha, pero pueden ser más grandes. Los estanques tienen un fondo plano y paredes verticales, si no se toma en cuenta el espesor de la pared central que divide el estanque, el área superficial *A* del reactor de alta tasa se puede calcular con la siguiente ecuación:

$$A = \frac{\pi q^2}{4} + pq \quad (1)$$

Donde

- A: Área superficial del reactor
- q: Ancho del reactor
- p: Longitud de la pared interna

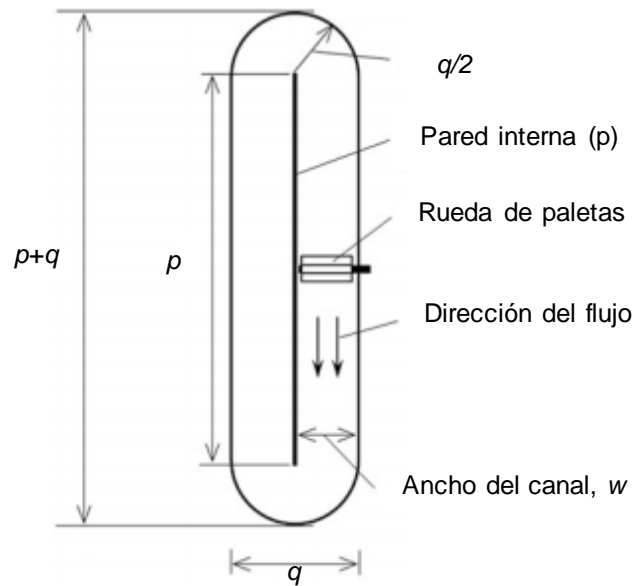


Figura 6: Representación esquemática de un reactor de alta tasa

La relación p/q debe ser mayor o igual a 10. Si la proporción es muy pequeña se puede afectar al flujo en las partes rectas del canal del reactor de alta tasa por las perturbaciones provocadas por las curvas al final del canal. El volumen de trabajo V_L está relacionado con el área superficial y con la profundidad h del caldo de cultivo:

$$V_L = Ah \quad (2)$$

Una menor profundidad aumenta la relación superficie – volumen y mejora la penetración de la luz, pero, en un estanque más grande, la profundidad no debe ser menor a 0.25 m. El flujo en este tipo de reactores de cultivo debe ser turbulento para mantener las células en suspensión, mejorar el mezclado vertical y facilitar la remoción del oxígeno generado por la fotosíntesis. Generalmente se emplea un número de **Re** de aproximadamente 8,000 como criterio de seguridad (Chisti, 2016).

Se necesita una velocidad de flujo de aproximadamente 0.1 m/s para prevenir la sedimentación de la biomasa algal, en la práctica se requiere una velocidad lineal en el canal de al menos 0.2 m/s para garantizar que la velocidad en cualquier lugar del reactor de alta tasa tenga al menos 0.1 m/s. Por lo general los reactores de alta tasa para cultivo de biomasa operan a una velocidad de flujo de 0.3 m/s. Con esta velocidad, se espera que un canal de 1.5 m de ancho, 0.3 m de profundidad de caldo tenga un número de Reynolds de 257,000 (Becker, 1994).

Normalmente se considera que el flujo en estos reactores es del tipo flujo – pistón con poco mezclado en la dirección del flujo, la mayoría del mezclado se presenta en la región de la rueda de paletas y en los extremos semicirculares en donde el flujo cambia de dirección (Mendoza, et al., 2013).

La fotosíntesis de las algas depende de la irradiancia de la luz que incide en la superficie del reactor de alta tasa, la irradiancia disminuye rápidamente conforme aumenta la profundidad, ya que las células absorben la luz, asimismo la tasa de crecimiento de microalgas en el estanque de alta tasa varía con la profundidad.

Un cultivo en continuo inicia como una operación por lotes, una vez que la biomasa algal creció a una concentración suficiente, la operación se cambia al modo de flujo continuo. En este modo, se alimenta al reactor de alta tasa con un medio fresco a una velocidad de flujo específica y durante la alimentación, se saca caldo de cultivo algal del reactor de alta tasa a una velocidad igual a la de alimentación. En la **Figura 17** se presenta una fotografía de un reactor para cultivo de biomasa microalgal de alta tasa.



Figura 7: Fotografía de un conjunto de reactores de alta tasa para la producción de microalgas de la Universidad estatal de Colorado, EUA (Marchese y Bradley, 2011)

La **Tabla 3** proporciona una lista de distintos cultivos de microalgas en reactores de alta tasa con operaciones en modo continuo y semicontinuo:

Tabla 3: Cultivos de microalgas en reactores de alta tasa en modo continuo o semicontinuo

Cepa	Tipo de operación	Agua de cultivo	Volumen del cultivo (L)	Área superficial (m ²)	Concentración de biomasa (g/L)	Productividad volumétrica (g/L/d)	Productividad por área (g/m ² /d)	Contenido lipídico (% w/w)	Ubicación	Referencias
<i>Nannochloropsis salina</i>	Continuo	Agua de mar artificial	300	2.5	0.35 - 1.3	0.204	3.5 - 24	16.5 - 21	Israel	(Boussiba, et al., 1987)
<i>Spirulina platensis</i>	Semicontinuo	-	750	2.4	0.4 - 0.7	0.06 - 0.18	15 - 27	-	Israel	(Richmond, 1990)
<i>Spirulina platensis</i>	Semicontinuo	Medio de Zarrouk	-	2.5	-	-	11.5 - 20.8	-	Israel	(Vonshak y Guy, 1992)
<i>Chlorella y Ankistrodesmus sp</i>	Continuo	Agua residual	-	-	-	-	18	-	Australia	(Cromar, et al., 1996)
<i>Chlorophyta sp</i>	Semicontinuo	Agua residual	200	~0.1	0.3	0.050	8.2	-	Japón	(Hase, et al., 2000)
<i>Anabaena sp</i>	Semicontinuo	Medio artificial	300	1.0	-	~0.031 - 0.078	9.4 - 23.5	-	España	(Moreno, et al., 2003)
<i>Spirulina sp</i>	Semicontinuo	Medio de Zarrouk	135,000	450	-	0.006 - 0.07	2 - 15	-	España	(Jiménez, et al., 2003)
<i>Spirulina sp</i>	Semicontinuo	Agua residual	-	6.03	-	-	9 - 13	-	México	(Olguín, et al., 2003)
<i>Scenedesmus sp</i>	Continuo	Medio Basal de Bold	23	-	-	0.16 ± 0.02	-	-	EUA	(Ketheesan y Nirmalakhandan, 2011)
<i>Scenedesmus sp</i>	Continuo	Medio Basal de Bold	23	-	1.39 ± 0.03	0.19 ± 0.003	-	20 - 22	EUA	(Ketheesan y Nirmalakhandan, 2012)
<i>Scenedesmus sp</i>	Continuo	-	20,000	-	-	-	17	-	España	(de Godos, et al., 2014)
<i>Scenedesmus sp y Chlorella sp</i>	Continuo	Digestato agrícola	880	-	0.26	0.0324 ± 0.0331	-	-	España	(Rodríguez Herrero, 2016)

3.2.2 Cosecha

Los mecanismos de cosecha de microalgas para su beneficio en la producción de biocombustibles representan aproximadamente del 20 al 30 % del costo total de la producción de biocombustibles, estableciendo el principal reto en la producción de biocombustibles, por lo que su selección es de gran importancia en la producción (Rawat, et al., 2013). La selección de un método óptimo de cosecha debe ser independiente de la especie de microalgas, debe usar la menor cantidad posible de sustancias químicas y de energía, además de ser posible, debe liberar los materiales intracelulares de éstas (Pragya, et al., 2013). Las microalgas se pueden cosechar mediante varios métodos, sedimentación, floculación, flotación, centrifugación, filtración o mediante una combinación de cualquiera de los métodos mencionados. (Rawat, et al., 2013)

3.2.2.1 Sedimentación

La sedimentación es un proceso de separación que necesita poca energía, involucra la separación de células microalgales suspendidas que poseen una densidad celular similar que la del agua, con valores reportados de 1.025, 1.040 y 1.140 kg/m³ en distintas especies. La velocidad de sedimentación, generalmente obedece a la Ley de Stokes, que establece que la velocidad de sedimentación es proporcional al radio del sólido esférico y a la diferencia de densidades entre el sólido y el medio; sin embargo, en microalgas también depende de la motilidad y morfología de la microalga (ya que no son esféricas) por lo que la velocidad de sedimentación es específica para cada especie de microalga. La cosecha de biomasa y la concentración de sólidos no es muy alta, varía de 60 a 65 % con una concentración de sólidos de 1.5 % con un consumo de energía de 0.1 kWh/m³. (Milledge y Heaven, 2013). Se ha encontrado que la velocidad de sedimentación de distintas especies de microalgas varía entre 0.1 – 2.6 m/d que, en general es baja en comparación con sólidos como arena o grava. (Al Hattab, et al., 2015; Gutiérrez Martínez, 2016; Pahl, et al., 2013)

3.2.2.2 Floculación

La floculación es un proceso en el que se aumenta el tamaño de las partículas mediante la adición de un agente floculante que las desestabiliza y facilita su velocidad de sedimentación o flotación. Las microalgas poseen una carga negativa, resultado de la adsorción de iones originarios de la materia orgánica y la ionización de grupos funcionales, al agregar un agente floculante se desestabiliza la carga negativa en la superficie de la microalga. Este método por lo general se usa en conjunto con otros métodos de cosecha como la sedimentación o la filtración para aumentar la eficiencia y disminuir el consumo de energía. (Pragya, et al., 2013; Milledge y Heaven, 2013)

3.2.2.3 Filtración

Por lo general se utiliza en algas de tamaño mayor a 70 µm, como las especies filamentosas, aunque se pueden utilizar membranas de filtración para la cosecha de microalgas que se pueden clasificar por su tamaño de poro; macrofiltración (> 10 µm), microfiltración (0.1 – 10 µm), ultrafiltración (0.02 – 0.2 µm) y ósmosis inversa (< 0.001 µm). (Milledge y Heaven, 2011). Las membranas de

microfiltración y de ultrafiltración pueden alcanzar un factor de concentración de 245 veces la concentración original de microalgas y producir lodos con una concentración de 27 % de sólidos. No se recomienda la cosecha de microalgas utilizando este método a gran escala debido a la necesidad de reemplazar las membranas de forma subsecuente. (Majinder, et al., 2013)

3.2.2.4 Centrifugación

La centrifugación es un proceso de separación de sólidos en líquidos de diferente densidad por medio de una fuerza giratoria. La mayoría de las microalgas se pueden separar sin dificultad utilizando este método (Mohn, 1988). Se han reportado eficiencias de remoción de hasta 90 %, aunque es altamente costosa a gran escala debido a su gran consumo de energía (aproximadamente 3,000 kW/ton), se pueden concentrar lodos con concentraciones desde 1 hasta 15 % de sólidos. El tiempo típico para cosechar entre 10 y 20 gramos de microalgas con una remoción de aproximadamente 90 % es de 2 a 5 minutos. (Bermeo Castillo, 2011), (Majinder, et al., 2013).

3.2.2.5 Flotación con aire

El método de flotación es un método en que se promueve que las partículas migren a la superficie del líquido mediante la adición de burbujas de aire (Singh, et al., 2011). Las burbujas de aire entran por la parte inferior de un recipiente que contiene el agua a tratar y se adhieren a las partículas de materia suspendida arrastrándolas hacia la superficie para su posterior remoción. Con base en el tamaño de las burbujas de aire, se puede dividir en flotación con aire disuelto (DAF, por sus siglas en inglés) y en flotación con aire disperso (DiAF, por sus siglas en inglés).

La DAF es un proceso que disminuye las burbujas de aire a un tamaño de 10 a 100 μm sometiendo el agua presaturada con aire a una gran presión. Las burbujas de aire pasan a la solución, se adhieren a las microalgas para acarrearlas a la superficie. Por su parte, la DiAF trabaja con tamaños de burbuja de 700 a 1500 μm , funciona con un sistema de inyección de aire en el fondo del tanque. Las burbujas interactúan con las microalgas de forma similar que la DAF. Ambos procesos se pueden hacer más eficientes con la adición de un agente floculante. Sin embargo, existe un método alternativo a la DiAF que reemplaza el uso de aire con el de ozono (flotación con ozono o DiOF, por sus siglas en inglés) que se discutirá más adelante (Pragya, et al., 2013).

En la flotación se puede hacer uso de diversos tipos de coagulantes para ayudar a la separación de microalgas y junto con el tipo de flotación se determina la efectividad del proceso. Sin embargo, existen parámetros operacionales que tienen influencia en la eficiencia como la carga hidráulica, concentración inicial de microalgas, relación aire-sólidos, tipo de coagulante, dosis del coagulante, pH, salinidad. El tiempo de residencia en la columna de flotación y su altura tienen una gran importancia en la recuperación de sólidos, así como la formación de espuma dentro de ella. Sin embargo, no se ha podido dar una conclusión contundente sobre el grado en que afectan estos factores a la cosecha de biomasa microalgal (Laamanen, et al., 2016).

En la **Tabla 4**, (Milledge y Heaven, 2013), se presenta una comparación de las ventajas y desventajas de los métodos de cosecha antes mencionados:

Tabla 4: Ventajas y desventajas de los métodos de cosecha de microalgas

Método	Ventajas	Desventajas	Concentración de salida de sólidos secos (%)
Centrifugación	Puede tratar la mayoría de las microalgas con una cosecha rápida y eficiente	Altos costos de capital y operación	10 – 22
Filtración	Amplia disponibilidad de tipos de filtros	Depende de la especie de alga, se ajusta mejor en algas grandes. Taponamiento y contaminación	2 – 27
Sedimentación	Bajo costo, uso potencial como primera etapa para disminuir la energía de entrada y el costo de las etapas posteriores	Específico para la especie de alga, se ajusta mejor a algas densas y no móviles. La separación puede ser lenta con una baja concentración final	0.5 – 3
Floculación	Amplia disponibilidad de floculantes, el precio varía, pero puede ser bajo Puede ser más rápida que la sedimentación y se puede combinar con transferencia de gases	Remoción de floculantes y contaminación química	3 – 8
Flotación		Específico para la especie de alga, altos costos de capital y operación	7

3.2.2.6 Flotación con ozono

Se puede considerar al ozono como un desinfectante con poco uso a nivel mundial, sin embargo, se conoce desde hace más de cien años:

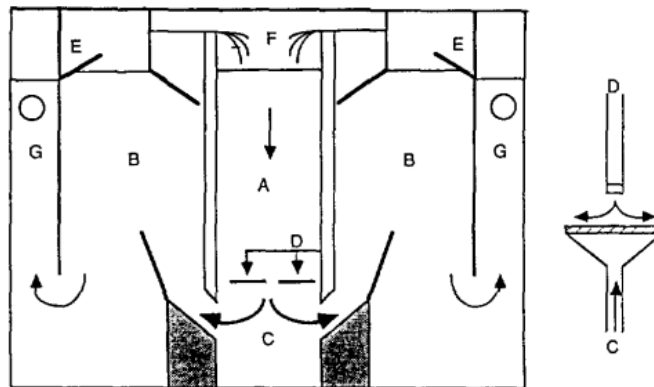
- 1785 Von Marum describe su olor característico en una máquina electrostática.
 - 1801 Cruikshank describe el mismo olor en un ánodo.
 - 1840 Schoenbein nombra al ozono debido a la palabra griega “ozein” que significa oler.
 - 1857 Werner von Siemens diseña un generador de ozono tipo dieléctrico.
 - 1893 Oudshoorn construye la primera planta en Holanda.
 - 1906 Bon Voyage en Niza, Francia, primera planta de ozonación para tratamiento de agua.
 - 1986 Bourbigot y Faivre patentan un contactor para remoción de algas.
- (Rolf, et al., 1998)

La flotación con ozono surge como solución al “problema de algas” presente en el tratamiento de agua debido a la presencia de condiciones favorables para su crecimiento, como cantidades ideales de nutrientes, calor y luz solar que fomentan periodos de crecimiento explosivo de algas. Es importante destacar que el proceso de flotación con ozono representa una relación importante entre la ozonación

convencional, que no produce una flotación eficiente, y la flotación clásica con aire disperso o disuelto. (Langlais, et al., 1991).

Este tipo de flotación es un método que utiliza ozono en lugar de aire (o una mezcla de ambos) que aprovecha las propiedades oxidantes del ozono para la separación de partículas en un líquido. Este proceso se ha estudiado desde 1980, Betzer et al. (1980) lograron separar microalgas de un efluente de lagunas de oxidación con un porcentaje de remoción del 98 %. Gracias a las propiedades oxidantes del ozono se produce un fenómeno de lisis¹ en las microalgas que libera biopolímeros (proteínas, lípidos y carbohidratos) los cuales sirven de tensoactivos con un efecto coagulante que facilitan la separación de las microalgas gracias a la formación de espuma que mejora la cosecha de microalgas, además funciona como pretratamiento para una mejor y fácil extracción de lípidos en las etapas posteriores en la producción de biocombustibles. Este proceso puede evitar el uso de coagulantes ya que disminuye el potencial zeta de las partículas suspendidas favoreciendo la formación de flocúlos (Valeriano, 2013).

El 18 de junio de 1986 Bourbigot y Faivre presentaron una solicitud de patente en Francia de la primera cámara de contacto para la remoción de algas en agua residual. La cámara de contacto está dividida en dos celdas, la primera (A) es el compartimento de ozonación en donde el agua y el gas fluyen a contracorriente, el gas con ozono se dispersa mediante placas porosas ubicadas al fondo de la cámara de contacto. En la segunda (B) se lleva a cabo la flotación de las partículas. El agua posteriormente se descarga al recolector de agua (G) y las partículas se remueven en los recolectores en forma de espuma (E) (consultar la **Figura 8**).



- A: Cámara de operación en flujo descendente
- B: Compartimento de Flotación
- C: Placas porosas para difusión
- D: Corriente de barrido
- E: Canal de remoción de espuma
- F: Entrada de agua cruda
- G: Salida de agua tratada

Figura 8: Diagrama de proceso de la patente de Bourbigot y Faivre (Benoufella, et al., 1994; Langlais, et al., 1991)

¹ "La lisis celular es el proceso de ruptura de la pared celular para obtener compuestos intracelulares, por ejemplo, proteínas o ácidos nucleicos". (Beckers, et al., 2010)

El 3 de enero de 1989 se publicó la patente US4795557 A, a nombre de Marie-Marguerite Bourbigot, Michel Faivre en EUA para el mismo sistema de flotación con ozono. En esta patente mencionan que el sistema tiene la ventaja de aumentar de forma considerable la eliminación de algas, además de hierro y manganeso. La velocidad del gas debe ser menor a 20 m³/h, la concentración de ozono en el gas es de 10 a 30 g/m³, el diámetro debe ser menor a 1.8 mm y alcanzan una velocidad de 0.18 m/s, por otro lado, el flujo de agua que puede tratar es de 5x10⁻⁴ m³/s. Los autores mencionan que el agua tratada con este proceso se somete a una filtración que produce una turbidez de 0.1 UTN, mientras que el agua tratada sin este método presenta una turbidez de 0.4 a 0.5 UTN. (Bourbigot y Faivre, 1989).

En la **Tabla 5** se enlista una serie de resultados de remoción empleando la flotación con ozono como método de cosecha de biomasa microalgal.

Tabla 5: Cosecha de distintas microalgas con flotación con ozono

Microalga	SST (mg/L)	Gas de entrada (mgO ₃ /L)	Flujo de ozono (L/min)	Tiempo (min)	Dosis de ozono (mg O ₃ /mg SST)	Remoción	Referencia
Mixto	300 – 480	1.1	2	35	0.05 – 0.16	98% de SST	(Betzer, et al., 1980)
<i>Chodatella</i> sp.	-	-	-	60	3	93 % de SST	(Jeng, et al., 2008)
<i>Chlorella vulgaris</i>	-	-	-	-	0.0024 – 0.05	94 % de turbiedad	(Cheng, et al., 2010)
<i>Scenedesmus obliquus</i> FSP-3	-	63 – 135	0.6	4	0.2 – 0.52	95 % de turbiedad	(Cheng, et al., 2011)
Mixto	400	7.53	0.2	37.6	3 – 7	75 % de SST	(Valeriano, 2013)
Mixto	419	45	0.6	5	0.23	79.6 de SST, 97.8 de turbiedad	(Velasquez-Orta, et al., 2014)
<i>Scenedesmus</i> sp.	758	9.44	0.6	5	28.32	69.33 % de SST	(Rodríguez, 2015)

Por lo general se considera que el método de flotación con ozono es caro en el tratamiento de aguas residuales en donde se usan dosis de ozono de entre 0.4 y 0.8 mg O₃/mg de contaminante eliminado (Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos, 1999), sin embargo, la revisión literaria muestra que se pueden usar dosis hasta de 0.0024 mg O₃/mg SST (Cheng, et al., 2010), cantidades mucho menores a las que se consideran en un sistema de tratamiento de agua para remoción de contaminantes mediante oxidación con ozono; lo que lo hace que sea interesante seguir estudiando ésta aplicación en la cosecha de biomasa microalgal ya que, al ser dosis menores, se puede considerar menos costoso.

La **Figura 9** es una imagen del reactor tipo espumador con el que actualmente se lleva a cabo la flotación con ozono.



Figura 9: Reactor tipo espumador

Cabe señalar que la mayoría de los estudios que se encontraron emplean la flotación con ozono como un proceso por lotes. Si se quiere plantear un tren de proceso integrado con el cultivo de las microalgas, es importante llevar a cabo estudios que propongan la flotación con ozono como un sistema continuo y determinar si se pueden lograr condiciones de operación que den mejores rendimientos en la cosecha de la biomasa microalgal. En la **Tabla 6** se resumen algunos procesos de flotación en continuo encontrados en la literatura.

Tabla 6: Operación en continuo de procesos de flotación

Operación	Agua	Remoción	Coagulante	Parámetros	Referencia
Continuo, ozono	Residual	Alga (<i>Microcystis aeruginosa</i>)	Sí	Flujo de gas: 1.5 a 5 L/h Flujo de entrada de líquido: 50 L/h – 150 L/h Dosis de ozono: 2 mg/L Remoción de algas: destrucción completa.	(Benoufella, et al., 1994)
Semicontinuo, ozono	Residual	SS, Turbiedad	Sí	Capacidad de la planta: 200 m ³ /d Dosis de ozono: 6.1 mg/L Remoción: 72.6 % como SS, 86.9% de turbiedad Flujo de líquido: 10 L/min TRH: 20 min	(Lee, et al., 2008)
Continuo, aire	Agua de mar	Bacterias	No	Capacidad: 14 L Entrada de aire: 0.3 L/min Flujo de agua: 4.8 L/min Remoción: 50 % TRH: 4 min	(Suzuki, et al., 2008)
Continuo, ozono	Residual municipal	<i>Scenedesmus</i> sp.	No	Flujo de gas: 70 – 200 mL/min Flujo de entrada del líquido: 70 – 600 mL/min Dosis de ozono: 0.12 – 0.18 mg O ₃ /mg SST Remoción: 86 % como SST TRH: 5 – 15 min	Este trabajo

En este trabajo se plantea la posibilidad de implementar un sistema continuo de cosecha de microalgas, basado en el proceso de flotación con ozono, con potencial aplicación en el desarrollo de biocombustibles. La **Figura 10** presenta un diagrama de las etapas de la cadena de valor en la producción de biocombustibles a partir de microalgas.

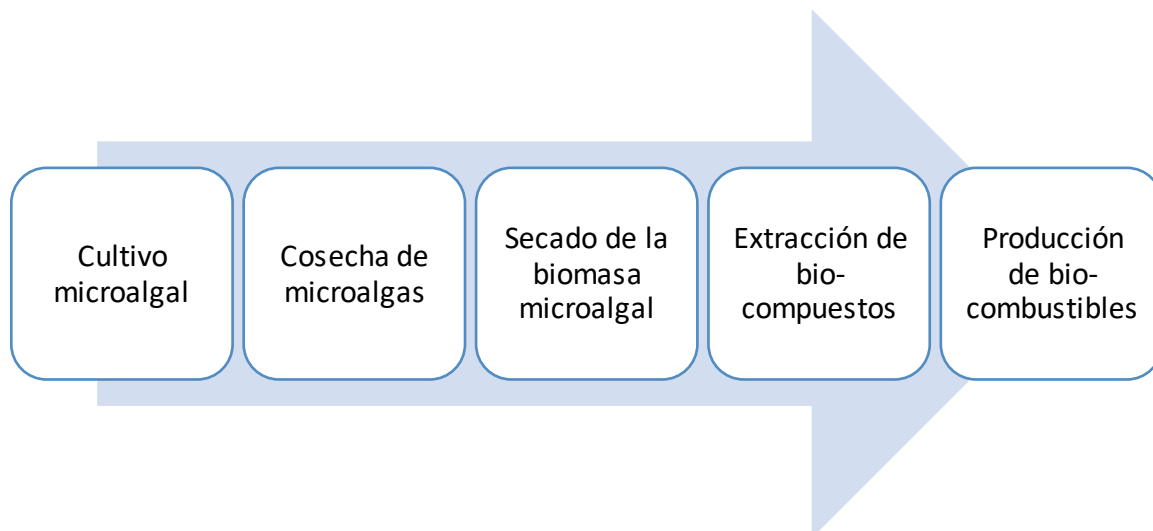


Figura 10: Etapas de la cadena de valor en la producción de biocombustibles a partir de microalgas

4 Marco teórico

4.1 Características de la flotación con aire

En 1905, Salman, Picard y Ballot desarrollaron un proceso de flotación con agitación mediante el suministro de aire que formaba una espuma que lograba separar materia contenida en el agua.

