



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**REMOCIÓN DE CIANOTOXINAS EN AGUA
CLARIFICADA POR MEDIO DE ADSORCIÓN
DE CARBÓN ACTIVADO**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERA QUÍMICA

P R E S E N T A

KITZIA GUTIÉRREZ SUÁREZ



MÉXICO, D.F.

2008



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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: JESUS TORRES MERINO

VOCAL: RODOLFO TORRES BARRERA

SECRETARIO: ROSA MARÍA RAMÍREZ ZAMORA

1^{er} SUPLENTE: VÍCTOR MANUEL LUNA PABELLO

2^{do} SUPLENTE: AIDA GUTIÉRREZ ALEJANDRE

Lugar donde se realizó la tesis:

INSTITUTO DE INGENIERÍA, UNAM

ASESOR DE TESIS:

DRA. ROSA MARÍA RAMÍREZ ZAMORA

SUSTENTANTE:

KITZIA ERENDIRA GUTIÉRREZ SUÁREZ

Dedicatorias

A mis padres Sibilina Suárez y Joaquín Gutiérrez

*Por todo su apoyo, comprensión, paciencia y cariño que me han
tenido para poder lograr una meta más y una de las más
importantes de mi vida.
Los amo.*

A mis hermanas Sibi y Lupita

*Por haber estado en los momentos más felices y difíciles de mi
vida, por su amistad y consejos.
Las quiero.*

A mi sobrino Luisito

*Por haber llegado a nuestras vidas y brindarnos día a día una
sonrisa.
Te quiero.*

A mis tíos Olivia, Bernardo y Fátima

*Por todo su apoyo, cariño y consejos en el transcurso de esta
carrera.
Los quiero*

A mis primos Aratzí y Erandú

*Por su amistad y momentos felices que hemos vivido.
Los quiero*

Agradecimientos

A la **Dra. Rosa María Ramírez Zamora** por su apoyo, confianza, paciencia y enseñanzas en este trabajo.

Al **Instituto de Ingeniería, UNAM** por permitir usar sus instalaciones para realizar este trabajo.

A **M. en I. Bertha Mercado Borrayo** por su apoyo brindado en la parte analítica para el análisis de cianotoxinas en HPLC.

A **Soledad Lucario** por el apoyo otorgado para la adquisición de materiales y reactivos.

A todas las personas que durante la carrera me brindaron apoyo y sobretodo amistad, por darme consejos y por estar ahí en todo momento de este camino: **Juan Carlos, Angélica, María Elena, Guadalupe, Annel, Marcos, Elias, Arturo**, y a todas aquellas personas que aunque no estuvieron muy apegadas a mi, de alguna u otra forma me enseñaron muchas cosas.

A mis compañeros del Instituto por su apoyo en este trabajo, por sus consejos y por su amistad: **Bertha, Oswaldo, Myriam, Alex O., Joel, Augusto, Alfonso, Thalía, Fabricio, Alejandro V., Ariadna, Lety, Christian, Bernardo**, gracias

A mis amigos de antaño, que aún siguen ahí cuando los necesito: **Verito, Kike y Agustín**.

A la **Facultad de Química, UNAM** por darme la oportunidad de ejercer una carrera de licenciatura, a sus profesores por sus enseñanzas y sus consejos.

A nuestra casa de estudios la **Universidad Nacional Autónoma de México**, por dejarme sentir el orgullo UNAM, y formar parte de la mejor universidad de Latinoamérica. *Por mí raza hablara el espíritu.*

Y sobretodo gracias a DIOS por darme la vida, permitirme vivir tantas experiencias y terminar este proyecto de vida.

Índice general

| | |
|---|-----------|
| Índice de tablas | VII |
| Índice de figuras..... | IX |
| Resumen | 1 |
| Introducción | 3 |
| Objetivo general | 7 |
| Objetivos específicos | 7 |
| 1. Marco teórico..... | 8 |
| 1.1 Generalidades de cianotoxinas | 8 |
| 1.1.1 Definición de cianotoxinas..... | 8 |
| 1.1.2 Tipos de cianotoxinas..... | 8 |
| 1.1.3 Formación u origen de las cianotoxinas | 9 |
| 1.1.4 Características fisicoquímicas de las cianotoxinas más abundantes | 10 |
| 1.1.4.1 Características fisicoquímicas | 11 |
| 1.1.4.2 Toxicidad | 13 |
| 1.1.5 Problemas asociados con la presencia de cianotoxinas en el agua potable | 16 |
| 1.1.5.1 Efectos en el ecosistema | 16 |
| 1.1.5.2 Efectos en el hombre..... | 17 |
| 1.1.6 Datos epidemiológicos por la presencia de cianotoxinas | 18 |
| 1.1.7 Métodos de determinación de las cianotoxinas más abundantes | 21 |
| 1.1.8 Procesos de remoción de cianotoxinas en agua potable | 22 |
| 1.1.8.1 Proceso de coagulación-floculación | 23 |
| 1.1.8.2 Proceso de oxidación | 23 |
| 1.1.8.3 Proceso de adsorción e intercambio iónico | 24 |
| 1.1.8.4 Procesos de membranas..... | 24 |
| 1.1.9 Estudio de casos | 24 |
| 1.1.10 Legislación | 27 |
| 1.2 Generalidades del proceso de adsorción e intercambio iónico | 29 |
| 1.2.1 Definición | 29 |
| 1.2.2 Mecanismo de la adsorción..... | 29 |
| 1.2.3 Isotermas de adsorción | 30 |
| 1.2.3.1 Langmuir..... | 31 |
| 1.2.3.2 Freundlich..... | 32 |
| 1.2.3.3 Brunauer-Emmet y Teller (BET) | 32 |
| 1.2.4 Factores de influencia de la adsorción | 33 |
| 1.3 Carbón activado..... | 34 |
| 1.3.1 Definición | 34 |
| 1.3.2 Características del carbón activado | 35 |
| 1.3.3 Clasificación de carbones activados | 36 |
| 1.3.4 Fabricación y regeneración | 39 |

| | |
|---|-----------|
| 2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL | 41 |
| 2.1 Materiales y reactivos..... | 41 |
| 2.1.1 Agua a tratar | 41 |
| 2.1.2 Cianotoxinas | 42 |
| 2.1.3 Adsorbentes | 43 |
| 2.2 Sistemas y técnicas experimentales de las pruebas de adsorción | 43 |
| 2.2.1 Cinética de adsorción..... | 44 |
| 2.2.2 Isotermas de adsorción | 44 |
| 2.2.3 Técnicas analíticas..... | 45 |
| 2.2.3.1 Extracción en fase sólida (SPE, por sus siglas en inglés) Gómez (1999) | 46 |
| 2.2.3.2 Cuantificación de cianotoxinas por HPLC-detector fotodiodo | 47 |
| 3. Resultados y discusión | 48 |
| 3.1 Cuantificación de cianotoxinas por HPLC-detector fotodiodo | 48 |
| 3.1.1 Curva de calibración..... | 48 |
| 3.2 Pruebas de adsorción | 50 |
| 3.2.1 Cinética de adsorción..... | 50 |
| 3.2.2 Isotermas de adsorción | 51 |
| 3.2.2.1 Influencia de las características del tipo de carbón activado aplicado | 51 |
| 3.2.2.2 Influencia de las características de las moléculas a adsorber sobre la eficiencia del proceso de adsorción | 59 |
| 4. Conclusiones y recomendaciones | 62 |
| 5. REFERENCIAS..... | 65 |
| ANEXOS | 73 |
| A.1 Cálculos para preparación de curva de calibración de cianotoxinas. Anatoxina-a, cilindropermopsina y microcistina | 73 |
| A.2 Evolución de la concentración de cada cianotoxina con respecto a la dosis de carbón activado y parámetros obtenidos de las isotermas de adsorción | 76 |

Índice de tablas

| | |
|--|----|
| Tabla 1.1, Tipo y géneros productores de cianotoxinas | 10 |
| Tabla 1.2, Toxinas de cianobacterias y su toxicidad aguda (Sivonen y Jones, 1998). | 15 |
| Tabla 1.2 (continuación), Toxinas de cianobacterias y su toxicidad aguda (Sivonen y Jones, 1998). | 16 |
| Tabla 1.3, Casos comprobados en que las cianotoxinas afectaron a poblaciones humanas, ordenados por la ruta de exposición (Quesada <i>et al.</i> , 2006). | 17 |
| Tabla 1.3 (continuación), Casos comprobados en que las cianotoxinas afectaron a poblaciones humanas, ordenados por la ruta de exposición (Quesada <i>et al.</i> , 2006). | 18 |
| Tabla 1.4, Intoxicaciones agudas de seres humanos con cianobacterias (Quesada <i>et al.</i> , 2006). | 20 |
| Tabla 1.5 Métodos para detección de metabolitos de cianobacterias (Mercado, 2007). | 21 |
| Tabla 1.6, Área específica de carbón producido a partir de distintas materias primas (Durán, 2000). | 38 |
| Tabla 2.1, Características fisicoquímicas del agua en la entrada y salida de la planta PPLB (Mercado, 2007). | 42 |
| Tabla 2.2, Características de los carbones activados evaluados (Durán, 2003) | 43 |
| Tabla 2.3, Condiciones cromatográficas para cuantificación de cianotoxinas (Mercado, 2007). | 45 |
| Tabla 3.1, Datos de la cinética de adsorción. | 50 |
| Tabla 3.2, Constantes de los modelos de Freundlich y Langmuir para las isotermas de adsorción de tres cianotoxinas tratadas con cuatro diferentes carbones activados. | 58 |
| Tabla 3.3, Dosis calculadas, con base en la isoterma de Freundlich, a aplicar de cuatro diferentes carbones activados para disminuir la concentración de tres cianotoxinas a niveles propuestos por diversos estándares internacionales para agua potable. | 59 |
| Tabla 3.3 (Continuación), Dosis calculadas, con base en la isoterma de Freundlich, a aplicar de cuatro diferentes carbones activados para disminuir la concentración de tres cianotoxinas a niveles propuestos por diversos estándares internacionales para agua potable. | 60 |
| Tabla 3.4, Solubilidad en agua de las tres cianotoxinas (SIGMA-ALDRICH). .. | 61 |
| Tabla 4.1, Estándar de Nueva Zelanda para cianotoxinas (Drinking Water Standards for New Zealand, 2005). | 62 |
| Tabla 4.2, Mejores tipos y dosis de carbón activado obtenidos para el proceso de adsorción de cianotoxinas. | 63 |

| | |
|--|-----------|
| Tabla A.1.1, curva de calibración para la Anatoxina-a | 75 |
| Tabla A.1.2, curva de calibración para la cilindrospermopsina..... | 76 |
| Tabla A.1.3, curva de calibración para la Microcistina-LR..... | 77 |
| Tabla A.2.1, Carbón F400 | 76 |
| Tabla A.2.2, Carbón LQ1000..... | 76 |
| Tabla A.2.3, Carbón Madera | 77 |
| Tabla A.2.4, Carbón CG700..... | 77 |
| Tabla A.2.5, Carbón F400 | 78 |
| Tabla A.2.6, Carbón LQ1000..... | 78 |
| Tabla A.2.7, Carbón Madera | 79 |
| Tabla A.2.8, Carbón CG700 | 79 |
| Tabla A.2.9, Carbón F400 | 80 |
| Tabla A.2.10, Carbón LQ1000..... | 80 |
| Tabla A.2.11, Carbón Madera | 81 |
| Tabla A.2.12, Carbón CG700..... | 81 |

Índice de figuras

| | |
|--|----|
| Figura 1.1, Estructura química de la microcistina-LR (An y Carmichael, 1994). | 11 |
| Figura 1.2, Estructura química de la cylindrospermopsis (Chorus y Bartram, 1999) | 12 |
| Figura 1.3, Estructura química de la Anatoxina-a..... | 13 |
| Figura 1.4 Isoterma de adsorción..... | 31 |
| Figura 2.2, Sistemas para la cuantificación de cianotoxinas.. | 46 |
| Figura 3.1, Curva de calibración de anatoxina-a..... | 48 |
| Figura 3.2, Curva de calibración de cilindrospermopsina | 49 |
| Figura 3.3, Curva de calibración de microcistina..... | 49 |
| Figura 3.4, Cinética de adsorción..... | 50 |
| Figura 3.5, Concentración residual de anatoxina-a en función de la dosis aplicada de cuatro carbones activados de diferente origen. | 51 |
| Figura 3.6, Isotermas de adsorción para la anatoxina-a con cuatro carbones activados de diferente origen. | 52 |
| Figura 3.7, Concentración residual de cilindrospermopsina en función de la dosis aplicada de cuatro carbones activados de diferente origen. | 54 |
| Figura 3.8, Isotermas de adsorción para la cilindrospermopsina con cuatro carbones activados de diferente origen..... | 55 |
| Figura 3.9, Concentración residual de microcistina-LR en función de la dosis aplicada de cuatro carbones activados de diferente origen. | 56 |
| Figura A.1.1, Espectro U.V. de anatoxina-a | 75 |
| Figura A.1.2, Cromatograma de anatoxina-a (tiempo de retención: 9.164 min). | 75 |
| Figura A.1.3, Espectro U.V. de cilindrospermopsina | 76 |
| Figura A.1.4, Cromatograma de cilindrospermopsina | 76 |
| Fig. A.1.5, Espectro ultravioleta de microcistina..... | 77 |
| Fig. A.1.6, Cromatograma de microcistina | 77 |

Resumen

Este trabajo está enfocado a evaluar la eficiencia del proceso de adsorción para remover tres cianotoxinas (microcistina-LR, anatoxina-a y cilindrospermopsina), presentes en el agua tratada de una planta potabilizadora. Además, se estudió la influencia de dos factores (tipo de carbón y características del adsorbato) sobre el proceso de adsorción.

Este trabajo de tesis se constituye de cuatro capítulos: 1) Marco Teórico, 2) Metodología Experimental, 3) Resultados y discusión y 4) Conclusiones y Recomendaciones.

En el Capítulo 1 (Marco Teórico) se presenta la información relacionada con los problemas asociados con las cianotoxinas, su clasificación, los métodos analíticos para cuantificarlas, y los procesos de remoción de estos compuestos en agua. En particular, se presentan también las bases teórico-prácticas del proceso de adsorción.

Los Capítulos 2 y 3 muestran la metodología experimental aplicada en este estudio y los resultados obtenidos. La metodología experimental se dividió en dos etapas: 1) implementación de las técnicas analíticas (extracción-cromatografía líquida de alta resolución, HPLC) y de la curva de calibración para cuantificar las tres cianotoxinas evaluadas (anatoxina-a, cilindrospermopsina y microcistina-LR) en este estudio y 2) realización de pruebas de adsorción (cinética e isothermas) en reactores (operados a régimen discontinuo) de las tres cianotoxinas mencionadas. En las pruebas de adsorción se aplicaron cuatro tipos de carbón activado: origen lignítico (LQ1000), cáscara de coco (CG-700), bituminoso (F400) y uno de madera (MAD). En estas pruebas se evaluó la influencia del tipo y diferentes dosis de carbón activado. Las pruebas se realizaron con los carbones activados molidos y tamizados a un tamaño de partícula de 40 μm , y se agitaron durante 12 h a 220 rpm (ASTM Designation: D 3860-79). Al término de las pruebas de adsorción, se filtraron las muestras agua-carbón y al filtrado se aplicaron, de

manera consecutiva, un proceso extracción (sólido-líquido) y otro de cuantificación de las cianotoxinas por el método de HPLC.

En el Capítulo 3 (Resultados y Discusión) se analizan los resultados obtenidos y, con base en ese análisis, se determinó que los mejores carbones, para la remoción de las tres cianotoxinas estudiadas, fueron: los dos de origen mineral (F400, LQ1000) y el MAD. Los valores de remoción de estos compuestos oscilaron entre 85 y 100% de remoción para dosis entre 20-30 mg/L. Las concentraciones residuales obtenidas bajo estas condiciones de tratamiento cumplen con los estándares de Nueva Zelanda para agua potable.

En el Capítulo 4 (Conclusiones y Recomendaciones) se concluyó de manera general que la adsorción con carbón activado fue un proceso muy eficiente para remover las tres cianotoxinas estudiadas. Finalmente, se recomienda realizar un estudio en un piloto de adsorción (con columnas empacadas y operadas a régimen continuo) y en el que se encuentren presentes simultáneamente los tres compuestos para poder llevar a cabo el diseño del proceso a escala industrial.

Introducción

Las proliferaciones o florecimientos de cianobacterias se desarrollan en aguas eutróficas, ecosistemas artificiales enriquecidos por la actividad humana, con reducción del oxígeno disuelto y muerte de la fauna y flora natural que conforman el ecosistema. Algunas cianobacterias producen metabolitos de tipo secundario, denominados cianotoxinas, que son altamente tóxicos. Las cianotoxinas pueden ser péptidos, alcaloides o lipopolisacáridos que afectan al sistema nervioso y digestivo al igual que provocan efectos sobre mucosas y piel (Falconer, 1994).

Las cianotoxinas pueden ser de naturaleza química muy diversa, aunque normalmente se clasifican por los efectos que producen en: hepatotoxinas, neurotoxinas, citotoxinas, dermatotoxinas y toxinas irritantes (Quesada *et al.*, 2006).

De acuerdo con la información disponible, se han reportado que las cianotoxinas más comúnmente encontradas en los cuerpos de agua son (Carmichael, 1994):

- Anatoxina-a
- Cilindrospermopsina
- Microcistina-LR

Se reportaron datos de dosis LD₅₀ a las cuales las cianotoxinas pueden llegar a producir efectos agudos sobre los seres vivos, los cuales son (Sivonen y Jones, 1998):

- Anatoxina-a: 250 µg/kg
- Cilindrospermopsina: 2100 µg/kg
- Microcistina-LR: 60 µg/kg

Si bien se han identificado las toxinas responsables de la muerte de animales y lesiones de seres humanos, existe una gran evidencia para pensar que una variedad de futuros metabolitos de cianobacterias podrían ser relevantes para la salud humana y debería evaluarse como peligro potencial.

Como es el caso Caruaru en Brasil en 1996: De un total de 130 pacientes expuestos a microcistinas a través del agua usada para diálisis, murieron 56. Al menos 44 de estas víctimas mostraban los típicos síntomas relacionados con microcistinas, actualmente denominados “Síndrome de Caruaru” y el contenido de microcistinas en el hígado correspondía al de animales de laboratorio que había recibido una dosis letal de microcistina (Carmichael, 1996).

Dada la carencia de normalización para las toxinas se ha obstaculizado la comprensión de los efectos a la salud que causan las toxinas. Los siguientes datos son algunas recomendaciones domésticas e internacionales basadas en el riesgo de salud para un grupo selecto de toxinas cianobacteriales (Hoeger *et al.*, 2005; Guidelines for Canadian Drinking Water Quality, 2006; Water Quality Standards, 2004 y Drinking Water Standards for New Zealand, 2005):

- **Anatoxina-a:**

Directiva Europea de Agua Potable: 0.1 µg/L

Australia: 3.0 µg/L (recomendado)

Nueva Zelanda: 6.0 µg/L

- **Cilindrospermopsina**

Brasil: 1.5 µg/L

Directiva Europea de Agua Potable: 0.1 µg/L

Nueva Zelanda: 3.0 µg/L

Australia: 1-15 µg/L

- **Microcistina**

Directiva Europea de Agua Potable: 0.1 µg/L

Francia: 1.0 µg/L

Organización Mundial de la Salud: 1.0 µg/L

Brasil: 1.0 µg/L

Australia: 1.3 µg/L

Nueva Zelanda: 1.0 µg/L

Canadá: 1.5 µg/L

Oregon: 1.0 µg/L

En México, la calidad del agua es regulada por la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994 de la Secretaría de Salud. Sin embargo, la norma no establece límites, ni para las concentraciones de los metabolitos ni para las cianobacterias.

A continuación se muestran algunas opciones de tratamientos para la remoción de las cianotoxinas (Newcombe *et al.*, 2004):

- **Anatoxina-a**

Adsorción (Carbón Activado Polvo (CAP), Carbón Activado Granular (CAG))

Ozonación (Anatoxina-a)

Cloración

- **Cilindrospermopsina**

Filtración

Adsorción con carbón (CAP, CAG)

Cloración

Ozonación

- **Microcistina-LR**

Cloración

Filtración

Ozonación

Adsorción con carbón (CAP, CAG)

El carbón activado remueve cianotoxinas pero su eficacia depende del punto de aplicación del proceso de una planta de tratamiento, ya que la cantidad de carbón orgánico disuelto en el agua de la planta afectará el desempeño del mismo. Existen pocos estudios reportados sobre la determinación de la influencia de los diferentes factores que influyen la eficiencia del proceso de adsorción (características del adsorbente, del adsorbato y del medio que los rodea). En particular, es importante para el buen diseño y operación del proceso de adsorción seleccionar el mejor tipo y dosis de carbón activado que permita reducir la concentración de cianotoxinas a valores aceptables por normas para agua potable.

Con base en lo presentado en esta introducción, se plantearon los siguientes objetivos:

Objetivo general

Evaluar la eficiencia de remoción de tres tipos de cianotoxinas (microcistina-LR, anatoxina-a y cilindrospermopsina) presentes en agua aplicando el proceso de adsorción con carbón activado en polvo.

Objetivos específicos

- Evaluar la influencia del tipo de carbón activado aplicado sobre la eficiencia de adsorción de cianotoxinas en agua, mediante pruebas de laboratorio.
- Evaluar la influencia de las características de tres cianotoxinas sobre la eficiencia del proceso de adsorción, mediante pruebas de laboratorio y aplicando cuatro tipos de de carbones activados.
- Determinar las mejores condiciones del proceso de adsorción (tipo y dosis de carbón activado) que permitan remover tres cianotoxinas a los valores límite establecidos por la normatividad de Nueva Zelanda para agua potable.

1. Marco teórico

1.1 Generalidades de cianotoxinas

1.1.1 Definición de cianotoxinas

Las cianobacterias o algas verde-azules son microorganismos procariotas, autótrofos, fotosintéticos cuyo desarrollo se presenta en forma de células aisladas, colonias, o tricomas. Su origen se estima de hace más de tres millones de años y se asocia con largos procesos de evolución donde han colaborado en la producción de materia orgánica y la deposición de oxígeno a la atmósfera (Avendaño, 2006).