En 1914, Callow, logra difundir burbujas de aire mediante material poroso sumergido en un recipiente, lo que en la actualidad se conoce como flotación con aire disperso (Rojo Cruz, 2006)

En la flotación interviene la diferencia entre la masa volumétrica de los sólidos suspendidos y la masa del líquido en la que se encuentran. Es un proceso en el que se aprovecha la capacidad que tienen los sólidos suspendidos de adherirse a las burbujas de gas (aire) y forman conjuntos sólido-gas que son menos densos que el propio líquido dando como resultado una fuerza de empuje que conduce un desplazamiento ascendente de dicho conjunto, de tal forma que se concentran en la parte superior del líquido.

El contacto o adherencia del sólido al gas está determinado mediante el ángulo que se forma entre la superficie del sólido y la burbuja de gas (Consultar, **Figura 11**).

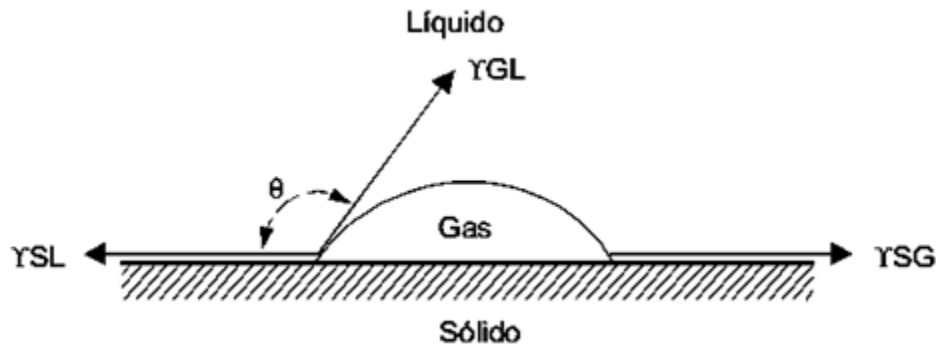


Figura 11: Ángulo de contacto sólido-gas-líquido (de Vargas, 2004)

Si el ángulo de contacto es igual a cero, no se llevará a cabo la adherencia del sólido con la burbuja de gas, si el ángulo es de 180° , se tiene un contacto ideal entre el sólido y el gas, con un contacto nulo entre el sólido y el líquido. El mayor ángulo que se puede observar es de 110° en el caso del mercurio.

Por lo tanto, la adherencia del sólido con la burbuja de gas aumenta conforme aumenta el valor del ángulo de contacto. Las sustancias tensoactivas ayudan a aumentar el ángulo de contacto, ya que forman una película hidrofóbica alrededor de las partículas sólidas.

Los mecanismos de contacto entre las burbujas de aire y las partículas sólidas pueden ser resultado de la colisión entre ambas, debido a la turbulencia del fluido o de un aprisionamiento de las burbujas contra los sólidos (flujos a contracorriente) (de Vargas, 2004)

4.1.1 Velocidad de ascenso

El conjunto formado entre la partícula sólida y la burbuja de gas adquiere una velocidad de ascenso constante, es una velocidad límite que se puede calcular de la misma forma en la que se calculan las partículas sedimentables utilizando la siguiente ecuación:

$$V^{2-n} = \frac{4d^{1+n}g(\rho_s - \rho)}{3C_e} \quad (3)$$

Donde

- d: diámetro del conjunto sólido-burbuja de gas
- ρ_s : masa volumétrica del conjunto
- n y C_e : coeficientes de proporcionalidad experimentales

Si se resuelve la ecuación para burbujas de aire en agua a 20 °C, en función del número de Reynolds y tomando en cuenta las ecuaciones para los distintos regímenes de flujo, se puede obtener la ecuación de Stokes para laminar:

$$V = \frac{(\rho_e - \rho_s) g d^2}{18 \mu} \quad (4)$$

El tamaño de las burbujas tiene gran importancia en la flotación, si son más pequeñas, además de presentar una mayor área superficial, desplazan menor cantidad de agua de la superficie de la partícula donde se van a adherir. La relación entre el tiempo de contacto entre las burbujas y las partículas sólidas en un contactor de aire disperso depende de la velocidad de ascenso de las burbujas, que a su vez es proporcional al cuadrado de su diámetro.

Para calcular el volumen mínimo de gas necesario para la flotación se utiliza la siguiente ecuación:

$$\frac{V_g}{S} = \frac{(\rho_p - \rho_l)}{(\rho_l - \rho_g)(1 - \rho_p)} \quad (5)$$

Donde

V_g : volumen mínimo de gas
 ρ_g : masa volumétrica del gas
 S : masa de la partícula
 ρ_p : masa volumétrica de la partícula
 ρ_l : masa volumétrica del líquido

Los sistemas de flotación por aire disperso producen burbujas de aire mediante medios porosos que llegan a tener un diámetro aproximado de 50 μm . En la **Figura 12** se presenta un diagrama de un sistema de flotación con aire disperso en una columna de flotación.

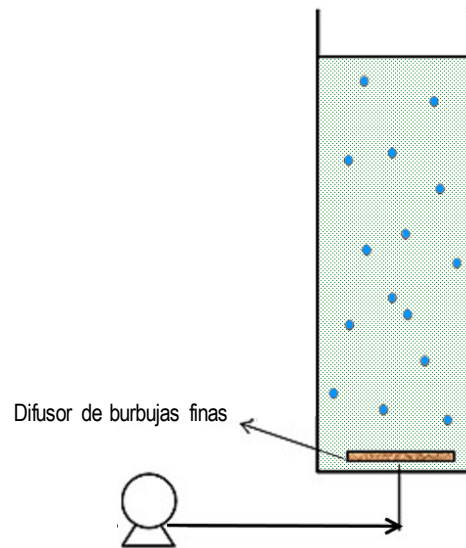


Figura 12: Representación de un sistema de flotación por aire disperso (de Vargas, 2004)

4.2 Características de la flotación con ozono

El ozono es un agente oxidante que se ha utilizado en el tratamiento de aguas, en particular en el continente europeo, gracias a su poder oxidante y desinfectante.

Es un gas inestable que se debe generar en el sitio en el que se va a utilizar. Es un agente con mayor potencia que el cloro para poder eliminar bacterias y virus. Se descompone más rápido que otros desinfectantes, por lo que no se mantiene como un residuo persistente.

El ozono es un gas de color azul, tóxico, inestable y potencialmente explosivo, además de ser dañino para plantas y animales. El ozono produce irritación en los conductos nasales a bajas concentraciones, su límite de exposición ocupacional es de 8 horas a una concentración de 0.2 mg/m^3 y su límite de exposición ocupacional a 15 minutos es de 0.6 mg/m^3 , menor al del cloro (EPA, 2011).

4.2.1 Aplicaciones

Además de su uso principal en la desinfección de suministros de agua potable, el ozono también se utiliza con los siguientes propósitos:

- Oxidación de hierro y manganeso
- Mejorador en floculación
- Mejora la remoción de algas
- Oxidación de compuestos orgánicos coloidales para remoción de color y disminución de carbono orgánico
- Oxidación de compuestos orgánicos traza, incluyendo microcontaminantes que producen sabor y olor, compuestos fenólicos y algunos plaguicidas
- Estabilizador biológico

Al considerar la ozonación, es importante establecer bien los objetivos para llevarla a cabo, ya que la dosis óptima y el tiempo de contacto dependen del objetivo del tratamiento. Se pueden presentar reacciones paralelas, así, la etapa de ozonación puede alcanzar más de un objetivo de tratamiento. Incluso pueden surgir problemas debido a la combinación inadecuada de objetivos. (EPA, 2011)

4.2.2 Proceso de ozonación

La tecnología establecida para la generación de ozono es mediante la descarga de corona a partir de aire seco u oxígeno. El uso de oxígeno permite que se genere ozono a mayores concentraciones, que mejora la eficiencia energética y la transferencia de masa, pero conlleva a un costo adicional (EPA, 2011). Las características principales de un sistema de tratamiento a base de ozono se presentan en la siguiente Figura.

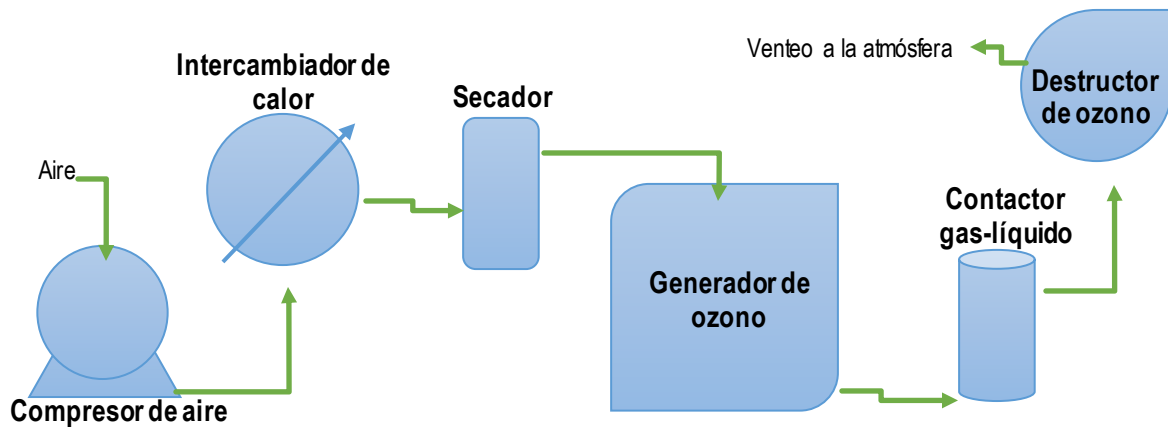


Figura 13: Esquema de un sistema de ozonación alimentado con aire

El aire utilizado en la generación debe estar seco, el grado de secado depende del generador, pero el punto de rocío máximo de operación no debe estar por encima de $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ y puede ser inferior a $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$. El aire debe estar libre de partículas de polvo que puedan provocar daños al equipo y pérdidas en la eficiencia (Langlais, et al., 1991).

El suministro eléctrico que se utiliza de forma más común proporciona un suministro de voltaje fijo y de baja frecuencia. Debido a que se necesita electricidad con un alto voltaje, se asocian riesgos de seguridad con los equipos de generación de ozono, sin embargo, la mayoría cuentan con dispositivos de protección que apagan automáticamente el equipo en caso de que se desarrolle un peligro potencial (Langlais, et al., 1991; EPA, 2011).

La descarga de corona se presenta entre dos electrodos concéntricos, en los generadores convencionales el electrodo interno de alta tensión está recubierto con vidrio para que sea dieléctrico. Este electrodo está montado a un lado de un tubo de acero inoxidable que funciona como el electrodo de salida a tierra. El gas de alimentación pasa a través del espacio que separa a ambos electrodos. Se necesita aplicar agua de enfriamiento ya que el 90 – 95% de la energía de entrada calienta al electrodo dieléctrico (EPA, 2011).

El ozono se genera en fase gas, por lo que es necesario disolverlo para que se aplique en el agua. Se necesitan contactores gas-líquido para lograrlo. La solubilidad del ozono en agua es mucho menor que la del cloro y la forma más común de contactores son los de difusores de burbuja, que constan de dos o más cámaras en series separadas por mamparas verticales. Se monta una red de difusores porosos cerca del nivel del fondo en la primera cámara, y posiblemente uno más en la cámara posterior, mediante los cuales se inyecta el gas ozono. Los difusores pueden producir burbujas de 2 a 3 mm de diámetro, que proporcionan una alta área interfacial. Se prefiere un flujo a contracorriente ya que beneficia la transferencia de masa. La relación de gasto volumétrico gas-líquido es importante, ya que, si es demasiado baja, las burbujas subirán como partículas discretas y se formará un canal de agua entre ellas, lo que dará como resultado en una disminución de la eficiencia de transferencia de masa (EPA, 2011).

Es difícil alcanzar una transferencia completa del ozono, por lo que el gas de salida de la cámara de contacto contendrá ozono. Debido a esto, es necesario transformar el ozono que sale del contactor nuevamente a oxígeno antes de ventearlo a la atmósfera. Se utilizan dos métodos, térmico y catalítico; el primero calienta el gas de salida a una temperatura de 400 °C, en el que el ozono decae de forma prácticamente instantánea; el segundo tiene una cámara de reacción llena con un material que cataliza el decaimiento del ozono, evitando la necesidad de altas temperaturas. (EPA, 2011)

4.2.3 Reacciones químicas con ozono

En sistemas biológicos como el que se estudiará en el presente trabajo, el ozono actúa destruyendo la membrana celular dando como resultado la remoción de bacterias y virus. El mecanismo es la oxidación de la pared celular, dañando los componentes celulares (ADN y ARN), rompe los enlaces C-N, lo que conlleva a la despolimerización, a la oxidación de glucoproteínas, glucolípidos, ciertos aminoácidos y grupos sulfhidrilos de las enzimas (McChristian, 2016).

En las siguientes imágenes (**Figura 14**) se muestra el proceso de oxidación al que se somete la pared celular de una microalga al estar en contacto con gas ozono:

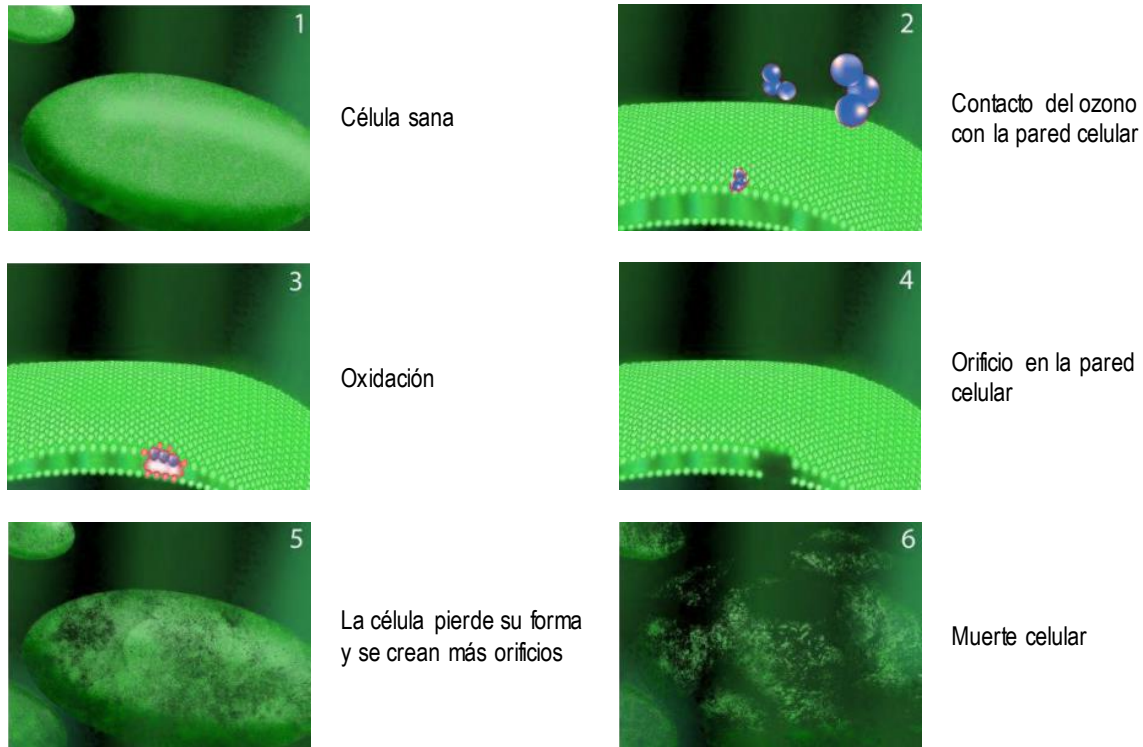
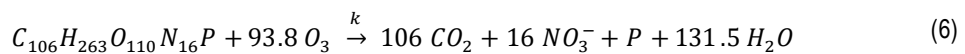


Figura 14: Oxidación de la pared celular con ozono (Ozone Solutions Inc., 2013)

En algas, el ozono provoca que éstas se transporten a la superficie del líquido, oxida sus derivados metabólicos y de esta forma se eliminan tanto malos sabores como malos olores. (McChristian, 2016).

La reacción global para esta oxidación está dada por la siguiente ecuación: (Davis y Rao, 2001)



4.2.4 Transferencia de ozono

La transferencia de masa hace referencia al transporte de materia de un punto a otro. Puede llevarse a cabo en una sola fase o sobre los límites de las fases en sistemas multifase, por lo general, la transferencia de masa involucra al menos un fluido (gas o líquido), aunque también se puede describir en materiales de fase sólida. (Multiphysics Cyclopedia, 2001)

Cuando se transfiere un material de una fase a otra se presenta una resistencia a la transferencia de masa que provoca un gradiente de concentración. Ésta diferencia de concentraciones es la fuerza

impulsora de la transferencia de masa. El flujo molar de cada fase (N) es proporcional a este gradiente de concentración y se puede describir con una constante de proporcionalidad (k), un coeficiente de transferencia de masa y un gradiente de concentración lineal. Por ejemplo, el flujo molar en la fase líquida se puede escribir como:

$$N = k_L (C_{Li} - C_L) \quad (7)$$

Donde

- N : flujo molar en una fase
 k_L : coeficiente de transferencia de masa en la película del líquido
 C_{Li} : concentración del líquido en el equilibrio con la concentración del gas en la interface
 C_L : concentración del compuesto en el seno del líquido

Lewis y Whitman (1924) propusieron que la resistencia a la transferencia de masa a través de una interface es la suma de las resistencias en cada fase. Lo llamaron la teoría de la doble capa y supone la existencia de dos películas laminares en cada uno de los fluidos, como se observa en la **Figura 15**.

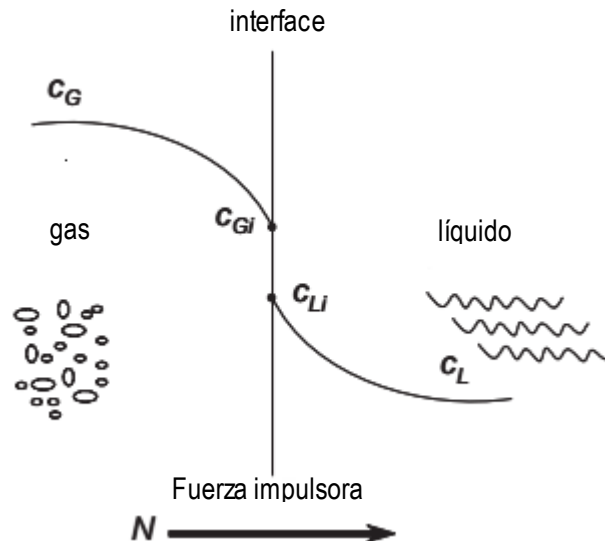


Figura 15: Transferencia de ozono (Gottschalk, et al., 2010)

La transferencia de masa en una fase depende de la difusión molecular y del movimiento del fluido, se asume que se desarrolla una película laminar en la interface y que la mayor resistencia a la transferencia de masa se presenta en ella, mientras que la resistencia en el seno del fluido es despreciable. La primera ley de Fick sobre la difusión en estado estacionario es la base para describir la transferencia de masa en el seno de un líquido.

$$N = -D \frac{dc}{dx} \quad (8)$$

Donde:

- D: coeficiente de difusión molecular
- c: concentración molar del compuesto transferido
- x: ubicación con respecto a la interface

Las distintas teorías tratan de integrar la ley de Fick, pero todas predicen que el coeficiente de transferencia de masa en la película laminar es proporcional al coeficiente de difusión molecular.

$$k \propto \frac{D^n}{\delta} \quad (9)$$

Donde

- k: coeficiente de transferencia de masa en la película
- D: coeficiente de difusión molecular
- n: varía de 0.5 – 1.0, dependiendo de la turbulencia del sistema
- δ: ancho de la película

El flux de transferencia de masa (N) de una fase es el producto del coeficiente de la película y del gradiente de concentración en la misma, además es igual al flux en la segunda fase:

$$N = k_G (c_G - c_{Gi}) = k_l (c_{Li} - c_L) \quad (10)$$

Las concentraciones de la sustancia difundida en las dos fases adyacentes a la interface son distintas por lo general, sin embargo, están relacionadas entre sí por medio de las leyes de equilibrio termodinámico.

4.2.5 Columna de flotación

Las columnas de flotación, (**Figura 16**) constan de dos zonas distintas, la zona de recolección y la zona de espumación (largo de la columna); en la zona de recolección (concentrado) entran en contacto las partículas en el fluido alimentado a contracorriente con las burbujas generadas con un difusor (medio poroso) colocado al fondo de la columna. Las partículas hidrofóbicas colisionan con las burbujas y se adhieren a ellas, lo que genera que se transporten a la zona de recolección y se obtenga un concentrado de ellas y, por el fondo de la zona de espumación sale el agua sin partículas sólidas (colas). La zona de espumación se ve afectada por varios factores con el fin de mejorar la recuperación, como el tamaño de burbuja.

La altura de la zona de espumación (H) y la relación de la altura de la columna con el diámetro (H/D) tienen un impacto importante en el desempeño de la columna. La recuperación aumenta proporcionalmente con dicha proporción con un volumen de columna y flujo de alimentación dados. Se recomiendan alturas de columna de 15 cm con una H/D de 10 para velocidades de flujo de 150 – 600 L/min (Yianatos, 1989)

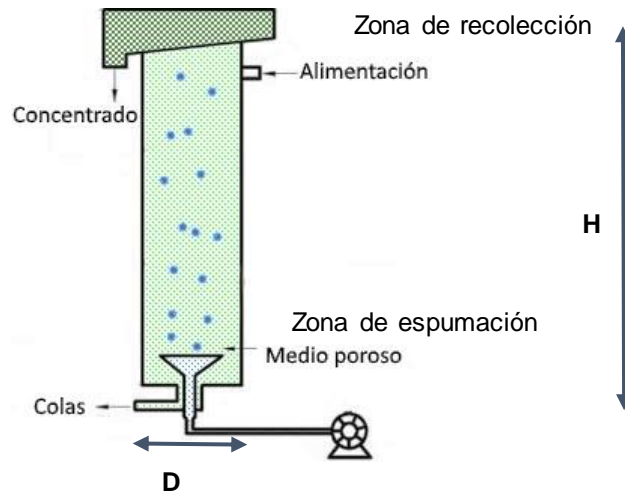


Figura 16: Diagrama de una columna de flotación (Ai, et al., 2015)

El mezclado en la zona de recolección se puede describir con las condiciones “flujo-pistón”. Este modelo parece proporcionar una mejor base para modelar las columnas de dispersión, que se cuantifica mediante el número de Peclet (Pe). Este número disminuye conforme aumenta el diámetro de la columna, así, la recuperación disminuirá a menos que se aumente la altura de la columna. (Sastri, 1998). El mezclado con reacción química se puede cuantificar con la siguiente ecuación:

$$Pe = \frac{v_d * L}{D_d} \quad (11)$$

Donde:

- v_d : velocidad característica
- L : longitud característica
- D_d : coeficiente de dispersión axial

La velocidad característica es la velocidad de la partícula dentro de la columna y la longitud es la de la zona de recuperación de la columna. La recuperación (C) de un componente dentro de una columna se puede dar como función del número de Pe conforme con la ecuación de Levenspiel:

$$C = 1 - \left[\frac{4a e^{\frac{Pe}{2}}}{(1+a)^2 e^{\left(\frac{a}{2}\right)Pe} - (1-a)^2 e^{\left(-\frac{a}{2}\right)Pe}} \right] \quad (12)$$

(Dobby y Finch, 1986) utilizaron la siguiente ecuación para determinar la recuperación de partículas en una columna de flotación.

$$a = \sqrt{1 + \frac{4k\tau_m}{Pe}} \quad (13)$$

Donde k es la constante de velocidad del proceso y τ_m es el tiempo de residencia del componente dentro del reactor. En el caso de reactores “flujo-pistón” Pe tiende a infinito y en reactores perfectamente mezclados se aproxima a cero. A un Pe dado, C aumenta conforme aumenta $k\tau_m$; por su parte, a una condición de reacción dada, k puede aumentar disminuyendo el tamaño de la burbuja y aumentando la velocidad superficial del gas, mientras que τ_m puede aumentarse aumentando el volumen del reactor o disminuyendo la velocidad superficial de alimentación. La recuperación o cosecha (C) también aumenta conforme la columna se comporte más con un modelo “flujo-pistón”. Debido a que las columnas no se comportan como reactores “flujo-pistón” ni “perfectamente mezclados”, es importante poder predecir Pe como función de la geometría de la columna, (Mankosa, et al., 1992)

4.2.6 Relación volumétrica gas/líquido

La concentración de ozono tiene un gran efecto sobre la eficiencia de la transferencia de masa, además de la relación volumétrica gas/líquido. Una alta concentración de ozono facilita relaciones Q_G/Q_L bajas. La concentración de ozono y la relación Q_G/Q_L no son parámetros independientes, de hecho, el efecto de la concentración de ozono no puede estar separado del efecto de Q_G/Q_L .