Las proliferaciones o florecimientos de cianobacterias se desarrollan en aguas eutróficas, ecosistemas artificiales enriquecidos por la actividad humana, con reducción del oxígeno disuelto y muerte de la fauna y flora natural que conforman el ecosistema. Algunas cianobacterias son capaces de producir cianotoxinas, que son metabolitos secundarios. Las cianotoxinas pueden ser péptidos, alcaloides o lipopolisacáridos que afectan al sistema nervioso y digestivo al igual que provocan efectos sobre mucosas y piel (Falconer, 1994).

1.1.2 Tipos de cianotoxinas

Las cianotoxinas pueden ser de naturaleza química muy diversa, aunque normalmente se clasifican por los efectos que producen en: hepatotoxinas, neurotoxinas, citotoxinas, dermatotoxinas y toxinas irritantes (Quesada *et al.*, 2006).

- a) Hepatotoxinas: Pueden considerarse las cianotoxinas más importantes tanto por su abundancia en la naturaleza, como por la elevada toxicidad que pueden presentar. Entre ellas distinguimos las microcistinas producidas por cianobacterias planctónicas. Estas toxinas son extremadamente comunes en aguas dulces y son hidrosolubles, parecen que no se excretan al exterior en altas concentraciones, por lo que se denominan endotoxinas, permaneciendo en el interior de las células que las contienen, hasta la muerte celular. Una característica importante es que son extremadamente estables y no se destruyen por

los oxidantes más utilizados en los tratamiento de aguas, tales como la cloración, incluso aguantan la ebullición del agua donde están disueltas.

- b) Neurotoxinas: Como su nombre lo indica son toxinas que afectan al sistema nervioso de los vertebrados. Afortunadamente son menos habituales que las hepatotoxinas, y sus efectos son muy severos y rápidos. Las toxinas más habituales son anatoxina-a, anatoxina-a(S) y las saxitoxinas. La anatoxina-a es producida por *Anabaena*, *Aphanizomenon* y *Oscillatoria*. Sus efectos biológicos son variados, polarizando o despolarizando células nerviosas.
- c) Citotoxinas: Este grupo de toxinas está representado fundamentalmente por una toxina, la cilindrospermopsina, sobre la que se está trabajando mucho en la actualidad. Su naturaleza química y sus mecanismos de acción aún no son conocidos en toda su magnitud, pero se considera citotoxina ya que afecta a una gran diversidad de líneas celulares. Esta toxina aunque está apareciendo en muchos cuerpos de agua es más sensible a los oxidantes y los tratamientos tradicionales la destruyen.
- d) Dermatotoxinas: Son normalmente alcaloides como aplisiatoxina y lyngbyatoxina, produciendo dermatitis severa con el simple contacto cutáneo. En el caso de ingestión accidental producen inflamación gastrointestinal.
- e) Endotoxinas: Son de naturaleza lipopolisacáridica (LPS), que es un compuesto habitual en la pared de todas las bacterias Gram negativas. Producen efectos irritantes o alergénicos en los mamíferos expuestos.

1.1.3 Formación u origen de las cianotoxinas

Como ya se mencionó las cianotoxinas se dividen en grupos según su acción tóxica, a continuación se muestra en la tabla 1.1 el tipo y los géneros productores de las cianotoxinas:

Tabla 1.1, Tipo y géneros productores de cianotoxinas

| Cianotoxina | Géneros productores |
|----------------------|---|
| Neurotoxinas | |
| Anatoxina-a | <i>Anabaena,</i> <i>Microcystis,</i> <i>Oscillatoria,</i> <i>Phormidium,</i> <i>Aphanizomenon</i> |
| Homoanatoxina-a | <i>Phormidium</i> |
| Anatoxina-a(s) | <i>Anabaena</i> |
| Endotoxinas | |
| LPS | Muchos géneros |
| Hepatotoxinas | |
| Nodularina | <i>Nodularia</i> |
| Microcistinas | <i>Microcystis,</i> <i>Anabaena,</i> <i>Nostoc,</i> <i>Oscillatoria</i> |
| Cilindrospermopsina | <i>Cylindrospermopsis,</i> <i>Umezakia</i> |

1.1.4 Características fisicoquímicas de las cianotoxinas más abundantes

De acuerdo con la información disponible, se han clasificado grupos según su prioridad (Carmichael, 1994):

- ★ Prioridad más alta
 - Microcistina-LR
 - Cilindrospermopsina
 - Anatoxina-a
- ★ Alta prioridad
 - Saxitoxina
 - Anatoxina-a(S)
- ★ Se necesita de más estudios
 - Nodularina
 - Lyngbyatoxina
 - Aplisiatoxina

- Debromaoplistiatoxina
- Primnesina
- Ácido Domoico

Las cianobacterias tóxicas se encuentran en ambientes de aguas internas o costeras en todo el mundo.

1.1.4.1 Características fisicoquímicas

a) Microcistina-LR

Las microcistinas son las cianotoxinas más comunes y más generalizadas. Son heptapéptidos cíclicos con una cadena lateral de aminoácidos específica (ADDA), que hasta el momento sólo ha sido encontrada en microcistinas y en nodularina. Hasta la fecha, se conocen aproximadamente 60 compuestos estructurales de la microcistina, los cuales se diferencian de los grupos metilo y contienen dos aminoácidos en el anillo.

Las microcistinas se encuentran en la mayoría de las poblaciones de *Microcystis spp.* (Figura 1.1.), que frecuentemente forman espumas en la superficie y en las cepas de algunas especies de *Anabaena spp.*, que también pueden formar espuma (Rinehart *et al.*, 1994; Sivonen y Jones, 1999).

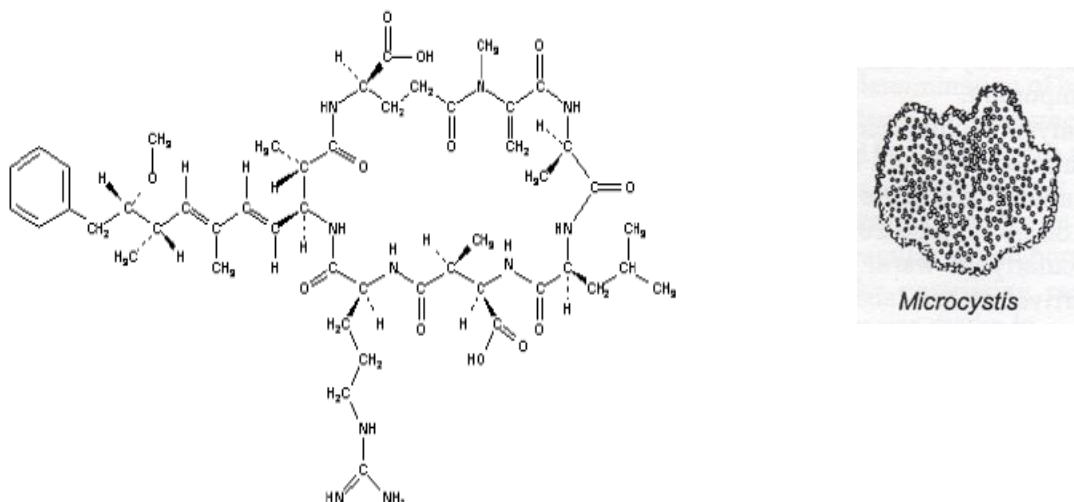


Figura 1.1, Estructura química de la microcistina-LR (An y Carmichael, 1994).

b) Cilindrospermosina

Este es un alcaloide aislado de *Cylindrospermopsis raciborskii* (Ohlani *et al.*, 1992). La cilindrospermosina es una toxina de tipo citotoxina, sobre la que se está trabajando mucho en la actualidad. Su naturaleza química y sus mecanismos de acción aún no son conocidos en toda su magnitud, pero se considera citotoxina ya que afecta a una gran diversidad de líneas celulares. Esta toxina aunque está apareciendo en muchos cuerpos de agua es más sensible a los oxidantes y los tratamientos tradicionales la destruyen (Quesada *et al.*, 2006).

La *Cylindrospermopsis raciborskii* es considerada una especie tropical y subtropical, pero recientemente se han reportado florecimientos en Viena (Norris *et al.*, 2001). Asimismo, se ha reportado la presencia de poblaciones sustanciales al noreste de Alemania (Wiedner, *pers. Comm.*) y generalmente parecen invadir regiones templadas (Padisák, 1997).

La cilindrospermosina es relativamente estable en el ambiente, cuando se encuentra a temperaturas elevadas (50 °C) (Chiswell *et al.*, 1999). Su estructura química se muestra en la Figura 1.2.

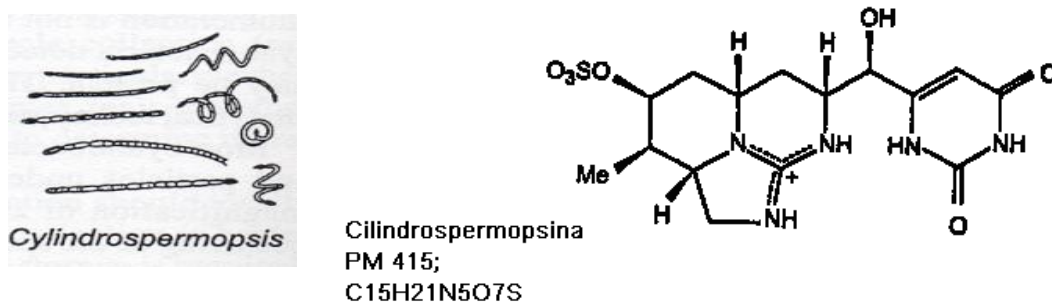


Figura 1.2, Estructura química de la cilindrospermosis (Chorus y Bartram, 1999)

c) Anatoxina-a

La anatoxina-a es una de las toxinas más comunes entre los países de Canadá, Estados Unidos y Alemania.

En la Figura 1.3 se muestra la estructura química de la anatoxina-a, ésta es un alcaloide neurotóxico que es producido por un número de especies de

cianobacterias (algas azul-verdes) incluyendo *Anabaena flos-aquae*, *Aphanizomenon flos-aquae* y *Oscillatoria*.

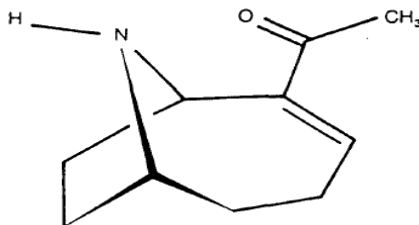


Figura 1.3, Estructura química de la Anatoxina-a

La anatoxina-a es poco común en cuerpos de agua y es inestable en presencia de luz, vida media de 1-2 horas. Estable a pH neutro y ácido (Chorus y Bartram, 1999).

1.1.4.2 Toxicidad

Las enfermedades causadas por las cianotoxinas en los humanos pueden dividirse en tres categorías: gastroenteritis, alergias e irritación.

Si bien se han identificado las toxinas responsables de la muerte de animales y lesiones de seres humanos, existe una gran evidencia para pensar que una variedad de futuros metabolitos de cianobacterias podrían ser relevantes para la salud humana y debería evaluarse como peligro potencial.

a) Microcistina-LR

La toxicidad de la microcistina-LR es provocada por la inhibición de la proteínas fosfatas 1^a y 2^a, esta cianotoxina puede causar tanto efectos agudos como crónicos en los mamíferos, la exposición a altos niveles de microcistina puede llegar a provocar problemas en el hígado y hemorragias, con resultados severos como la muerte (Sangolkar *et al.*, 2006).

Los síntomas de la intoxicación con microcistina-LR son: diarrea, vómito, debilidad y palidez. También puede ocasionar tumores o hasta la muerte por tomar agua infectada con microcistina-LR (Oberholster *et al.*, 2003).

Para las microcistinas, la vía principal de acceso a las células es el conductor de ácido biliar, que se encuentra en las células hepáticas y también en el epitelio intestinal, aunque en menor grado (Falconer, 1993). En el caso de los vertebrados, una dosis letal de microcistina-LR produce una necrosis hepática que causa la muerte en pocas horas o días.

Fitzgerald *et al.* (1999), publicaron la evidencia sobre la ruptura de los tejidos nasales por microcistina-LR que es un compuesto análogo hidrofóbico común. Si bien generalmente la toxicidad por ingestión oral es al menos un grado de magnitud menor que la toxicidad por inyección intraperitoneal (I.P.). También demostraron que la toxicidad de la microcistina es acumulativa.

Existen dos aspectos del daño hepático crónico provocado por microcistinas: uno es la lesión progresiva del hígado (Falconer *et al.*, 1989), el otro es potencial para generar el crecimiento de tumores. Si bien la actividad generadora de las microcistinas está bien documentada, aún no se demostrado que las microcistinas en sí sean carcinógenas. Los estudios sobre el mecanismo de toxicidad celular muestran que la microcistina-LR interfiere con la estructura y mitosis celular, lo cual permite explicar la actividad generadora de tumores (Falconer *et al.*, 1999).

b) Cilindrospermosina

La toxicidad de esta cianotoxina puede llegar a producir severos efectos al organismo, como pueden ser problemas en los riñones o incluso provocar la muerte (Gkelis *et al.*, 2005).

Es una citotoxina general que bloquea la síntesis de proteínas, donde los primeros síntomas clínicos son daño al riñón e hígado. A diferencia de la toxina pura (*Cylindrospermopsis raciborskii*), los extractos crudos del organismo también pueden dañar los pulmones, glándulas suprarrenales e intestinos. Los

síntomas clínicos sólo se manifiestan varios días después de la exposición y por ello, será difícil relacionar causa y efecto (Falconer, 1994).

c) Anatoxina-a

La anatoxina-a es el único inhibidor conocido de organofosfato de colinesterasa que ocurre naturalmente y produce una salivación fuerte, calambres, temblores, diarrea, vómitos y una muerte sumamente rápida en pocos minutos. La anatoxina-a se encuentra entre las sustancias conocidas con mayor neurotoxicidad. Sin embargo, existe creciente evidencia de que su presencia en lagos y ríos no es tan frecuente como las microcistinas.

Esta toxina es muy potente si se llegara a ingerir, ya que puede producir parálisis, asfixia e incluso la muerte a altas dosis, debido a que bloquea la llegada de sustancias y señales eléctricas al cerebro (Chorus y Bartram, 1999).

En la tabla 1.2 se muestran las toxinas de cianobacterias y su toxicidad aguda (Sivonen y Jones, 1998).

Tabla 1.2, Toxinas de cianobacterias y su toxicidad aguda (Sivonen y Jones, 1998).

| Cianotoxinas | LD ₅₀ de toxina pura | Géneros que producen Toxina(s) | Mecanismo de toxicidad |
|---|------------------------------------|--|---|
| Bloqueadores de fosfatasa de Proteínas (péptidos cíclicos con ADDA) | | | Bloqueo de proteínas fosfatasas por enlace covalente y produce hemorragia del hígado; puede ocurrir daño acumulativo. |
| Microcistinas en general (60 congéneres conocidos) | 45->1.000 µg/kg | <i>Microcystis</i> , <i>Planktothrix</i> <i>Oscillatoria</i> , <i>Nostoc</i> | |
| Microcistina-LR | 60 (25-125) µg/kg | <i>Anabaena</i> , <i>Anabaenopsis</i> | |
| Microcistina-YR | 70 µg/kg | <i>Hapalosiphon</i> | |
| Microcistina-RR | 300-600 µg/kg | | |
| Nodularina | 30-50 µg/kg | <i>Nodularia spumigena</i> | |

Continúa

Tabla 1.2 (continuación), Toxinas de cianobacterias y su toxicidad aguda (Sivonen y Jones, 1998).

| Neurotoxinas | | | |
|--|---------------------------------|---|--|
| Anatoxina-a (alcaloide) | 250 µg/kg | <i>Anabaena</i> , <i>Oscillatoria</i> , <i>Aphanizomenon</i> , <i>Cylindrospermum</i> | Bloqueo de la despolarización post-sináptica |
| Anatoxina-a(s) (organofosfato único) | 40 µg/kg | Conocida sólo para dos especies de <i>Anabaena</i> | Bloqueo de acetilcolinesterasa |
| Saxitoxinas (alcalóides de carbamato) | 10-30 µg/kg | <i>Aphanizomenon</i> , <i>Anabaena</i> , <i>Lyngbya</i> , <i>Cylindrospermopsis</i> <i>Raciborskii</i> | Bloqueo de los canales de sodio |
| Citotoxina | | | |
| Cilindrospermosina (alcaloide) | 2100 µg/kg/d 200 µg/kg/5-6 d | <i>Cylindrospermopsis</i> <i>Raciborskii</i> | Bloqueo de la síntesis de proteínas; toxicidad acumulativa sustancial. |

1.1.5 Problemas asociados con la presencia de cianotoxinas en el agua potable

1.1.5.1 Efectos en el ecosistema

A nivel ecológico lo más importante es la disminución de la biodiversidad, y la falta de oxígeno, aunque en realidad éstas son consecuencias directas de la presencia del florecimiento masivo, independientemente de si este es tóxico o no lo es. Sin embargo, la presencia de toxinas a nivel de ecosistema también tiene gran importancia, porque puede suponer una variación en las especies de zooplancton, ya que muchas son sensibles a dichas toxinas, permaneciendo aquellas que no lo son, pero que pueden tener diferente valor nutricional para los peces que se alimentan de ellos, o incluso pueden no servir de alimento para dichos peces, por lo que la estructura trófica del ecosistema quedaría desequilibrada.

Se ha comprobado que además hay acumulación de las toxinas en los tejidos de algunos animales que las ingieren, tanto invertebrados como vertebrados, pudiendo tener lugar el proceso denominado biomagnificación. Este proceso consiste en la acumulación en altas concentraciones de dichas toxinas circulando por la red trófica en algunos organismos que pueden ser depredados por otros organismos y morir ante la enorme acumulación de toxina (Quesada *et al.*, 2006).

Otro aspecto que hay que tener en cuenta cuando aparece la biomasa de cianobacterias y ésta es tóxica es el efecto que puede tener sobre animales de interés como puede ser el ganado, o en las mascotas. Desde que en algunos países se estudia el problema se han determinado multitud de muertes de ganado y de animales domésticos, perros fundamentalmente, a la presencia de cianobacterias tóxicas (Quesada *et al.*, 2006).

1.1.5.2 Efectos en el hombre

En la Tabla 1.3, se resumieron los efectos que han sido comprobados de las cianobacterias en diferentes poblaciones humanas (Quesada *et al.*, 2006).

Tabla 1.3, Casos comprobados en que las cianotoxinas afectaron a poblaciones humanas, ordenados por la ruta de exposición (Quesada *et al.*, 2006).

| Ruta de exposición | Año | Localización | Casos | Toxina presente | Síntomas |
|--------------------|-------|--------------|----------------------------|---------------------|---|
| Agua de bebida | 1975 | EEUU | Cerca de 5000 | No analizada | Gastroenteritis |
| | 1979 | Australia | 149 | Cilindrospermopsina | Gastroenteritis, daño en el riñón e intestinal |
| | 1981 | Australia | 25000 personas | Microcistinas | Daño hepático |
| | 72-90 | China | Análisis estadístico | Microcistinas | Cáncer de hígado primario |
| | 1988 | Brasil | 2000 incluyendo 88 muertes | No analizada | Gastroenteritis |
| Hemodialisis | 1974 | EEUU | 23 | LPS | Fiebre, mialgia, resfriado, vómitos |
| | 1996 | Brasil | 117 (+50 muertos) | Microcistinas | Problemas visuales, nauseas, vómitos, daño hepático |

Continúa

Tabla 1.3 (continuación), Casos comprobados en que las cianotoxinas afectaron a poblaciones humanas, ordenados por la ruta de exposición (Quesada *et al.*, 2006).

| | | | | | |
|-------------------|------|-----------|-----|---------------|--|
| Aguas recreativas | 1989 | Escocia | 10 | Microcistinas | Gastroenteritis, garganta irritada, ampollas en la boca, vómitos, consolidación pulmonar |
| | 1995 | Australia | 777 | Hepatotoxinas | Gastroenteritis, síntomas similares a la gripe, llagas en la boca, fiebre, irritación en los ojos y orejas |
| | 1996 | Escocia | 11 | Microcistinas | Erupción, fiebre |

Cabe destacar que el número de muertos por efectos directos de las microcistinas es relativamente pequeño, y se circunscribe a episodios concretos. Sin embargo, el número de casos comprobados en que la incidencia ha sido debida a microcistinas es bastante elevado, con el agravante de que los síntomas en dosis no letales son parecidos a los de muchas toxicosis gastrointestinales y por tanto han podido pasar desapercibidos. Nos parece importante resaltar el hecho de que hoy en día se considera probada la relación entre las dosis subletales y enfermedades tan graves como el cáncer hepático a largo plazo (Quesada *et al.*, 2006).

1.1.6 Datos epidemiológicos por la presencia de cianotoxinas

Diversas fuentes de información muestran interés por los daños a la salud causados por cianobacterias tóxicas en aguas recreativas. Si bien la muerte de seres humanos a causa de toxinas cianobacterianas se ha limitado a pacientes sometidos a diálisis renal (Jochimsen *et al.*, 1998), se sabe de daños a la salud a partir de numerosos reportes esporádicos de irritaciones a la piel y/o membranas mucosas, y también a partir de casos documentados de enfermedades luego de la exposición a través de ingestión de agua de bebida así como a la ingestión accidental o aparición de espuma (tabla 1.4). Los datos con experimentos con animales así como datos sobre concentraciones de toxinas de cianobacterias en aguas usadas para la producción de agua potable y recreación constituyen otras fuentes importantes de información.

Se han documentado varios casos de lesiones humanas debido a cianotoxinas. Si bien la mayoría de personas estaba expuesta a través de la ingestión de agua, demostraron que los seres humanos se enfermaban (en algunos casos gravemente) mediante la ingestión o aspiración de cianotoxinas. En el caso de administración accidental de estas toxinas a través de diálisis renal, los síntomas se debieron claramente a las microcistinas (Jochimsen *et al.*, 1998).

El bajo número de casos reportados se puede deber a la falta de conocimiento sobre la toxicidad de las cianobacterias ya que ni los pacientes ni los doctores asocian los síntomas con esta causa. Los síntomas reportados incluyen: dolor abdominal, náuseas, vómitos, diarrea, dolor de garganta, tos seca, dolor de cabeza, ampollas en la boca, neumonía atípica y elevado número de enzimas hepáticas en el suero, especialmente transferencia de gamma glutamil (Carmichael, 1994) así como síntomas de fiebre del heno, mareos, cansancio, irritaciones a la piel y ojos. Estos síntomas pueden tener diversas causas e incluir varias clases de toxinas y géneros de cianobacterias.