Langlais et al. (1998) observaron que una relación Q_G/Q_L baja dio como resultado mayores eficiencias en la transferencia de masa, por lo tanto, se prefiere aplicar la mayor concentración de ozono en el gas de entrada con la menor velocidad de flujo posible para una dosis de ozono dada. (Mysore, et al., 2004)

Por otra parte, a bajas velocidades de flujo de gas se presenta un flujo homogéneo, es decir, las burbujas tienen tamaños uniformes y más pequeños. Se sabe que el régimen de flujo de las burbujas de gas tiene un gran efecto sobre la transferencia de masa del gas al líquido. (Li, 2016)

Mazzei, et al., 1995, evaluaron los parámetros operativos para determinar la eficiencia de transferencia de masa en un contactor de ozono con una relación Q_G/Q_L de 0.023 a 0.364. Lograron una eficiencia de transferencia de 89 % al 97 % con una relación Q_G/Q_L de 0.1 y de 91 % a 94 % con una relación Q_G/Q_L de 0.07. Es decir, entre menor sea la relación, mayor será la transferencia de masa.

5 Hipótesis

Mediante la evaluación de las variables de operación para el proceso de flotación con ozono en modo continuo (DO , Q_G/Q_L , TRH), se podrá alcanzar una cosecha de biomasa microalgal y una eficiencia de transferencia de masa de ozono mayores a 80 %

6 Objetivo

Determinar el efecto de los parámetros de operación (DO , Q_G/Q_L , TRH) en la cosecha de biomasa microalgal mediante el proceso de flotación con ozono en un reactor tipo espumador que opera en modo continuo.

6.1 Objetivos específicos

Implementar el proceso continuo de flotación con ozono en un reactor tipo espumador para la cosecha de biomasa microalgal.

Evaluar la transferencia de masa de ozono durante el proceso de flotación de microalgas mediante la determinación experimental del coeficiente volumétrico de transferencia de masa, k_{La} .

Determinar las propiedades de la biomasa cosechada con base en la cuantificación del contenido proteico y carbohidratos totales.

Estimar los costos de la cosecha de microalgas mediante el proceso de flotación con ozono con base en los requisitos y costos de la producción de ozono.

7 Metodología

Dentro del grupo de trabajo en el que se desarrolló este proyecto, se ha trabajado con microalgas del género *Scenedesmus* sp., nativas del lago de Texcoco; en particular se ha trabajado con el desarrollo de sistemas de cultivos por lotes en fotobiorreactores de PET y en reactores de alta tasa; por otro lado, se ha dado importancia a la cosecha de los cultivos mixtos con predominancia de esta especie, y utilizando la técnica de flotación con ozono por lotes, obteniendo una cosecha de biomasa máxima de 75 %, como SST.

La metodología experimental se basó en la experimentación previa, realizada en el grupo de investigación donde se llevó a cabo este proyecto de tesis. El enfoque principal ha sido evaluar el efecto del ozono en la cosecha de biomasa microalgal a partir de cultivos en agua residual, utilizando columnas de burbujeo y empleando un reactor tipo espumador escala laboratorio que opera por lote. (Valeriano, 2013; Velasquez-Orta, et al., 2014; Rodríguez, 2015; Valeriano, et al., 2016). En la **Figura 17** se presenta un diagrama conceptual las etapas principales que comprende la metodología experimental.

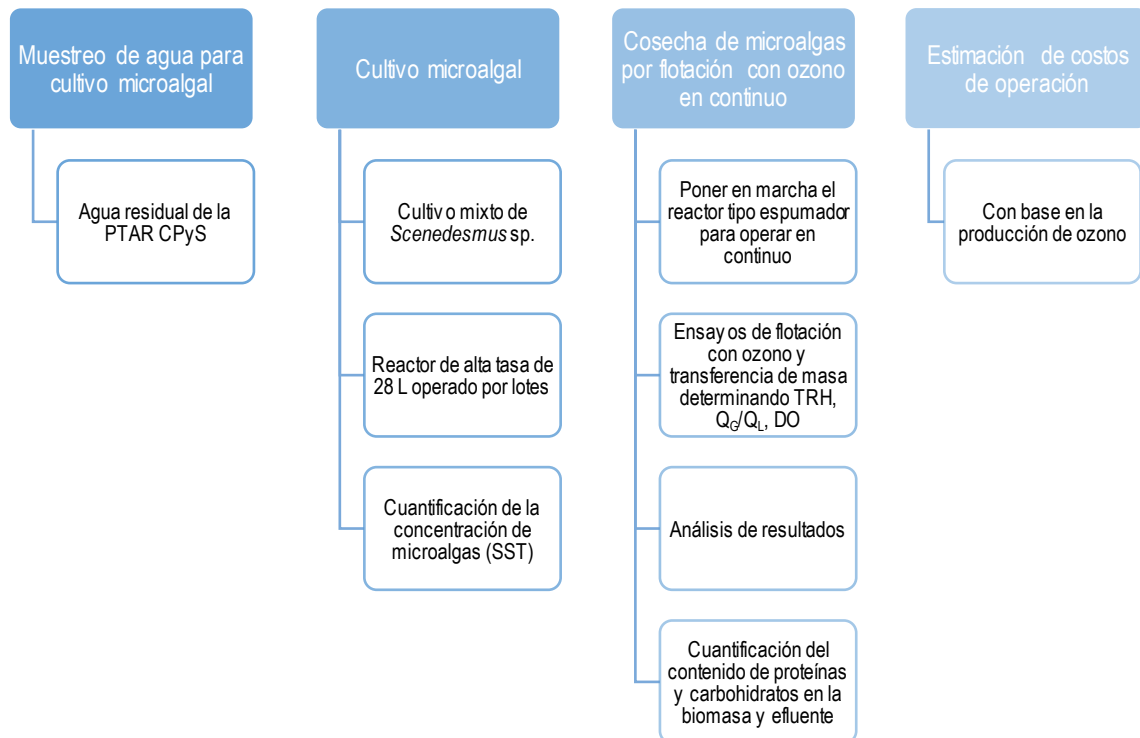


Figura 17: Metodología experimental

7.1 Diseño experimental

El experimento se diseñó con la clase de Superficie de Respuesta de Box – Behnken. Que constó de 3 factores experimentales con 3 bloques y 2 respuestas (porcentaje de cosecha de biomasa y porcentaje de transferencia de ozono), generando un total de 45 experimentos con 3 puntos centrales por bloque y 33 grados de libertad.

En la **Tabla 7** se presenta una tabla resumida del diseño experimental, planteado anteriormente.

Tabla 7: Diseño experimental

Factores	Bajo	Alto	Unidades
DO	0.14	0.18	mg O ₃ / mg SST
Q _G /Q _L	0.8	1.2	-
TRH	5	15	min

Como se mencionó anteriormente, el diseño experimental arrojó 15 pruebas experimentales con 3 repeticiones, en la **Tabla 8** se presenta un resumen de un bloque con los parámetros que se establecieron para llevar a cabo las pruebas.

Tabla 8: Experimentos de flotación de microalgas con ozono y transferencia de masa en modo continuo

Parámetros del proceso				
DO mg O ₃ /mg SST	Q _G /Q _L -	TRH Min	Q _L mL/min	Q _G mL/min
0.12	1	10	100	100
0.18	1	10	100	100
0.12	3	10	100	300
0.18	3	10	100	300
0.12	2	5	200	400
0.18	2	5	200	400
0.12	2	15	67	133
0.18	2	15	67	133
0.15	1	5	200	200
0.15	3	5	200	600
0.15	1	15	67	67
0.15	3	15	67	200
0.15	2	10	100	200
0.15	2	10	100	200
0.15	2	10	100	200

DO: dosis de ozono; Q_G: flujo de gas; TRH: tiempo de retención hidráulico; Q_L: flujo de líquido; Q_G/Q_L: relación volumétrica gas/líquido; C_L: concentración residual de ozono en el líquido.

7.2 Muestreo de agua para cultivo microalgal

Se recolectó agua residual tratada durante agosto de 2017 a febrero de 2018 del efluente de la Planta de Tratamiento de Aguas Residuales (PTAR) de la Facultad de Ciencias Políticas y Sociales (FCPyS) de Ciudad Universitaria que cuenta con un sistema de tratamiento con cárcamo de recepción de tres colectores, un tanque de igualación, un reactor biológico de lodos activados, un segundo reactor aerobio de película fija, un sedimentador secundario de placas paralelas y un filtro de arena a presión. Se eligió este efluente ya que se tiene prevista la construcción de un sistema de cultivo y cosecha de microalgas a escala piloto dentro de estas instalaciones.

El muestreo de agua tratada del efluente de la PTAR de la FCPyS se realizó una vez por semana. El volumen de muestreo dependió de la demanda ejercida por el volumen de cultivo microalgal que se tenía en el reactor de alta tasa más el cultivo almacenado en fotobiorreactores (Consultar la **Sección** ¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.).

7.2.1 Caracterización fisicoquímica del agua residual tratada para cultivo microalgal

Se llevaron a cabo análisis fisicoquímicos para caracterizar el agua residual tratada que se utilizó en el cultivo de la biomasa microalgal con el fin de saber las condiciones en las que crecería el cultivo; se midió nitrógeno amoniacal, nitratos, ortofosfatos y DQO (demanda química de oxígeno).

En la **Tabla 9** se presentan los parámetros fisicoquímicos del agua residual tratada que se evaluaron, así como su método de prueba.

Tabla 9: Parámetros fisicoquímicos del agua residual tratada para el cultivo microalgal

Parámetro	Método de prueba
Nitrógeno amoniacal	Método titulométrico (APHA, 1992)
Nitratos	Método 8093 HACH
Ortofosfatos	Método 8178 HACH
DQO	NMX-AA-030/1-SCFI-2012

Se realizó un promedio mensual de los valores medidos con respecto a la calidad del agua de alimentación para el cultivo microalgal, proveniente del efluente de la PTAR de la Facultad de Ciencias Políticas y Sociales de la UNAM, CU. En la siguiente tabla se presentan los valores promedio de los parámetros medidos (DQO, Nitrógeno Amoniacal, Nitratos y Ortofosfatos).

Tabla 10: Análisis fisicoquímico del agua residual

Mes	DQO (mg/L)		Nitrógeno amoniacal (mg/L)		Nitratos (mg/L)		Ortofosfatos (mg/L)	
ago-17	26.3	± 3.5	91.0	± 13.5	6.8	± 0.9	111.9	± 14.9
sep-17	64.1	± 7.7	72.7	± 8.9	49.4	± 5.7	113.0	± 11.3
oct-17	68.0	± 13.6	83.4	± 18.3	19.1	± 3.1	64.2	± 3.2
nov-17	196.0	± 28.7	79.5	± 9.3	82.3	± 8.5	80.6	± 5.9
dic-17	93.3	± 6.5	22.8	± 2.5	25.2	± 1.5	64.0	± 2.3
ene-18	23.7	± 3.8	16.5	± 4.3	17.8	± 1.4	46.9	± 2.3
feb-18	61.0	± 10.7	107.2	± 15.2	25.9	± 3.8	55.0	± 6.5

7.3 Cultivo microalgal

El cultivo mixto de microalgas con predominancia (> 60 %) de *Scenedesmus* sp. se llevó a cabo en un reactor de alta tasa (consultar la **Figura 18**) con un volumen aproximado de trabajo de 28 L y con un tiempo de residencia hidráulico de 17 días. (Rodríguez, 2017). El reactor se encuentra ubicado en el invernadero posterior al edificio 5 de Instituto de Ingeniería de la UNAM.

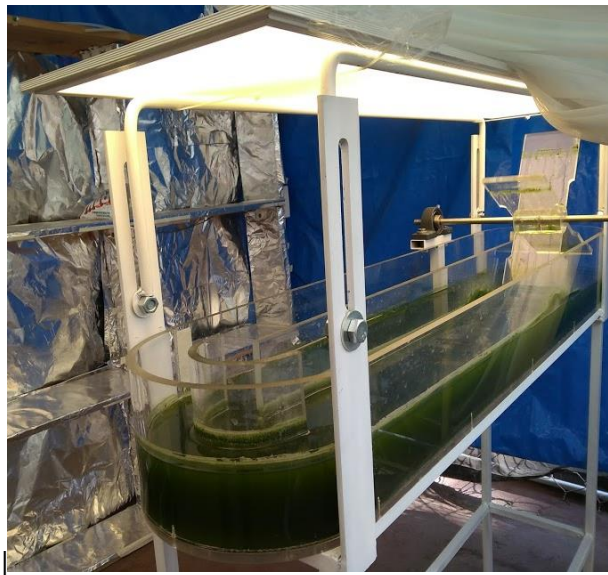


Figura 18: Reactor de alta tasa para cultivo microalgal

El cultivo se desarrolló por lotes con una relación inóculo – agua residual de 1:1, es decir, se utilizaron 14 litros de inóculo microalgal y 14 litros de agua residual para la siembra. Una vez pasado el tiempo de retención hidráulico se recolectaron 14 L de cultivo, se traspasaron a fotobiorreactores de PET con capacidad de 10 L (**Figura 19**) para continuar con su crecimiento y aumentar la cantidad de cultivo. El reactor de alta tasa se volvió a alimentar con 14 L de agua residual continuando con el proceso de

cultivo, del mismo modo se siguió alimentando los cultivos de los fotobiorreactores empleando 2 L de agua residual tratada por fotobiorreactor cada semana hasta el momento en que se realizó su cosecha. Para garantizar la predominancia del cultivo microalgal con *Scenedesmus* sp. se realizaron observaciones al microscopio.



Figura 19: Fotobiorreactores de PET para cultivo microalgal

Un día antes de la cosecha se determinó su concentración de biomasa microalgal como sólidos suspendidos totales (SST) de acuerdo al método estándar (APHA-AWWA-WPCF, 1992), como medio filtrante se utilizó papel GF/A (Whatman).

7.4 Cosecha de microalgas en continuo

Los experimentos de cosecha microalgal se realizaron en un reactor tipo espumador con flotación con ozono en modo continuo empleando los parámetros del diseño experimental (Consultar la **Tabla 7**), con un volumen de trabajo de 1 L correspondiente al reactor tipo espumador con el que se cuenta actualmente en el Laboratorio de Ingeniería Ambiental del Instituto de Ingeniería de la UNAM.

En la **Tabla 11** se presenta una lista de los equipos necesarios para la operación del sistema de flotación con ozono en modo continuo para la cosecha de biomasa microalgal.

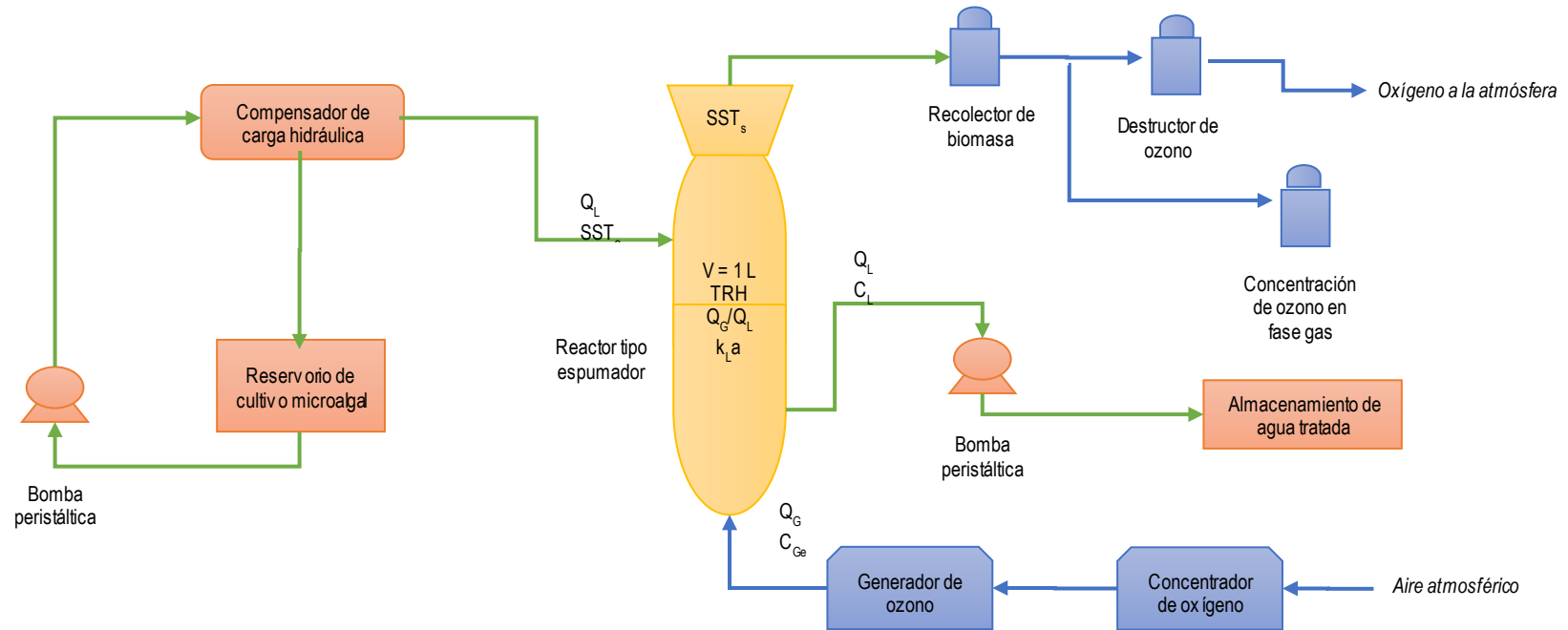
Tabla 11: Equipo necesario para la operación en continuo del reactor tipo espumador

Equipo	Observaciones
Reactor tipo espumador	Fabricado en vidrio con 1.5 litros de capacidad total
Concentrador de oxígeno	Airsep, AS-12 fabricado en EUA
Generador de ozono	Capacidad de generar 19 g O ₃ /h Labo 76 de Emery Trailigaz fabricado en EUA
Lavador de gases	3 lavadores de vidrio, 1 como recolector de biomasa cosechada, 1 como unidad de destrucción de ozono y 1 para analizar el ozono en fase gas
Contenedor de acrílico	De 500 mL de capacidad, como compensador de carga hidráulica
Depósito de microalgas	De 5 litros de capacidad

El arreglo experimental consiste en la entrada de aire al concentrador de oxígeno, el cual abastece de aire enriquecido con O₂ al generador de ozono que a su vez alimenta al reactor tipo espumador por su parte inferior. El agua con cultivo microalgal contenida en un depósito de almacenamiento se bombea mediante una bomba peristáltica a un contenedor colocado a la altura suficiente para compensar la pérdida de carga hidráulica a la que está sometido el reactor tipo espumador; el contenedor recibe agua con cultivo en exceso manteniendo su volumen con la ayuda de un vertedero que regresa al depósito original. La parte inferior del contenedor está conectada a la entrada de agua del reactor tipo espumador, que se encuentra a 47 cm de la base de la columna y, finalmente sale el agua del proceso por una conexión con la ayuda de una segunda bomba peristáltica al depósito del efluente. Cabe señalar que los flujos de agua y de gas están a contracorriente al interior del reactor tipo espumador. Finalmente, el gas que sale del proceso se dirige al lavador de gases con solución de yoduro de potasio al 2 % que funciona como unidad de destrucción, produciendo O₂, KOH y I₂ como productos de reacción, y mediante una válvula se redirige a otro lavador de gases para la determinación de la concentración de ozono en fase gas a la salida del reactor.

El reactor espumador es una columna cilíndrica de vidrio con un difusor poroso al fondo, cuenta con una altura de 66 cm y un radio de 5 cm, está adaptado al proceso de flotación con ozono, por lo que cuenta con dos puertos de muestreo y en la parte superior cuenta con un recolector de espuma que separa las microalgas de la columna. El recolector, por su parte, está conectado a un lavador de gases que funciona como un segundo recolector y trampa de microalgas cosechadas para evitar su entrada al sistema de tuberías que derivan en los equipos de monitoreo. El generador utilizado para producción de ozono, tiene una capacidad de producción de 19 g O₃/h.

A continuación, **Figura 20** y **Figura 21**, se presenta un diagrama del proceso y una fotografía del sistema puesto en marcha para la flotación con ozono para la cosecha de biomasa microalgal en modo continuo, respectivamente.



- ▶ Corriente líquida
- ▶ Corriente gaseosa

Figura 20: Diagrama de flujo del proceso de flotación con ozono en continuo

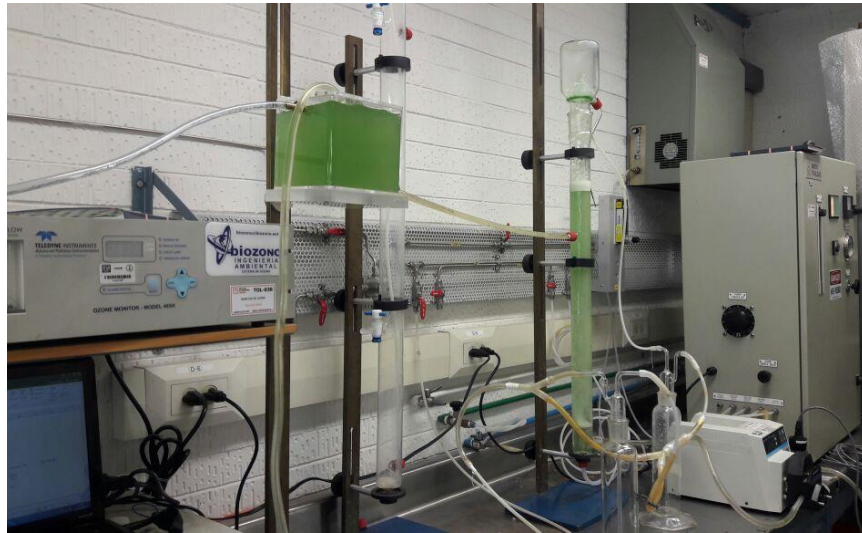


Figura 21: Sistema de flotación con ozono para la cosecha de biomasa microalgal en continuo

Para medir las concentraciones de O_3 tanto a la entrada del reactor como a la salida, se utilizó el método yodométrico (KI al 2% v/v) descrito por (Birdsall, et al., 1952).

7.4.1 Parámetros de operación

Los parámetros que afectan el proceso de flotación con ozono de modo continuo son similares a los que se presentan en un proceso por lotes. Con respecto al agua de alimentación al reactor tipo espumador podemos indicar la concentración de microalgas como SST y el flujo de agua (Q_L); en la alimentación de gas podemos indicar, de la misma forma, una concentración de ozono (C_G) y el flujo con el que entra al reactor (Q_G). Dentro del proceso de contacto gas – líquido se encuentran los parámetros de tiempo de retención hidráulico (TRH) del agua, que depende del volumen (V) del reactor y de Q_L , la eficiencia de la transferencia de ozono en el líquido (T) que, a su vez depende tanto del flujo de ambos fluidos (Q_G/Q_L) como del diámetro de las burbujas del gas y del coeficiente volumétrico de transferencia de masa (k_{LA}).

La dosis de ozono transferido para un proceso de flotación con ozono en reactor operado por lotes se puede estimar de acuerdo a la siguiente ecuación de balance de masa:

$$DOT = [(C_{Ge} - C_{Gs}) * Q_G * t] / V \quad (14)$$

Donde:

DOT: dosis de ozono transferido [mg O₃/L de agua]
 C_{Ge}: concentración de ozono en el gas de entrada [mg O₃/L gas]
 C_{Gs}: concentración de ozono en el gas de salida [mg O₃/L gas]
 Q_G: flujo de gas [L/min]
 t: tiempo de contacto entre el gas y el líquido [min]
 V: volumen del reactor [L]

Al trasladar el proceso al modo continuo consideramos que:

$$Q = V/TRH \quad (15)$$

Donde

Q: flujo
 V: volumen
 TRH: tiempo de retención hidráulico

Por lo tanto, queda la siguiente ecuación para la operación en continuo:

$$DOT = [(C_{Ge} - C_{Gs}) * Q_G] / Q_L \quad (16)$$

Donde:

DOT: dosis de ozono transferido [mg O₃/L de agua]
 C_{Ge}: concentración de ozono en el gas de entrada [mg O₃/L gas]
 C_{Gs}: concentración de ozono en el gas de salida [mg O₃/L gas]
 Q_G: flujo de gas [L/min]
 Q_L: flujo de agua [L/min]

Suponiendo que la eficiencia de transferencia de ozono en el líquido es del 100%, entonces C_{Gs} = 0, por otra parte, podemos calcular el flujo de agua tomando en cuenta el volumen (V) del reactor = 1 L y el TRH = t = 7 min estudiados previamente, lo que da un Q_L de 0.14 L/min. A continuación, se presenta una lista tabulada, **Tabla 12**, con los valores de los parámetros de operación derivados de los estudios previos en lotes.