Luego de ingerir una sola dosis subletal de cianotoxinas neurotóxicas (anatoxina-a), la recuperación parece ser total y hasta la fecha, no se ha observado ningún efecto crónico. Por esto, las cianotoxinas neurotóxicas son un peligro del cual debemos ser conscientes cuando usemos aguas infectadas con cianobacterias para fines recreativos. Sin embargo, de acuerdo a la evidencia actual, es razonable considerarlas menos peligrosas que las microcistinas o cilindrospermopsina, que pueden provocar un daño permanente (Carmichael, 1994)

Tabla 1.4, Intoxicaciones agudas de seres humanos con cianobacterias (Quesada *et al.*, 2006).

| Casos atribuidos a cianotoxinas en agua de bebida. | |
|--|--|
| 1979: | Australia: En Palm Island, el tratamiento con sulfato de cobre de un reservorio de agua potable que presentaba un florecimiento de <i>Cylindrospermopsis raciborskii</i> produjo la liberación de toxinas de células en el agua, lo cual enfermó gravemente (incluida hospitalización) a 141 personas que se abastecieron de este reservorio (Falconer, 1993; 1994). |
| 1985: | EEUU: Carmichael (1994) reunió estudios de casos sobre: náuseas, vómitos, diarrea, fiebre, infecciones al ojo, oído y garganta luego de la exposición a la presencia masiva de cianobacterias. |
| 1993: | China: La incidencia de cáncer al hígado está claramente relacionada con fuentes de agua y es considerablemente mayor en poblaciones que usan aguas superficiales infestadas con cianobacterias que en las que beben aguas subterráneas (Yu, 1995). |
| 1994: | Suecia cerca de Malmö: el uso ilegal de aguas no tratadas de un río en una fábrica azucarera conllevó a una conexión cruzada accidental con el suministro de agua potable durante un número indeterminado de horas. El agua del río estaba densamente poblada con <i>Planktothrix agardhii</i> y las muestras tomadas poco antes y después del incidente mostraron que estas cianobacterias contenían microcistinas. De los 304 habitantes del pueblo, 121 personas (así como algunos perros y gatos) experimentaron vómitos, diarrea, calambres musculares y náuseas (Cronberg <i>et al.</i> , 1997). |
| Casos atribuidos a cianotoxinas en aguas recreativas. | |
| 1989: | Inglaterra: Diez de veinte soldados se enfermaron luego de nadar y practicar canotaje en aguas con un fuerte florecimiento de <i>Microcystis spp.</i> ; dos de ellos desarrollaron una neumonía severa atribuida a la inhalación de la toxina <i>Microcystis</i> y tuvieron que ser hospitalizados e ingresar a la unidad de cuidados intensivos (Turner <i>et al.</i> , 1990). Las habilidades de natación y la cantidad de agua ingerida parecen estar relacionadas con la gravedad de la enfermedad. |
| 1995: | Australia: La evidencia epidemiológica acerca de los efectos adversos sobre la salud luego del contacto con aguas recreativas obtenida de un estudio prospectivo con 852 personas, mostró una elevada incidencia de diarrea, vómito, síntomas de gripe, erupciones en la piel, úlceras en la boca, fiebre, irritación del ojo u oído después de 2 a 7 días de la exposición (Pilotto <i>et al.</i> , 1997). Los síntomas aumentaron significativamente según la duración del contacto con el agua y la densidad de células cianobacterianas, pero no estuvieron relacionados con el contenido de cianobacterias conocidas. |
| Casos relacionados con otras vías de exposición. | |
| 1996: | Caruaru en Brasil: De un total de 130 pacientes expuestos a microcistinas a través del agua usada para diálisis, murieron 56. Al menos 44 de estas víctimas mostraban los típicos síntomas relacionados con microcistinas, actualmente denominados "Síndrome de Caruaru" y el contenido de microcistinas en el hígado correspondía al de animales de laboratorio que había recibido una dosis letal de microcistina (Carmichael, 1996). |

1.1.7 Métodos de determinación de las cianotoxinas más abundantes

Actualmente no existe un método analítico que detecte todas las cianotoxinas, debido a que las estructuras de estas son muy diversas.

En la tabla 1.5 se presentan algunos métodos para la detección de cianotoxinas, como los bioensayos y los métodos fisicoquímicos, así como algunos comentarios respecto a estos métodos.

Tabla 1.5 Métodos para detección de metabolitos de cianobacterias (Mercado, 2007).

| Método | Metabolitos | Tiempo de análisis | Costo | Límite de detección |
|---|--|--------------------|-------|--|
| CROMATOGRÁFICOS | | | | |
| HPLC-detector de UV | Anatoxina-a, Cilindrospermopsina y Microcistina-LR | Minutos | Alto | 0.02 µg/L |
| HPLC- PDA | Anatoxina-a, Anatoxina-a(S), Homoanatoxina-a, Cilindrospermopsina y Microcistina-LR | Minutos | Alto | 0.02 µg/L |
| HPLC-detector de MS | Anatoxina-a, Anatoxina-a(S), Homoanatoxina-a, Cilindrospermopsina, Microcistina-LR y Saxitoxinas | Minutos | Alto | 0.02 µg/L |
| HPLC-detector de fluorescencia | Anatoxina-a y Saxitoxinas | Minutos | Alto | 34 µg/L |
| CG detector MS | Anatoxina-a, Geosmina Homoanatoxina-a y 2-Metilisoborneol | Minutos | Alto | 1 µg/L Anatoxina-a y Homoanatoxina-a 5 ng/L (2-MIB y GEO) |
| Método MMPB | Microcistina | Minutos | Alto | 0.43 ng |
| BIOLÓGICOS | | | | |
| Bioensayos | Todas las cianotoxinas | Semanas | Medio | 1-200 µg |
| BIOQUÍMICOS | | | | |
| Inhibición de la proteína fosfatasa | Microcistina-LR | Días | Medio | 0.3 µg/L |
| Inhibición de la enzima acetilcolinesterasa | Microcistina-LR y Saxitoxinas | Días | Medio | No Reportado |
| INMUNOLÓGICOS | | | | |
| ELISA | Microcistina-LR y Saxitoxinas | Minutos | Bajo | 0.05 µg/L |

HPLC: Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución, UV: Ultravioleta, PDA: Detector de Arreglo de Fotodiodos, MS: Espectrometría de Masas, CG: Cromatografía de Gases, MMPB: Detección del ácido 2-metil-3-metoxi-4fenilbutírico, ELISA: Enzima ligada a un ensayo inmunosorbente

1.1.8 Procesos de remoción de cianotoxinas en agua potable

A continuación se muestran algunas opciones de tratamientos para la remoción de las cianotoxinas (Newcombe *et al.*, 2004):

- ◆ Coagulación
- ◆ Floculación
- ◆ Tratamiento convencional (Coagulación/Sedimentación)
- ◆ Filtración lenta en arena*
- ◆ Carbón activado granular*
- ◆ Carbón activado biológico*
- ◆ Filtración*
- ◆ Microfiltración*
- ◆ Oxidantes del ión cloruro.

*Estos procesos son más efectivos después de la coagulación/sedimentación.

El proceso de coagulación/sedimentación/filtración se ha divulgado por presentar entre 90 y 99.9% de efectividad en la remoción algas, pero no es eficaz en quitar las toxinas disueltas. La remoción física de células puede ser eficaz para las toxinas que tienden a ser conservadas en células sanas tales como microcistina, pero sería menos eficaz para las toxinas que son excretadas por las células sanas tales como cilindrospermopsina (Newcombe *et al.*, 2004).

Los tratamientos reportados para remover cianotoxinas:

Anatoxina-a y Anatoxina-a(S):

- ★ Adsorción con carbón (Carbón Activado Polvo (CAP), Carbón Activado Granular (CAG))
- ★ Ozonación (Anatoxina-a)
- ★ Cloración (Anatoxina-a(S))

Cilindrospermopsina

- ★ Filtración
- ★ Adsorción con carbón (CAP, CAG)

- ★ Cloración
- ★ Ozonación

Microcistina-LR

- ★ Cloración
- ★ Filtración
- ★ Ozonación
- ★ Adsorción con carbón (CAP, CAG)

El carbón activado remueve cianotoxinas pero su eficacia depende del punto de aplicación del proceso de una planta de tratamiento, ya que la cantidad de carbón orgánico disuelto en el agua de la planta afectará el desempeño del mismo. Mientras que la oxidación química puede hacer inactivas las cianotoxinas. La eficacia de cada tratamiento también depende sobre todo de la operación apropiada de la planta de tratamiento.

A continuación se presentan estudios de que evaluaron los procesos de remoción de cianotoxinas:

1.1.8.1 Proceso de coagulación-floculación

La coagulación-floculación puede remover hasta un 90% del total de las toxinas presentes dentro de las células sanas de cianobacterias (menos la cilindrospermosina) (Drikas *et al*, 2001).

1.1.8.2 Proceso de oxidación

Este tratamiento es efectivo para remover todas las toxinas excepto la saxitoxinas. Aunque en ocasiones no es muy recomendado ya que el proceso puede dañar las células de las cianobacterias y por consecuencia incrementar su concentración en el agua (Drikas *et al*, 2001).

1.1.8.3 Proceso de adsorción e intercambio iónico

Las toxinas disueltas pueden ser removidas completamente usando un tratamiento adicional tal como carbón activado en polvo (CAP) o carbón activado granular (CAG). Usando el tratamiento de adsorción se eliminan las cianotoxinas, sobre todo las microcistinas, cilindrospermopsinas y saxitoxinas (Drikas *et al*, 2001).

1.1.8.4 Procesos de membranas

Los procesos de membranas son muy efectivos para la remoción de toxinas intracelulares provenientes de las cianobacterias, y no permite la acumulación de éstas en las membranas.

Este proceso remueve todas las cianotoxinas dependiendo del poro de la membrana y del tipo de distribución (Drikas *et al*, 2001).

1.1.9 Estudio de casos

Hrudey *et al.* (1995), Yoo *et al.* (1995), y Drikas *et al.* (2001) resumieron la efectividad de los procesos de tratamiento de agua para la remoción de cianotoxinas en agua potable. Todos los estudios realizados sugieren que el proceso de adsorción con carbón activado y el de oxidación son los tratamientos más efectivos para la remoción de cianotoxinas. A continuación se presenta un resumen de cada uno de los tratamientos estudiados por los autores antes mencionados:

Tratamiento convencional de coagulación, floculación, sedimentación

Drikas *et al.* (2001) encontraron que la coagulación con sales de alumbre y de hierro, seguida de la floculación y sedimentación eran más efectivos para remover las células intactas de las cianobacterias en el agua potable. Sin embargo, también encontraron que la remoción rápida de los lodos era crítica porque las células morían en un tiempo corto, causando lisis y subsecuentemente incrementaba la toxicidad de estas. La preoxidación debería

continuar ya que un gran número de cianobacterias entra en la planta de tratamiento causando la muerte de las células, lo cual incrementa su toxicidad y tiene que ser removidas por otros procesos de tratamiento.

Membranas

Las membranas con ultrafiltración (UF) y microfiltración (MF) efectivamente quitan las células intactas de las cianobacterias del agua sin dañarlas, pero las membranas MF son muy difíciles de limpiar. Drikas *et al.* (2001) observó que una cierta cantidad de toxinas era adsorbida por las membranas de UF. Las toxinas solubles no son quitadas generalmente con eficacia por las membranas de UF o MF, aunque Hart y Stott (1993) encontraron que la microcistina que se encontraba en el agua cruda en 5 µg/L y 30 µg/L fue removida a concentraciones menos de 1 µg/L por la nanofiltración.

Ozonación

La ozonación es efectiva para oxidar a la microcistina-LR y a la anatoxina-a a altas dosis, inclusive después de un minuto de contacto. Probablemente la cilindrospermopsina es mineralizada, pero sería necesario realizar más estudios para llegar a una conclusión definitiva. Los efectos del ozono sobre las toxinas individuales se describen a continuación (Drikas *et al.* 2001):

Microcistina-LR

Los estudios han demostrado que se oxida por completo a la microcistina-LR y LA en el agua con dosis altas de O₃ en un tiempo de contacto de 5 minutos. Las dosis van desde 0.2 mg/L a 1.8 mg/L de O₃, de tal manera que se mantenga las dosis requeridas para las concentraciones de la materia orgánica natural en el agua.

Anatoxina-a

La actividad de la ozonación para destruir la anatoxina-a es similar a lo que ocurre con la microcistina, solo que requiere de una dosis inicial alta de O₃, que va desde 0.5 a 2.5 mg/L.

Adsorción

Carbón activado en polvo (CAP)

Mucha de la información reportada en la literatura trata sobre la efectividad del carbón activado en polvo para la remoción de la microcistina-LR. Este proceso depende del tipo y de la dosis de carbón y de las características del agua y de otras variables.

Microcistina-LR

Drikas *et al.* (2001) reportaron que los mesoporos del carbón (es decir, el alto porcentaje de poros en un intervalo de 2-50 nm) fueron los más efectivos para la remoción de la microcistina-LR. En este estudio se observó una gran diferencia de la eficiencia de adsorción de cuatro microcistinas (tiempo de contacto de 30 min y una concentración inicial de 5 µg/L) en dos tipos de carbón activado (origen mineral y madera). El orden de efectividad, para ambos carbones, de cuatro microcistinas fue la siguiente:

m-RR > m-YR > m-LR > m-LA

Anatoxina-a

La remoción de esta cianotoxina utilizando adsorción ha sido poco estudiada. Drikas *et al.* (2001) consideraron que los datos eran insuficientes para dar una conclusión definitiva. Sin embargo, indicaron que el CAP probablemente remueve bien la anatoxina-a.

Cilindrospermopsina

Drikas *et al.* (2001) indicaron en un estudio sobre la eficiencia de este proceso respecto a esta toxina, se obtuvieron los mejores resultados con un tiempo de contacto de 30 minutos y con CAP de origen madera en dosificaciones menores a 30 mg/L. En otro estudio realizado por los mismos autores, la remoción fue de aproximadamente el 60% con un tiempo de contacto de 30 min y una dosis de aproximadamente 6 mg/L.

Carbón activado granular (CAG)

Drikas *et al.* (2001) reportaron los resultados de estudios realizados sobre la eficacia del CAG para adsorber las cianotoxinas del agua en una planta de tratamiento, que a continuación se mencionarán:

Microcistinas

Las microcistinas –LR y –LA fueron tratadas por dos columnas pilotos de CAG. Los autores indicaron que los microorganismos no se degradaban en la primera fase pero sí en la segunda. No reportan las condiciones de operación ni el porcentaje de remoción.

Anatoxina-a

Drikas *et al.* (2001) predijeron que usando el mismo método que en la microcistina, podría ser útil para la remoción de la anatoxina, sin embargo los autores no podrían recomendar CAG para la remoción de la toxina pues ya que no se tomó en cuenta la materia orgánica disuelta, lo que podría influir bastante en la adsorción de la anatoxina.

Cilindrospermopsina

No se encontraron reportes sobre la eficacia del CAG para remover esta cianotoxina de fuentes de abastecimiento de agua.

1.1.10 Legislación

La carencia de normalización para las toxinas ha obstaculizado la comprensión de los efectos a la salud que causan las toxinas. Los síntomas pueden ser fatales, los casos suaves pueden ser diagnosticados, o la toxina causativa puede ser no identificada.

Los siguientes datos son algunas recomendaciones nacionales e internacionales basadas en el riesgo de salud para un grupo selecto de toxinas cianobacteriales (Hoeger *et al.*, 2005; Guidelines for Canadian Drinking Water

Quality, 2006; Water Quality Standards, 2004 y Drinking Water Standards for New Zealand, 2005):

- Anatoxina-a:
 - ❖ Directiva Europea de Agua Potable: 0.1 µg/L
 - ❖ Australia: 3.0 µg/L (recomendado)
 - ❖ Nueva Zelanda: 6.0 µg/L

- Microcistina-LR
 - ❖ Directiva Europea de Agua Potable: 0.1 µg/L
 - ❖ Francia: 1.0 µg/L
 - ❖ Organización Mundial de la Salud: 1.0 µg/L
 - ❖ Brasil: 1.0 µg/L
 - ❖ Australia: 1.3 µg/L
 - ❖ Nueva Zelanda: 1.0 µg/L
 - ❖ Canadá: 1.5 µg/L
 - ❖ Oregón: 1.0 µg/L

- Cilindrospermopsina
 - ❖ Brasil: 1.5 µg/L
 - ❖ Directiva Europea de Agua Potable: 0.1 µg/L
 - ❖ Nueva Zelanda: 3.0 µg/L
 - ❖ Australia: 1-15 µg/L

En México, la calidad del agua es regulada por la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994 de la Secretaría de Salud. Sin embargo, la norma no establece límites, ni para las concentraciones de los metabolitos ni para las cianobacterias.

1.2 Generalidades del proceso de adsorción e intercambio iónico

1.2.1 Definición

La adsorción es un proceso mediante el cual se extrae materia de una fase y se concentra sobre la superficie de otra fase (generalmente sólida). Por ello se considera como un fenómeno superficial. La sustancia que se concentra en la superficie o se adsorbe se llama “adsorbato” y la fase que adsorbe se llama “adsorbente”.

La adsorción de las moléculas de adsorbato sobre la superficie del adsorbente puede ser física, o fisisorción y química, o quimisorción. La diferencia entre ellas radica en el tipo de interacciones entre el adsorbente y el adsorbato. En la fisisorción las interacciones predominantes son de tipo Van der Waals, mientras que en la quimisorción las interacciones semejan enlaces químicos.

Esto da lugar a entalpías de adsorción muy diferentes: alrededor de -20kJ/mol para la adsorción física y cerca de -200kJ/mol para la adsorción química (Atkins, 1991)

1.2.2 Mecanismo de la adsorción

El mecanismo de adsorción ha sido descrito por varios autores, Weber y Smith (1987) proponen que la transferencia de una adsorbato de la fase líquida hacia un sitio de adsorción se realiza en cuatro etapas principales (Montes, 2000):

1. Transferencia del adsorbato de la fase líquida externa hacia la fase situada a proximidad de la superficie del adsorbente.
2. Transferencia del adsorbato a través de la película líquida hacia la superficie del adsorbente.

3. Difusión del adsorbato al interior de los poros del adsorbente bajo el efecto de un gradiente de concentración. La molécula puede ser difundida de un sitio de adsorción a otro (difusión superficial) ó difundirse en la fase líquida al interior del grano hasta un sitio de adsorción (difusión porosa).
4. Adsorción. Después del transporte a los lugares disponibles se da la adsorción entre el adsorbato y adsorbente. Este paso es muy rápido y es el resultado de uno de los pasos precedentes de la difusión y controla la velocidad a la cual las moléculas se remueven de la solución. Si la adsorción está acompañada de una reacción química la cual cambia la naturaleza de la molécula, dicha reacción puede ser más lenta que el paso de la difusión y por lo tanto controla la velocidad de remoción del compuesto.

Debido a que estas cuatro etapas se efectúan en serie, la velocidad de adsorción está limitada por la etapa más lenta, la cinética de adsorción de un soluto sobre una partícula está determinada por la velocidad de la transferencia del adsorbato a través de la película líquida externa (etapa 2) y/o por la velocidad de difusión del adsorbato al interior de la película del adsorbente (etapa 3).

1.2.3 Isotermas de adsorción

La capacidad de adsorción de un carbón está definida con base en las isotermas de adsorción en disolución. La isoterma de adsorción es el modelo matemático que describe la relación de dependencia, a una temperatura constante, de la cantidad de adsorbato adsorbido por peso unitario de adsorbente, con respecto a la concentración del adsorbato en equilibrio.

Para obtener la isoterma de un determinado adsorbato se realizan experimentos en los cuales una solución de concentración C_0 conocida se hace pasar por un adsorbente de varios pesos. Después de la adsorción se mide la concentración del adsorbato en la solución tratada C_e , y la diferencia de concentraciones es la cantidad de la sustancia disuelta que ha sido adsorbida

por el carbón. Esta diferencia se divide entre la cantidad de adsorbente utilizado y la relación obtenida representa la capacidad de intercambio en el equilibrio q_e , la cual se representa contra la concentración de equilibrio C_e , que es la concentración (ideal) del adsorbato en la cual se detiene el proceso de adsorción, como se muestra en la figura 1.4:

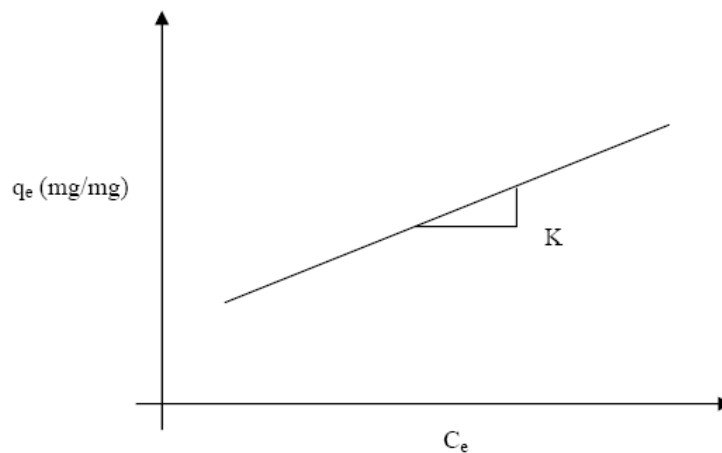


Figura 1.4 Isoterma de adsorción

La pendiente de la isoterma es la constante de equilibrio de la reacción, y representa la adsorptividad, que es la facilidad con la cual el adsorbato es adsorbido.

Se ha intentado en muchas ocasiones desarrollar ecuaciones o modelos matemáticos que se ajusten a las distintas isotermas experimentales. Las ecuaciones que se usan más frecuentemente son las propuestas por Langmuir, Freundlich y Brunauer-Emmet y Teller.

1.2.3.1 Langmuir

Es una de las ecuaciones más conocidas y mejor fundamentadas. Se utiliza generalmente para la quimisorción y para la adsorción física a presiones bajas y temperaturas moderadamente altas. Su ecuación se representa en dos formas:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{bq_m C_e} \dots\dots\dots\text{Ec.}(1.1)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_e}{q_m} \dots\dots\dots\text{Ec.}(1.2)$$

Donde:

q_m :capacidad máxima de adsorción

b :constante

q_m y b :son calculadas por regresión lineal.

1.2.3.2 Freundlich

Se usa para presiones bajas. Expresa la relación entre la concentración en el carbón y la concentración en la solución. Su ecuación general viene dada por:

$$\ln q_e = \ln k_f + n \ln C_e \dots\dots\dots\text{Ec. (1.3)}$$

Donde:

C_e : La concentración al equilibrio o final

q_e : Capacidad de adsorción al equilibrio del carbón respecto a un contaminante

k_f y n son constantes empíricas de la ecuación.

1.2.3.3 Brunauer-Emmet y Teller (BET)

Su ecuación describe muy satisfactoriamente los distintos tipos de isothermas encontradas experimentalmente. La superficie que le corresponde a un gramo de adsorbente (superficie específica) puede encontrarse así:

$$S = a_m W_m N_A \cdot 10^{-20} \dots\dots\dots\text{Ec. (1.4)}$$

Donde:

S : superficie específica (m^2/g)

a_m : capacidad de monocapa (mol/g)

W_m : superficie que ocupa una molécula en la superficie (angstroms^2)

N_A : número de Avogadro = $6.023 \cdot 10^{23}$ moléculas/mol

Se puede usar la isoterma de cualquier sustancia para determinar la superficie específica si se conoce la superficie que ocupa la molécula del adsorbato en un adsorbente dado.

1.2.4 Factores de influencia de la adsorción

Existe un número importante de factores de influencia de la velocidad y capacidades de adsorción, tomando en cuenta que en el proceso participan no sólo el adsorbente y el soluto por adsorber, sino también el medio y todo lo que éste contiene, los factores se dividen en tres grupos de características:

- a) del adsorbente,
- b) del adsorbato y
- c) del medio que los rodea.

A continuación se describe cada grupo:

Características fisicoquímicas del adsorbente (Durán, 2000)

- Área específica: a mayor área, mayor de sitios disponibles para adsorción.
- Tamaño de poro: dependiendo de este factor se puede atrapar moléculas de menor o mayor tamaño.
- Dureza: resistencia al retrolavado y a la regeneración.
- Composición química: según los grupos funcionales en la superficie del adsorbente será la selectividad de adsorción.

Características fisicoquímicas del adsorbato (Durán, 2000)

- Estructura molecular: los ramificados son menos adsorbibles que los lineales.
- Masa molecular: entre más masa molar más adsorbible.
- Polaridad: molécula no polar es mejor adsorbida.

- Solubilidad: mayor solubilidad menor adsorción.
- Ionización: moléculas no disociables son más adsorbibles.

Características fisicoquímicas del medio

pH: La capacidad de adsorción aumenta en condiciones de pH bajos con el cual se disminuye la solubilidad del adsorbato (Montes, 2000).

Temperatura: Las temperaturas bajas aumentan la capacidad de adsorción (Montes, 2000).

Mineralización: La concentración de las sales en el medio sobre la adsorción depende de las especies iónicas presentes y de la ionización de solutos, así como de las características del carbón activado (Durán, 2000).

Materia orgánica natural (MON): En el agua existen micro-contaminantes y materia orgánica natural, los cuales compiten por los sitios activos en la superficie del carbón activado (Durán, 2000).

1.3 Carbón activado

1.3.1 Definición

El carbón activado es el producto que se obtiene como resultado de un proceso de carbonización de materiales de desecho. Durante este proceso se realiza una activación de su superficie. En la carbonización los compuestos volátiles son liberados y los átomos de carbón se alinean para desarrollar una estructura porosa durante la etapa de activación (Montes, 2000).

El carbón activado está formado por microcristales unidos por grupos funcionales de intercambio iónico y grupos funcionales con electrones residuales ligados entre sí. Es el adsorbente más utilizado y se produce a partir de diferentes materiales, de origen animal, vegetal o mineral, por ejemplo, algas, aserrín, agave, asfalto, bagazo de caña, cáscara de cacahuate, de nuez y de coco, residuos de café, celulosa, cereales, coque, huesos, hulla, lignito, lodo ácido de petróleo, madera, negro de humo, olote de maíz, residuos de pescado y sangre (Durán, 2000).

El nombre de carbón activado se aplica a una serie de carbones porosos preparados artificialmente para que exhiban un elevado grado de porosidad y una alta superficie interna. Estas características son las responsables de sus propiedades adsorbentes, que son utilizadas ampliamente en muchas aplicaciones tanto en fase gas como en fase líquida (Rodríguez, 2006).

1.3.2 Características del carbón activado

La diferencia entre las características de cada carbón está en su estructura y en sus propiedades físicas y químicas. La aplicación específica de cada carbón activado depende del origen y del tipo de proceso utilizado para su activación (Durán, 2000).

Además del área superficial, distribución de tamaño del poro y química superficial existen otras propiedades importantes para productos comerciales de carbón activado, como son: humedad, pH de carbón, dureza, tamaño de partícula, densidad y porosidad, contenido de ingredientes carbónicos, grupos funcionales y poder catalítico (Montes, 2000).

A continuación se describe cada propiedad (Ponce, 2005):

- ☞ Contenido de ingredientes carbónicos: sustancias inorgánicas derivadas de las materias primas o de los químicos utilizados en su elaboración.
- ☞ Humedad: un carbón activado es generalmente valorado sobre la base de mezclas libres de humedad, a menos que sean empacados en recipientes herméticos.
- ☞ pH del carbón: el valor numérico del pH será afectado por las siguientes condiciones, tiempo y temperatura de extracción y la relación agua-carbón.
- ☞ Dureza: el carbón debe ser lo suficientemente duro para resistir el manejo.
- ☞ Tamaño de partícula: existen limitaciones prácticas a esto debido a que un carbón muy fino tendrá una velocidad de filtración muy lenta.
- ☞ Densidad y porosidad: al hablar de densidad de carbón se debe distinguir entre la densidad de partícula, aparente y verdadera. El

resultado puede expresarse con relación a la densidad del agua o en otras unidades de densidad, tales como g/cm^3 .

Usualmente la porosidad se calcula por medio de la densidad de partícula y la densidad real.

- ☞ Poder catalítico: un tipo de carbón puede ser apropiado para catalizar cierta reacción, mientras que otra reacción necesitará de un diferente tipo de carbón. De esta forma, la experimentación directa con la reacción a ser catalizada es la única forma de determinar qué tipo de carbón en particular tiene la actividad deseada.

El carbón activado adsorbe:

- ☞ Contaminantes orgánicos:
 - Colores, olores y sabores desagradables
 - Volátiles
 - Insecticidas, pesticidas, plaguicidas, herbicidas y detergentes
 - Derivados del petróleo
 - Compuestos con trihalometanos
 - Compuestos fenólicos
- ☞ Sustancias activas al azul de metileno
- ☞ Sustancias halogenadas (I, Cl, Br, H, F)
- ☞ Ozono residual
- ☞ Sólidos pesados (plomo, mercurio)
- ☞ Gases
- ☞ Turbiedad
- ☞ Materia disuelta
- ☞ Algas

1.3.3 Clasificación de carbones activados

El carbón activado se puede clasificar en función de tres criterios:

- a) Tamaño de partícula,
- b) Origen y,
- c) Porosidad

Tamaño de partícula (Menéndez, 2006): El carbón activado puede ser utilizado en polvo (CAP) o en granos (CAG) en función de varios criterios técnicos y económicos.

✱ **Carbón activado Granular (CAG)**

Este tipo de carbón activado se aplica actualmente para la remoción de compuestos orgánicos sintéticos tanto en aguas superficiales como en las subterráneas. Debido a que el CAG es costoso, es necesario utilizarlo tanto tiempo como su capacidad de adsorción lo permita.

✱ **Carbón activado en polvo (CAP)**

Una de las ventajas de la utilización del CAP es la flexibilidad que permite en la operación de las plantas, ya que puede ser aplicado solamente cuando se detecten picos de contaminación importantes o la llegada de contaminantes específicos.

Pero existen desventajas al usar el CAP:

- ✱ Problemas durante la etapa de separación del agua y el carbón activado saturado.
- ✱ Un consumo importante de carbón para poder obtener la misma eficiencia de adsorción que el CAG.

Origen: La aplicación específica de cada carbón activado depende del origen y del tipo de proceso utilizado para su activación. En la siguiente tabla 1.6 de muestra el área específica del carbón a partir de distintas materias primas.

Tabla 1.6, Área específica de carbón producido a partir de distintas materias primas (Durán, 2000).

| Origen | Área específica (m ² /g) |
|----------------------|-------------------------------------|
| Carbón bituminoso | 800-1400 |
| Cáscara de cacahuete | 1100-1150 |
| Residuos de pulpa | 550-1100 |
| Madera | 700-1400 |

Porosidad (Grupo Clarimex, 2007): Las propiedades más importantes a considerar al seleccionar un carbón son el diámetro de los poros y las características de los mismos. Los poros de un carbón activado se clasifican en tres, de acuerdo a su tamaño:

- ☞ Microporos
- ☞ Mesoporos
- ☞ Macroporos

Los microporos son poros con un radio de 20 Å o menos, y son lo que más área proporcionan. Son útiles para adsorber moléculas muy pequeñas, que generalmente se encuentran presentes en purificaciones de gases.

Los mesoporos están en el intervalo de 20-500 Å y aunque su contribución al área total es menor que los microporos, su tamaño les permite adsorber moléculas grandes que por lo general están presentes en purificaciones de líquidos.

Los macroporos casi no contribuyen al área total de un carbón pero su importancia radica en que actúan como vías de acceso a los poros medios y microporos, afectando la velocidad de difusión de las impurezas en el carbón.

1.3.4 Fabricación y regeneración

≈ Fabricación

La fabricación del carbón activado puede hacerse por procesos físicos o químicos. Ambos procesos incluyen carbonización y activación. La carbonización es la transformación de la materia prima a carbón. La activación es el proceso de oxidación lenta del carbón resultante por medio del cual se forman millones de poros microscópicos en la superficie del carbón, que adhieren los contaminantes presentes en el agua (Ponce, 2005).

≈ Activación física

En la activación física, la carbonización se realiza normalmente en ausencia de oxígeno a temperaturas menores de 700 °C. La activación se hace inyectando gases oxidantes como vapor de agua o anhídrido carbónico (CO₂) a temperaturas de 800 a 900 °C. Estos compuestos son los que crean los poros al oxidar parte de las moléculas de carbono (Ponce, 2005).

≈ Activación química

En este caso es necesario un solo horno. El precursor, normalmente un material lignocelulósico como madera, se impregna con un agente químico, referentemente ácido fosfórico (aunque también se puede utilizar cloruro de zinc), y el material impregnado se calienta en un horno a 500-700 °C. Los agentes químicos utilizados reducen la formación de material volátil y alquitranes, aumentando el rendimiento en carbono. El carbón resultante se lava profundamente para remover los restos del agente químico usado en la impregnación. Adicionalmente, estos carbones activados pueden ser activados térmicamente por gasificación parcial con dióxido de carbono o vapor de agua. De esta forma ha sido posible conseguir carbones activados con muy elevadas áreas superficiales y porosidades, para aplicaciones como el almacenamiento de gas natural. En los últimos años se han desarrollado nuevos métodos químicos de preparación de carbón activado con muy altas superficies específicas (más de 3000 m²/g), utilizando hidróxido potásico (Rodríguez, 2007).

∞ **Regeneración**

El carbón activado es un material caro por lo que su uso es reservado para aplicaciones en las que se requiera un agua de alta calidad. Debido a su alto costo de adquisición, es común que el carbón sea regenerado con el fin de utilizarlo varias veces una vez que su capacidad de adsorción haya sido agotada. Los métodos de regeneración comúnmente empleados son de tipo: térmico, químico y biológico (Silvera, 2001).

Regeneración térmica: con este método de regeneración se remueven prácticamente todos los contaminantes orgánicos retenidos por la adsorción física o química. Una desventaja de este método es que destruye los óxidos y grupos superficiales presentes en la superficie del carbón activado.

Regeneración química: cuando las partículas de un carbón activado presentan un color blanco y gris claro, lo más probable es que tengan depósitos importantes de carbonato o de hidróxido de calcio. Para eliminar estos depósitos se puede utilizar cualquier tipo de ácido fuerte, pero el clorhídrico es el más común.

En ciertas aplicaciones también es común el empleo de bases fuertes para regenerar un carbón activado que haya sido utilizado para adsorber ácidos débiles o compuestos inorgánicos con una tendencia ligeramente ácida como en el caso de los fenoles (Zhou, 1992).

Regeneración biológica: en sistemas de carbón activado utilizados en el tratamiento de aguas, es común el desarrollo de una actividad biológica en la superficie de los granos del carbón activado. Esta actividad biológica elimina una fracción importante de la materia orgánica disuelta contribuyendo a incrementar la eficiencia global del tratamiento (Silvera, 2001).

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En este estudio la parte experimental se realizó en dos etapas, las cuales consistieron en:

- » Implementación de las técnicas de extracción y cuantificación de tres cianotoxinas (anatoxina-a, cilindrospermopsina y microcistina) para obtener curva de calibración/cuantificación. La extracción se llevó a cabo en fase sólida (SPE, por sus siglas en inglés) con cartuchos y la cuantificación se realizó por cromatografía de líquidos de alto rendimiento (HPLC por sus siglas en inglés) con detector de fotodiodos.
- » Realización de pruebas de adsorción (cinética e isothermas) de las tres cianotoxinas con carbones activados de cuatro tipos u origen (cáscara de coco, madera, mineral lignítico y bituminoso) a diferentes dosis.

Los materiales, reactivos y equipos utilizados en cada etapa se describen en los siguientes incisos.

2.1 Materiales y reactivos

2.1.1 Agua a tratar

Debido a que en la época que se realizó este estudio, el agua clarificada de la Planta Potabilizadora “Los Berros” (PPLB) mostraba una buena calidad, y con el fin de simular las peores condiciones de operación del proceso de adsorción, es decir el agua tratada en época de lluvia (con alto contenido de materia orgánica natural disuelta), el agua evaluada fue una mezcla compuesta (3:1 v/v) de muestras de agua colectadas en la entrada y salida de la PPLB.

La tabla 2.1 presenta los valores promedio de algunas características fisicoquímicas de las aguas utilizadas en el estudio. A la mezcla compuesta de estas dos aguas se les adicionó una cantidad conocida de tres cianotoxinas

(anatoxina, cilindrospermopsina y microcistina-LR) para obtener una concentración inicial de 60 µg/L.

Tabla 2.1, Características fisicoquímicas del agua en la entrada y salida de la planta PPLB (Mercado, 2007).

| Características Fisicoquímicas | Agua Cruda | Efluente |
|------------------------------------|------------|----------|
| Temperatura °C | 21.1 | 21.9 |
| pH | 7.12 | 7.04 |
| Oxígeno disuelto (mg/L) | 4.35 | 4.53 |
| Turbiedad (UTN) | 31.7 | 2.5 |
| Color (U Pt/Co) | 191.6 | 16.3 |
| Fosfatos (mg/L) | 1.4 | 0.19 |
| Nitritos (mg/L) | 0.04 | 0.1 |
| Nitratos (mg/L) | 0.5 | 0.2 |
| Sólidos suspendidos totales (mg/L) | 26.5 | 4.3 |

2.1.2 Cianotoxinas

Los estándares de cianotoxinas empleados para preparar las soluciones sintéticas utilizadas en las pruebas de cuantificación y de adsorción fueron: anatoxina-a (marca A.G. Scientific, Inc., pureza de 95%, CAS A-1065), cilindrospermopsina (marca Abraxis, pureza de 95%) y microcistina-LR (marca Sigma, pureza 95%, No. CAS 101043-37-2).

2.1.3 Adsorbentes

Se probaron cuatro tipos diferentes de carbones activados de tipo comercial (dos minerales, uno de cáscara de coco y uno de madera). En la tabla 2.2 se presentan las características fisicoquímicas principales de estos adsorbentes.

Tabla 2.2, Características de los carbones activados evaluados (Durán, 2003).

| Característica | LQ-1000 | CG700 | F400 | MAD |
|---|----------------------|--------------------|-----------------------|-------------------|
| Fabricante | CARBOCHEM | NOBRAC | CALGON | NOBRAC |
| País | USA | México | USA | México |
| Origen | Mineral lignítico | Cáscara de coco | Mineral bituminoso | Madera de pino |
| Activación | Física | Física | Física | Química |
| Densidad aparente (g/mL) | 0.47 | 0.55 | - | 0.26 |
| Número de dureza | 75 | 98 | 75 | - |
| Superficie específica (m ² /g) | 1 100 | 800 | 1 100 | 1 000 |
| Índice de yodo (mg/g) | 1 000 | 700 | 1 050 | 900 |
| Volumen poroso (mL/g) | 0.90 | - | 0.73 | - |

2.2 Sistemas y técnicas experimentales de las pruebas de adsorción

En este estudio se realizaron dos tipos de pruebas de adsorción: cinéticas e isotermas. En el caso de las cinéticas se utilizó solamente la microcistina (por falta de suficiente producto estándar de la anatoxina-a y la cilindrospermopsina) y para las isotermas se emplearon las tres cianotoxinas.

Para las pruebas de adsorción de las cianotoxinas se utilizó un agitador oscilatorio de marca Lab-Line con capacidad de 16 matraces, que cuenta con un sistema regulador de velocidad de agitación y resortes de metal para fijar los matraces, estos matraces son PYREX con capacidad de 500 mL. A continuación se describe la técnica experimental de las dos pruebas de adsorción realizada (cinética e isoterma).

2.2.1 Cinética de adsorción

Para poder hacer las isotermas de adsorción, se realizó previamente una cinética de adsorción para calcular el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio. La cinética se realizó empleando agua destilada a la que se le agregó una cantidad pesada de microscitina-LR, para preparar una solución de 50 µg/L a un pH de 7.5. A esta solución se le adicionó una dosis de 25 mg/L de carbón CG700 de cáscara de coco, que se seleccionó porque los valores de sus características son menores respecto a los de los otros tres carbones (Tabla 2.2). Se colectaron muestras cada seis horas hasta que ya no se observó disminución en la concentración de microcistina-LR.

2.2.2 Isotermas de adsorción

La técnica experimental aplicada fue la siguiente:

1. Cada uno de los cuatro tipos de carbones activados fueron pulverizados y tamizados a un tamaño de 40 µm (malla-325), Posteriormente, se pesaron diferentes dosis de cada carbón (ver tabla 2.1). dosis fueron 0, 5, 7.5, 10, 15, 17.5, 20, 25, 35, 45, 60 mg/L.
2. Por otra parte, se prepararon alícuotas de 500 mL de agua en una relación volumétrica 3:1 (Efluente:influyente), con una concentración inicial de 60 µg/L por separado de cada una de las cianotoxinas (microcistina-LR, anatoxina-a y cilindrospermopsina). Estos matraces se etiquetaron con el nombre de la toxina, nombre y dosis de carbón.
3. Enseguida se agregaron las diferentes dosis pesadas de carbón. Al terminar de agregar al carbón a los matraces, éstos se taparon y se inició la agitación a 220 rpm durante 12 horas (ASTM Designation: D 3860-79.)
4. Después de las 12 h se filtró cada muestra por medio de membranas de 0.45 µm.
5. Una vez realizada la separación de fases se procedió con la determinación de la concentración residual de cianotoxinas, por

extracción sólido-líquido acoplada a la HPLC con detector de fotiodo, en la fase líquida o filtrado.

2.2.3 Técnicas analíticas

La determinación de las cianotoxinas se realizó en dos etapas:

- a) Extracción en fase sólida (SPE, por sus siglas en inglés).
- b) Cuantificación por cromatografía de líquidos de alto rendimiento (HPLC por sus siglas en inglés) con detector de fotiodos.

Las etapas se aplicaron, tanto a las muestras de agua analizar, y se prepararon otras en agua destilada, para obtener la curva de calibración correspondiente para cuantificar las cianotoxinas.

Para las curvas de calibración de anatoxina-a y cilindrospermopsina se prepararon soluciones de 4.5, 9, 15, 19, 40, 80 y 190 µg/L, y para microcistina de 4.5, 9, 15, 19, 40, 60, 70, 80 y 190 µg/L, sin extracción SPE (con factor de concentración de 500) en metanol y se prepararon las mismas concentraciones con extracción en fase sólida en agua destilada; se analizaron después en HPLC. En la Tabla 2.3 se muestran las condiciones de operación para cada una de las cianotoxinas y en la Figura 2.2 se muestran los equipos utilizados.

Tabla 2.3, Condiciones cromatográficas para cuantificación de cianotoxinas (Mercado, 2007).

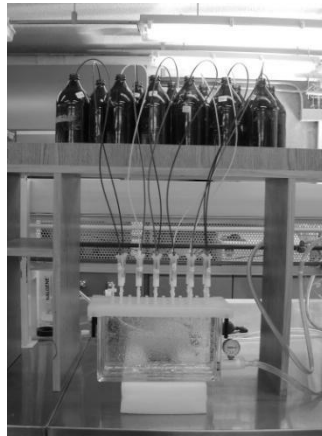
| Cianotoxina | Anatoxina-a (Gugger <i>et al.</i> , 2005) | Cilindrospermopsina (Metcalf <i>et al.</i> , 2002) | Microcistina (Zhang <i>et al.</i> , 2004) |
|---------------------|--|---|--|
| Fase móvil | Metanol-TFA al 0.05% | 50% Metanol-50%Agua | Acetonitrilo-TFA al 0.01% |
| Gradiente | 0-50% de metanol lineal | Isocrático | 0-100% lineal |
| Longitud de onda | 227 nm | 262 nm | 238 nm |
| Tiempo de retención | 9.164 minutos | 2.164 minutos | 9.454 minutos |
| Tiempo de corrida | 30 minutos | 5 minutos | 15 minutos |

Acetonitrilo marca Burdick y Jackson, grado HPLC, CAS AH015-4.

Ácido trifluoroacético (TFA) marca Aldrich, grado HPLC, CAS 76-05-1.



Filtración



Extracción



Evaporación



Cuantificación
por HPLC

Figura 2.2 Etapas para la extracción y cuantificación de cianotoxinas.