Tabla 12: Parámetros iniciales de operación con base en el proceso por lotes

Parámetro	Símbolo	Valor	Unidad
Dosis de ozono	DO	0.16	mg O ₃ /mg SST
Concentración de ozono a la entrada	C _{Ge}	18	mg O ₃ /L gas
Flujo de gas	Q _G	0.5	L/min
Flujo de líquido	Q _L	0.14	L/min
Relación gas – líquido	Q _G /Q _L	3.57	-

Como se puede observar se obtiene una eficiencia de transferencia ideal y una relación Q_G/Q_L alta, comparado con lo reportado por Mazzei, et al. en 1995 (Q_G/Q_L = 0.07; T = 94 %) por lo que es necesario realizar pruebas preliminares con estos valores para determinar que se mantenga un alto porcentaje de cosecha de biomasa y una alta eficiencia de la transferencia de ozono en el líquido durante la operación en continuo.

Para poder conocer la eficiencia de la transferencia de ozono, es decir, calcular la cantidad de ozono que sale del contactor con respecto a la que entró, se utiliza la siguiente ecuación:

$$T = \frac{C_{Ge} - C_{Gs}}{C_{Ge}} \times 100 \quad (17)$$

Donde:

- T: eficiencia de transferencia de ozono
- C_{Gs}: concentración de ozono gas sale del contactor (mg O₃/L gas)
- C_{Ge}: concentración de ozono gas que entra al contactor (mg O₃/L gas)

De forma análoga se calcula el porcentaje de cosecha de biomasa microalgal (C), utilizando la concentración de SST en el cultivo a la entrada del reactor y la concentración en la fracción cosechada.

$$C = 100 - \left(\frac{C_{Ge} - C_{Gs}}{C_{Ge}} \times 100 \right) \quad (18)$$

7.4.2 Determinación experimental de $k_{L,a}$

De forma alterna a la metodología establecida, se determinó el coeficiente volumétrico de transferencia de masa ($k_{L,a}$) en cada corrida experimental, con el fin de establecer la tasa de transferencia de ozono en la fase líquida y, de esta forma, lograr caracterizar el sistema.

En las siguientes ecuaciones se muestra la metodología para el cálculo del coeficiente volumétrico de transferencia de masa ($k_{L,a}$):

- 1) Se calcula la presión parcial del ozono con base en la concentración de gas a la entrada del reactor:

$$P_{O_3} = X_{O_3} * P \quad (19)$$

Donde:

P_{O_3} : Presión parcial del ozono [atm]

X_{O_3} : Fracción molar del ozono

P : Presión total del sistema [atm]

- 2) Se calculan las concentraciones de ozono en la interface gas-líquido a la entrada y a la salida:

$$C_i^* = \frac{P_{O_3}}{He} * 10^3 * \frac{PM_{O_3}}{PM_{H_2O}} \quad (20)$$

Donde:

C_i^* : Concentración de ozono en la interface en el equilibrio (i: entrada, salida) [mg/L]

He : Constante de Henry [atm/X]

PM_{O_3} : Peso molecular del ozono [g/mol]

PM_{H_2O} : Peso molecular del agua [g/mol]

10^3 : Factor de corrección

- 3) Se calcula la media logarítmica de la concentración de ozono al equilibrio en todo el reactor:

$$\Delta C_{ML} = \frac{C_e^* - C_s^*}{\ln\left(\frac{(C_e^* - C_L)}{(C_s^* - C_L)}\right)} \quad (21)$$

Donde:

ΔC_{ML} : Media logarítmica de la concentración de ozono al equilibrio [mg/L]

C_L : Concentración de ozono en el líquido a la salida del reactor [mg/L]

- 4) Se calcula el flux de ozono con base en los datos experimentales

$$N_{O_3} = Q_G * (C_{G_e} - C_{G_s}) \quad (22)$$

Donde

- N_{O_3} : flux de transferencia de ozono [mg/min]
 Q_G : flujo de gas [L/min]
 C_{G_e} : concentración de ozono en el gas de entrada del reactor (mg/L)
 C_{G_s} : concentración de ozono en el gas de salida del reactor (mg/L)

- 5) Se calcula el coeficiente volumétrico de transferencia de ozono:

$$k_L a = \frac{N_{O_3}}{V * \Delta C_{ML}} \quad (23)$$

Donde:

- $k_L a$: Coeficiente volumétrico de transferencia de ozono [min^{-1}]
V: Volumen del líquido en el reactor tipo espumador [mL]

7.4.3 Cuantificación del contenido de proteínas, carbohidratos y DQO

Se determinó el contenido de proteínas y carbohidratos, además de DQO en el cultivo antes de someterlo a la prueba de flotación con ozono, así como en la biomasa recuperada después del proceso y en el agua del efluente de la flotación con ozono.

La cuantificación de proteínas siguió el método empleado por Valeriano, et al., 2016, utilizando el reactivo de Biuret. A su vez, el contenido de carbohidratos se cuantificó mediante hidrólisis ácida, descrita por Dávila, 2016 utilizando como reactivos Fenol y Ácido sulfúrico. Finalmente, la determinación de la Demanda Química de Oxígeno se realizó con tubos de ensayo marca Hach preparados específicamente para esta prueba.

7.5 Cálculo de los costos de operación

Al encontrar los parámetros de operación con los que se obtuvieron una mejor cosecha de biomasa, así como una mayor eficiencia de transferencia de ozono en el sistema de cosecha de biomasa microalgal mediante flotación con ozono en modo continuo, se estimaron los costos de operación con base en la producción de ozono necesaria.

8 Resultados y discusión

Se completó el diseño experimental de 15 pruebas por triplicado, las variables del proceso fueron DO, Q_G/Q_L y TRH, se trató de mantener SSt_e en aproximadamente 400 mg/L en todos los ensayos; en la Tabla 13 se presentan los resultados obtenidos. A la fecha no se disponen de estudios previos que reporten la operación de un sistema de flotación con ozono en modo continuo, por lo que se podrá considerar al presente trabajo como base para futuras referencias.

Es importante señalar que para nuestro caso de estudio, la “remoción” (R) de cualquiera de las fracciones de interés (SST, proteínas o carbohidratos) a partir del cultivo, se puede llevar a cabo mediante la cosecha por flotación con ozono o mediante oxidación con ozono. Por lo que, cuando el porcentaje de cosecha (C) se reporta como 0% (ver Tabla 13) significa que, bajo las condiciones ensayadas no fue posible su recuperación por flotación con ozono y que la remoción de SST del cultivo ocurre mediante el proceso de oxidación con ozono. Para cualquier otro caso, la diferencia entre R y C, correspondería a la remoción por oxidación.

Tabla 13: Resultados de la etapa de experimentación

DO mg O ₂ /mg SST	Q _G /Q _L -	TRH Min	Q _G mL/min	Q _L mL/min	SSt _e mg/L	C _{Ge} mg/L	C _{Gs} mg/L	C _L mg/L	T %	R %	C %	k _{La} min ⁻¹
0.12	1	10	100	100	406	46.7	1.9	0.30	95.9	75.4	0.0	0.59
0.18	1	10	100	100	228	41.0	0.6	0.44	98.5	61.8	0.0	0.53
0.12	3	10	300	100	414	15.9	2.6	0.21	83.6	50.0	47.6	0.99
0.18	3	10	300	100	407	24.3	9.4	0.42	61.3	64.4	35.3	0.51
0.12	2	5	400	200	433	21.9	4.5	0.36	79.5	47.6	20.3	1.16
0.18	2	5	400	200	433	34.7	3.7	0.24	89.3	53.1	17.5	1.59
0.12	2	15	130	70	431	26.8	1.0	0.13	96.3	69.8	0.0	0.80
0.18	2	15	130	70	424	39.1	1.6	0.01	95.9	71.7	0.0	0.72
0.15	1	5	200	200	410	61.7	18.2	0.28	70.5	64.6	51.8	0.42
0.15	3	5	600	200	433	21.1	6.9	0.20	67.3	61.4	35.3	1.18
0.15	1	15	70	70	176	26.4	0.5	0.16	98.1	60.2	0.0	0.54
0.15	3	15	200	70	391	20.9	2.3	0.43	89.0	65.5	64.3	0.87
0.15	2	10	200	100	326	26.0	4.8	0.02	81.5	57.7	23.5	0.57
0.15	2	10	200	100	326	26.0	3.8	0.02	85.4	63.2	25.5	0.66
0.15	2	10	200	100	326	26.0	2.8	0.03	89.2	64.4	31.0	0.76
0.12	1	10	100	100	406	46.7	3.1	0.36	93.3	69.5	0.0	0.49
0.18	1	10	100	100	228	41.0	1.8	0.32	95.7	61.9	0.0	0.59
0.12	3	10	300	100	414	15.9	3.1	0.18	80.5	37.2	42.4	0.88
0.18	3	10	300	100	407	24.3	9.1	0.37	62.6	69.3	44.1	0.52
0.12	2	5	400	200	411	24.5	5.3	0.31	78.4	52.6	40.1	1.10
0.18	2	5	400	200	398	36.2	6.8	0.34	81.2	69.8	23.4	1.19
0.12	2	15	130	70	431	26.8	1.2	0.07	95.4	59.9	0.0	0.71
0.18	2	15	130	70	424	39.1	1.1	0.09	97.2	71.1	0.0	0.84
0.15	1	5	200	200	410	61.7	11.3	0.22	81.7	65.9	75.0	0.59
0.15	3	5	600	200	398	20.2	8.3	0.19	58.9	71.1	26.5	0.93
0.15	1	15	70	70	176	26.4	1.1	0.15	95.9	57.2	0.0	0.39
0.15	3	15	200	70	407	20.2	1.3	0.07	93.6	73.0	71.3	0.96
0.15	2	10	200	100	425	31.2	3.6	0.05	88.5	54.1	56.3	0.74
0.15	2	10	200	100	425	31.2	2.8	0.09	91.0	77.6	45.1	0.83
0.15	2	10	200	100	425	31.2	3.0	0.10	90.4	76.7	52.1	0.81
0.12	1	10	100	100	406	46.7	1.5	0.22	96.7	62.5	0.0	0.62
0.18	1	10	100	100	228	41.0	0.1	0.48	99.8	62.1	0.0	0.53

DO mg O ₃ /mg SST	Q _G /Q _L -	TRH Min	Q _G mL/min	Q _L mL/min	SST _e mg/L	C _{Ge} mg/L	C _{Gs} mg/L	C _L mg/L	T %	R %	C %	k _{La} min ⁻¹
0.12	3	10	300	100	414	15.9	2.9	0.11	81.8	42.0	39.8	0.89
0.18	3	10	300	100	407	24.3	7.2	0.31	70.4	71.7	42.4	0.65
0.12	2	5	400	200	411	24.5	6.3	0.38	74.3	53.8	30.3	0.98
0.18	2	5	400	200	398	36.2	6.1	0.36	83.1	70.6	31.3	1.27
0.12	2	15	130	70	431	26.8	0.9	0.09	96.7	67.6	0.0	0.81
0.18	2	15	130	70	424	39.1	1.5	0.13	96.1	62.3	0.0	0.76
0.15	1	5	200	200	410	61.7	12.7	0.24	79.4	68.3	86.8	0.55
0.15	3	5	600	200	412	20.2	8.5	0.24	57.9	61.9	21.3	0.91
0.15	1	15	70	70	176	26.4	0.8	0.16	97.0	72.1	0.0	0.45
0.15	3	15	200	70	407	20.2	1.8	0.14	91.3	69.3	66.5	0.87
0.15	2	10	200	100	380	29.0	6.2	0.19	78.3	78.2	47.2	0.53
0.15	2	10	200	100	380	29.0	4.8	0.24	83.2	82.9	41.3	0.63
0.15	2	10	200	100	380	29.0	5.9	0.15	79.4	86.8	53.6	0.54

DO: dosis de ozono; TRH: tiempo de retención hidráulico; Q_G/Q_L: relación volumétrica gas/líquido; Q_G: Flujo de gas; Q_L: Flujo de líquido; C_{Ge}: concentración de ozono en el gas de entrada; SST_e: Concentración de biomasa en el cultivo de entrada; C_{Gs}: concentración de ozono en el gas de salida; C_L: concentración residual de ozono en el líquido; T: eficiencia de transferencia de ozono; C: porcentaje de cosecha de sólidos suspendidos totales; R: porcentaje global de remoción de sólidos suspendidos totales por flotación con ozono y cosecha; k_{La}: coeficiente volumétrico de transferencia de masa.

Los resultados del diseño experimental se analizaron utilizando el software Statgraphics Centurion XVI, versión 16. Fue un diseño de superficie de respuesta (Box-Behnken) con tres factores experimentales, 3 bloques y 2 respuestas. Se generaron 45 corridas, incluyendo 3 puntos centrales por bloque y 33 grados de libertad.

8.1 Cosecha de biomasa microalgal

Se llevó a cabo el análisis de varianza para la variable “cosecha de biomasa microalgal”, obteniendo un valor de R² = 87.97 % con un Intervalo de confianza del 95 %. Se encontró que la interacción entre Q_G/Q_L y TRH es la que tiene mayor influencia sobre C, con un valor p de 0.0000 y una relación F de 92.76. En la **Tabla 14** se resume el análisis de varianza de todos los factores con sus interacciones.

Tabla 14: Análisis de Varianza para Cosecha

Fuente	Relación F	Valor P
A: DO	0.29	0.5910
B: Q _G /Q _L	43.80	0.0000
C: TRH	27.80	0.0000
AA	66.25	0.0000
AB	0.05	0.8182
AC	0.29	0.5958
BB	1.45	0.2364
BC	92.76	0.0000
CC	1.59	0.2159

R² = 87.97 %, IC = 95 %

A continuación, se presenta el diagrama de Pareto correspondiente, en donde se puede observar, nuevamente, que el incremento de la interacción entre Q_G/Q_L y el TRH tiene el mayor efecto sobre la cosecha de biomasa (C), seguido por el término cuadrático de la DO, es decir, la interacción entre las distintas dosis de ozono. El parámetro simple, es decir, sin interacciones, que tuvo mayor efecto sobre la cosecha de biomasa microalgal fue el aumento en la relación volumétrica Q_G/Q_L , es decir que el valor más alto (0.3 mL/min) será el que genere una mayor cosecha, y al final se encuentra el TRH, que también contribuye a la variabilidad de la respuesta. (Figura 22).

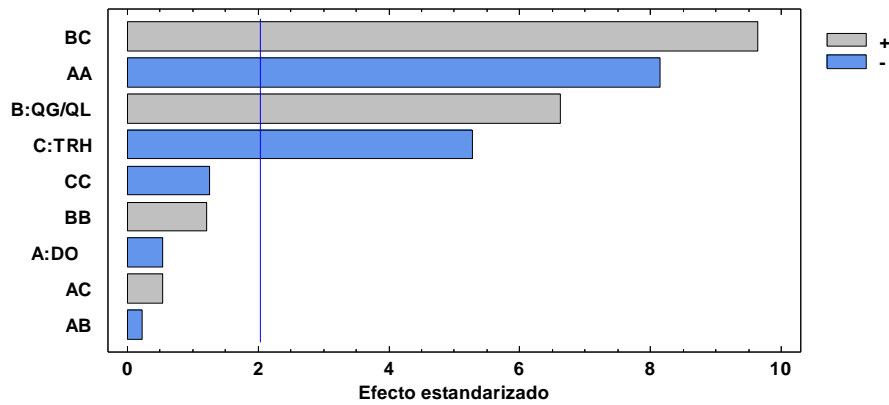


Figura 22: Diagrama de Pareto para cosecha de biomasa microalgal (C)

Ahora, se consideró el máximo valor de la relación volumétrica Q_G/Q_L empleado en la experimentación, ya que fue, como se mencionó anteriormente, el factor simple que tuvo mayor efecto sobre la variable de respuesta en cuestión, con el cual, se generó una superficie de respuesta para apreciar el comportamiento de la variable de respuesta con respecto a los otros dos factores. En la siguiente figura se presenta la superficie generada mediante el software Statgraphics Centurion XVI:

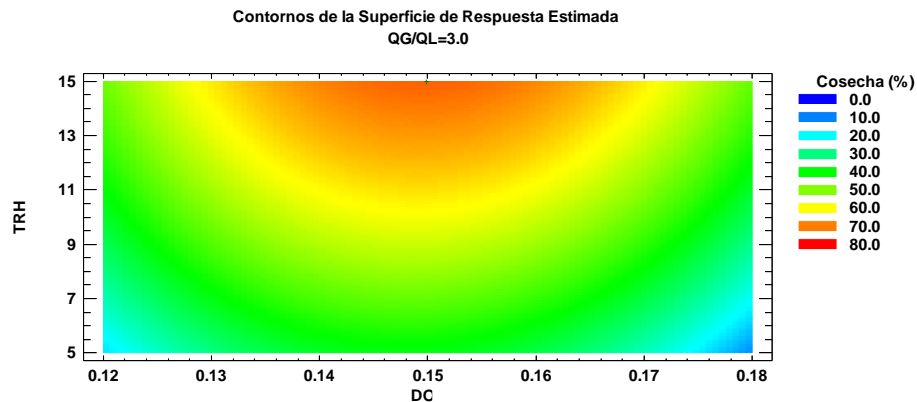


Figura 23: Superficie de respuesta para Cosecha de biomasa microalgal (C)

A partir de la gráfica anterior se puede concluir que se podría llegar a una cosecha de biomasa microalgal máxima de entre 70 % y 80 %, empleando dosis de ozono (DO) cercanas a 0.15 mg O₃/mg SST y alargando los TRH del sistema.

8.1.1 Optimización de cosecha de biomasa microalgal

De la misma forma, se empleó el software antes mencionado para llevar a cabo la optimización para encontrar los valores más bajos de concentración de ozono y flujo de gas que alcancen la mayor cosecha posible. De esta forma, al optimizar la cosecha de biomasa microalgal se encontró un valor de **72.0 %**, aunque sea menor al máximo alcanzado en la experimentación, este valor disminuye el uso de ozono; en la siguiente tabla se presentan las condiciones óptimas para alcanzarlo.

Tabla 15: Optimización de la Cosecha

Factor	Bajo	Alto	Óptimo	Variable
DO	0.12	0.18	0.15	
Q _G /Q _L	1.0	3.0	3.0	C = 72.0 %
TRH	5.0	15.0	15.0	

8.2 Eficiencia de transferencia de ozono

Se llevó a cabo el análisis de varianza para la variable “eficiencia de transferencia de ozono”, obteniendo un valor de R² = 84.26 % con un Intervalo de confianza del 95 %. Se encontró que el parámetro TRH es el que tiene mayor influencia sobre T, con un valor p de 0.0000 y una relación F de 81.29. En la **Tabla 16** se resume el análisis de varianza de todos los factores con sus interacciones.

Tabla 16: Análisis de varianza para la Eficiencia de Transferencia

Fuente	Relación F	Valor P
A:DO	0.64	0.4312
B: Q _G /Q _L	58.42	0.0000
C: TRH	81.29	0.0000
AA	4.17	0.0491
AB	9.98	0.0034
AC	1.19	0.2836
BB	4.69	0.0376
BC	2.59	0.1173
CC	0.00	0.9725

A continuación, se presenta el diagrama de Pareto correspondiente, en donde se puede observar que el incremento de TRH tiene el mayor efecto sobre la eficiencia de transferencia de ozono (T). Además, la disminución en la relación volumétrica Q_G/Q_L, es el segundo parámetro que afecta en el valor de T.

Estos resultados coinciden con lo esperado, en capítulos anteriores (4.2.6 Relación volumétrica gas/líquido) se encontró que la literatura reporta que entre menor sea la relación Q_G/Q_L mejor será la transferencia de ozono. (Consultar la **Figura 24**).

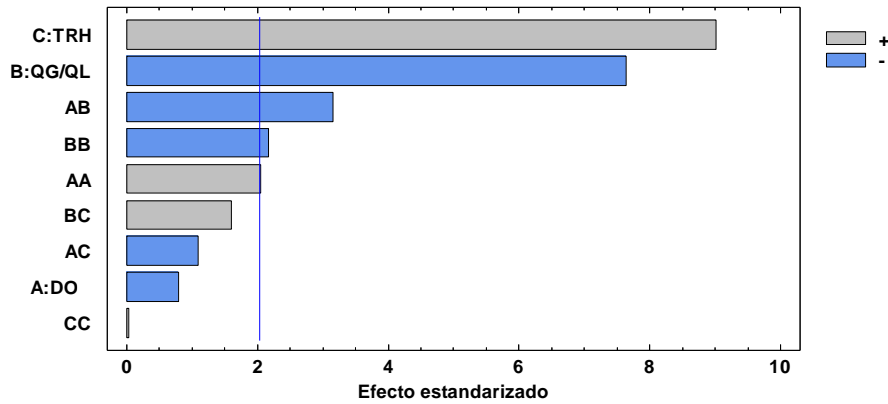


Figura 24: Diagrama de Pareto para Eficiencia de Transferencia de ozono (T)

Ahora, se consideró la $DO = 0.15 \text{ mg O}_3/\text{mg SST}$, obtenida como el valor donde se recupera mayor biomasa microalgal del análisis previo para generar la superficie de respuesta de T para poder observar el comportamiento de la variable de respuesta con respecto a los otros dos factores (TRH y Q_G/Q_L). En la siguiente figura se presenta la superficie generada:

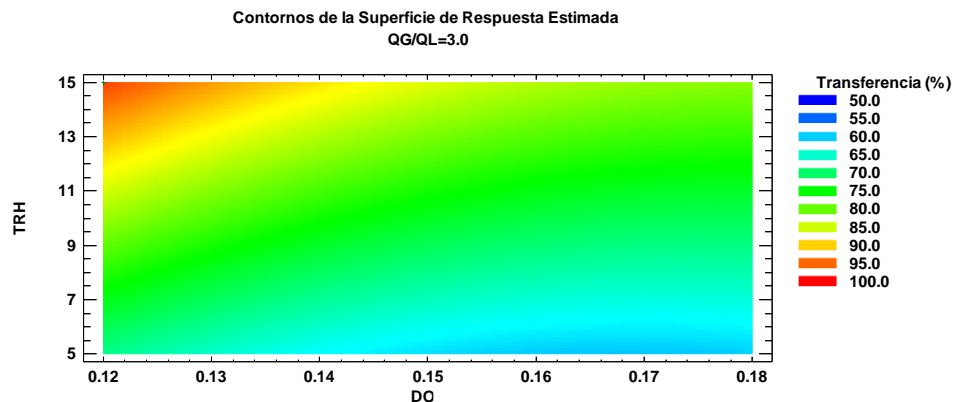


Figura 25: Superficie de respuesta para Eficiencia de Transferencia de ozono (T)

Como se puede apreciar en los gráficos generados, se podrían alcanzar T muy cercanas al 100 % al aumentar los TRH, lo que indicaría que, prácticamente, no existe un desperdicio del ozono

suministrado; sin embargo, durante la experimentación a estas condiciones, no se logró obtener cosecha de biomasa debido a que los flujos de gas (Q_G) son demasiado bajos como para llevar a cabo un proceso de cosecha.

8.2.1 Optimización de la eficiencia de transferencia de ozono

Se llevó a cabo la optimización, ahora con la variable T, para encontrar los valores más bajos de concentración de ozono y flujo de gas que alcancen la mayor transferencia de ozono posible; es así que, al maximizar la T se encontró un valor de 100.0 %, bajo las condiciones que se presentan en la siguiente tabla. Cabe señalar que, como se comentó anteriormente, al favorecer la Eficiencia de Transferencia de ozono, disminuye la cosecha de biomasa debido a los bajos flujos de gas necesarios para mejorar la transferencia.

Tabla 17: Optimización de la Eficiencia de Transferencia

Factor	Bajo	Alto	Óptimo
DO	0.12	0.18	0.12
Q_G/Q_L	1.0	3.0	2.0
TRH	5.0	15.0	15.0

8.3 Análisis para optimizar cosecha microalgal y eficiencia de transferencia de ozono

Se llevó a cabo la optimización de ambas variables de respuesta con el fin de obtener las condiciones óptimas para realizar el proceso de flotación con ozono en modo continuo, tratando de maximizar el porcentaje de cosecha como de transferencia de ozono. A partir de los datos experimentales se encontró a la Cosecha de biomasa microalgal dentro de un intervalo de 0.0 – 86.8 %, a su vez, la Eficiencia de transferencia de ozono osciló entre 57.9 – 99.8 %. Con estos datos, el software estadístico generó una función llamada “deseabilidad” que maximizó ambas variables de respuesta y, de este modo encontró las condiciones óptimas para operar el sistema que se detallan a continuación:

- Valor óptimo de deseabilidad = 0.77
- Valor máximo para C: 66.9 %
- Valor máximo para T: 90.0 %

Tabla 18: Optimización de Cosecha y Eficiencia de Transferencia

Factor	Bajo	Alto	Óptimo
DO	0.12	0.18	0.14
Q _G /Q _L	1.0	3.0	3.0
TRH	5.0	15.0	15.0

Con los resultados obtenidos en esta primera etapa de experimentación se planteó la necesidad de llevar a cabo experimentos de comprobación de los mismos. Por consiguiente, se realizaron tres pruebas correspondientes a cada condición óptima, es decir, para obtener la mayor cosecha de biomasa microalgal, para obtener la mayor eficiencia de transferencia de ozono y para ambas. Los resultados de esta segunda etapa de experimentación se presentan en la **Sección 8.6**.