2.2.3.1 Extracción en fase sólida (SPE, por sus siglas en inglés) Gómez (1999)

Acondicionamiento del cartucho de extracción

1. Usando como fase sólida un cartucho de extracción de 5g de C₁₈ (Marca Strata, 33 μ m, 500 mg/6mL 8B-S100-HCH) al cual se activa agregando 5 mL de cloruro de metileno (J.J. Baker, grado HPLC, CAS 9315-68) /acetato de etilo (J.J. Baker, grado ACS, CAS 76-05-1) y se deja reposar durante 2 min, después se deja pasar 5 mL de MeOH (J.J Baker grado HPLC, CAS 9093-03) y 5 mL de agua destilada, es importante que el cartucho no se seque hasta que la totalidad de la muestra haya sido extraída.

Adsorción de las cianotoxinas

2. Inmediatamente después con ayuda del vacío se bombea un flujo de aproximadamente 0.5-1 mL/min a través de cartucho el agua de la muestra ya filtrada.

Desorción de cianotoxinas

3. Una vez terminada esta etapa se agrega a la fase 5 mL de MeOH-H₂O al 30% para eliminar el material menos polar, y pasado el tiempo de reposo se recolecta la alícuota en un tubo de ensayo de aproximadamente 10 mL etiquetado debidamente.
4. Posteriormente, se agregan 5 mL de MeOH-H₂O al 70% y se realiza el mismo procedimiento que la etapa anterior.

Evaporación

5. Terminando la etapa de extracción se evaporan las muestras hasta concentrarlas a 1 mL, para esto se utiliza un rotavapor (Laborta 4011-digital, Heidolph Instruments)

2.2.3.2 Cuantificación de cianotoxinas por HPLC-detector fotodiodo

6. Para esta etapa se empleó el método de cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC), con detector de arreglos de fotodiodos. Se utilizó un cromatógrafo Agilent, modelo 1100, y una columna Capcell Park 5u C₁₈ SG 300 S5 (4.6 mm i.d. x 150 mm).

Se utilizó un flujo de 1.0 mL/min de la fase móvil y se inyectaron 40 µL de cada una de las muestras, usando las condiciones de operación para cianotoxina.

3. Resultados y discusión

3.1 Cuantificación de cianotoxinas por HPLC-detector fotodiodeo

3.1.1 Curva de calibración

La aplicación de las técnicas de SPE y la cuantificación de cianotoxinas por HPLC seleccionadas anteriormente nos permitió obtener las curvas de calibración para cada una de las tres cianotoxinas estudiadas (anatoxina a, cilindrospermopsina y microcistina-LR), las cuales se utilizaron para determinar las concentraciones removidas por cada dosis de los cuatro tipos de carbón activado.

Las curvas de calibración de cada molécula se presentan a continuación. En el anexo A.1 se presentan los datos obtenidos y su espectro UV así como el cromatógrama de cada cianotoxina en HPLC.

Anatoxina-a

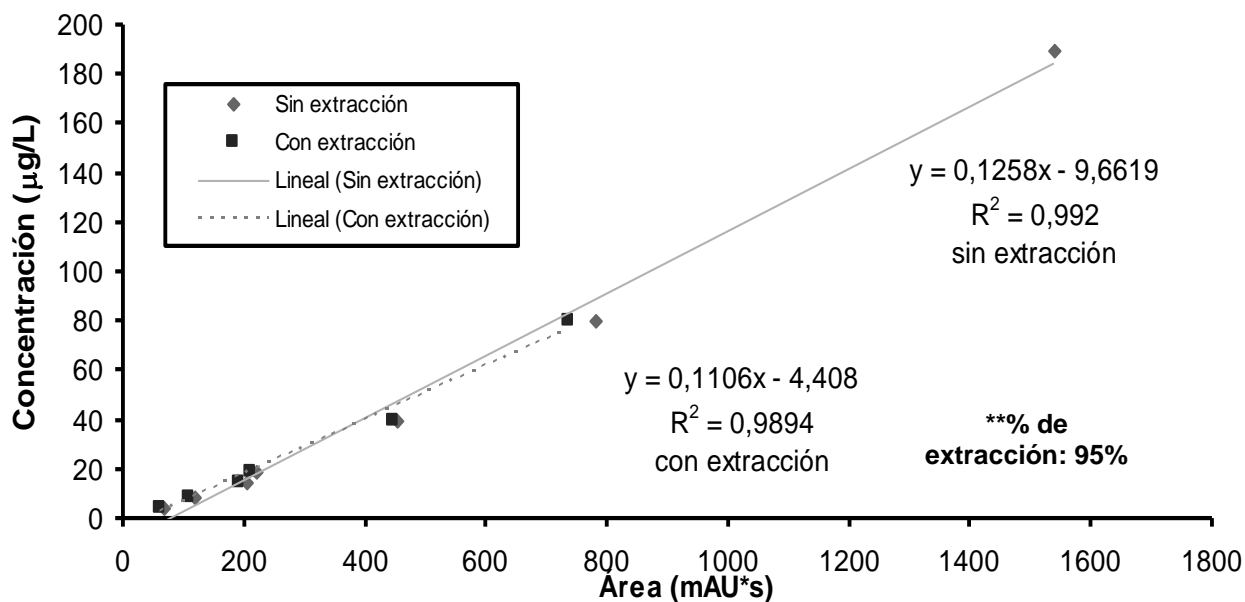


Figura 3.1, Curva de calibración de anatoxina-a.

Cilindropermopsina

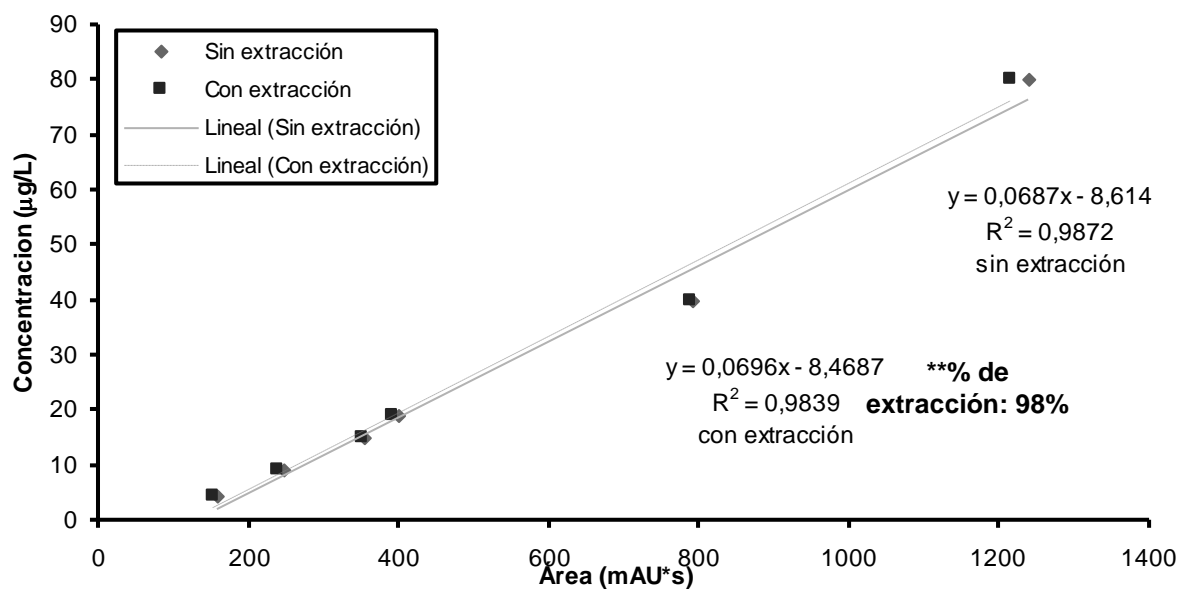


Figura 3.2, Curva de calibración de cilindropermopsina

Microcistina-LR

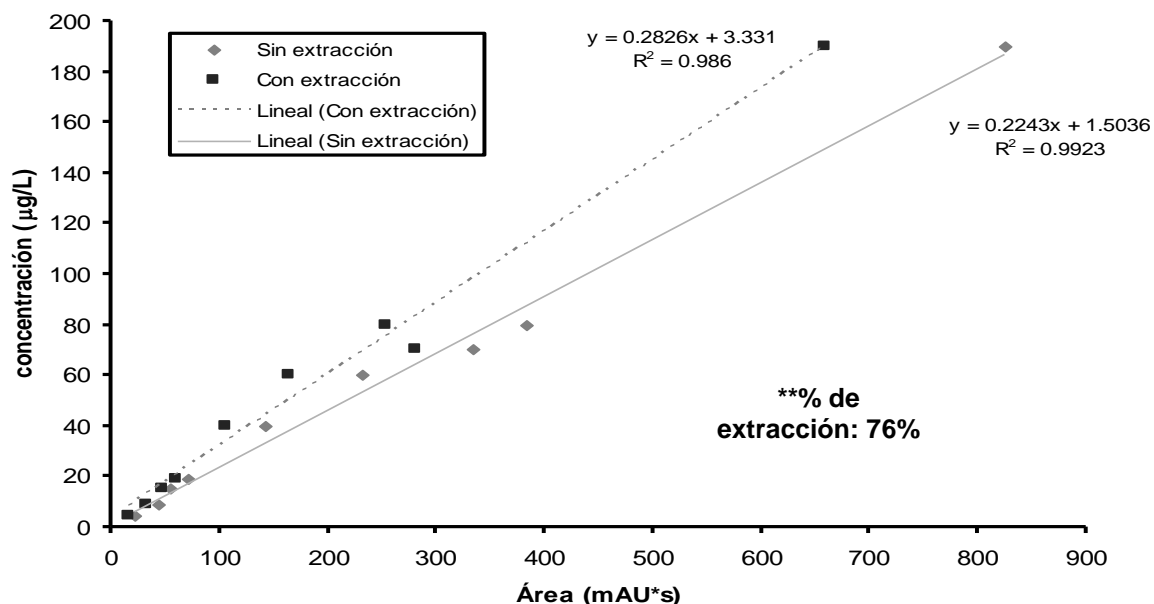


Figura 3.3, Curva de calibración de microcistina.

Se observa que las curvas presentaron un comportamiento lineal aceptable, dentro del intervalo de concentraciones evaluado, ya que las tres tienen coeficientes de correlación entre 0.98-0.99. Las curvas de anatoxina-a y

cilindrospermopsina mostraron porcentajes de extracción superiores al 90%, y la microcistina-LR de 76%. En cuanto al límite de detección para cada cianotoxina, aunque su determinación precisa se debe realizar con base en un análisis más profundo, se puede observar que para concentraciones menores a 10 µg/L ya es muy difícil la detección de las cianotoxinas.

3.2 Pruebas de adsorción

3.2.1 Cinética de adsorción

Como se muestra en la figura 3.4, a las 6 horas casi se alcanzó el equilibrio de adsorción, para una dosis de 25 mg/L del carbón activado CG700, removiendo el 87% de la concentración de microcistina-LR. Aunque el tiempo de equilibrio casi se alcanzó a las 6 horas, para realizar las isotermas de adsorción se amplió este tiempo a 12 horas.

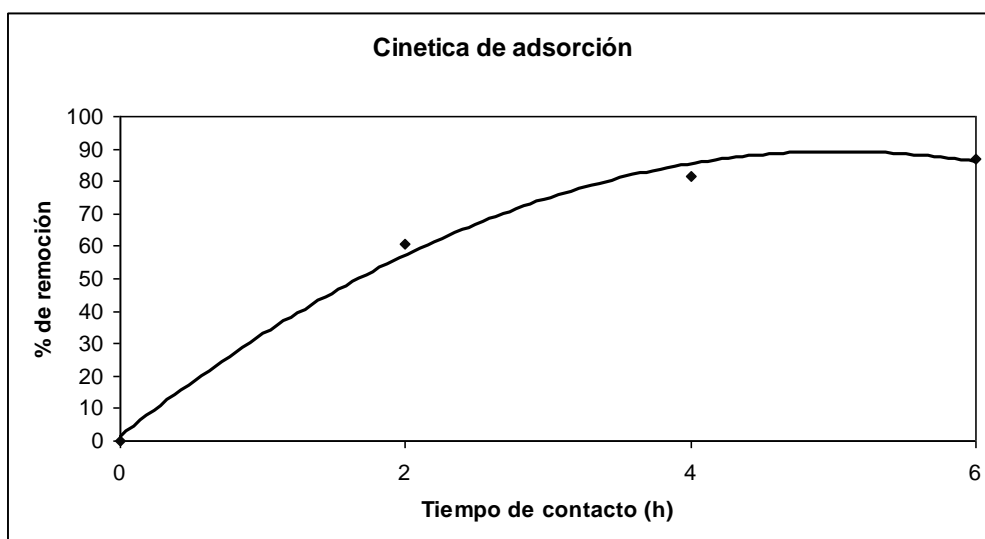


Figura 3.4, Cinética de adsorción

Tabla 3.1, Datos de la cinética de adsorción.

| Muestra | Tiempo de contacto (h) | Área (mAU*s) | [] µg/L | % de remoción |
|---------|------------------------|--------------|-----------|---------------|
| 6h | 6 | 10.790 | 2567.233 | 87.065 |
| 4h | 4 | 18.219 | 3626.387 | 81.728 |
| 2h | 2 | 47.7054 | 7830.545 | 60.546 |
| blanco | 0 | 131.9864 | 19847.325 | 0 |

3.2.2 Isotermas de adsorción

3.2.2.1 Influencia de las características del tipo de carbón activado aplicado

Las Figuras 3.5 a 3.10 ilustran la influencia que presentaron las características de cada tipo de carbón activado utilizado en este trabajo sobre la eficiencia de adsorción de la anatoxina a, cilindrospermopsina y microcistina.

Anatoxina-a

En el análisis de resultados se consideró la norma porque es la única que contiene un valor límite para las tres cianotoxinas evaluadas en este estudio. En la figura 3.5 se puede observar, a simple vista, que los cuatro carbones evaluados permitirían alcanzar el valor límite establecido ($6 \mu\text{g/L}$) para anatoxina a por la norma para agua potable de Nueva Zelanda. Sin embargo, el carbón F400 es el que permitiría alcanzar este valor límite con una dosis, menor a la aplicada para los otros tres carbones.

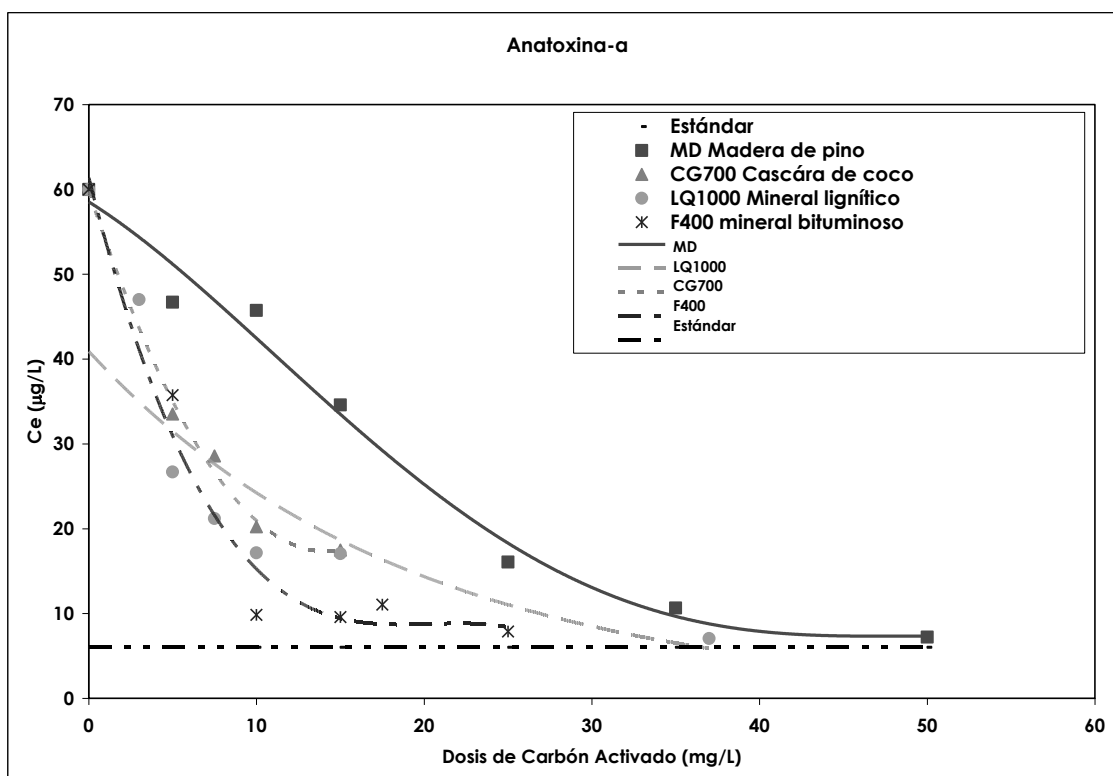


Figura 3.5, Concentración residual de anatoxina-a en función de la dosis aplicada de cuatro carbones activados de diferente origen.

Para calcular la dosis exacta necesaria para disminuir la concentración de anatoxina-a al valor límite, es necesario calcular la ecuación de la isoterma de Freundlich, este cálculo se presenta en incisos posteriores. Se calcularon también las isotermas de adsorción del modelo de Langmuir, pero se observó que los datos experimentales se ajustaron mejor al modelo de Freundlich, debido a que los coeficientes de correlación fueron más cercanos a uno. Debido a lo anterior la discusión de resultados de las tres cianotoxinas estudiadas se realizó con base en la isoterma de adsorción del modelo de Freundlich.

En la figura 3.6 se representan gráficamente las isotermas de adsorción de anatoxina-a según el modelo de Freundlich, en su forma lineal, para los cuatro carbones activados utilizados.

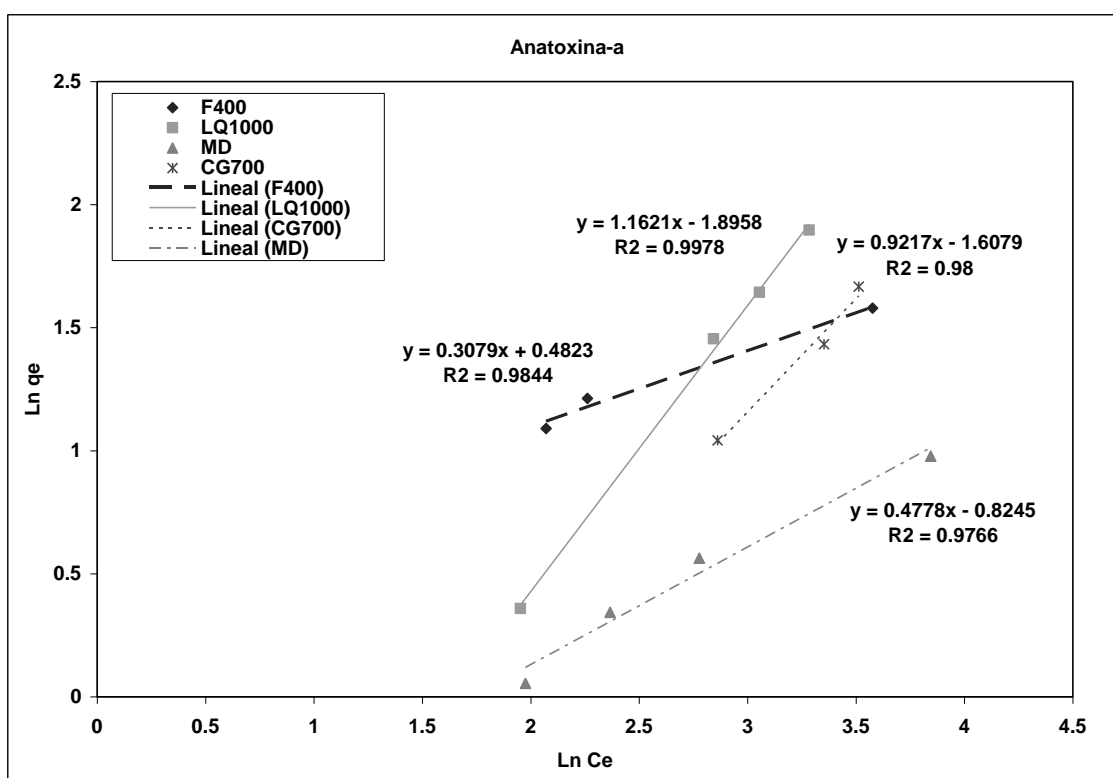


Figura 3.6, Isotermas de adsorción para la anatoxina-a con cuatro carbones activados de diferente origen.

En esta figura se observan que las isotermas de adsorción para los cuatro carbones activados, presentan un comportamiento lineal y su coeficiente de correlación r^2 está comprendido entre 0.97 y 0.99. Los resultados que mejor

se ajustan al modelo lineal de Freundlich son los del LQ1000. A simple vista, los tres mejores carbones, en orden descendiente, para la adsorción de anatoxina a fueron: los dos minerales de tipo microporoso (F 400, LQ 1000) y el de cáscara de coco de tipo mesoporoso (CG700).

Este resultado se puede atribuir que los carbones de origen mineral presentan los mayores valores de área específica y de índice de yodo, respecto a los otros dos carbones.

Cilindrospermopsina

La cilindrospermopsina presentó un comportamiento similar, al observado para la anatoxina-a, respecto a la influencia del tipo de carbón activado aplicado en el proceso de adsorción (Figura 3.7). Sin embargo, es mucho más marcado que el mejor carbón activado es el LQ 1000, debido a que este adsorbente permitió alcanzar el valor límite ($3 \mu\text{g/L}$) de la norma de Nueva Zelanda para agua potable, con una dosis (10 mg/L) casi 2.5 veces menor a la aplicada con los otros tres carbones. Esta dosis es ligeramente inferior al intervalo aplicado comúnmente en plantas potabilizadoras ($20\text{-}50 \text{ mg/L}$), por lo que se supone que en caso de estar presente se removería este compuesto del agua clarificada al valor límite de la norma de Nueva Zelanda.