8.4 Determinación de k_{La}

Con las variables medidas en la experimentación se logró calcular el coeficiente volumétrico de transferencia de masa (k_{La}), empleando la metodología mencionada en 7.4.2. En la siguiente tabla se resumen los resultados obtenidos.

Tabla 19: Resultados de k_{La}

ID	C _{Ge} mg/L	C _{Gs} mg/L	C _L mg/L	No ₃ mg/L	k_{La} min ⁻¹
1A	46.7	1.9	0.30	4.48	0.59
1B	41.0	0.6	0.44	4.04	0.53
1C	15.9	2.6	0.21	3.99	0.99
1D	24.3	9.4	0.42	4.47	0.51
1E	21.9	4.5	0.36	6.96	1.16
1F	34.7	3.7	0.24	12.40	1.59
1G	26.8	1.0	0.13	3.44	0.80
1H	39.1	1.6	0.01	5.00	0.72
1I	61.7	18.2	0.28	8.70	0.42
1J	21.1	6.9	0.20	8.52	1.18
1K	26.4	0.5	0.16	1.73	0.54
1L	20.9	2.3	0.43	3.72	0.87
1M	26.0	4.8	0.02	4.24	0.57
1N	26.0	3.8	0.02	4.44	0.66
1O	26.0	2.8	0.03	4.64	0.76
2A	46.7	3.1	0.36	4.36	0.49
2B	41.0	1.8	0.32	3.92	0.59
2C	15.9	3.1	0.18	3.84	0.88
2D	24.3	9.1	0.37	4.56	0.52
2E	24.5	5.3	0.31	7.68	1.10
2F	36.2	6.8	0.34	11.76	1.19
2G	26.8	1.2	0.07	3.40	0.71
2H	39.1	1.1	0.09	5.05	0.84
2I	61.7	11.3	0.22	10.08	0.59
2J	20.2	8.3	0.19	7.14	0.93
2K	26.4	1.1	0.15	1.70	0.39

ID	C _{Ge} mg/L	C _{Gs} mg/L	C _L mg/L	No ₃ mg/L	k _{La} min ⁻¹
2L	20.2	1.3	0.07	3.78	0.96
2M	31.2	3.6	0.05	5.52	0.74
2N	31.2	2.8	0.09	5.68	0.83
2O	31.2	3.0	0.10	5.64	0.81
3A	46.7	1.5	0.22	4.52	0.62
3B	41.0	0.1	0.48	4.09	0.53
3C	15.9	2.9	0.11	3.90	0.89
3D	24.3	7.2	0.31	5.13	0.65
3E	24.5	6.3	0.38	7.28	0.98
3F	36.2	6.1	0.36	12.04	1.27
3G	26.8	0.9	0.09	3.44	0.81
3H	39.1	1.5	0.13	5.00	0.76
3I	61.7	12.7	0.24	9.80	0.55
3J	20.2	8.5	0.24	7.02	0.91
3K	26.4	0.8	0.16	1.72	0.45
3L	20.2	1.8	0.14	3.68	0.87
3M	29.0	6.2	0.19	4.48	0.53
3N	29.0	4.8	0.24	4.76	0.63
3O	29.0	5.9	0.15	4.54	0.54

Los valores de k_{La} obtenidos a partir del diseño de experimentos varían entre 0.39 min^{-1} y 1.59 min^{-1} . No se tienen reportes de datos de coeficientes de transferencia de masa para el proceso de flotación con ozono de microalgas. Estos valores se pueden contrastar con el valor reportado en agua de suministro de Ciudad Universitaria, de 0.7 min^{-1} (Nava y Olivares, 2011), un agua procedente de la misma fuente subterránea, pero en ausencia de reacción química. Esta misma agua es la que llega a las PTAR de CU, después del correspondiente uso. Al calcular el factor de aceleración (E: cociente entre el k_{La} con reacción química sobre k_{La} sin reacción química), para la mayor condición de transferencia se obtiene un valor de 2.3, lo que indica el efecto que tienen la reacción química del ozono con los componentes de las microalgas y del agua residual utilizada como medio de cultivo, en la transferencia de masa. A continuación, se presenta el diagrama de Pareto correspondiente, donde se puede observar que el aumento del flujo de gas (Q_G) tiene el mayor efecto sobre el k_{La} .

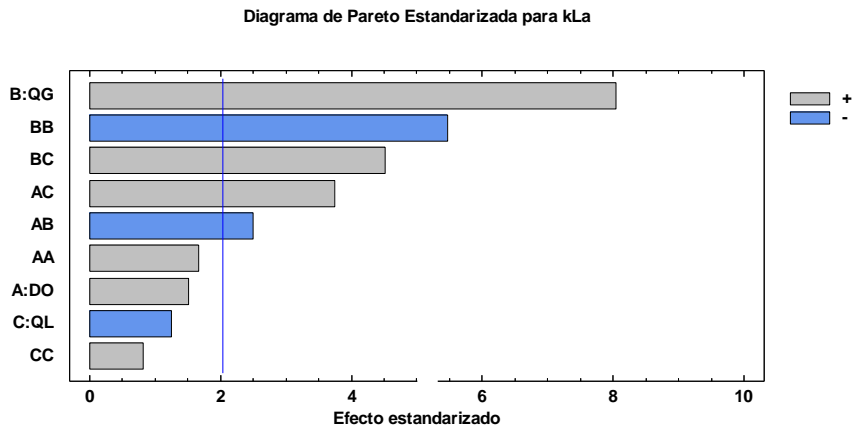


Figura 26: Diagrama de Pareto para k_{La}

Adicionalmente se generaron gráficos de superficie respuesta para analizar el comportamiento del k_{La} en función de la velocidad del flujo de gas (Q_G) y de líquido (Q_L), para las dosis de ozono evaluadas con el fin de analizar los valores obtenidos. En las gráficas de la Figura 27, se presenta el comportamiento del k_{La} en función de Q_G y Q_L para diferentes valores de DO (0.12, 0.15 y 0.18 mgO₃/mg SST).

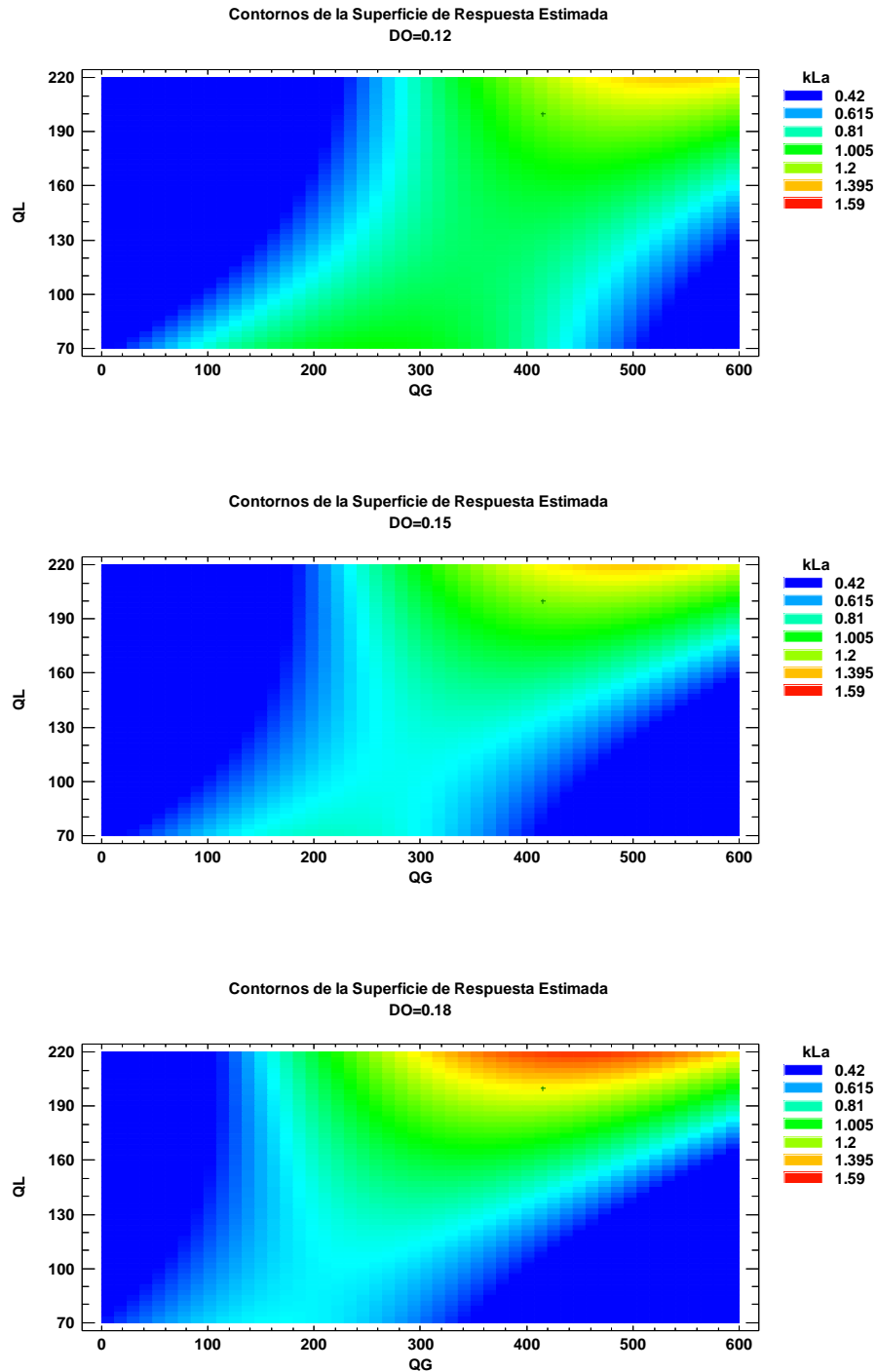


Figura 27: Superficie respuesta para el $k_L a$ vs Q_G y Q_L para diferentes dosis de ozono (DO)

De las gráficas de superficie respuesta se observa que, para todas las dosis probadas, existe una mayor dependencia Q_G en la transferencia de masa de ozono y por lo tanto en los valores del $k_L a$. Los

valores de k_{La} más altos se logran también con la dosis de ozono más elevadas (0.18 mgO₃/L) y esto se atribuye a que se utiliza una mayor concentración de ozono en fase gas y por lo tanto se tiene una mayor presión parcial sobre la fase líquida, para este caso.

Posteriormente, se graficó el coeficiente volumétrico de transferencia de masa en función de la relación Q_G/Q_L (Figura 28). Se puede observar que con una relación 2:1 se obtienen los valores de k_{La} más altos. Para el diseño de contactores de ozono de burbuja fina se recomiendan relaciones $Q_G/Q_L < 1$ (Langlais et al. 1991). Sin embargo, es importante notar que en el caso particular de proceso de ozono-flotación, la velocidad Q_G es un factor importante para lograr la flotación y recuperación de biomasa microalgal, además de la configuración del reactor tipo espumador.

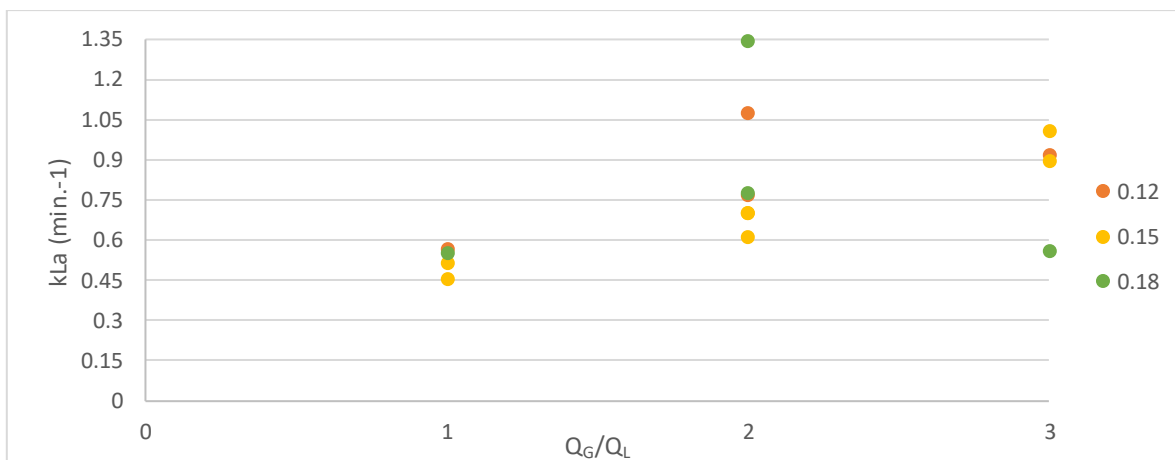


Figura 28: Gráfico de dispersión (k_{La} vs Q_G/Q_L)

Por último, se realizó el gráfico de dispersión de k_{La} en función de la Demanda Química de Oxígeno en el cultivo sometido a flotación con ozono (Figura 29). Se puede notar una clara tendencia a aumentar el valor de k_{La} si aumenta el valor de la DQO, lo es indicativo a que se favorece la transferencia de masa del ozono por la reacción química con la materia oxidable presente en las muestras de cultivo.

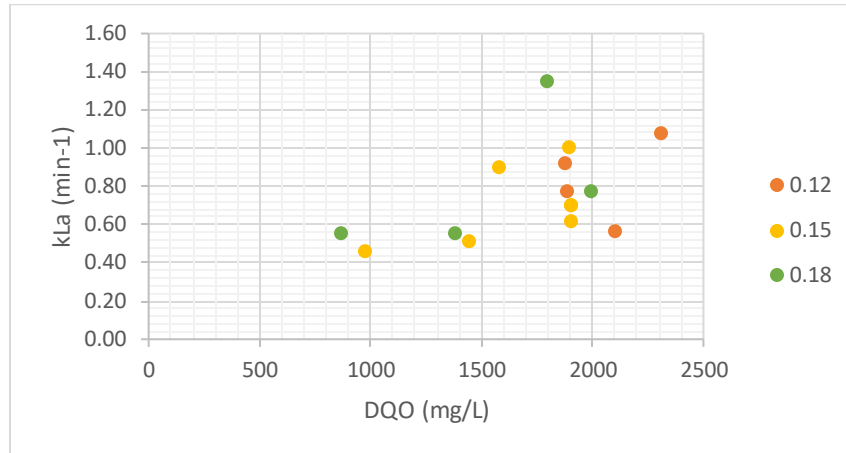


Figura 29: Gráfico de dispersión (kLa vs DQO)

En la siguiente figura se presentan distintas relaciones de C_L (ozono residual en el efluente), con el fin de observar la variación de su comportamiento con base en distintos parámetros. Se calcularon promedios de C_L dependiendo del parámetro y se graficó su DE.

Los resultados de C_L bajo las diferentes condiciones ensayadas presentaron desviaciones estándar importantes debido principalmente a las interferencias del método colorimétrico para medir ozono el ozono disuelto con la turbidez y color de las muestras. No obstante, los resultados mostraron una tendencia consistente con las bases teóricas de transferencia de masa del ozono en agua con respecto a las variables evaluadas. Los resultados se presentan en la **Figura 30**.

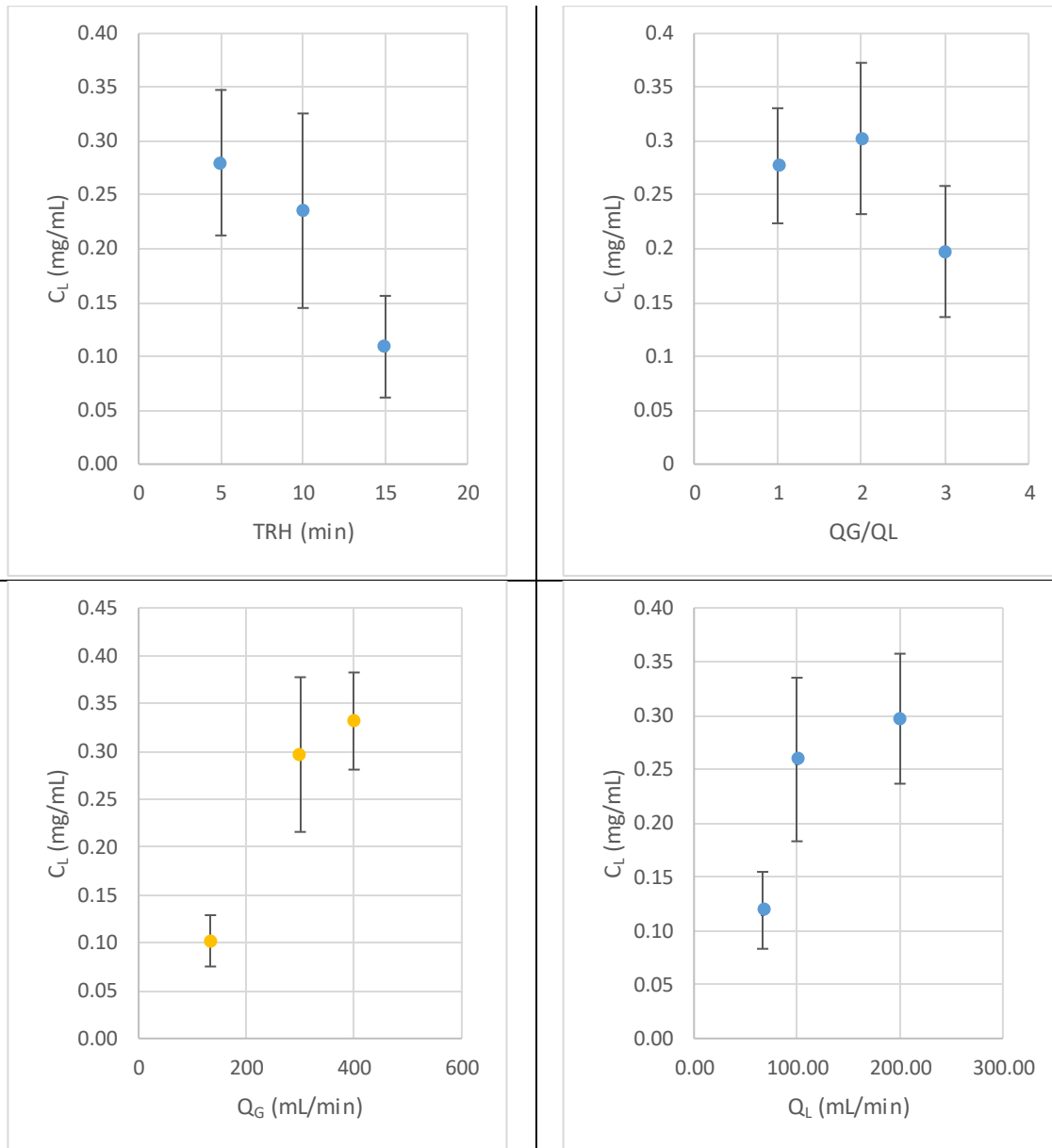


Figura 30: Gráficos de C_L

Se puede observar que la C_L disminuye al aumentar el TRH, esto se puede atribuir a que el ozono permanece más tiempo en el agua y por lo tanto tiene mayor tiempo para reaccionar con la materia presente. Estos últimos resultados coinciden cuando se grafica la C_L en función de Q_L , al aumentar Q_L , disminuye el TRH y por lo tanto el ozono tiene menos tiempo para reaccionar por lo que C_L es mayor. La transferencia de ozono depende en gran medida del contacto entre las fases gas-líquido, principalmente de la relación Q_G/Q_L . Con respecto al comportamiento de C_L vs la relación Q_G/Q_L se puede observar que la C_L más alta se obtuvo con una relación Q_G/Q_L 2:1; cuando dicha relación se incrementa C_L tiende a caer. Al respecto se sabe que la transferencia de masa del ozono al agua,

particularmente en ausencia de reacción química, se ve favorecida con relaciones Q_G/Q_L menores a 1 (Mazzei, et al., 1995).

8.5 Cuantificación de biocompuestos y materia orgánica

En las siguientes tablas se resumen los resultados de la determinación de proteínas, carbohidratos y demanda química de oxígeno (como indicador de la materia orgánica presente) calculados en el cultivo o influente antes de someterse al proceso de ozonación, en el efluente del reactor en continuo y en el cosechado.

8.5.1 Cuantificación de proteínas

La **Tabla 20** contiene los resultados de las pruebas de determinación de la concentración de proteínas con base en el método del reactivo de Biuret (consultar la sección 7.4.3). En las corridas A, B, G, H y K, no se obtuvo fracción cosechada, por lo que no fue posible realizar la determinación de proteínas.

Tabla 20: Resultados de proteínas

ID	Influente	Efluente	Cosechado	ID	Influente	Efluente	Cosechado	ID	Influente	Efluente	Cosechado
	g/L	g/L	g/L		g/L	g/L	g/L		g/L	g/L	g/L
1A	0.8	0.5	-	2A	0.8	0.5	-	3A	0.8	0.5	-
1B	0.7	0.6	-	2B	0.7	0.6	-	3B	0.7	0.7	-
1C	0.6	0.2	21.7	2C	0.6	0.2	24.2	3C	0.6	0.2	23.0
1D	0.5	0.2	8.4	2D	0.5	0.1	12.5	3D	0.5	0.3	8.9
1E	0.5	0.1	6.4	2E	0.7	0.1	9.6	3E	0.7	0.1	7.9
1F	0.4	0.0	0.1	2F	0.5	0.1	8.3	3F	0.5	0.1	8.9
1G	0.8	0.5	-	2G	0.8	0.5	-	3G	0.8	0.5	-
1H	0.7	0.6	-	2H	0.7	0.6	-	3H	0.7	0.5	-
1I	0.6	0.2	13.7	2I	0.6	0.1	12.9	3I	0.6	0.1	14.4
1J	0.5	0.3	0.2	2J	0.5	0.0	6.2	3J	0.5	0.0	6.0
1K	0.6	0.6	-	2K	0.6	0.6	-	3K	0.6	0.6	-
1L	0.4	0.1	12.7	2L	0.8	0.1	12.9	3L	0.8	0.078	12.7
1M	0.6	0.2	16.0	2M	0.4	0.0	1.2	3M	0.4	0.1	2.5
1N	0.6	0.1	13.9	2N	0.4	0.1	1.2	3N	0.4	0.1	2.8
1O	0.6	1.7	18.2	2O	0.4	0.2	1.2	3O	0.4	0.1	3.0

Remoción de Proteínas:

Se realizó el análisis de varianza para la remoción de proteínas. Se obtuvo un valor de $R^2 = 95.19\%$ con un intervalo de confianza del 95 %. El parámetro con más influencia sobre la remoción de proteínas fue TRH con un valor P de 0.0000 y una relación F de 244.00. A continuación (**Tabla 21**), se resume el análisis de varianza de todos los factores con sus interacciones.

Tabla 21: Análisis de varianza para la remoción de proteínas

Fuente	Relación F	Valor P
A:DO	13.78	0.0008
B: QG/QL	217.12	0.0000
C: TRH	244.00	0.0000
AA	90.07	0.0000
AB	6.24	0.0177
AC	3.53	0.0692
BB	38.86	0.0000
BC	46.23	0.0000
CC	0.08	0.7838

$R^2 = 95.19\%$; IC = 95 %

A continuación, se presenta el diagrama de Pareto correspondiente (**Figura 31**), en donde se puede observar que la disminución del TRH tiene el mayor efecto sobre la remoción de proteínas, seguido por el aumento de QG/QL.

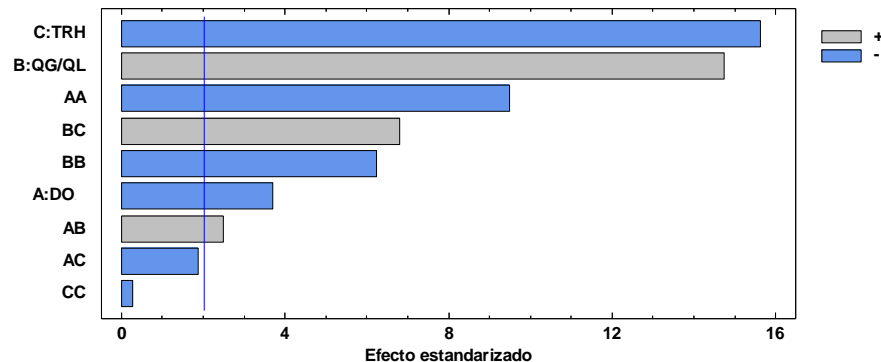


Figura 31: Diagrama de Pareto para remoción de proteínas

Posteriormente, se consideró la DO, el parámetro con menos influencia en la remoción de proteínas, para generar una superficie de respuesta para apreciar el comportamiento de la variable de respuesta con respecto a los otros dos factores, como se muestra en la siguiente Figura generada mediante el software Statgraphics Centurion XVI.

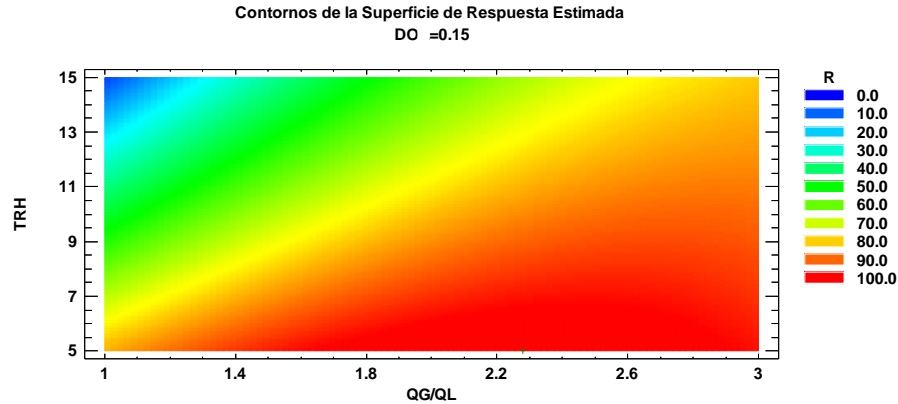


Figura 32: Diagrama de superficie para la remoción de proteínas

Como se puede observar, es necesario trabajar a TRH bajos para eliminar las proteínas del efluente de nuestro sistema, al aumentar la relación volumétrica Q_G/Q_L , podemos trabajar con TRH más largos, hasta aproximadamente 8 TRH.

Optimización de la remoción de proteínas

Como en casos anteriores, se llevó a cabo la optimización para encontrar la mayor remoción posible de proteínas. Así, se encontró que se podría eliminar el 100 % de proteínas empleando los siguientes parámetros.

Valor óptimo = 100.0

Tabla 22: Optimización de la remoción de proteínas

Factor	Bajo	Alto	Óptimo	Variable
DO	0.12	0.18	0.15	CP = 100 %
Q_G/Q_L	1.0	3.0	2.4	
TRH	5.0	15.0	6.3	

Cosecha de Proteínas:

Se realizó el análisis de varianza para la cosecha de proteínas. Se obtuvo un valor de $R^2 = 68.87\%$ con un intervalo de confianza del 95 %. El parámetro con más influencia sobre la cosecha de proteínas fue el aumento de Q_G/Q_L con un valor P de 0.0001 y una relación F de 2340.38. A continuación, se resume el análisis de varianza de todos los factores con sus interacciones.

Tabla 23: Análisis de varianza para la cosecha de proteínas

Fuente	Razón-F	Valor-P
A:DO	0.81	0.3755
B: QG/QL	19.68	0.0001
C: TRH	10.97	0.0022
AA	12.32	0.0013
AB	2.78	0.1049
AC	0.16	0.6939
BB	0.29	0.5969
BC	15.76	0.0004
CC	9.78	0.0037

R² = 68.87 %, IC = 95 %

A continuación, se presenta el diagrama de Pareto correspondiente (**Figura 33**), en donde se puede observar que el aumento del parámetro Q_G/Q_L tiene el mayor efecto sobre la cosecha de proteínas, sin embargo, los demás parámetros también tienen un efecto significativo como la interacción QG/QL con TRH, la DO de forma cuadrática, el TRH por sí solo y, finalmente, el TRH de forma cuadrática.

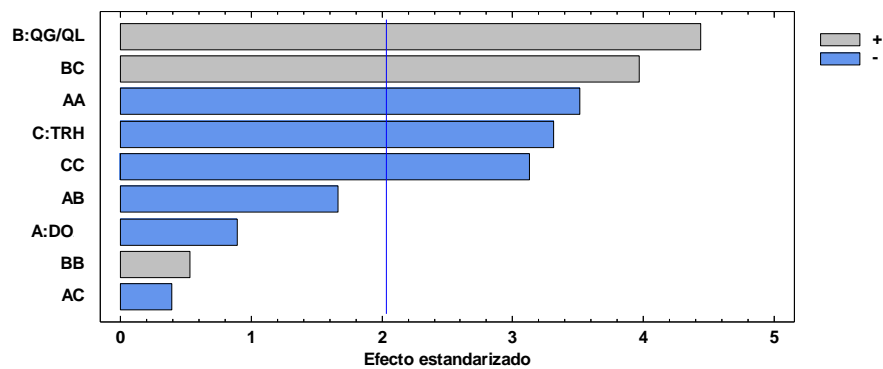


Figura 33: Diagrama de Pareto para la cosecha de proteínas

Posteriormente, se consideró la DO, el parámetro con menos influencia en la cosecha de proteínas, para generar una superficie de respuesta para apreciar el comportamiento de la variable de respuesta con respecto a los otros dos factores, como se muestra en la siguiente figura generada mediante el software Statgraphics Centurion XVI.

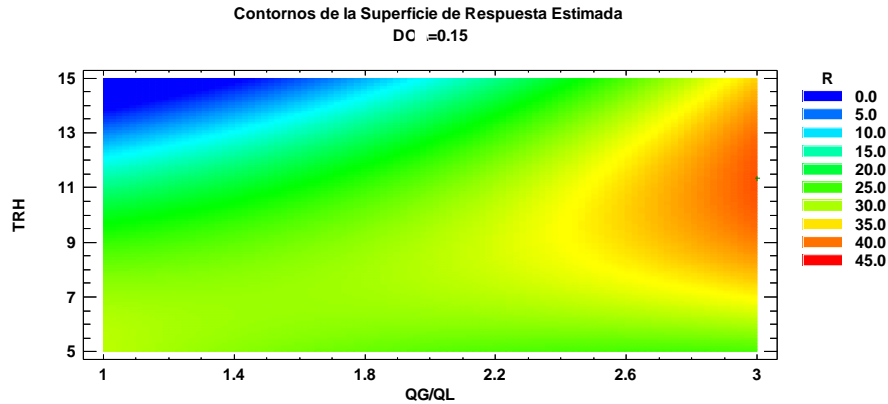


Figura 34: Superficie de respuesta para la cosecha de proteínas

Como se puede observar, necesitamos aumentar la relación volumétrica Q_G/Q_L para obtener la mayor cantidad de proteínas en la cosecha, asimismo, es necesario trabajar en TRH medios, ya que, como se muestra en la figura, si los aumentamos, disminuimos la cantidad de proteínas cosechadas, esto puede ser debido a la oxidación de las mismas ya que permanecen mucho tiempo en el reactor.

Optimización de la cosecha de proteínas

Se llevó a cabo la optimización para encontrar la mayor cosecha posible de proteínas. Así, se encontró que se podría cosechar hasta un **45.5 %** de proteínas empleando los siguientes parámetros.

Tabla 24: Optimización de la cosecha de proteínas

Factor	Bajo	Alto	Óptimo	Variable
DO	0.12	0.18	0.140099	C = 45.5 %
Q_G/Q_L	1.0	3.0	3.0	
TRH	5.0	15.0	11.3507	

Se agruparon los datos de porcentaje de remoción de proteínas y el porcentaje de cosecha respectivamente, por nivel de dosis de ozono y se calculó un promedio simple con lo que se generó la siguiente gráfica.

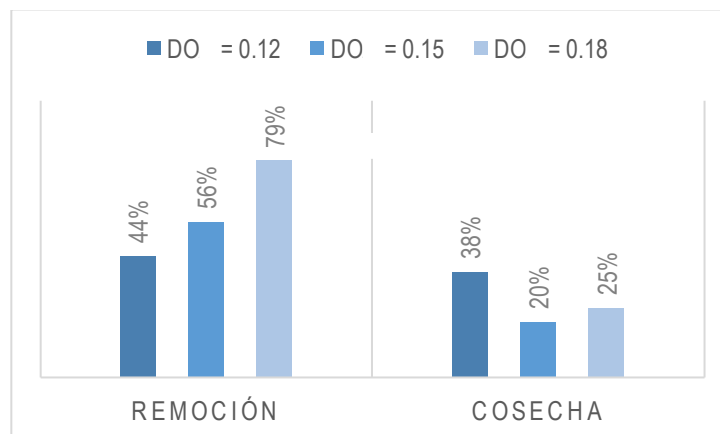


Figura 35: Porcentaje de remoción de proteínas vs porcentaje de cosecha por flotación con ozono.

De la **Figura 35** se concluye que al incrementar la DO se tiene mayor remoción de proteínas, sin embargo se tienen una reducción en el porcentaje de proteína cosechada, esto significa que se incrementa la remoción por oxidación lo cual no es deseable para el proceso de cosechado por flotación con ozono. Los resultados más favorables se obtienen con una dosis de ozono aplicada (DOA) de 0.12 mg O₃/mg SST, con la cual se cosecha el 38% de la proteína removida y solo un 6% es oxidada. La condición más desfavorable se obtiene con la DO más alta, donde el 54% del total de proteína removida, es oxidada con ozono.

8.5.2 Cuantificación de carbohidratos

La **Tabla 25** contiene los resultados de las pruebas de determinación de carbohidratos con base en el método de hidrólisis ácida (consultar la sección 7.4.3). En las corridas A, B, G, H y K, no se obtuvo fracción cosechada, por lo que no fue posible realizar la determinación de proteínas.

Tabla 25: Resultados de carbohidratos

ID	Inflente	Efluente	Cosechado	ID	Inflente	Efluente	Cosechado	ID	Inflente	Efluente	Cosechado
	mg/L	mg/L	mg/L		mg/L	mg/L	mg/L		mg/L	mg/L	mg/L
1A	66.5	24.7	-	2A	66.5	21.7	-	3A	66.5	23.1	-
1B	26.0	8.8	-	2B	26.0	5.9	-	3B	26.0	7.6	-
1C	92.1	35.1	2743.2	2C	92.1	35.9	2691.0	3C	92.1	37.7	3129.3
1D	66.2	13.5	1472.2	2D	66.2	18.4	2612.4	3D	66.2	18.7	1508.1
1E	53.6	33.8	88.3	2E	38.6	26.2	1571.4	3E	38.6	21.0	1273.0
1F	60.0	49.2	110.5	2F	67.6	14.2	1254.6	3F	67.6	13.6	1312.0
1G	55.0	26.4	-	2G	55.0	21.5	-	3G	55.0	24.9	-
1H	50.9	41.8	-	2H	50.9	36.8	-	3H	50.9	40.3	-
1I	68.7	25.9	1770.8	2I	68.7	24.3	1767.3	3I	68.7	31.6	1795.1
1J	53.6	30.9	91.3	2J	67.6	14.5	1175.2	3J	67.6	32.4	975.4
1K	20.1	14.6	-	2K	20.1	15.6	-	3K	20.1	14.1	-
1L	48.0	17.4	2559.6	2L	62.1	12.7	1931.9	3L	62.1	13.08	2310.1
1M	55.6	24.4	2365.0	2M	58.9	21.7	1965.0	3M	48.0	23.4	1628.2
1N	55.6	24.1	2387.1	2N	58.9	42.0	1251.4	3N	48.0	19.4	1585.0
1O	55.6	27.7	2375.6	2O	58.9	13.9	1306.1	3O	48.0	19.7	1612.4

Remoción de Carbohidratos:

Se realizó el análisis de varianza para la remoción de carbohidratos. Se obtuvo un valor de $R^2 = 84.54\%$ con un intervalo de confianza del 95%. El parámetro con más influencia sobre la remoción de carbohidratos fue la interacción de DO con TRH con un valor P de 0.0000 y una relación F de 68.89. En la siguiente Tabla se resume el análisis de varianza de todos los factores con sus interacciones.

Tabla 26: Análisis de varianza para la remoción de carbohidratos

Fuente	Razón-F	Valor-P
A:DO	4.73	0.0368
B: QG/QL	8.18	0.0073
C: TRH	15.23	0.0004
AA	1.04	0.3142
AB	0.68	0.4140
AC	68.89	0.0000
BB	7.35	0.0106
BC	40.13	0.0000
CC	29.14	0.0000

$R^2 = 84.54\%$; IC = 95%

A continuación, se presenta el diagrama de Pareto correspondiente (**Figura 36**), en donde se puede observar que la disminución de la interacción DO y TRH tiene el mayor efecto sobre la remoción de carbohidratos. El parámetro simple que tiene más efecto sobre la remoción es la disminución del TRH.

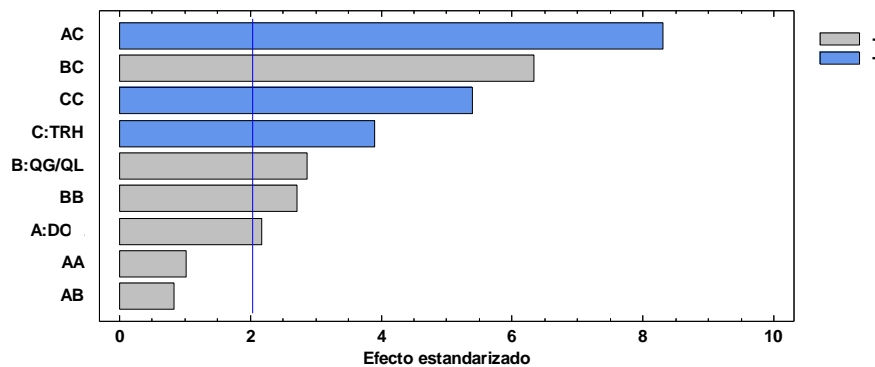


Figura 36: Diagrama de Pareto para la remoción de carbohidratos

Para generar la superficie de respuesta, se consideró la relación volumétrica y se puede apreciar el comportamiento de la variable de respuesta con respecto a los otros dos factores (TRH y DO), como se muestra en la siguiente figura generada mediante el software Statgraphics Centurion XVI.

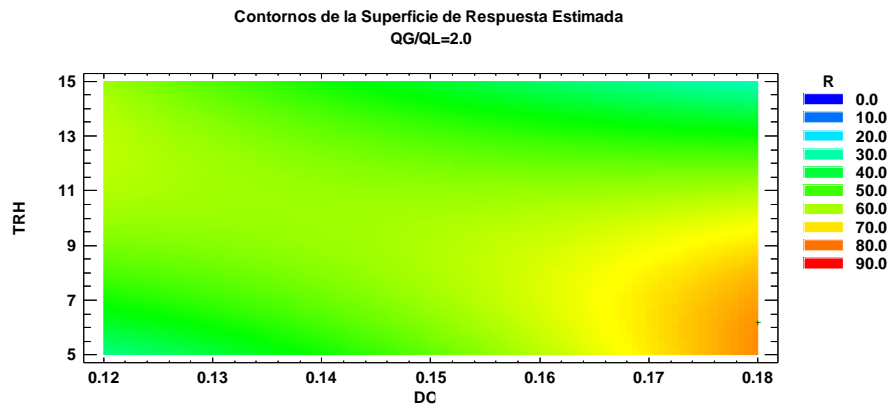


Figura 37: Superficie de respuesta para la remoción de carbohidratos

En este caso, se puede notar claramente que necesitamos aumentar la DO para lograr una remoción de carbohidratos cercana al 80 % y, nuevamente, empleando TRH bajos. Por el contrario, nos mantendríamos en una zona de remoción entre 50 y 70 %.

Optimización de la remoción de carbohidratos

Se llevó a cabo la optimización para encontrar la mayor remoción posible de carbohidratos. Así, se encontró que se podría eliminar hasta un **87.5 %** de carbohidratos empleando los siguientes parámetros.

Tabla 27: Optimización de la remoción de carbohidratos

Factor	Bajo	Alto	Óptimo	Variable
DO	0.12	0.18	0.18	R = 87.5
QG/QL	1.0	3.0	1.0	
TRH	5.0	15.0	6.2	

Cosecha de Carbohidratos:

Se realizó el análisis de varianza para la cosecha de carbohidratos. Se obtuvo un valor de $R^2 = 90.94 \%$ con un intervalo de confianza del 95 %. El parámetro con más influencia sobre la cosecha de carbohidratos fue la interacción de Q_G/Q_L con ella misma con un valor P de 0.0000 y una relación F de 125.90. En la siguiente Tabla se resume el análisis de varianza de todos los factores con sus interacciones.

Tabla 28: Análisis de varianza para la cosecha de carbohidratos

Fuente	Razón-F	Valor-P
A:DO	4.97	0.0326
B: Q _G /Q _L	35.61	0.0000
C: TRH	16.85	0.0002
AA	125.90	0.0000
AB	0.45	0.5089
AC	6.18	0.0181
BB	53.43	0.0000
BC	52.49	0.0000
CC	64.20	0.0000

R² = 90.94 %; IC = 95 %

En el diagrama de Pareto correspondiente (**Figura 38**), se puede observar que la disminución de la interacción Q_G/Q_L con ella misma tiene el mayor efecto sobre la cosecha de carbohidratos. El parámetro simple que tiene más efecto sobre la remoción es el aumento de Q_G/Q_L.

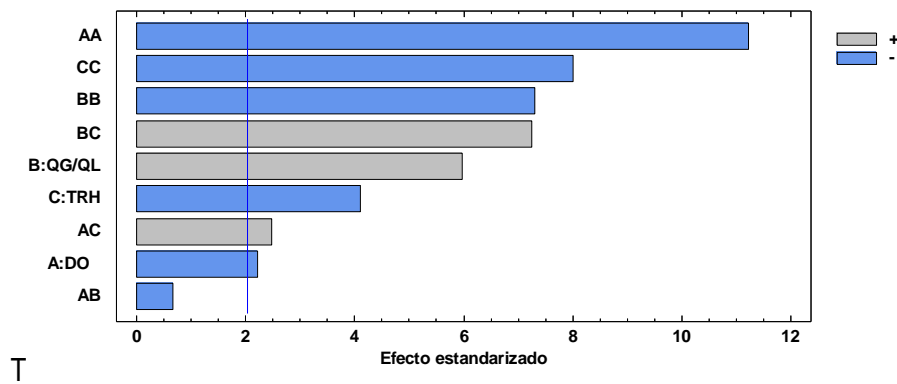


Figura 38: Diagrama de Pareto para la cosecha de carbohidratos

Para generar la superficie de respuesta, se consideró la relación volumétrica y se puede apreciar el comportamiento de la variable de respuesta con respecto a los otros dos factores (TRH y DO), como se muestra en la siguiente figura generada mediante el software Statgraphics Centurion XVI.

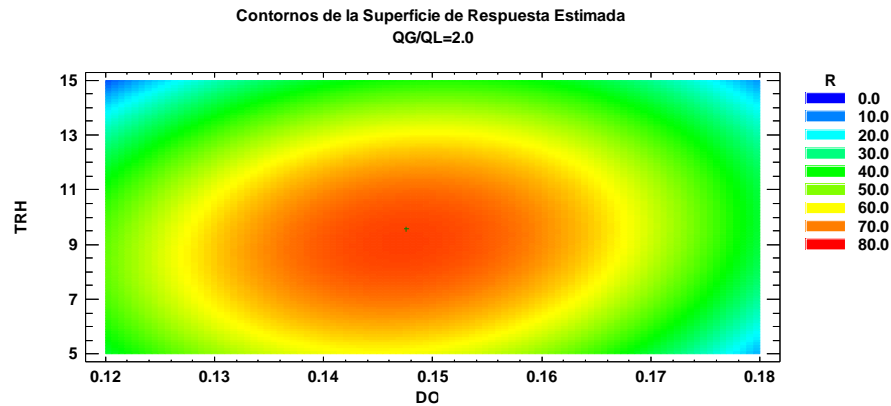


Figura 39: Superficie de respuesta para la cosecha de carbohidratos

En este caso, se puede apreciar que la cosecha de carbohidratos puede mejorarse con DO cercanas a 0.15 mg O₃/mg SST y TRH entre 7 y 11 minutos, alcanzando cosechas de entre 70 y 80 %.

Optimización de la cosecha de carbohidratos

Se llevó a cabo la optimización para encontrar la mayor cosecha posible de carbohidratos. Así, se encontró que se podría cosechar hasta un **75.7 %** de carbohidratos empleando los siguientes parámetros.

Tabla 29: Optimización de la cosecha de carbohidratos

Factor	Bajo	Alto	Óptimo	Variable
DO	0.12	0.18	0.15	C = 75.7
Q _G /Q _L	1.0	3.0	2.2	
TRH	5.0	15.0	9.6	

Se agruparon los datos de remoción y cosecha de carbohidratos por nivel de dosis de ozono y se calculó un promedio simple con lo que se generó la gráfica 40 en la que se observa con claridad que la dosis de ozono más alta (0.18 mg O₃/mg SST) es la que produce un mayor porcentaje de cosecha (64 %) de carbohidratos. Podemos asumir que se debe a que una mayor DOA representa una mayor concentración de O₃ que oxida de mejor forma la pared celular de las microalgas y, de esta forma se liberan los carbohidratos que posteriormente se podrían valorizar.

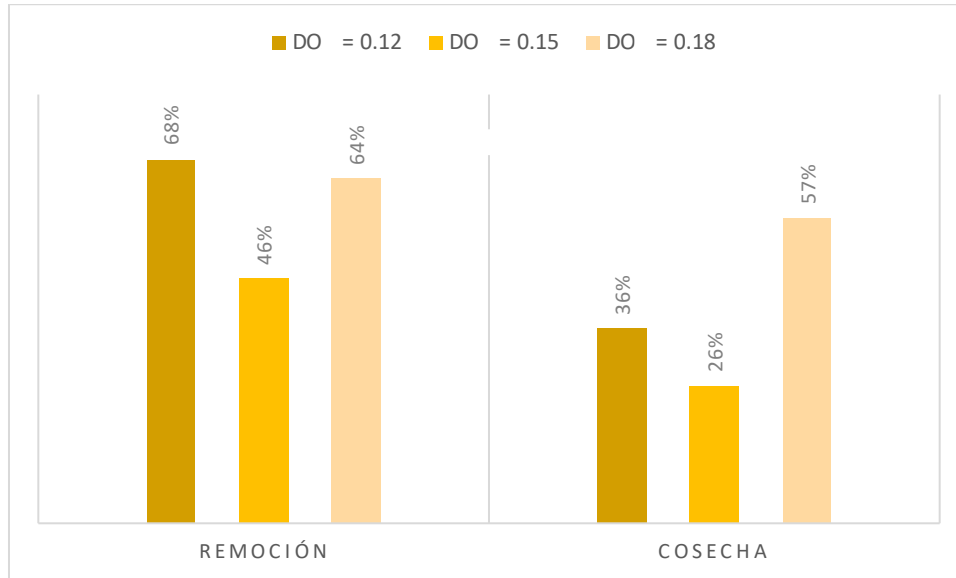


Figura 40: Porcentaje de remoción de carbohidratos vs porcentaje de cosecha.

En la **Figura 40** se puede apreciar que la mejor condición para la cosecha de carbohidratos es con la DO más alta, en la que se pueden recuperar el 57 % de los carbohidratos y obtener una alta remoción de los mismos en el efluente. Al relacionarlo con la DO más baja (0.12 O₃/mg SST) se puede tener una remoción mayor pero una cosecha menor que el caso anterior, esto se puede deber a las diferentes condiciones de operación y a un proceso de oxidación de los carbohidratos.

8.5.3 Cuantificación de materia orgánica

La **Tabla 20** contiene los resultados de las pruebas de determinación de DQO que funcionó como indicador indirecto del contenido de materia orgánica (consultar la sección 7.4.3). En las corridas A, B, G, H y K, no se obtuvo cosechado por flotación con ozono, por lo que no fue posible obtener el resultado respectivo de DQO.

Tabla 30: Resultados de DQO

ID	Influyente	Efluente	Cosechado	ID	Influyente	Efluente	Cosechado	ID	Influyente	Efluente	Cosechado
	mg/L	mg/L	mg/L		mg/L	mg/L	mg/L		mg/L	mg/L	mg/L
1A	526	350	-	2A	526	301	-	3A	526	259	-
1B	217	131	-	2B	217	183	-	3B	217	162	-
1C	468	189		2C	468	202	17836	3C	468	217	18070
1D	344	115	9328	2D	344	103	16330	3D	344	121	8201
1E	573	166	9168	2E	578	143	10953	3E	578	128	7761
1F	496	205	7688	2F	425	153	8749	3F	425	138	8658
1G	472	296	-	2G	472	271	-	3G	472	245	-
1H	499	507	-	2H	499	329	-	3H	499	411	-
1I	361	59	9609	2I	361	101	10181	3I	361	102	10758
1J	573	223	8595	2J	425	124	6344	3J	425	154	6708
1K	244	142	-	2K	244	176	-	3K	244	102	-
1L	480	80	8753	2L	351	22	9984	3L	351	95	9826
1M	522	466	7153	2M	422	172	3929	3M	480	160	2468
1N	522	475	6989	2N	422	286	2805	3N	480	181	2426
1O	522	438	7293	2O	422	203	2897	3O	480	175	2520

Remoción de DQO:

Se realizó el análisis de varianza para la remoción de DQO. Se obtuvo un valor de $R^2 = 72.0\%$ con un intervalo de confianza del 95 %. El parámetro con más influencia sobre la remoción de DQO fue TRH con un valor P de 0.0001 y una relación F de 21.08. En la siguiente Tabla se resume el análisis de varianza de todos los factores con sus interacciones.