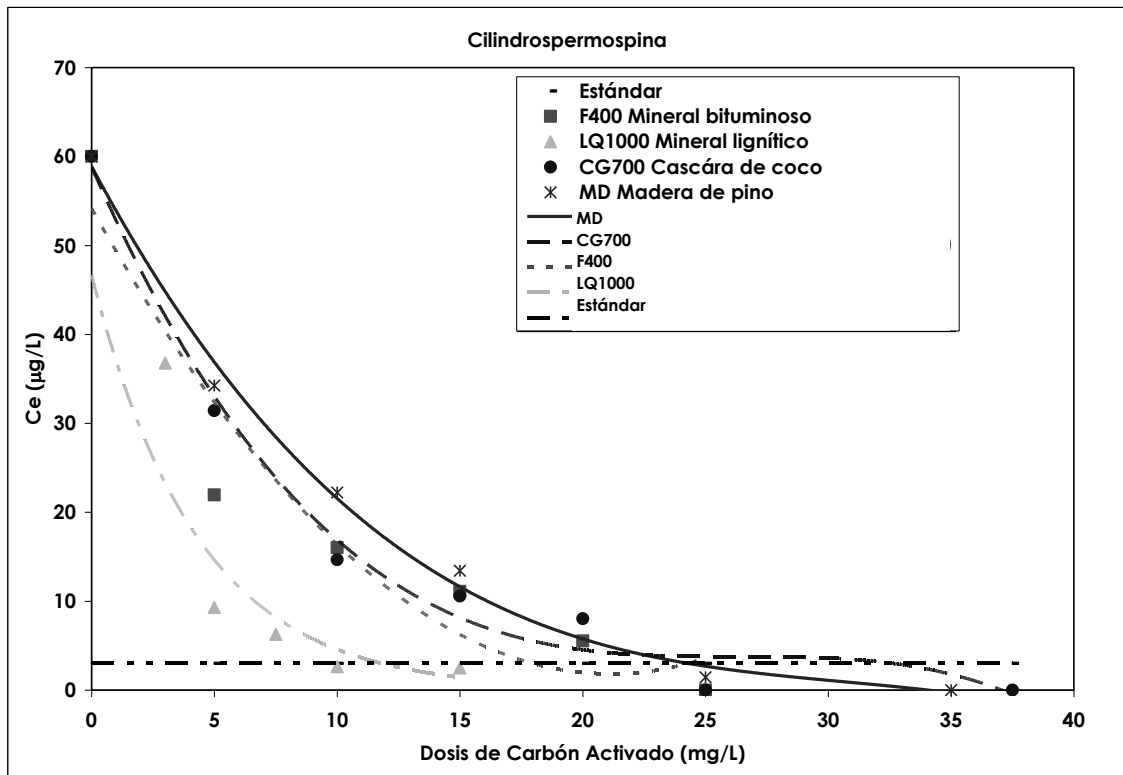


Figura 3.7, Concentración residual de cilindrospermopsina en función de la dosis aplicada de cuatro carbones activados de diferente origen.

La mejor eficiencia de adsorción de cilindrospermopsina por parte del carbón activado LQ 1000, es más clara si se observa la forma gráfica de la isoterma de adsorción de cilindrospermopsina, obtenida para los cuatro carbones activados (Figura 3.8). En la figura anterior se observan que las isotermas de adsorción para los cuatro carbones activados presentan un comportamiento lineal y su coeficiente de correlación r^2 está comprendido entre 0.9 y 0.9959. De nueva cuenta, los resultados que mejor se ajustan al modelo lineal de Freundlich son los del LQ1000, con un coeficiente de correlación 0.9959. Considerando que todas las isotermas presentaron un comportamiento lineal aceptable, se puede observar que la isoterma del LQ1000 se localiza muy por encima de las de los otros tres carbones, lo que significa que presenta capacidades de adsorción significativamente superiores, es decir, fue más eficiente para remover cilindrospermopsina que los otros carbones anteriores.

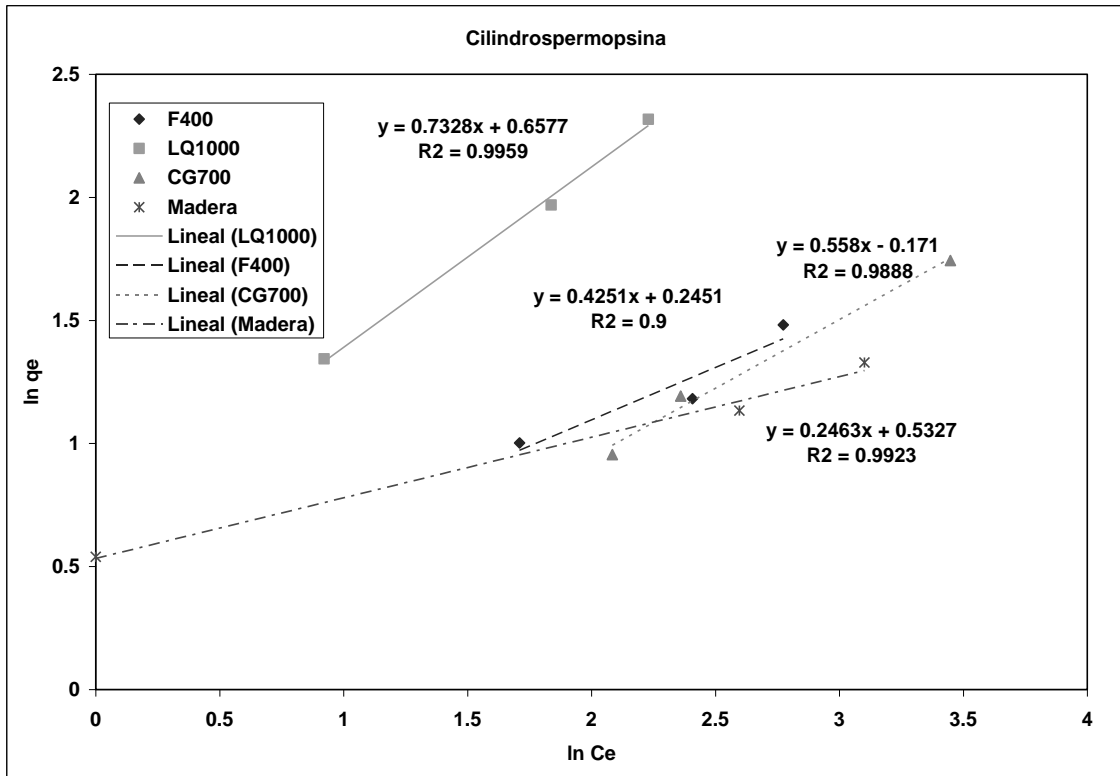


Figura 3.8, Isotermas de adsorción para la cilindropermopsina con cuatro carbones activados de diferente origen.

En este caso, no solamente las características del carbón presentaron una influencia sobre la eficiencia del proceso de adsorción, también las características del adsorbato influyeron de manera significativa los resultados. Este último resultado también se observó en el caso de las pruebas de adsorción de microcistina, que se presentan en el siguiente inciso.

Microcistina-LR

La Figura 3.9 presenta la concentración residual de la microcistina-LR en función de la dosis aplicada de los cuatro carbones activados evaluados. En esta figura se puede observar que solamente dos carbones activados (F400 y madera) permitirían alcanzar el valor límite de la concentración de microcistina (1 µg/L) de la norma de Nueva Zelanda para agua potable.

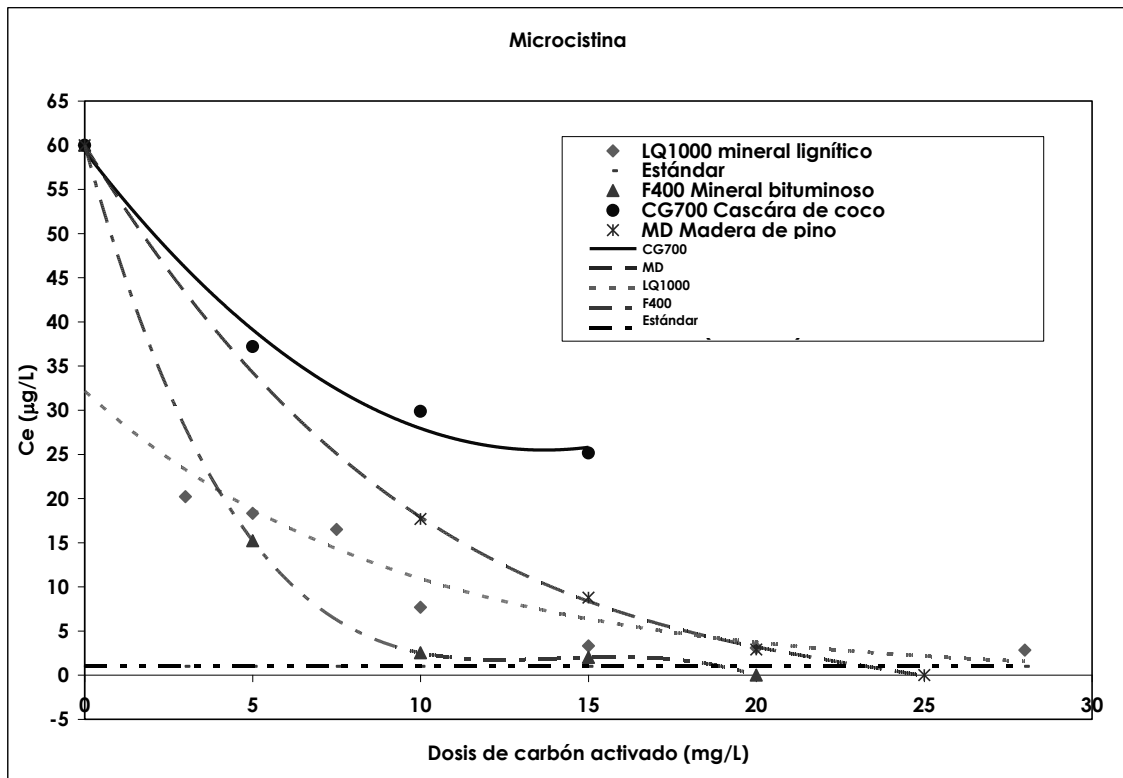


Figura 3.9, Concentración residual de microcistina-LR en función de la dosis aplicada de cuatro carbones activados de diferente origen.

Esta figura muestra que el carbón activado F400 fue el que, con una menor dosis respecto a la de los otros tres, permitió remover la concentración que establece la norma de Nueva Zelanda.

Las isotermas de adsorción de la microcistina-LR (Figura 3.10), empleando cuatro diferentes carbones activados, presentaron un comportamiento lineal aceptable debido a que su coeficiente de correlación r^2 estuvo comprendido entre 0.97 y 0.9994. Los datos que mejor fueron descritos por el modelo de Freundlich fueron los del carbón activado F400 con un coeficiente de correlación de 0.9994.

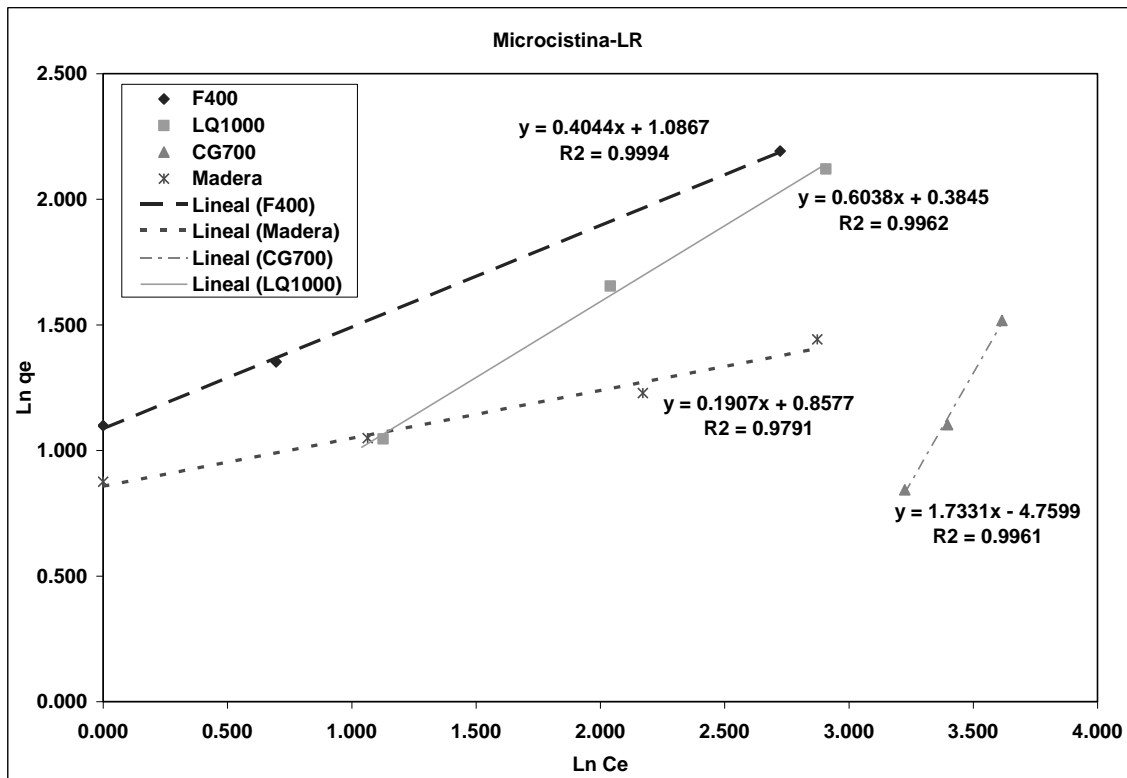


Figura 3.10, Isothermas de adsorción para la microcistina-LR con cuatro carbones activados de diferente origen.

Para determinar de manera más precisa el mejor carbón activado a aplicar para remover las tres cianotoxinas estudiadas, se calcularon los valores de las constantes de las isothermas de Freundlich y de Langmuir. (Tabla 3.2).

En esa tabla se puede observar que los datos experimentales son descritos de manera aceptable por ambos modelos de isothermas de adsorción, debido a que los coeficientes de regresión lineal son muy similares y muy cercanos a la unidad. Sin embargo, es importante mencionar que este modelo presentó, en general, coeficientes de regresión lineal ligeramente superiores a los del modelo de Freundlich.

Tabla 3.2, Constantes de los modelos de Freundlich y Langmuir para las isotermas de adsorción de tres cianotoxinas tratadas con cuatro diferentes carbones activados.

| Molécula | Carbón | Freundlich | | | Langmuir | | | | |
|---------------------|--------|------------|------|----------------|----------|--------|----------------|--------|--------|
| | | n | kf | r ² | qm | b | r ² | 1/qm | 1/qmb |
| Anatoxina-a | F400 | 0.31 | 1.62 | 0.98 | 37.594 | 0.005 | 0.985 | 0.027 | 5.742 |
| | Madera | 0.48 | 0.44 | 0.98 | 8.013 | 0.046 | 0.992 | 0.125 | 2.723 |
| | LQ1000 | 1.00 | 0.25 | 1.00 | 3.738 | 0.055 | 0.999 | 0.268 | 4.843 |
| | CG700 | 0.92 | 0.20 | 0.98 | 6.583 | 0.042 | 0.994 | 0.152 | 3.645 |
| Cilindrospermopsina | LQ1000 | 0.73 | 1.93 | 0.99 | 4.325 | 0.605 | 0.918 | 0.231 | 0.382 |
| | Madera | 0.25 | 1.70 | 0.99 | 3.720 | 1.264 | 0.984 | 0.269 | 0.213 |
| | F400 | 0.43 | 1.28 | 0.90 | 21.739 | 0.085 | 0.994 | 0.046 | 0.543 |
| | CG700 | 0.56 | 0.84 | 0.99 | 11.587 | 0.037 | 0.965 | 0.086 | 2.317 |
| Microcistina-LR | F400 | 0.40 | 2.96 | 1.00 | 9.699 | 0.663 | 0.969 | 0.103 | 0.156 |
| | Madera | 0.19 | 2.36 | 0.98 | 4.307 | 0.981 | 0.982 | 0.232 | 0.237 |
| | LQ1000 | 0.70 | 1.15 | 0.96 | 6.658 | 0.426 | 0.999 | 0.150 | 0.353 |
| | CG700 | 1.33 | 0.03 | 0.95 | -4.527 | -0.013 | 0.999 | -0.221 | 16.421 |

Con base en los valores de la capacidad máxima de adsorción (qm) calculados para la isoterma de adsorción de Langmuir, que para las tres cianotoxinas, los mejores carbones activados fueron los de origen mineral (LQ 1000 y F400). Estos dos carbones presentan los mejores valores de área específica, índice de yodo y tamaño de poros, los cuales permiten obtener altas eficiencias de adsorción de las tres cianotoxinas evaluadas. Tomando como base el valor límite de concentración establecido por la norma para agua potable de Nueva Zelanda y la concentración inicial de las cianotoxinas, estos adsorbentes presentaron altas eficiencias de adsorción (90-95%), a pesar de la presencia de la materia orgánica disuelta que disminuye por mecanismos de competencia la capacidad de adsorción de un carbón respecto a las cianotoxinas. Donati *et al.* (1993) reportaron resultados parecidos para la microcistina-LR para un carbón mineral del 89% de remoción de la concentración. Mohamed *et al.* (1998) reportaron que el carbón mineral puede ser eficiente para remover *Microcystis* y *Oscillatoria* que son géneros productores de la microcistina-LR y la anatoxina-a, aunque no reportan porcentajes de remoción. Y para el caso de la cilindrospermopsina no hay datos reportados en la literatura sobre su remoción con carbón activado.

3.2.2.2 Influencia de las características de las moléculas a adsorber sobre la eficiencia del proceso de adsorción

La Tabla 3.3 presenta, para cada combinación carbón-cianotoxina, la dosis calculada (con base en la ecuación obtenida para la isoterma de Freundlich) para remover la concentración inicial de cianotoxinas (60 µg/L) al valor establecido por diferentes estándares internacionales. El análisis de los datos reportados en esta tabla permite determinar, para cada carbón, la influencia de las características fisicoquímicas de las cianotoxinas sobre la eficiencia del proceso de adsorción.

Tabla 3.3, Dosis calculadas, con base en la isoterma de Freundlich, a aplicar de cuatro diferentes carbones activados para disminuir la concentración de tres cianotoxinas a niveles propuestos por diversos estándares internacionales para agua potable.

| Carbón | Cianotoxina | País o Institución | Ce (mg/L) | Dosis (mg/L) |
|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|--------------|
| F400 | Anatoxina-a | Directiva Europea de Agua Potable | 0.1 | 75.139 |
| | | Nueva Zelanda | 6 | 19.202 |
| | Cilindrospermopsina | Brasil | 1.5 | 38.535 |
| | | Directiva Europea de Agua Potable | 0.1 | 124.762 |
| | | Nueva Zelanda | 3 | 27.964 |
| | | Microcistina-LR | Australia | 1.3 |
| | Brasil | | 1 | 19.902 |
| | Canada | | 1.5 | 16.749 |
| | Directiva Europea de Agua Potable | | 0.1 | 51.272 |
| | Organizacion Mundial de la salud | | 1 | 19.902 |
| | Francia | | 1 | 19.902 |
| | Nueva Zelanda | 1 | 19.902 | |
| | LQ1000 | Anatoxina-a | Directiva Europea de Agua Potable | 0.1 |
| Nueva Zelanda | | | 6 | 44.817 |
| Cilindrospermopsina | | Brasil | 1.5 | 22.515 |
| | | Directiva Europea de Agua Potable | 0.1 | 167.723 |
| | | Nueva Zelanda | 3 | 13.201 |
| | | Microcistina-LR | Australia | 1.3 |
| Brasil | | | 1 | 40.167 |
| Canada | | | 1.5 | 31.178 |
| Directiva Europea de Agua Potable | | | 0.1 | 163.772 |
| Organización Mundial de la salud | | | 1 | 40.167 |
| Francia | | | 1 | 40.167 |
| Nueva Zelanda | | 1 | 40.167 | |

(Continúa)

Tabla 3.3 (Continuación), Dosis calculadas, con base en la isoterma de Freundlich, a aplicar de cuatro diferentes carbones activados para disminuir la concentración de tres cianotoxinas a niveles propuestos por diversos estándares internacionales para agua potable.

| Carbón | Cianotoxina | País o Institución | Ce (mg/L) | Dosis (mg/L) |
|---------------------|---------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|---------------------|
| CG700 | Anatoxina-a | Directiva Europea de Agua Potable | 0.1 | 2497.060 |
| | | Nueva Zelanda | 6 | 51.698 |
| | Cilindrospermopsina | Brasil | 1.5 | 55.356 |
| | | Directiva Europea de Agua Potable | 0.1 | 256.857 |
| | | Nueva Zelanda | 3 | 36.636 |
| | Microcistina-LR | Australia | 1.3 | 4348.717 |
| | | Brasil | 1 | 6887.321 |
| | | Canada | 1.5 | 3381.975 |
| | | Directiva Europea de Agua Potable | 0.1 | 378203.137 |
| | | Organización Mundial de la salud | 1 | 6887.321 |
| | | Francia | 1 | 6887.321 |
| | | Nueva Zelanda | 1 | 6887.321 |
| | Madera | Anatoxina-a | Directiva Europea de Agua Potable | 0.1 |
| Nueva Zelanda | | | 6 | 52.320 |
| Cilindrospermopsina | | Brasil | 1.5 | 31.077 |
| | | Directiva Europea de Agua Potable | 0.1 | 61.998 |
| | | Nueva Zelanda | 3 | 25.528 |
| Microcistina-LR | | Australia | 1.3 | 23.682 |
| | | Brasil | 1 | 25.024 |
| | | Canada | 1.5 | 22.966 |
| | | Directiva Europea de Agua Potable | 0.1 | 39.412 |
| | | Organización Mundial de la salud | 1 | 25.024 |
| | | Francia | 1 | 25.024 |
| Nueva Zelanda | | 1 | 25.024 | |

En esta tabla se puede observar que, por ejemplo, para los carbones activados evaluados, la microcistina-LR se adsorbe mejor debido a que para reducir su concentración de 60 a 1 $\mu\text{g/L}$, la dosis calculada de este carbón es entre 1.5 y 5 veces menor que los valores estimados para cilindrospermopsina y anatoxina-a (respectivamente segunda y tercera cianotoxinas más adsorbibles). Otra característica que hace que la microcistina-LR sea la que se adsorba mejor es que es menos polar que las otras cianotoxinas, ya que se disuelve menos bien en agua o solventes polares como el metanol que la anatoxina y la cilindrospermopsina (Tabla 3.4), lo que facilita que se adhiera más rápido y

fácilmente al carbón a pesar de que su estructura molecular sea más grande (figura 1.1).