Tabla 31: Análisis de varianza para la remoción de DQO

Fuente	Razón-F	Valor-P
A:DO	2.89	0.0988
B: Q _G /Q _L	19.15	0.0001
C: TRH	21.08	0.0001
AA	9.45	0.0042
AB	3.31	0.0779
AC	0.20	0.6580
BB	4.28	0.0464
BC	14.13	0.0007
CC	8.09	0.0076

Empleando el diagrama de Pareto correspondiente (**Figura 41**), se puede observar que la disminución de TRH tiene el mayor efecto sobre la remoción de DQO.

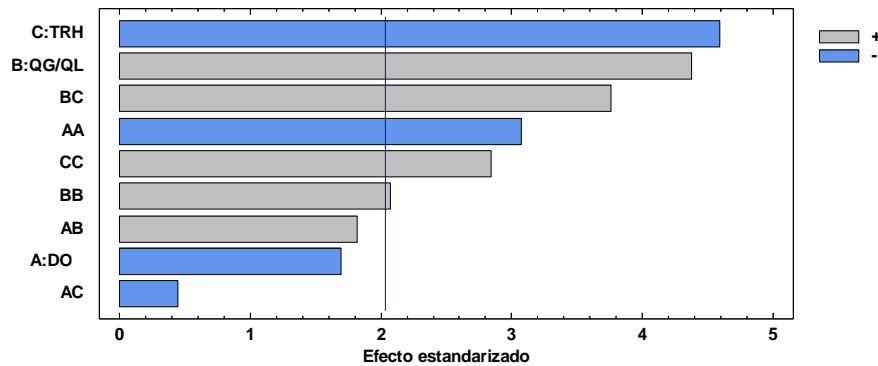


Figura 41: Diagrama de Pareto para la remoción de DQO

Se generó la superficie de respuesta tomando en consideración la DO (menor efecto sobre la variable), para poder apreciar el comportamiento de la variable de respuesta con respecto a los otros dos factores, como se muestra en la siguiente figura generada mediante el software Statgraphics Centurion XVI.

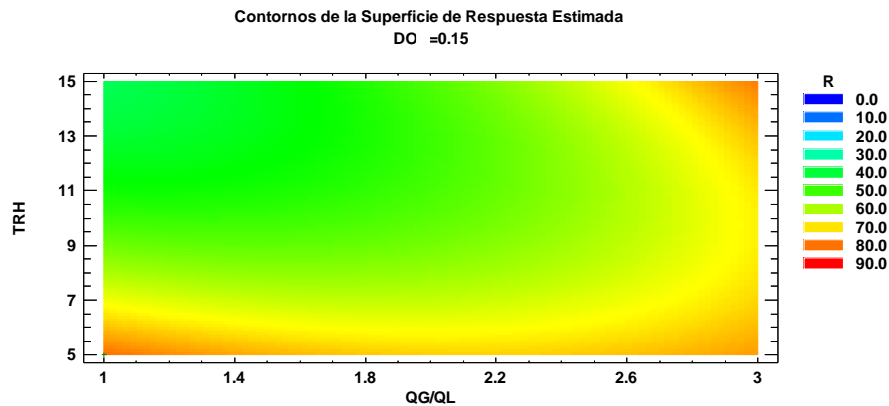


Figura 42: Superficie de respuesta para la remoción de DQO

Al observar la superficie generada, se puede apreciar que para obtener mayores remociones de DQO debemos de trabajar a TRH bajos, 5 minutos, sin importar la relación volumétrica. Sin embargo, al aumentar al máximo (de este estudio) la relación volumétrica, podemos observar que podemos trabajar a distintos TRH y obtener remociones similares.

Optimización de la remoción de DQO:

Se llevó a cabo la optimización para encontrar la mayor remoción posible de DQO. Así, se encontró que se podría eliminar hasta un **81.6 %** de DQO empleando los siguientes parámetros.

Tabla 32: Optimización de remoción de DQO

Factor	Bajo	Alto	Óptimo	Variable
DO	0.12	0.18	0.14	R = 81.6 %
QG/QL	1.0	3.0	1.0	
TRH	5.0	15.0	5.0	

Cosecha de DQO:

Se realizó el análisis de varianza para la cosecha de DQO. Se obtuvo un valor de $R^2 = 78.0\%$ con un intervalo de confianza del 95 %. El parámetro con más influencia sobre la cosecha de DQO fue Q_G/Q_L con un valor P de 0.0000 y una relación F de 43.88. En la siguiente Tabla se resume el análisis de varianza de todos los factores con sus interacciones.

Tabla 33: Análisis de varianza para la cosecha de DQO

Fuente	Razón-F	Valor-P
A:DO	0.26	0.6117
B: QG/QL	42.88	0.0000
C: TRH	18.48	0.0001
AA	4.16	0.0496
AB	0.60	0.4449
AC	0.00	0.9616
BB	15.36	0.0004
BC	32.12	0.0000
CC	0.64	0.4310

$R^2 = 78.0 \%$; IC = 95 %

Empleando el diagrama de Pareto correspondiente (Figura 43), se puede observar que el aumento de QG/QL tiene el mayor efecto sobre la cosecha de DQO.

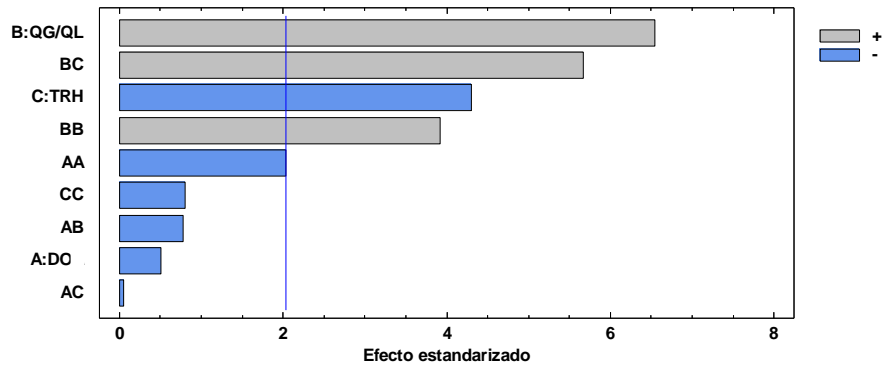


Figura 43: Diagrama de Pareto para la cosecha de DQO

Se generó la superficie de respuesta tomando en consideración la DO (menor efecto sobre la variable), para poder apreciar el comportamiento de la variable de respuesta con respecto a los otros dos factores, como se muestra en la siguiente figura generada mediante el software Statgraphics Centurion XVI.

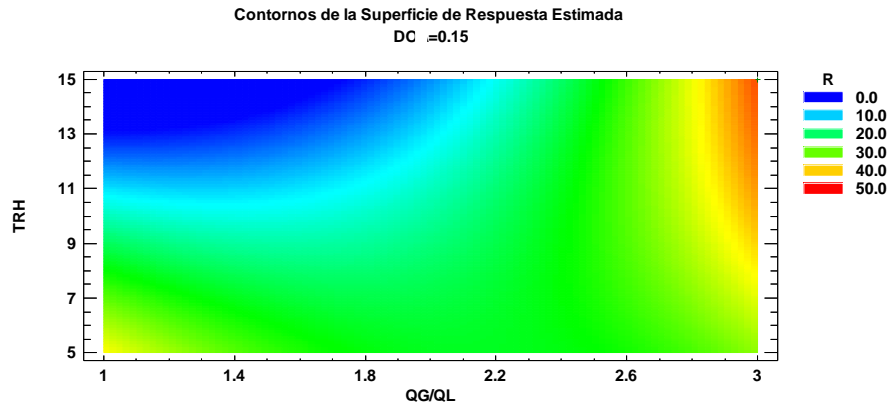


Figura 44: Superficie de respuesta para la cosecha de DQO

En este caso podemos notar claramente que la cosecha de DQO está relacionada a una relación volumétrica alta, junto con TRH largos, de lo contrario obtendríamos bajos valores de recuperación.

Optimización de la cosecha de DQO:

Se llevó a cabo la optimización para encontrar la mayor cosecha posible de DQO. Así, se encontró que se podría cosechar hasta un **46.5 %** de DQO empleando los siguientes parámetros.

Tabla 34: Optimización de la cosecha de DQO

Factor	Bajo	Alto	Óptimo	Variable
DO	0.12	0.18	0.141601	C = 46.5
Q _G /Q _L	1.0	3.0	3.0	
TRH	5.0	15.0	15.0	

Se agruparon los datos de remoción y cosecha de DQO por nivel de dosis de ozono y se calculó un promedio simple con lo que se generó la siguiente gráfica.

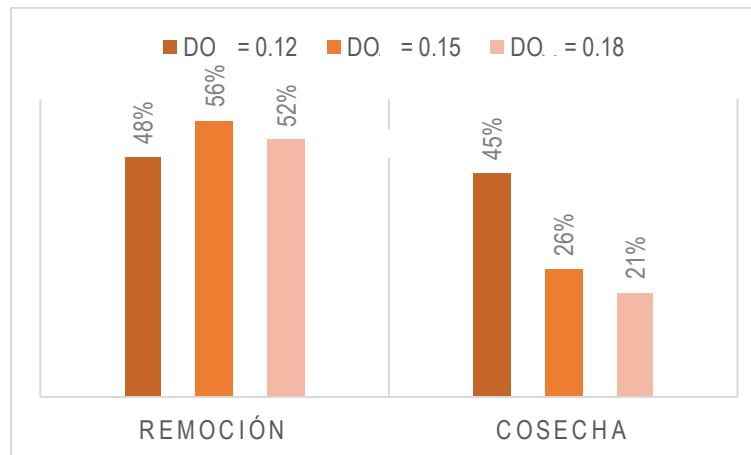


Figura 45: Porcentaje de remoción de DQO vs cosecha de DQO.

Al igual que las proteínas, la condición más favorable del proceso de ozonoflotación, para la cosecha de materia medida como DQO, es con la DO más baja (0.12 O₃/mg SST), ya que con la que se obtiene el mayor porcentaje de cosecha. Con la dosis más alta, el 31% de la DQO es removida mediante oxidación química con ozono.

8.6 Pruebas de optimización

A continuación, se realizaron las pruebas finales con los parámetros que arrojó el modelo estadístico como valores óptimos, para cosecha de biomasa microalgal, eficiencia de transferencia de ozono y ambos. Se realizaron tres ensayos con ciclos de operación de 5 horas lo que equivale a 20 tiempos de retención hidráulicos de 15 min, para evaluar la operación del proceso de flotación con ozono en modo continuo.

En las siguientes tablas se presentan los resultados promedio correspondientes a los experimentos que se llevaron a cabo.

Tabla 35: Optimización de cosecha de biomasa microalgal

Núm. de repetición	DO mg O ₃ /mg SST	Q _g /Q _L -	TRH min	T %	R %	C %
1	0.15	3	15	87.2	87.7	69.9
2	0.15	3	15	86.7	85.3	65.9
3	0.15	3	15	88.6	87.2	70.8
Promedio				87.5	86.1	68.9

T: eficiencia de transferencia de ozono; C: porcentaje de cosecha de sólidos suspendidos totales; R: porcentaje de remoción de sólidos suspendidos totales.

Tabla 36: Optimización de eficiencia de transferencia de ozono

Núm. de repetición	DO mg O ₃ /mg SST	Q _g /Q _L -	TRH min	T %	R %	C %
1	0.12	2	15	97.6	86.0	47.7
2	0.12	2	15	98.4	85.6	45.1
3	0.12	2	15	97.2	86.4	45.8
Promedio				97.6	86.0	46.2

T: eficiencia de transferencia de ozono; C: porcentaje de cosecha de sólidos suspendidos totales; R: porcentaje de remoción de sólidos suspendidos totales.

Tabla 37: Optimización de cosecha de biomasa microalgal y eficiencia de transferencia de ozono

Núm. de repetición	DO mg O ₃ /mg SST	Q _g /Q _L -	TRH min	T %	R %	C %
1	0.14	3	15	94.9	86.6	65.6
2	0.14	3	15	90.9	85.5	69.5
3	0.14	3	15	93.7	86.3	66.3
Promedio				93.2	86.1	67.1

T: eficiencia de transferencia de ozono; C: porcentaje de cosecha de sólidos suspendidos totales; R: porcentaje de remoción de sólidos suspendidos totales.

En la siguiente gráfica de barras, se representan los porcentajes promedio de la eficiencia de transferencia de ozono y los porcentajes promedio de la cosecha de biomasa microalgal de los tres experimentos realizados.

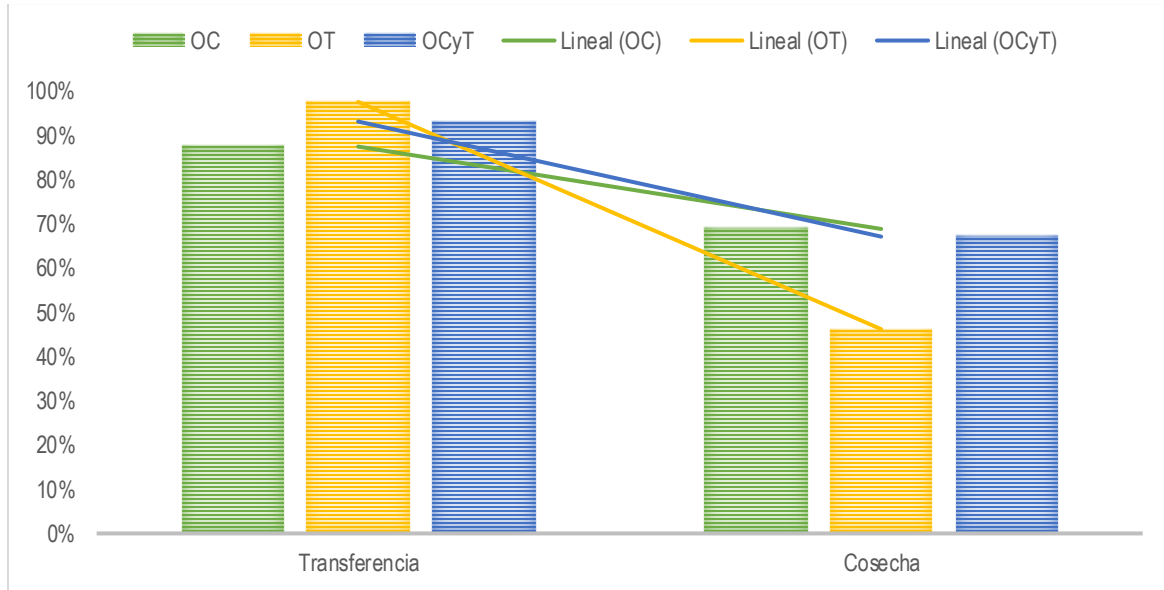


Figura 46: Optimización de Cosecha y Eficiencia de Transferencia en modo continuo

Como se puede observar en las líneas de tendencia, la mayor pendiente corresponde al experimento OT, con la mayor transferencia y menor cosecha, las pendientes de OC y OCyT son similares, pero cabe destacar que la diferencia entre los porcentajes de cosecha no es muy importante (68.9 % y 67.1 %, respectivamente), contrario a lo que ocurre con los porcentajes de transferencia que varía de un 87.5 % en el caso de OC, frente a un 93.2 % en el caso de OCyT. Por lo que se puede concluir que no es necesario buscar la optimización de T, sino de C, ya que, al optimizar esta última variable de respuesta, se obtiene una buena T, como ya se mencionó.

8.6.1 Optimización de biocompuestos y materia orgánica

Así como se realizó en la primera etapa de experimentación, se realizó el mismo análisis correspondiente a proteínas, carbohidratos y demanda química de oxígeno. A continuación, se presentan los resultados.

Tabla 38: Biocompuestos en pruebas de optimización

ID	Proteínas	Cultivo	Fondos	Recuperado	Carbohidratos	Cultivo	Fondos	Recuperado	DQO	Cultivo	Fondos	Recuperado
		g/L	g/L	g/L		mg/L	mg/L	mg/L		mg/L	mg/L	mg/L
OC1		1.3	0.9	19.8		184.2	21.0	9988.2		1065	220	58824
OC2		1.3	1.0	17.8		184.2	27.1	9854.7		1065	226	57941
OC3		1.3	1.0	17.8		184.2	28.5	9971.3		1065	222	57308
Promedio		1.3	1.0	18.5		184.2	25.5	9938.1		1065	223	58024
OT1		1.3	0.9	13.7		88.1	22.5	2398.6		502	177	14836
OT2		1.3	1.0	10.8		88.1	22.4	2340.8		502	201	14540
OT3		1.3	0.8	11.9		88.1	21.0	2496.9		502	195	15008
Promedio		1.3	0.9	12.1		88.1	21.9	2412.1		502	191	14795
OCyT1		1.7	1.1	20.3		65.7	15.1	2761.1		488	227	20721
OCyT2		1.79	1.1	21.0		65.7	14.6	2907.6		488	232	19327
OCyT3		1.7	1.1	20.9		65.7	14.4	2833.9		488	233	21699
Promedio		1.7	1.1	20.7		65.7	14.7	2834.2		488	231	20582

Se realizó un balance de los compuestos analizados en cada experimento como se indica en la siguiente tabla, además se realizó una gráfica para representar la recuperación de cada compuesto en los tres experimentos.

Tabla 39: Balance de biocompuestos en pruebas de optimización

ID	Proteínas	Cultivo	Fondos	Recuperado	Carbohidra	Cultivo	Fondos	Recuperado	DQO	Cultivo	Fondos	Recuperado
		g	g	g		g	g	g		g	g	g
OC		26.0	19.2	5.1		3.7	0.5	2.7		21.3	4.5	16.0
OT		26.0	17.8	3.8		1.8	0.4	0.7		10.0	3.8	4.6
OCyT		33.8	22.1	7.1		1.3	0.3	1.0		9.8	4.6	7.0

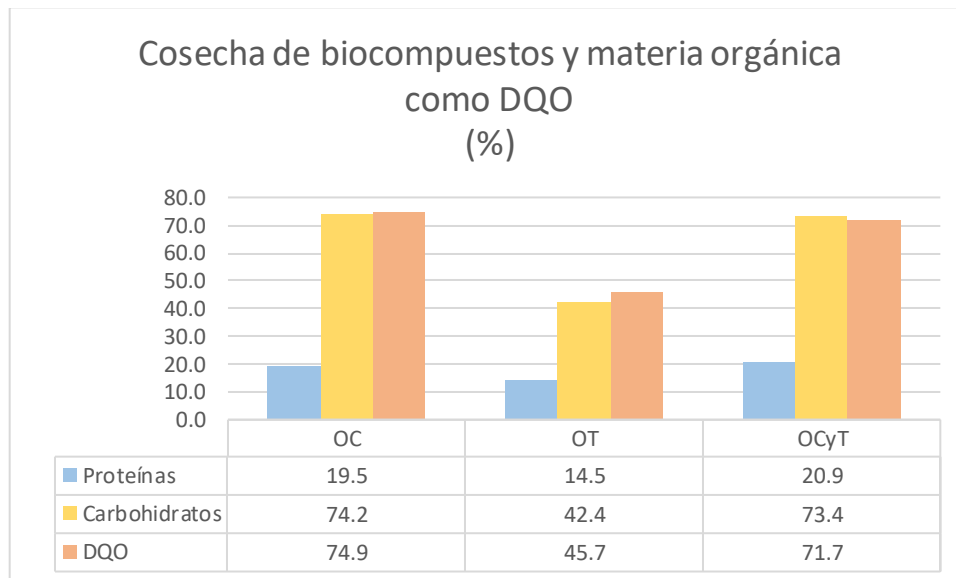


Figura 47: Cosecha de biocompuestos y materia orgánica medida como DQO en pruebas de optimización

Como se puede observar la cosecha de proteínas es muy baja en comparación con la de carbohidratos y DQO, pero el simple hecho de poderlas liberar al romper la pared celular de la microalga es de gran ayuda, ya que como se indicó anteriormente, sirve como surfactante y facilita la flotación para recuperar biomasa. Por el contrario, utilizamos la cosecha de carbohidratos como un indicador de los demás biocompuestos de interés como los lípidos; ya que poseen estructuras similares compuestas de Carbono, Hidrógeno y Oxígeno; y se puede observar que se obtienen recuperaciones de más del 70 % en OC y OCyT; en específico, en el experimento que optimiza tanto la cosecha de biomasa como la eficiencia transferencia de ozono se obtuvo la menor cosecha de carbohidratos (73.4 %).

8.6.2 Determinación de k_{La} en pruebas de optimización

Adicionalmente, se llevó a cabo la determinación de k_{La} en esta etapa de pruebas, a continuación, se presentan los resultados.

Tabla 40: Determinación de k_{La} en pruebas de optimización

ID	C_{Ge} mg/L	C_{Gs} mg/L	C_L mg/L	No_3 mg/L	K_{La} min^{-1}
OC1	21.1	2.7	0.44	3.68	0.8
OC2	21.1	2.8	0.43	3.66	0.78
OC3	21.1	2.4	0.47	3.74	0.86
k_{La} promedio		0.81		DE	0.04
OT1	25	0.6	0.28	3.34	1.26
OT2	25	0.4	0.3	3.37	1.39
OT3	25	0.7	0.31	3.32	1.16
k_{La} promedio		1.26		DE	0.12
OCyT1	17.5	0.9	0.26	3.32	1.23
OCyT2	17.5	1.6	0.26	3.18	0.91
OCyT3	17.5	1.1	0.24	3.28	1.09
k_{La} promedio		1.08		DE	0.16

En este caso se obtuvieron valores de k_{La} con menos dispersión, a comparación de la primera etapa de pruebas. En los tres casos se puede notar un valor mayor de k_{La} al reportado por (Nava y Olivares, 2011) para agua potable ($0.7 min^{-1}$). Lo que indica claramente, la presencia de una demanda de ozono, presuntamente debido a reacciones químicas.

Los factores de aceleración (E) correspondientes para cada experimento son los siguientes:

$$\begin{aligned}
 OC &= 1.2, \\
 OT &= 1.8 \text{ y} \\
 OCyT &= 1.5.
 \end{aligned}$$

Cabe señalar que el valor más alto corresponde al experimento en el que se favoreció la transferencia de masa, el más bajo en el que se favoreció la cosecha de biomasa microalgal y el valor medio es el del experimento donde se favorecieron ambas variables de respuesta.

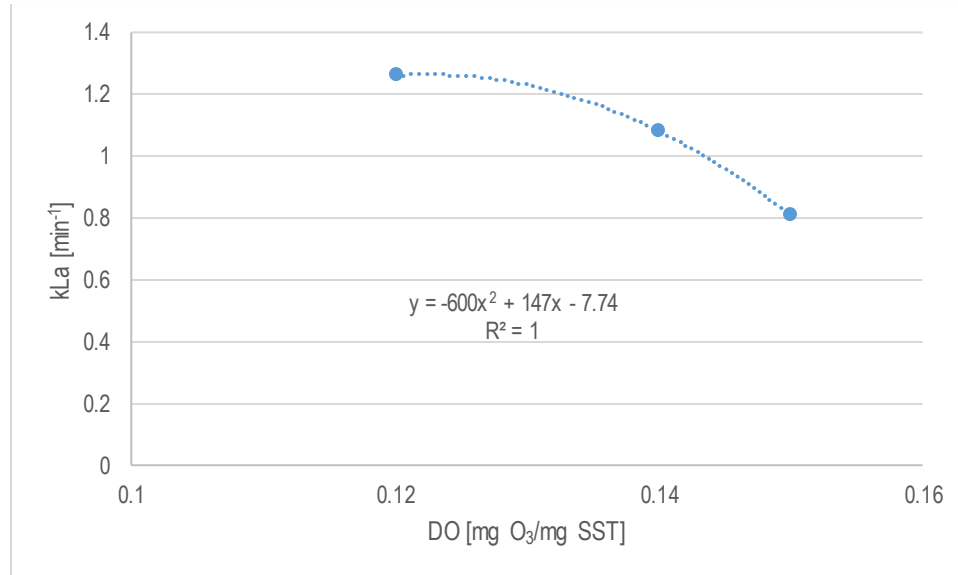


Figura 48: kLa vs DO

En este caso se encontró una relación con la dosis de ozono utilizada en las pruebas, encontrando una ecuación empírica para k_{La} , que serviría para caracterizar de forma particular este sistema (en específico del reactor utilizado), e incluso como referencia al momento de llevar a cabo un escalamiento de este método de cosecha de biomasa microalgal:

$$k_L a = (600 * DO^2) + (147 * DO) - 7.74 \quad (24)$$

Otros autores como (Deckwer, et al., 1974) han encontrado ecuaciones empíricas en función de la velocidad superficial del gas ($k_{La} = 1.27 \times u_G^{0.48}$; u_G : velocidad superficial del gas en m/s), sin embargo, en este experimento en particular no se realizaron variaciones en el flujo del gas, por lo que se optó por encontrar otra relación como la presentada y que no se reportado con anterioridad.