Tabla 3.4, Solubilidad en agua de las tres cianotoxinas (SIGMA-ALDRICH).

| Cianotoxina | Solubilidad en agua (mg/mL) |
|---------------------|--|
| Anatoxina-a | 15 |
| Cilindrospermopsina | * |
| Microcistina-LR | 10 |

*soluble en metanol

Finalmente, en el caso hipotético de tener simultáneamente las tres cianotoxinas presentes en el agua clarificada de la PPLB, los mejores tipo y dosis de carbón a aplicar para reducir su concentración a valores aceptables podrían ser: F400 con una concentración de 40 mg/L. Esta dosis se encuentra dentro del intervalo comúnmente aplicado en plantas potabilizadas (20-50 mg/L).

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

En este trabajo se evaluó la eficiencia de remoción de tres tipos de cianotoxinas presentes en agua clarificada aplicando el proceso de adsorción con carbón activado. Se determinó que este proceso fue muy eficiente debido a que pudo remover hasta un 95% de la concentración inicial (50 µg/L) de las cianotoxinas evaluadas, aplicando dosis comprendidas entre 20-30 mg/L de carbón activado en polvo origen mineral (F400 y LQ1000), cumpliendo así con el estándar establecido por Nueva Zelanda (Tabla 4.1).

Tabla 4.1, Estándar de Nueva Zelanda para cianotoxinas (Drinking Water Standards for New Zealand, 2005).

| Cianotoxinas | Estándar (Nueva Zelanda) (µg/L) |
|---------------------|--|
| Anatoxina-a | 6 |
| Cilindrospermopsina | 3 |
| Microcistina-LR | 1 |

También se evaluó la influencia de tipo de carbón activado aplicado sobre la eficiencia de adsorción de cianotoxinas. Observando que los carbones LQ1000 de origen mineral lignítico y el F400 de origen mineral bituminoso son los que presentan mayor capacidad de adsorción y los más apropiados para remoción de las tres cianotoxinas, ya que muestran mayores valores de áreas específica, índice de iodo y tamaño de poro, removiendo un 90-95% de la concentración inicial de las cianotoxinas.

De igual manera, se evaluó la influencia de las características de las tres cianotoxinas sobre la eficiencia del proceso de adsorción. Se observó que la cianotoxina que se adsorbe mejor fue la microcistina-LR, ya que necesita una dosis de carbón activado de 1.5-5 veces menor que la cilindrospermopsina y la anatoxina-a para poder ser removida a los valores de concentración límite para agua potable. Este resultado se puede atribuir a que la microcistina-LR es

menos polar que las demás cianotoxinas ya que se disuelve menos bien en agua o solventes polares como el metanol que la anatoxina y la cilindrospermopsina.

Finalmente, se puede concluir que las mejores condiciones estimadas para el proceso de adsorción para remover las tres cianotoxinas, si se encontraran o no simultáneamente presentes, son las siguientes:

Tabla 4.2, Mejores tipos y dosis de carbón activado obtenidos para el proceso de adsorción de cianotoxinas.

| Cianotoxinas | Tipo de carbón activado | Dosis de carbón (mg/L) |
|---------------------|---------------------------------|-------------------------------|
| Anatoxina-a | F400 origen mineral bituminoso | 19 |
| Cilindrospermopsina | LQ1000 origen mineral lignítico | 13 |
| Microcistina-LR | F400 origen mineral bituminoso | 20 |
| Ana-Cil-Mic* | F400 origen mineral lignítico | 40 |

*Caso hipotético.

En el último caso, cuando hipotéticamente se tuviesen las tres cianotoxinas simultáneamente presentes, el mejor carbón que *a priori* podría remover las tres cianotoxinas es el F400 dado que es el que presenta un mayor volumen de poros que el LQ1000 (tabla 2.2) y que no afectaría la adsorción de las cianotoxinas anatoxina-a y microcistina-LR ya que se utilizaría una dosis de carbón de 40 mg/L para su adsorción y esta dosis se encuentra dentro del intervalo comúnmente aplicado en plantas potabilizadas (20-50 mg/L).

Recomendaciones

Con base en las conclusiones presentadas se pueden hacer las siguientes recomendaciones:

- Realizar pruebas de adsorción en laboratorio con las tres cianotoxinas presentes simultáneamente utilizando el tipo y dosis de carbón propuestos.
- Es conveniente realizar un estudio a nivel de piloto, en columnas empacadas con carbón activado en grano, con el fin de verificar las variables obtenidas en este estudio y elaborar un dimensionamiento del proceso de adsorción a escala industrial.

5. REFERENCIAS

- 1) ASTM Designation: D 3860-79. *Standard Practices for Determination of Adsorptive Capacity of Carbon by Isotherm Technique.*
- 2) An, J., Carmichael, W. W. (1994). Use of a colorimetric protein phosphatase inhibition assay and enzyme linked immunosorbent assay for the study of microcystins and nodularins. *Toxicon*, 32: 1495-1507.
- 3) Anonimo. (2002). *Floraciones nocivas de cianobacterias*. Unidad de pesquisa en cianobacterias. Fundação Universidade Federal de Río Grande. (Consultado: 30 noviembre, 2007, <<http://www.cianobacterias.furg.br>>)
- 4) Atkins, P. W. (1991). Fisicoquímica. Addison-Wasley *Iberoamericana 3ra Edición.*
- 5) Avendaño, L. A., Arguedas, V. C. (2006). Microcistina en plantas de tratamiento de aguas para consumo humano en un ambiente tropical: el Área Metropolitana de Costa Rica. *Rev. Biol. Trop.* 54 (3): 711-716.
- 6) Bernard C., Briand J. F., Couté, Robillot C., Quiblier-Llobéras C. and Humbert J. (2002). Environmental context of *Cylindrospermopsis raciborskii* (Cyanobacteria) blooms in a shallow pond in France. *Water Research*, 36: 3183 – 3192.
- 7) Carmichael, W. W. (1994). The Toxins of Cyanobacteria. *Scientific American*: 78-86.
- 8) Chiswell, R. K., Shaw, G. R., Eaglesham, G., Smith, M. J., Norris, R. L., Seawright, A. A., Moore, M. R., (1999). Stability of cylindrospermopsin, the toxin from the cyanobacterium, *Cylindrospermopsis raciborskii*: Effect of pH, temperature and sunlight on decomposition. *Environ. Toxicol.* 14: 155-161.

- 9) Chorus, I, and J. Bartram (Eds) (1999). Toxic cyanobacteria in water. A guide to their public health consequences, monitoring and management. *Published on behalf of the World Health Organisation by E & FN Spon, London.*
- 10) Chow, W. K., Drikas, M., House, J., Burch, D., Velzeboer, M. A. (1998). The impact of conventional water treatment processes on cells of the Cyanobacterium *Microcystis Aeruginosa*. *Water Research*, 33 (15): 3253-3262.
- 11) Codd, G.A., Bell, S.G., Kaya, K., Ward, C.J., Beattie, K.A., Metcalf, J.S., 1999. Cyanobacterial toxins, exposure routes and human health. *Eur. J. Phycol* 34(4), 405-415.
- 12) Donati, C., Drikas, M., Hayes, R., Newcombe, G. (1994). Microcystis-LR adsorption by powdered activated carbon. *Water Research*, 28(8): 1735-1742.
- 13) Drikas, M., Chow, C.K.W., House, J., Burch, M.D., (2001). Toxic Cyanobacteria, *J. Am. Water Work Assoc.* 93 (2): 100-111.
- 14) Drikas. M., Chow, C. W. K., House, J., Burch, M.D. (2001). Using coagulation, and settling to remove toxic cyanobacteria. *Juornal / American Water Works Association*, 93 (2): 100-111.
- 15) Drinking Water Standards for New Zealand, (2005). Ministry of Health, New Zealand.
- 16) Durán Pilotzi A. (2000). Estudio de la influencia de la ozonación de lixiviados clarificados de rellenos sanitarios sobre su tratamiento con carbón activado asistido biológicamente. *Tesis de licenciatura, F.Q., UNAM*

- 17)** Durán Pilotzi A. (2003). Evaluación del proceso de adsorción con minicolumnas de carbón activado (método RSSCT) para remover el 2-Metilisoborneol (MIB) en aguas naturales. *Tesis de Maestría, UNAM.*
- 18)** Falconer, I.R., Runnegar, M.T.C., Buckley, T., Huyn, L., Bradshaw, P. (1989). Using activated carbon to remove toxicity from drinking water containing cyanobacterial bloom. *Journal of the American Water Works Association*, 81 (2): 102-106.
- 19)** Falconer, I. R., Dornbusch, M., Moran, G., Yeung, S. K. (1992). Effect of the Cyanobacterial (blue-green algal) toxins from *Microcystis aeruginosa* on solated enterocytes from the chicken small intestine. *Toxicon*, 30 (7): 790-793.
- 20)** Falconer, I.R. (1994). Health Implications of cyanobacterial (Blue-gree algal) toxins. Proceeding of an International Workshop Toxic Cyanobacteria Current Status of Research and Management, D.A. Steffensen an B.C. Nicholson (eds), *Australian Water Quality Center, Adelaide, Autraila.*
- 21)** Fitzgerald, D. J., Cunliffe, D. A., Burch, M. D. (1999). Development of health alerts for cyanobacteria related toxins in South Australia. *Environ. Toxicol.* 14 (1): 203-209.
- 22)** Gkelis, S., Lanaras, T., Sivonen, K. (2006). The presence of microcystins and other cyanobacterial bioactive peptides in aquatic fauna collected from Greek freshwaters. *Aquatic Toxicology*, 78(1): 32-41
- 23)** Gómez, H., 1999. Método por HPLC para el análisis de microcistinas en sedimentos, *Facultad de Química, [apuntes], UNAM, México.*
- 24)** Grupo Clarimex. *¿Qué es el carbón activado?* México. (Consulta: 29 de Marzo de 2007]. Disponible en Web: <<http://www.clarimex.com/corporativo.htm>>)

- 25)** Guidelines for Canadian Drinking Water Quality, (2006). Federal-Provincial-Territorial Committee on Drinking Water of the Federal-Provincial-Territorial Committee on Health and the Environment, Canada.
- 26)** Himberg, K., Keijola, A.-M., Hiisvirta, L., Pyysalo, H., Sivonen, K. (1989). The effect of water treatment processes on the removal of hepatotoxins from *Microcystis* and *Oscillatoria*: A laboratory study. *Water Research*, 23(8): 979-984.
- 27)** Hoeger, S.J., Hitzfeld, B.C., Dietrich, D.R. (2005). Occurrence and elimination of cyanobacterial toxins in drinking water treatment plants. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 203 (3 SPEC. ISS.): 231-242.
- 28)** Hrudef, S. E., Huck, P. M., Mitton, M. J., Kenefick, S. L. (1995). Evaluation of odour removal by pilot-scale biological treatment process trains during spring runoff in an ice-covered river. *Water Science and Technology*, 31(11): 195-201.
- 29)** Jochimsen, E.M., Carmichael, W. W., An, J. S., Cado, D. M., Cookson, S. T., Holmes, C. E., Antunes, M. B., de Melo Filho, D. A., Lyra, T. M., Barreto, V. S. (1998). Liver failure and death after exposure to microcystins at a hemodialysis center in Brazil. *N. Engl. J. Med.* 338: 873-878.
- 30)** Keijola, A.M. (1988). Removal of Cyanobacterial Toxins in Water Treatment Processes: Laboratory and Pilotscale Experiments. *Toxicity Assessment*, 3: 643.
- 31)** Lambert, T.W., Holmes, C.F., Hrudef, S.E., (1996). Adsorption of microcystin-LR by activated carbon in full scale water treatment. *Wat. Res.* 30, 1411-1422.
- 32)** Menéndez, J. A., (2006). El carbón en la vida cotidiana. *Instituto Nacional del Carbón, Oviedo, CSIC.*

- 33)** Mercado, B. B. (2007). Estudio sobre la remoción de cianobacterias y sus metabolitos en la planta potabilizadora los “Berros”, Sistema Cuatzamala. *Tesis de Licenciatura, F.Q., UNAM.*
- 34)** MoH (2005). Drinking-water Standards for New Zealand 2005. *Wellington: Ministry of Health.*
- 35)** Mohamed, Z.A., Carmichael, W.W., An, J., El-Sharouny, H.M. (1999). Activated carbon removal efficiency of microcystins in an aqueous cell extract of *Microcystis aeruginosa* and *Oscillatoria tenuis* strains isolated from Egyptian freshwaters. *Environmental Toxicology*, 14(1): 197-201
- 36)** Montes Rojas R. (2000). Estudio de los procesos avanzados de ozonación y adsorción con carbón activado para la potabilización de agua. *Tesis de licenciatura, F.Q., UNAM.*
- 37)** Newcombe, G., Nicholson, B. (2004). Water Treatment options for dissolved cyanotoxins. *Journal of Water Supply: Research and Technology-AQUA*, 53 (4): 227-239.
- 38)** NOM-127-SSA1-1994, Salud ambiental, agua para uso y consumo humano-Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización, *Norma Oficial Mexicana, México.*
- 39)** Norris, R. L. G., Eaglesham, G. K., Shaw, G. R., Senogles, P., Chiswell, R. K., Smith, M. J., Davis, B. C., Seawright, A. A., Moore, M. R. (2001). Extraction and Purification of the Zwitterions Cylindrospermopsin and Deoxycylindrospermopsin from *cilindrospermopsis raciborskii*. *Environmental Toxicology* 16 (5): 391-396
- 40)** Oberholster, P. T., Botha, A-M., Grobbelaar, J. U. (2003). *Microcystis aeruginosa*: source of toxic microcystins in drinking water. *African Journal of Biotechnology* 3 (3): 159-168.

- 41) Ohtan, I., Moore, R. E., Runnegar, M. T. C. (1992). Cylindrospermopsin- A potent hepatotoxin from the blue-green-alga *Cylindrospermopsis raciborskii*. *J. Am. Chem. Soc* 114: 7942-7944.
- 42) Padisák J. (1997). *Cylindrospermopsis raciborskii* (Woloszynska) Seenayya et Stubba Raju, an expanding, highly adaptive cyanobacterium: worldwide distribution and review of its ecology. *Arch Hydrobiol Suppl* 107: 563-593.
- 43) Ponce, O. (2005). *Diseño de un tren de potabilización para una planta generadora de agua embotellada*. Tesis de Licenciatura, Escuela de Ingeniería, Universidad de las Américas, Puebla. (Consulta: 25 de Abril de 2007. disponible en Web: <http://catarina.udlap.mx/u_dl_a/tales/documentos/lic/ponce_o_e>)
- 44) Powell, M. (1997). Analysis of Anatoxin-1 in aqueous samples. *Chromatographia*, 45: 25 – 28.
- 45) Quesada, A., Carrasco, D., Cirés, S. (2006). Cianobacterias en aguas de consume y de recreo: un problema de todos. *Departamento de Biología, Universidad Autónoma de Madrid*.
- 46) Ramírez P., Martínez E., Martínez M. y Eslava C. *Cianobacterias, microorganismos del fitoplancton, y su relación con la salud humana*. Instituto Nacional de Ecología, SEMARNAT. (Consulta: 23 de Abril de 2007. Disponible en Web: <<http://www.ine.gob.mx/publicaciones/libros/440/cap4.html>>)
- 47) Rapala J., Niemelä, Berg K., Lepistö L. and Lahti K. (2006). Removal of cyanobacteria, cyanotoxins, heterotrophic bacteria and endotoxins at an operating surface water treatment plant. *Wat. Sci. Tech.*, 54: 23 – 28.

- 48)**Reinehart, K. L., Namikoshi, M., Choi, B. W. (1994). Structure and biosíntesis of toxins from blue-green algae (*Cyanobacteria*). *J. Appl. Phycol.* 6: 169-176.
- 49)**Rodríguez Reinoso F. *Carbón activado: estructura, preparación y aplicaciones*. Universidad de Alicante, España. (Consulta: 28 de Marzo de 2007]. Disponible en Web: <<http://www.prof.uniandes.edu.co/~infquimi/revista01/id66.htm>>)
- 50)**Roset J., Aguayo S. and Muñoz MJ. (2001). Detección de cianobacterias y sus toxinas. *Toxicol.*, 18: 65 – 71.
- 51)**Runnergår, M. T. C., Falconer, I. R., Silver, J. (1981). Deformation of isolated rat hepatocytes by a peptide hepatotoxin from the blue-green algae *Microcystis aeruginosa*. *Archives of Pharmacology* 317: 268-272.
- 52)**Sangolkar, L. N., Maske, S. S., Chakrabarti, T. (2006). Methods for determining microcystins (peptide hepatotoxins) and microcystin-producing cyanobacteria. *Water Research* 40: 3485-3496.
- 53)**SIGMA-ALDRICH (Consulta: 25 de Febrero de 2008. Disponible en Web: <<http://www.sigmaaldrich.com>>)
- 54)**Silvera, A. D. (2001). Sistemas de Carbón Activado Asistidos Biológicamente para la eliminación de contaminantes del agua: Estado del arte. *Tesis de Licenciatura, F. Q., UNAM*.
- 55)**Sivonen, K., Jones, G. (1999). Toxins Cyanobacterial in Water. *A Guide to Their Public Health Consequences, Monitoring and Management*: 41-111
- 56)** Stewart M., Wolfe R. and Means E. (1990). Assessment of the bacteriological activity associated with granular activated carbon treatment of drinking water, *Appl. Environ. Microbiol.* 56: 3822 – 3829.

- 57)** Svrcek C. and Smith D. (2004). Cyanobacteria toxins and the current state of knowledge on water treatment options. *J. Environ. Eng. Sci.*, 3: 155 – 185.
- 58)** Textos científicos. *Regeneración del carbón activado*. (Consulta: 29 de Marzo de 2007. Disponible en Web: <<http://www.textoscientificos.com/quimica/carbon-activo/regeneracion-carbon-activo>>)
- 59)** Turbert, I., Talanquer, V. (1997). Sobre adsorción. Para saber, experimentar y simular. *Facultad de Química, UNAM*:186-190
- 60)** Vergara, D. (1996). La contaminación de aguas y la proliferación de organismos productores de toxinas. *Universidad Autónoma de Chiriquí, Panamá*: 44-49
- 61)** Water Quality Standards, (2004). Metropolitan Government and Tokyo Waterworks. Water Supply in Tokyo.
- 62)** WHO, (1998). Guidelines for Drinking water Quality, Second Edition, *Addendum to Volume 2, Health Criteria and other supporting information*. World Health Organization, Geneve
- 63)** Wikipedia. Carbón activado. (Consulta: 15 de Marzo de 2007. Disponible en Web: <http://es.wikipedia.org/wiki/Carb%C3%B3n_activado>)
- 64)** Yoo, S. R., Carmichael, W. W., Hoehn, R. C., Hrudehy, S. E. (1995). Cyanobacterial (Blue-Geen Agal) Toxins. *A Resource Guide: AWWA. Research Foundation and American Water Works Association*.
- 64)** Zhou, M. L. (1992). Modélisation de l'adsorption sur charbon actif. Tesis de doctorado, *Universidad de Rennes 1, N° de orden 724*.

ANEXOS

A.1 Cálculos para preparación de curva de calibración de cianotoxinas.

Anatoxina-a, cilindrospermopsina y microcistina

El estándar (1 mg/L), se diluye en 10 mL de metanol y se multiplica por la pureza (95%) para tener la concentración real.

Estándar disuelto en metanol

$$\frac{1mg}{10mL} = 0.1 \frac{mg}{mL} \times 0.95 = 0.095 \frac{mg}{mL}$$

Se hace la conversión de unidades para tener una concentración de $\mu\text{g/L}$.

$$0.095 \frac{mg}{mL} \times \frac{1000mL}{1L} \times \frac{1000\mu g}{1mg} = 95,000 \frac{\mu g}{L}$$

Se divide entre 500 debido a que es el factor de dilución utilizado en las muestras.

$$95000 \frac{\mu g}{L} \div 500 = 190 \frac{\mu g}{L}$$

La curva de calibración la realizamos de nuestra solución madre, en este caso 95,000 $\mu\text{g/L}$ y aforamos todas las concentraciones en un matraz de 5 mL.

FÓRMULA

$$C_1V_1 = C_2V_2$$

Curva de calibración

Sustitución de la fórmula para la concentración de 40,000 $\mu\text{g/L}$

$$C_1V_1 = C_2V_2$$

$$95,000 \frac{\mu g}{L} V_1 = 40,000(5 \times 10^{-3} L)$$

Despejando V_1

$$V_1 = \frac{40,000 \frac{\mu g}{L} (5 \times 10^{-3})}{95,000} = 2.10 \times 10^{-3} L = 2.10 mL$$

Sustitución de la fórmula para la concentración de 20,000 $\mu\text{g/L}$

$$40,000 \frac{\mu g}{L} V_1 = 20,000(5 \times 10^{-3} L)$$

Despejando V_1

$$V_1 = \frac{20,000 \frac{\mu g}{L} (5 \times 10^{-3})}{40,000} = 2.5 \times 10^{-3} L = 2.5 mL$$

Sustitución de la fórmula para la concentración de 9,500 µg/L

$$20,000 \frac{\mu\text{g}}{\text{L}} V_1 = 9,500(5 \times 10^{-3} \text{ L})$$

Despejando V_1

$$V_1 = \frac{9,500 \frac{\mu\text{g}}{\text{L}} (5 \times 10^{-3})}{(20,000)} = 2.3 \times 10^{-3} \text{ L} = 2.3 \text{ mL}$$

Sustitución de la fórmula para la concentración de 7,500 µg/L

$$9,500 \frac{\mu\text{g}}{\text{L}} V_1 = 7,500(5 \times 10^{-3} \text{ L})$$

Despejando V_1

$$V_1 = \frac{7,500 \frac{\mu\text{g}}{\text{L}} (5 \times 10^{-3})}{9,500} = 3.9 \times 10^{-3} \text{ L} = 3.9 \text{ mL}$$

Sustitución de la fórmula para la concentración de 4,500 µg/L

$$7,500 \frac{\mu\text{g}}{\text{L}} V_1 = 4,500(5 \times 10^{-3} \text{ L})$$

Despejando V_1

$$V_1 = \frac{4,500 \frac{\mu\text{g}}{\text{L}} (5 \times 10^{-3})}{7,500} = 3.0 \times 10^{-3} \text{ L} = 3.0 \text{ mL}$$

Sustitución de la fórmula para la concentración de 2,250 µg/L

$$4,500 \frac{\mu\text{g}}{\text{L}} V_1 = 2,250(5 \times 10^{-3} \text{ L})$$

Despejando V_1

$$V_1 = \frac{2,250 \frac{\mu\text{g}}{\text{L}} (5 \times 10^{-3})}{4,500} = 2.5 \times 10^{-3} \text{ L} = 2.5 \text{ mL}$$

Tablas de la curva de calibración para cada cianotoxina

Anatoxina-a

Tabla A.1.1, curva de calibración para la Anatoxina-a

| [] $\mu\text{g/L}$ | [] $\mu\text{g/L}$ con factor de concentración | Área sin ext. | Área con ext. | % de Extracción |
|---------------------|---|---------------|---------------|-----------------|
| 2250 | 4.5 | 66.559 | 60.723 | 91.232 |
| 4500 | 9 | 116.512 | 109.512 | 93.992 |
| 7500 | 15 | 203.851 | 191.911 | 94.142 |
| 9500 | 19 | 218.772 | 209.818 | 95.907 |
| 20000 | 40 | 452.807 | 445.494 | 98.384 |
| 40000 | 80 | 780.359 | 736.283 | 94.351 |
| 95000 | 190 | 1540.268 | | |

Figura A.1.1, Espectro U.V. de anatoxina-a

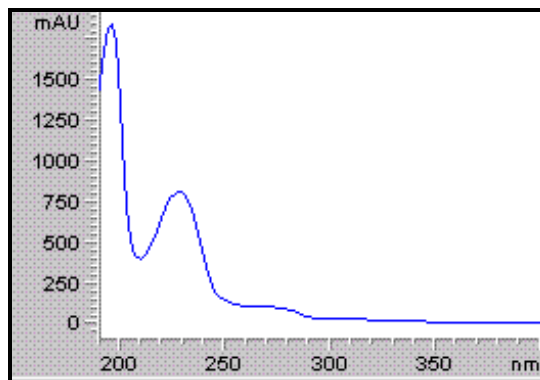
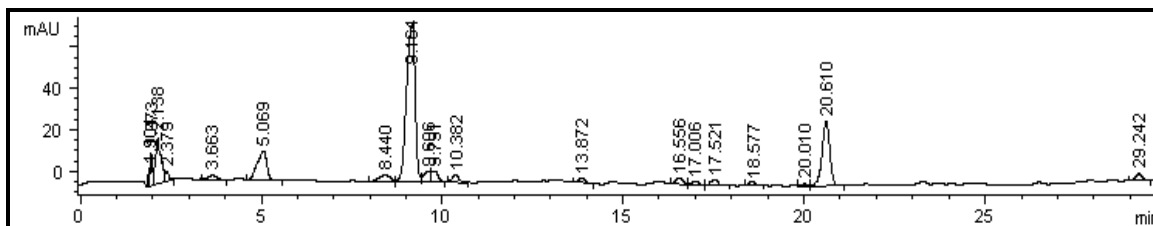


Figura A.1.2, Cromatograma de anatoxina-a (tiempo de retención: 9.164 min).



Cilindrospermopsina

Tabla A.1.2, curva de calibración para la cilindrospermopsina

| $\mu\text{g/L}$ | $\mu\text{g/L}$ con factor de concentración | Área sin ext. | Área con ext. | % de extracción |
|-----------------|---|---------------|---------------|-----------------|
| 2250 | 4.5 | 158.056 | 152.051 | 96.201 |
| 4500 | 9 | 245.828 | 239.017 | 97.229 |
| 7500 | 15 | 354.213 | 352.107 | 99.405 |
| 9500 | 19 | 400.184 | 390.259 | 97.520 |
| 20000 | 40 | 791.254 | 789.643 | 99.796 |
| 40000 | 80 | 1239.284 | 1215.456 | 98.077 |

Figura A.1.3, Espectro U.V. de cilindrospermopsina

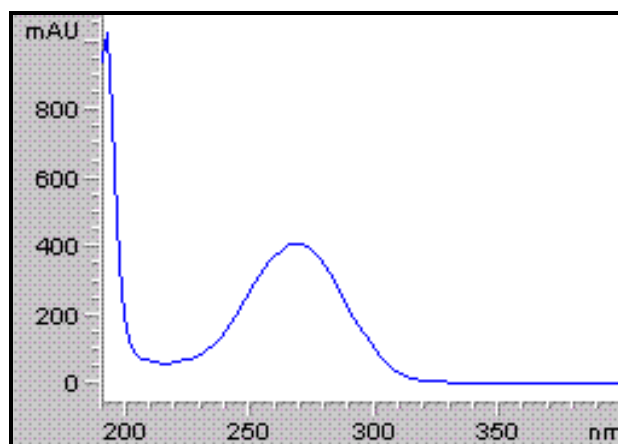
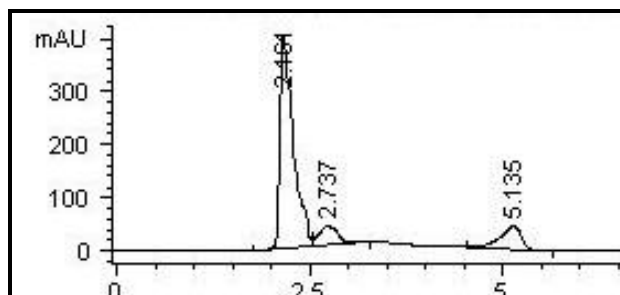


Figura A.1.4, Cromatograma de cilindrospermopsina



Microcistina-LR

Tabla A.1.3, curva de calibración para la Microcistina-LR

| $[\mu\text{g/L}]$ | $[\mu\text{g/L}]$ con factor de concentración | Área sin ext. | Área con ext. | % de extracción |
|-------------------|---|---------------|---------------|-----------------|
| 2250 | 4.5 | 22.414 | 17.12 | 76.380 |
| 4500 | 9 | 44.345 | 32.135 | 72.465 |
| 7500 | 15 | 55.335 | 47.457 | 85.763 |
| 9500 | 19 | 72.039 | 59.335 | 82.365 |
| 20000 | 40 | 142.139 | 105.152 | 73.978 |
| 30000 | 60 | 232.758 | 163.982 | 70.451 |
| 35000 | 70 | 334.807 | 281.459 | 84.066 |
| 40000 | 80 | 383.372 | 252.925 | 65.973 |
| 95000 | 190 | 825.985 | 659.49 | 79.842 |

Fig. A.1.5, Espectro ultravioleta de microcistina.

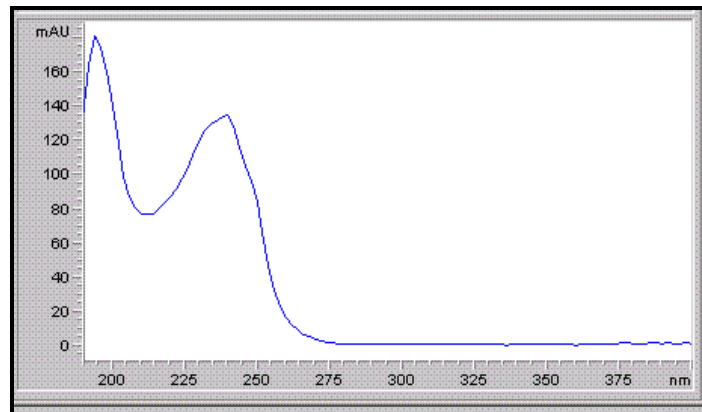
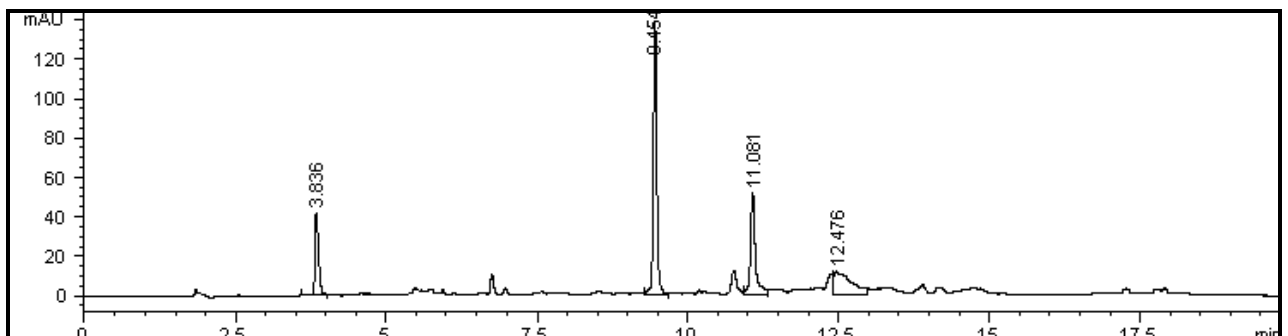


Fig. A.1.6, Cromatograma de microcistina



A.2 Evolución de la concentración de cada cianotoxina con respecto a la dosis de carbón activado y parámetros obtenidos de las isotermas de adsorción

Anatoxina-a

Tabla A.2.1, Carbón F400

| Dosis de Carbón (mg/L) | Área inicial | Concentración inicial (µg/L) | Área final | Concentraciones residuales (µg/L) Ce | qe (µg/mg) | ln Ce | ln qe | Ce/qe | 1/Ce | 1/qe |
|------------------------|--------------|------------------------------|------------|--------------------------------------|------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 0 | 1029.2 | 60 | 1029.2 | 60 | - | - | - | | 0.017 | |
| 5 | | | 613.1 | 35.742 | 4.852 | 3.576 | 1.579 | 7.367 | 0.028 | 0.206 |
| 10 | | | 168.9 | 9.846 | 5.015 | 2.287 | 1.613 | 1.963 | 0.102 | 0.199 |
| 15 | | | 164.5 | 9.590 | 3.361 | 2.261 | 1.212 | 2.854 | 0.104 | 0.298 |
| 17.5 | | | 189.5 | 11.047 | 2.797 | 2.402 | 1.029 | 3.949 | 0.091 | 0.357 |
| 25 | | | 135 | 7.870 | 2.085 | 2.063 | 0.735 | 3.774 | 0.127 | 0.480 |

Tabla A.2.2, Carbón LQ1000

| Dosis de Carbón (mg/L) | Área inicial | Concentración inicial (µg/L) | Área final | Concentraciones residuales (µg/L) Ce | qe (µg/mg) | ln Ce | ln qe | Ce/qe | 1/Ce | 1/qe |
|------------------------|--------------|------------------------------|------------|--------------------------------------|------------|-------|-------|--------|-------|-------|
| 0 | 1029.2 | 60 | 1029.2 | 60 | - | - | - | | 0.017 | |
| 3 | | | 806.3 | 47.005 | 4.332 | 3.850 | 1.466 | 10.852 | 0.021 | 0.231 |
| 5 | | | 457.6 | 26.677 | 6.665 | 3.284 | 1.897 | 4.003 | 0.037 | 0.150 |
| 7.5 | | | 363.7 | 21.203 | 5.173 | 3.054 | 1.643 | 4.099 | 0.047 | 0.193 |
| 10 | | | 294.4 | 17.163 | 4.284 | 2.843 | 1.455 | 4.007 | 0.058 | 0.233 |
| 15 | | | 292.7 | 17.064 | 2.862 | 2.837 | 1.052 | 5.961 | 0.059 | 0.349 |
| 37 | | | 120.8 | 7.042 | 1.431 | 1.952 | 0.359 | 4.920 | 0.142 | 0.699 |

Tabla A.2.3, Carbón Madera

| Dosis de Carbón (mg/L) | Área inicial | Concentración inicial (µg/L) | Área final | Concentraciones residuales (µg/L) Ce | qe (µg/mg) | In Ce | In qe | Ce/qe | 1/Ce | 1/qe |
|------------------------|--------------|------------------------------|------------|--------------------------------------|------------|-------|-------|--------|-------|-------|
| 0 | 1029.2 | 60 | 1029.2 | 60 | - | - | - | | 0.017 | |
| 5 | | | 801.2 | 46.708 | 2.658 | 3.844 | 0.978 | 17.570 | 0.021 | 0.376 |
| 10 | | | 784.2 | 45.717 | 1.428 | 3.822 | 0.356 | 32.008 | 0.022 | 0.700 |
| 15 | | | 593.4 | 34.594 | 1.694 | 3.544 | 0.527 | 20.425 | 0.029 | 0.590 |
| 25 | | | 275.6 | 16.067 | 1.757 | 2.777 | 0.564 | 9.143 | 0.062 | 0.569 |
| 35 | | | 182.7 | 10.651 | 1.410 | 2.366 | 0.344 | 7.554 | 0.094 | 0.709 |
| 50 | | | 123.7 | 7.211 | 1.056 | 1.976 | 0.054 | 6.830 | 0.139 | 0.947 |

Tabla A.2.4, Carbón CG700

| Dosis de Carbón (mg/L) | Área inicial | Concentración inicial (µg/L) | Área final | Concentraciones residuales (µg/L) Ce | qe (µg/mg) | In Ce | In qe | Ce/qe | 1/Ce | 1/qe |
|------------------------|--------------|------------------------------|------------|--------------------------------------|------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 0 | 1029.2 | 60 | 1029.2 | 60 | - | - | - | | 0.017 | |
| 5 | | | 575.1 | 33.527 | 5.295 | 3.512 | 1.667 | 6.332 | 0.030 | 0.189 |
| 7.5 | | | 490.2 | 28.578 | 4.190 | 3.353 | 1.433 | 6.821 | 0.035 | 0.239 |
| 10 | | | 347 | 20.229 | 3.977 | 3.007 | 1.381 | 5.086 | 0.049 | 0.251 |
| 15 | | | 300 | 17.489 | 2.834 | 2.862 | 1.042 | 6.171 | 0.057 | 0.353 |

Cilindrospermopsina

Tabla A.2.5, Carbón F400

| Dosis de Carbón (mg/L) | Área inicial | Concentración inicial (µg/L) | Área final | Concentraciones residuales (µg/L) Ce | qe (µg/mg) | In Ce | In qe | Ce/qe | 1/Ce | 1/qe |
|------------------------|--------------|------------------------------|------------|--------------------------------------|------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 0 | 358.2 | 60 | 358.2 | 60.00 | - | - | - | | 0.017 | |
| 5 | | | 192.6 | 21.96 | 7.61 | 3.09 | 2.03 | 2.886 | 0.046 | 0.131 |
| 10 | | | 131.1 | 16.01 | 4.40 | 2.77 | 1.48 | 3.641 | 0.062 | 0.227 |
| 15 | | | 95.6 | 11.11 | 3.26 | 2.41 | 1.18 | 3.407 | 0.090 | 0.307 |
| 20 | | | 66.3 | 5.53 | 2.72 | 1.71 | 1.00 | 2.030 | 0.181 | 0.367 |
| 25 | | | 33 | 0.00 | 2.40 | 0.00 | 0.88 | 0.000 | 0.000 | 0.417 |

Tabla A.2.6, Carbón LQ1000

| Dosis de Carbón (mg/L) | Área inicial | Concentración inicial (µg/L) | Área final | Concentraciones residuales (µg/L) Ce | qe (µg/mg) | In Ce | In qe | Ce/qe | 1/Ce | 1/qe |
|------------------------|--------------|------------------------------|------------|--------------------------------------|------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 0 | 358.2 | 60 | 358.2 | 60.00 | - | - | - | | 0.017 | |
| 3 | | | 219.5 | 36.77 | 7.74 | 3.60 | 2.05 | 4.748 | 0.027 | 0.129 |
| 5 | | | 55.5 | 9.30 | 10.14 | 2.23 | 2.32 | 0.917 | 0.108 | 0.099 |
| 7.5 | | | 37.5 | 6.28 | 7.16 | 1.84 | 1.97 | 0.877 | 0.159 | 0.140 |
| 10 | | | 15.7 | 2.63 | 5.74 | 0.97 | 1.75 | 0.458 | 0.380 | 0.174 |
| 15 | | | 15 | 2.51 | 3.83 | 0.92 | 1.34 | 0.656 | 0.398 | 0.261 |

Tabla A.2.7, Carbón Madera

| Dosis de Carbón (mg/L) | Área inicial | Concentración inicial (µg/L) | Área final | Concentraciones residuales (µg/L) Ce | qe (µg/mg) | In Ce | In qe | Ce/qe | 1/Ce | 1/qe |
|------------------------|--------------|------------------------------|------------|--------------------------------------|------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 0 | 358.2 | 60 | 358.2 | 60 | - | - | - | | 0.017 | |
| 5 | | | 204.4 | 34.24 | 5.15 | 3.53 | 1.64 | 6.645 | 0.029 | 0.194 |
| 10 | | | 132.7 | 22.23 | 3.78 | 3.10 | 1.33 | 5.885 | 0.045 | 0.265 |
| 15 | | | 80.1 | 13.42 | 3.11 | 2.60 | 1.13 | 4.320 | 0.075 | 0.322 |
| 25 | | | 8.6 | 1.44 | 2.34 | 0.37 | 0.85 | 0.615 | 0.694 | 0.427 |
| 35 | | | 0 | 0.00 | 1.71 | 0.00 | 0.54 | 0.000 | 0.000 | 0.583 |

Tabla A.2.8, Carbón CG700

| Dosis de Carbón (mg/L) | Área inicial | Concentración inicial (µg/L) | Área final | Concentraciones residuales (µg/L) Ce | qe (µg/mg) | In Ce | In qe | Ce/qe | 1/Ce | 1/qe |
|------------------------|--------------|------------------------------|------------|--------------------------------------|------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 0 | 358.2 | 60 | 358.2 | 60.00 | - | - | - | | 0.017 | |
| 5 | | | 187.6 | 31.42 | 5.72 | 3.45 | 1.74 | 5.498 | 0.032 | 0.175 |
| 10 | | | 87.5 | 14.66 | 4.53 | 2.68 | 1.51 | 3.232 | 0.068 | 0.221 |
| 15 | | | 63.2 | 10.59 | 3.29 | 2.36 | 1.19 | 3.214 | 0.094 | 0.304 |
| 20 | | | 48 | 8.04 | 2.60 | 2.08 | 0.95 | 3.095 | 0.124 | 0.385 |
| 25 | | | 0 | 0.00 | 2.40 | 0.00 | 0.88 | 0.000 | 0.000 | 0.417 |
| 37.5 | | | 0 | 0.00 | 1.60 | 0.00 | 0.47 | 0.000 | 0.000 | 0.625 |

Microcistina-LR

Tabla A.2.9, Carbón F400

| Dosis de Carbón (mg/L) | Área inicial | Concentración inicial (µg/L) | Área final | Concentraciones residuales (µg/L) Ce | qe (µg/mg) | In Ce | In qe | Ce/qe | 1/Ce | 1/qe |
|------------------------|--------------|------------------------------|------------|--------------------------------------|------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 0 | 161.5 | 60 | 161.5 | 60 | - | - | - | | 0.017 | |
| 5 | | | 41 | 15.232 | 8.954 | 2.723 | 2.192 | 1.701 | 0.066 | 0.112 |
| 10 | | | 6.8 | 2.526 | 5.747 | 0.927 | 1.749 | 0.440 | 0.396 | 0.174 |
| 15 | | | 5.4 | 2.006 | 3.866 | 0.696 | 1.352 | 0.519 | 0.498 | 0.259 |
| 20 | | | 0 | 0.000 | 3.000 | 0.000 | 1.099 | 0.000 | 0.000 | 0.333 |

Tabla A.2.10, Carbón LQ1000

| Dosis de Carbón (mg/L) | Área inicial | Concentración inicial (µg/L) | Área final | Concentraciones residuales (µg/L) Ce | qe (µg/mg) | In Ce | In qe | Ce/qe | 1/Ce | 1/qe |
|------------------------|--------------|------------------------------|------------|--------------------------------------|------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 0 | 161.5 | 60 | 161.5 | 60 | - | - | - | | 0.017 | |
| 3 | | | 54.4 | 20.211 | 13.263 | 3.006 | 2.585 | 1.524 | 0.049 | 0.075 |
| 5 | | | 49.3 | 18.316 | 8.337 | 2.908 | 2.121 | 2.197 | 0.055 | 0.120 |
| 7.5 | | | 44.4 | 16.495 | 5.801 | 2.803 | 1.758 | 2.844 | 0.061 | 0.172 |
| 10 | | | 20.7 | 7.690 | 5.231 | 2.040 | 1.655 | 1.470 | 0.130 | 0.191 |
| 15 | | | 8.9 | 3.307 | 3.780 | 1.196 | 1.330 | 0.875 | 0.302 | 0.265 |
| 20 | | | 8.3 | 3.084 | 2.846 | 1.126 | 1.046 | 1.084 | 0.324 | 0.351 |
| 28 | | | 7.6 | 2.824 | 2.042 | 1.038 | 0.714 | 1.383 | 0.354 | 0.490 |

Tabla A.2.11, Carbón Madera

| Dosis de Carbón (mg/L) | Área inicial | Concentración inicial (µg/L) | Área final | Concentraciones residuales (µg/L) Ce | qe (µg/mg) | In Ce | In qe | Ce/qe | 1/Ce | 1/qe |
|------------------------|--------------|------------------------------|------------|--------------------------------------|------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 0 | 161.5 | 60 | 161.5 | 60 | - | - | - | | 0.017 | |
| 10 | | | 47.6 | 17.684 | 4.232 | 2.873 | 1.443 | 4.179 | 0.057 | 0.236 |
| 15 | | | 23.6 | 8.768 | 3.415 | 2.171 | 1.228 | 2.567 | 0.114 | 0.293 |
| 20 | | | 7.8 | 2.898 | 2.855 | 1.064 | 1.049 | 1.015 | 0.345 | 0.350 |
| 25 | | | 0 | 0.000 | 2.400 | 0.000 | 0.875 | 0.000 | 0.000 | 0.417 |

Tabla A.2.12, Carbón CG700

| Dosis de Carbón (mg/L) | Área inicial | Concentración inicial (µg/L) | Área final | Concentraciones residuales (µg/L) Ce | qe (µg/mg) | In Ce | In qe | Ce/qe | 1/Ce | 1/qe |
|------------------------|--------------|------------------------------|------------|--------------------------------------|------------|-------|-------|--------|-------|-------|
| 0 | 161.5 | 60 | 161.5 | 60 | - | - | - | | 0.017 | |
| 5 | | | 100.1 | 37.189 | 4.562 | 3.616 | 1.518 | 8.151 | 0.027 | 0.219 |
| 10 | | | 80.4 | 29.870 | 3.013 | 3.397 | 1.103 | 9.914 | 0.033 | 0.332 |
| 15 | | | 67.7 | 25.152 | 2.323 | 3.225 | 0.843 | 10.826 | 0.040 | 0.430 |