8.7 Pruebas de operación en continuo

Finalmente, y con el fin de garantizar la estabilidad del sistema y que, en efecto, se lleva a cabo una operación en continuo, se realizó un último conjunto de pruebas en que se llevaron a cabo mediciones de transferencia de ozono y de remoción de biomasa microalgal, únicamente, en cada tiempo de

retención, es decir, cada 15 minutos, durante 20 TRH (300 min). A continuación, se presentan los resultados en forma de gráficas.

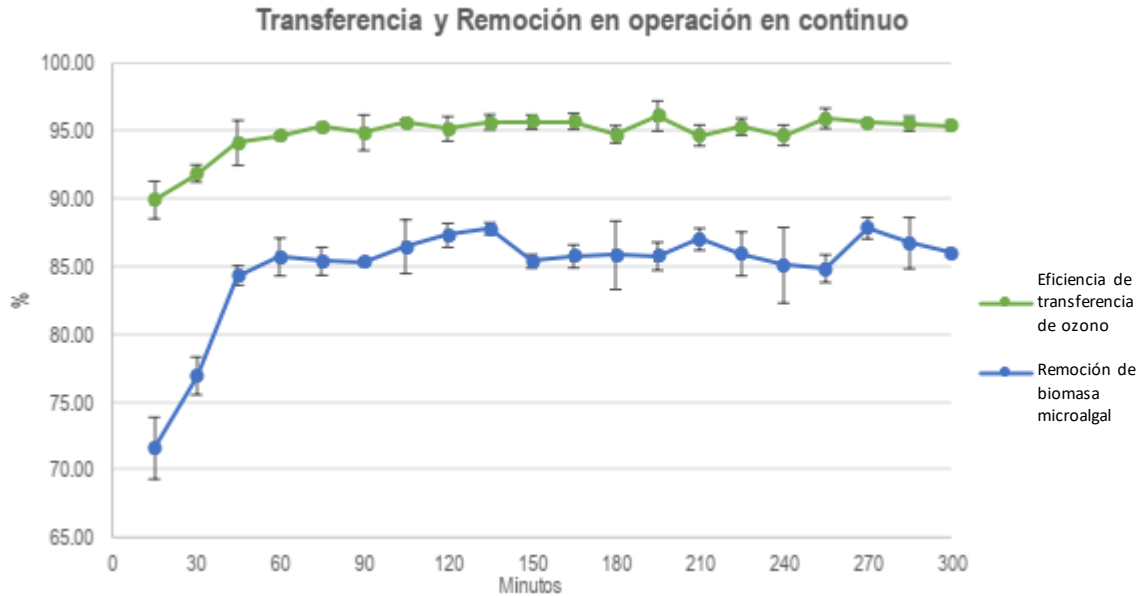


Figura 49: Valores promedio de prueba de operación en continuo

De ambas curvas se puede observar que aproximadamente a los 45 min se alcanza un estado de equilibrio o estacionario del proceso de flotación en continuo, por lo que se puede considerar que a partir de este momento el sistema opera con la máxima eficiencia de transferencia de ozono y con la máxima remoción (y, por lo tanto, cosecha) de biomasa microalgal reportadas en este trabajo.

Con este sistema de cosecha de biomasa microalgal mediante flotación con ozono operando de forma continua se pueden tratar **100.8 L/día** de cultivo microalgal y se producirían **27.1 g/día** de biomasa cosechada para su potencial aprovechamiento como precursor de biocombustibles.

8.8 Cálculo de costos de operación

Se llevó a cabo un ejercicio de cálculo de los costos de operación del sistema de cosecha de biomasa microalgal empleando la flotación con ozono de modo continuo con los parámetros de operación que optimizan la cosecha de biomasa ($DO = 0.15 \text{ mg O}_3/\text{mg SST}$, $Q_G/Q_L = 3$, $TRH = 15 \text{ min}$), ya que son los parámetros que ofrecen una mayor cosecha (68.9 %) y satisfacen la eficiencia de transferencia (87.5 %) planteada en la hipótesis de este trabajo. Se tomó en cuenta el flujo de operación en las

mismas condiciones ($Q_L = 70 \text{ mL/min}$) y una concentración de biomasa microalgal aproximada de $SST = 400 \text{ mg/L}$.

$$DO \left[\frac{\text{mg } O_3}{\text{mg } SST} \right] * SST \left[\frac{\text{mg } SST}{L} \right] = 0.15 \frac{\text{mg } SST}{L} * 400 \frac{\text{mg } SST}{L} = 60 \frac{\text{mg } O_3}{L} \quad (25)$$

$60 \text{ mg } O_3/L = \text{DOA}$, para el sistema.

Tomando en cuenta la eficiencia de transferencia del ozono del 87.5 %:

$$60 \frac{\text{mg } O_3}{L} = 68.6 \frac{\text{mg } O_3}{L} \quad (26)$$

$68.6 \text{ mg } O_3/L = \text{DOA real}$, para el sistema.

Considerando un flujo de cultivo a tratar de 100.8 L/día (0.70 mL/min)

$$68.6 \frac{\text{mg } O_3}{L} * 100.8 \frac{L}{\text{día}} = 6,914.9 \frac{\text{mg } O_3}{\text{día}} \quad (27)$$

Para tratar dicho gasto de cultivo microalgal se necesitarían $6,914.9 \text{ mg } O_3/\text{día} = 0.3 \text{ g } O_3/\text{hora}$.

Para determinar el consumo de energía eléctrica, a continuación, se enlistan los equipos instalados en el sistema implementado en este trabajo:

Tabla 41: Equipo instalado en el sistema de flotación con ozono

Equipo	Marca / modelo	Consumo energético (kw/hora)
Generador de ozono	Labo 76 de Emery Trailigaz	0.35
Concentrador de oxígeno	Airsep, AS-12	0.55
Bombas peristálticas	Masterflex, 1/5 hp	0.13
Suma		1.03

* El generador de ozono tiene una capacidad de generación de $19 \text{ g } O_3/\text{hora}$.

Considerando que el precio es de \$ 3.6 por kw/hora con demanda mayor a 25 kW-mes en baja tensión según datos de la CFE en marzo de 2019;

<https://app.cfe.mx/Aplicaciones/CCFE/Tarifas/TarifasCREIndustria/Industria.aspx>

$$1.03 \frac{kw}{hora} * \$ 3.6 = \$ 3.708/hora \quad (28)$$

Lo que da un costo diario de \$ 88.99; tomando en cuenta el gasto a tratar, la concentración de SST y el porcentaje de cosecha de biomasa, podemos concluir lo siguiente:

- Costo por tratar un litro de cultivo: \$ 0.88 MXN
- Costo por producir un kg de biomasa microalgal: \$ 3.0 MXN

El costo de la producción de biomasa microalgal cosechada involucra distintos beneficios, empezando por el tratamiento del agua residual, al final de este proceso obtenemos un agua tratada ya que se remueven nutrientes, materia orgánica y color; también funciona como un sumidero de CO₂, ayudando a su captura por medio del cultivo microalgal; finalmente, la biomasa cosechada puede ser valorizada, como se ha mencionado al inicio del trabajo, y se pueden producir biocombustibles a partir de los compuestos liberados durante este proceso, entre otros productos. De esta forma podemos considerar una buena relación costo – beneficio al implementar un sistema de este tipo.

Por otro lado, (Nava, 2014) reporta un costo de \$ 0.004 MXN/L, notablemente inferior al calculado en este trabajo, pero, en un proceso por lotes con SST iniciales de 337 mg/L y con una remoción de biomasa microalgal del 58 %.

9 Conclusiones

Se implementó de forma exitosa la cosecha de biomasa microalgal mediante el proceso de flotación con ozono en modo continuo y se establecieron las variables de operación. Con respecto a la eficiencia de transferencia de masa del ozono se acepta la hipótesis, no así para la cosecha de microalgas cuyo rendimiento fue menor al esperado.

- Se concluye que las variables de operación TRH y Q_G/Q_L son las de mayor influencia en el proceso de flotación con ozono en modo continuo en reactor tipo espumador. Altos valores de ambas variables favorecen la cosecha de biomasa microalgal y, la eficiencia de transferencia de ozono incrementa con el aumento del TRH.
- De las pruebas en modo continuo se concluye que, las condiciones más convenientes son las que optimizan la cosecha de biomasa microalgal ($DO = 0.15 \text{ mg O}_3/\text{mg SST}$, $Q_G/Q_L = 3$, TRH = 15 min); bajo estos parámetros se puede cosechar el 68.9 % de biomasa microalgal medida como SST, con una eficiencia de transferencia de ozono del 87.5 %; así mismo, se recuperó hasta el 21 % de proteínas y el 73 % de carbohidratos en la biomasa microalgal cosechada, como productos valorizables que fueron evaluados en este trabajo.
- De las pruebas experimentales de transferencia de masa y de la estimación del coeficiente volumétrico (k_{La}), se concluye que este último presenta una fuerte influencia por la reacción química entre el ozono y la materia orgánica presente del cultivo microalgal y, bajo las mejores condiciones de operación del reactor tipo espumador en modo continuo, presentó un valor máximo de 1.26 min^{-1} con un factor de aceleración (E) estimado de 1.7.
- Con respecto a los costos de producción, se encontró que para procesar un flujo de 100.8 L/día del cultivo, se requiere de una producción de ozono de 0.5 g/h y un consumo de energía de 0.9 kW/h, lo que corresponde a un costo de operación del proceso de flotación con ozono de \$ 77.76 MXN/día, lo que equivale a \$3.0 MXN/kg de biomasa microalgal cosechada.

Referencias

- Á. C., 2009. Biocombustibles: desarrollo histórico-tecnológico, *Economía informa*.
- Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos, 1999. *Enhanced coagulation and enhanced precipitative softening guidance manual*. EUA: Barry Leonard.
- Agencia Internacional de la Energía, 2016. *Bioenergy*. [En línea]
Disponible en: <https://www.iea.org/topics/renewables/subtopics/bioenergy/>
[Último acceso: noviembre 2016].
- Agencia Internacional de la Energía, 2017. *Key renewables trends, Excerpt from: Renewables information*, s.l.: s.n.
- A. I., A. M., A. A. y S. N., 2012. Production of biodiesel using high free fatty acid feedstocks. *Renewable and sustainable energy reviews*.
- Ai, W., Xiaokang, Y., Lijun, W. y Jiongtian, L., 2015. Effect of cone angles on single-phase flow of a laboratory cyclonic-static micro-bubble flotation column: PIV measurement and CFD simulations. *Separation and Purification Technology*, pp. 308 - 314.
- Al hattab, M., Ghaly, A. y Hammouda, A., 2015. Microalgae Harvesting Methods for Industrial Production of Biodiesel: Critical Review and Comparative Analysis. *Journal of Fundamentals of Renewable Energy and Applications*.
- B. E., 1994. *Microalgae: Biotechnology and microbiology*. Cambridge: Cambridge University Press.
- Bermeo Castillo, L. E., 2011. *Estudio del cosechado de cultivos de microalgas en agua residual mediante técnicas de centrifugado*, Cádiz, España: Universidad de Cádiz.
- B. F., L. A., B. V. y B. M., 1994. Elimination of microcystis cyanobacteria (blue-green algae) by an ozoflotation process: A pilot plant stury. *Water Science y Technology*.
- Benvenuti G., Bosma R., Ji F., Lamers P., Barbosa M., Wijffels R., 2016. Batch and semi-continuous microalgal TAG production in lab-scale and outdoor photobioreactors. *Journal of applied phycology*.
- Birdsall, C. M., Jenkins, A. C. y Spadinge, E., 1952. Iodometric Determination of Ozone. *Anal. Chem.*, 4(24), p. 662–664.
- Beckers L., Baragona M., Shulepov S., Vliegthart T., van Doorn A., 2010. Mechanical cell lysis device. *Philips applied technologies*.
- B. N., A. Y. y K. Y., 1980. Effluent treatment and algae recovery by ozone -induced flotation. *Water research*.
- Bourbigot, M.-M. y Faivre, M., 1989. *Apparatus for gas transfer and flotation for treating water to be purified*. EUA, Patente nº US4795557 A.
- Boussiba S., Vonshak A., Cohen Z., Avissar Y., Richmond A., 1987. Lipid and biomass production by the halotolerant microalga *Nannochloropsis salina*.
- Boussiba S., Vonshak A., Cohen Z., Avissar Y., Richmond A., 2011. Comparative study of lipid extraction from microalgae by organic solvent and supercritical CO₂. *Bioresource technology*.
- C. N., F. H. y M. N., 1996. Influence of environmental parameters on biomass production and nutrient removal in a high rate algal pond operated by continuous culture. *Water Science and Technology*.
- Chisti Y., 2007. Biodiesel from microalgae. *Biotechnology Advances*.
- Chisti Y., 2016. Large-scale production of algal biomass: Raceway ponds. *Algae Biotechnology*.

- , Cheng Y., Juang Y., Liao G., Ho S., Yeh K., Chen C., Chang J., Liu J., Lee D., 2010. Dispersed ozone flotation of *Chlorella vulgaris*. *Bioresource Technology*.
- Dávila, B., 2016. *Obtención de bioetanol a partir de biomasa microalgal cultivada en agua residual empleando ozoflotación como método de cosecha*. Ciudad de México: s.n.
- Davis, M. V. y Rao, K. R., 2001. *The physiology of ozone induced cell death*. s.l.:Springer - Berlag.
- Deckwer, W.D.; Burckhart, R.; Zoll, G., Mixing and Mass Transfer in Tall Bubble Columns, *Chem. Eng. Sci.*, Volumen 29, pp. 2177 – 2188.
- de Godos, I.; Mendoza, J. L.; Ación, F. G.; Molina, E.; Banks, C. J.; Heaven, S.; Rogalla, F., 2014. Evaluation of carbon dioxide mass transfer in raceway reactors for microalgae culture using flue gases. *Bioresource Technology*, Volumen 153, pp. 307 - 314.
- de Vargas, L., 2004. Capítulo 8: Flotación. En: *Tratamiento de agua para consumo humano, Plantas de filtración rápida, Manual I: Teoría*. Lima: Organización Panamericana de la Salud.
- Dobby, G. S. y Finch, J. A., 1986. Flotation Column Scale-up and Modelling. *CIM Bulletin*, Issue 79, pp. 89 - 96.
- E. d. A. W., G. M., G. C. y B. C., 2009. Los biocombustibles. *¿Cómo ves?*
- EPA, 2011. *Water Treatment Manual: Disinfection*. Wexford: s.n.
- G. L., 2006. El hidrógeno, energético del futuro. *¿Cómo ves?*
- Gottschalk, C., Libra, J. A. y Saupe, A., 2010. *Ozonation of water and waste water*. Berlin: Wiley-VCH.
- Gutiérrez Martínez, R., 2016. *Microalgae harvesting in wastewater treatment plants: application of natural techniques for an efficient flocculation*, s.l.:s.n.
- Hase R., Oikawa H., Sasao C., Morita M., Watanabe Y., 2000. Photosynthetic production of microalgal biomass in a raceway system under greenhouse conditions in Sendai city. *Journal of Bioscience and Bioengineering*.
- J. C., C. B., L. D. y N. X., 2003. The Feasibility of industrial production of Spirulina (Arthrospira) in Southern Spain. *Aquaculture*.
- J. J., H.-H. Y. y I.-C. T., 2008. Effect of ozone and permanganate on algae coagulation removal-Pilot and bench scale tests. *Chemosphere*.
- K. B. y N. N., 2011. Development of a new airlift-driven raceway reactor for algal cultivation. *Applied Energy*.
- K. B. y N. N., 2012. Feasibility of microalgal cultivation in a pilot-scale airlift-driven raceway reactor. *Bioresource technology*.
- K. G., v. G. J. y K. J. edits., 2005. *The biodiesel handbook*. Champaign(Illinois): AOCS Press.
- Laamanen, C. A., Ross, G. M. y Scott, J. A., 2016. Flotation harvesting of microalgae. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*.
- Langlais, B., Reckhow, D. A. y Brink, D. R., 1991. *Ozone in water treatment: Application and engineering : cooperative research report*. Chelsea, Michigan, EUA: Lewis Publishers.
- L. B., S. W., M. B. y H. J., 2008. Dissolved ozone flotation (DOF) –A promising technology in municipal wastewater treatment. *Desalination*.
- Lhotsky, O., 1966. *453 Scenedesmus obliquus*. [En línea]
Disponible en: <http://ccala.butbn.cas.cz/en/scenedesmus-obliquus-turpin-kuetzing-1>
[Último acceso: 2018].
- Li, P., 2016. *Development of advance water treatment technology using microbubbles*, s.l.:s.n.
- L.-Q. M. M. y O. E. J., 2010. Las microalgas oleaginosas como fuente de biodiesel: retos y oportunidades. *Revista Latinoamericana de Biotecnología Ambiental y Algal*.

- Majinder, S., Rekha, S. y Keshav, D., 2013. Harvesting of Microalgal Biomass . En: *Biotechnological Applications of Microalgae: Biodiesel and Value-Added Products*. s.l.:Faizal Bux, pp. 77 - 88.
- Mandawat, P., 2016. *Hydrolysis of algal biomass to recover nutrients and sugar*, Uttarakhand: s.n.
- Mankosa, M. J., Iuttrell, G. H., Adel, G. T. y Yoon, R. H., 1992. A study of axial mixing in column flotation. *International Journal of Mineral Processing*, pp. 51 - 64.
- Marchese, A. J. y Bradley, T. H., 2011. *Measurement of Direct Nitrous Oxide Emissions from Microalgae Cultivation*. [En línea]
Disponible en: <http://www.engr.colostate.edu/~marchese/algae-n2o.html>
[Último acceso: 2017].
- Mazzei, A. L., Meyer, R. M. y Bollyky, L. J., 1995. *Mass transfer of high concentration ozone with high efficiency injectors and degassing separators*. [En línea]
Disponible en:
[https://www.absoluteozone.com/assets/mass transfer high concentration ozone.pdf](https://www.absoluteozone.com/assets/mass%20transfer%20high%20concentration%20ozone.pdf)
[Último acceso: 14 abril 2017].
- McChristian, D., 2016. *The chemistry of ozone in wastewater*. [En línea]
Disponible en: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-12/documents/mcchristian-ozone.pdf>
[Último acceso: 08 2017].
- M. F., 1988. Harvesting of micro-algal biomass. En: *Micro-algal biotechnology*. Cambridge: Cambridge University Press.
- Mendoza J., Granados M., de Godos I., Ación F., Molina E., Banks C., 2013. Fluid-dynamic characterization of real-scale raceway reactors for microalgae production. *Biomass and Bioenergy*.
- M. J. y H. S., 2011. Disc stack centrifugation separation and cell disruption of microalgae: a technical note. *Environment and Natural Resources Research*.
- M. J. y H. S., 2013. A review of the harvesting of micro-algae for biofuel production. *Reviews in environmental science and bio/technology*.
- Moreno J., Vargas M., Rodríguez H., Rivas J., Guerrero M., 2003. Outdoor cultivation of a nitrogen-fixing marine cyanobacterium, *Anabaena* sp. ATCC 33047. *Biomolecular engineering*.
- M. S., M.-L. F., Z. V. y K. M., 2009. Implications of biodiesel production and utilization on global climate: A literature review. *European Journal of Lipid Science Technology*.
- M. T., M. A. y C. N., 2010. Microalgae for biodiesel production and other applications: A review. *Renewable and sustainable energy reviews*.
- Multiphysics Encyclopedia, 2001. *What is Mass Transfer?*. [En línea]
Disponible en: www.comsol.com/multiphysics/what-is-mass-transfer
[Último acceso: Febrero 2018].
- Muñoz, R., 2013. *Folie 1*. [En línea]
Disponible en: <http://www.iingen.unam.mx/es-mx/BancoDeInformacion/MemoriasdeEventos/BiotecnologiaAlgal/IntroduccionBiocombustiblesMicroalgas.pdf>
[Último acceso: 07 11 2017].
- Mysore, C.; Leparc, J.; Smith, Daniel W.; Craik, S.; Finch, G.; Lake, R.; Agutter, P.; de Traversay, C.; Wolbert, D.; Amy, Gary, 2004. *Improvement of the ozonation process through the use of static mixers*. s.l.:IWA Publishing.
- Nava, I., 2014. *Balance energético de producción de biodiesel a partir de microalgas separadas del medio acuoso*, s.l.:s.n.

- Nava, R. y Olivares, G., 2011. *Desinfección de agua de abastecimiento de Ciudad Universitaria mediante la tecnología de ozono; aspectos de transferencia de masa y dimensionamiento de una cámara de contacto*, s.l.: s.n.
- O. E., G. S., M. G. y P. T., 2003. Annual productivity of Spirulina (Arthrospira) and nutrient removal in a pig wastewater recycling process under tropical conditions. *Journal of Applied Phycology*.
- Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura, 1996. *Manual on the production and use of live food for aquaculture*. Roma: s.n.
- Ozone Solutions Inc., 2013. *The Definitive Guide to understanding Ozone: the good, bad, and ugly of ozone*. [En línea]
Disponible en: https://www.ozonesolutions.com/files/information/Definitive_Ozone_Guide.pdf
[Último acceso: 2018].
- Pahl, Stephen L.; Lee, Andrew K.; Kalaitzidis, Theo; Ashman, Peter J.; Sathe, Suraj; Lewis, David M., 2013. Harvesting, Thickening and Dewatering Microalgae Biomass. En: M. B. a. N. Moheimani, ed. *Algae for biofuels and energy*. Murdoch: Springer Science+Business Media Dordrecht, pp. 165 - 185.
- P. N., P. K. y S. P., 2013. A review on harvesting, oil extraction and biofuels production technologies from microalgae. *Renewable and sustainable energy reviews*.
- R. A., 1990. Large scale microalgal culture and applications. *Progress in phycological research*.
- R. A. D., J. S., L. S. y A. G. M., s.f. *Ozono*. Milwaukee(Wisconsin): s.n.
- R. I., K. R., M. T. y B. F., 2013. Biodiesel from microalgae: A critical evaluation from laboratory to large scale production. *Applied Energy*.
- R. J. N., O. G. A., W. L. y B. M. J., 2008. A green light for engineered algae: redirecting metabolism to fuel a biotechnology revolution. *Current Opinion in Biotechnology*.
- Rodríguez Herrero, A. H., 2016. *Integration of microalgae in a Wastewater Treatment Plant*, Valladolid: s.n.
- Rodríguez, V., 2017. *Tratamiento de agua residual y lixiviado mediante el cultivo de microalgas en un reactor de alta tasa*, s.l.: s.n.
- Rojo Cruz, M., 2006. *Remoción de algas presentes en aguas naturales mediante el proceso de flotación*. Ciudad de México: Tesis de maestría.
- R. V., 2015. *Separación de microalgas por ozoflotación en un reactor tipo espumador para la producción de biodiesel*. Ciudad de México: s.n.
- , Sánchez A., González A., Maceiras R., Cancela A., Urrejola S., 2011. Raceway pond design for microalgae culture for biodiesel. *Chemical Engineering Transactions*.
- S. A., N. P. y M. J., 2011. Mechanism and challenges in commercialisation of algal biofuels. *Bioresource technology*.
- Sastri, S. R. S., 1998. *Column flotation: Theory and practice*. s.l.:s.n.
- S. Y., H. N., F. T. y Y. T., 2008. Removal of Bacteria from Coastal Seawater by Foam Separation Using Dispersed Bubbles and Surface-Active Substances. *Journal of bioscience and bioengineering*.
- T. K. y R. L., 1985. System design for the autotrophic production of microalgae. *Enzyme and Microbial Technology*.
- V. A. y G. R., 1992. Photoadaptation, photoinhibition and productivity in the blue-green alga, Spirulina platensis grown outdoors. *Plant, Cell and Environment*.
- V. M., 2013. *Efecto del ozono en la liberación de proteínas surfactantes y en ácidos grasos precursores de biodiesel durante la separación de microalgas mediante ozoflotación*, Ciudad de México: s.n.

Valeriano M., Monje I., Orta M., Gracia J., Velásquez-Orta S., 2016. Harvesting microalgae using ozoflotation releases surfactant proteins, facilitates biomass recovery and lipid extraction. *Biomass and bioenergy*.

V.-O. S., G. R., M. I. y H. A., 2014. Microalgae harvesting using ozoflotation: Effect on lipid and FAME recoveries. *Biomass and bioenergy*.

Yianatos, J. B., 1989. *Column flotation: Modeling and technology*, Valparaíso: Universidad de Santa María.