

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

ACONDICIONAMIENTO DE AGUA PARA USO PISCÍCOLA MEDIANTE FOTOCATÁLISIS SOLAR EN REACTOR CPC

# TESIS

PARA OBTENER EL TITULO DE

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

MARIEL RODRÍGUEZ HERNÁNDEZ



CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX., 2019



Universidad Nacional Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

# DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

# JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE: Luz María Lazcano Arriola

VOCAL: Gema Luz Andraca Ayala

SECRETARIO: Fabiola Méndez Arriaga

1ER SUPLENTE: Yamileth Yazmin Martínez Vega

2DO SUPLENTE: Giovanni Alberto Carabalí Sandoval

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA: Grupo interdisciplinario "Casa Armaluz" Cuajimalpa de Morelos, Ciudad de México y Laboratorio Planta Solar, Instituto de Ingeniería, UNAM.

ASESOR:

Fabiola Méndez Arriaga

SUPERVISOR TÉCNICO:

Rafael Almanza Salgado

SUSTENTANTE :

Mariel Rodríguez Hernández

# AGRADECIMIENTOS

SE AGRADECE A LA SECRETARIA DE CIENCIA TECNOLOGÍA E INNOVACIÓN-CDMX, CONVENIOS SECITI-048/2016 Y CM-SECITI-109/2017, POR LA BECA OTORGADA PARA LA REALIZACIÓN DE ÉSTA TESIS.

ASÍ COMO A LA "CASA ARMALUZ" POR SUS ATENCIONES A LO LARGO DEL PROYECTO Y SU APOYO CON EL PRESTAMO DE SUS INSTALACIONES.

#### **RESUMEN**

El reciclaje del agua cada vez tiene mayor importancia e impacto, debido al alto consumo de este recurso y su alto porcentaje de contaminación, por ello aplicar tecnologías para su reúso proporciona un medio de ayuda al ecosistema y a la humanidad. El objeto de este trabajo es acondicionar agua recolectada para uso piscícola realizando un control del crecimiento de la biomasa, mediante fotocatálisis solar en un reactor de reflexión parabólica compuesta (CPC) y un fotocatalizador de TiO<sub>2</sub> inmovilizado a escala planta piloto, en una granja urbana ubicada en la Delegación Cuajimalpa. Se evaluaron dos tipos de inmovilización de catalizador (en forma de película delgada impregnada en la pared interior del fotorreactor tubular así como en piezas sólidas extruidas enteramente de material semiconductor), así como el volumen total de operación (678.5, 7000 y 10,000 L).

En dichos experimentos se monitorearon en línea los valores del oxígeno disuelto, pH, conductividad y temperatura. La concentración de clorofila, como valor indirecto de la concentración de biomasa, se obtuvo al inicio y al final del tratamiento.

Los resultados demuestran que mediante el uso de 1.7 y 3.6 m<sup>2</sup> de fotocatalizador, en forma de piezas extruidas y película delgada respectivamente, los procesos metabólicos biológicos de los microorganismos presentes en el estanque a pesar de la presencia del efecto fotocatalítico están mantienen su ciclo normal aumentando su biomasa. Lo anterior se corrobora por un primer aumento en la concentración de oxígeno disuelto así como en el aumento en la concentración de la clorofila debido a la acentuada respiración bajo condiciones irradiadas. Por otra parte, mediante un aumento en la superficie de catalizador (11.13 m<sup>2</sup>) y durante 3.5 ±1 horas (equivalente a una radiación UV acumulada promedio al día de 1694 mW/cm<sup>2</sup>), se logra una completa inhibición de la producción de oxígeno disuelto así como una disminución en la concentración de la clorofila al termino del tratamiento, debido a la producción fotocatalítica del radical hidroxilo, promotor principal del daño celular de microorganismos que evitan el crecimiento de la biomasa.

Con lo anterior se obtuvieron las principales condiciones de operación para un reactor fotocatalítico con uso de energía solar en condiciones reales para poder aplicarse a un tratamiento suplementario del acondicionamiento de agua de uso piscícola.

iv

# CONTENIDO

RE	SUMEN	IV
со	NTENIDO	V
1.	INTRODUCCIÓN	11
2.	PROBLEMÁTICA	14
3.	MARCO TEÓRICO	15
3.1 3.2	MÉXICO Y LA ACUICULTURA PARÁMETROS PRINCIPALES PARA EVALUAR LA CALIDAD DEL AGUA EN ESTANQUE DE PECES 3.2.1 Oxígeno Disuelto	15 
	3.2.1.1 Fotosíntesis y respiración por fitoplancton	17
	3.2.2 Temperatura	
	3.2.3 pH	
	3.2.4 Amoniaco	
	3.2.5 Materia orgánica / Sólidos suspendidos	
	3.2.5.1 Fitoplancton	
	3.2.5.2 Toxinas algales	
	3.2.5.3 Métodos de remoción de algas y toxinas algales	
	3.2.6 Métodos convencionales para el tratado de agua en la cosecha de peces	
3.3	FOTOCATÁLISIS	27 28
	3.3.2 TiO <sub>2</sub> como catalizador	29
	3.3.2.1 Propiedades físicas y químicas del TiO <sub>2</sub>	29
	3.3.3 Mecanismo fotocatalítico heterogéneo para TiO <sub>2</sub>	31
	3.3.3.1 Papel del oxígeno molecular en la fotocatálisis	
3.4	REACTORES FOTOCATALÍTICOS HETEROGÉNEOS SOLARES	
	3.4.1 Tipos de reactores solares según su geometría	
	3.4.2 Forma física macroscópica del fotocatalizador	
4.	OBJETIVO	37
4.1	OBJETIVOS PARTICULARES	
5.	DESARROLLO EXPERIMENTAL	
5.1 5.2	DESCRIPCIÓN DEL LUGAR DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA 5.2.1 Inmovilización del TiO <sub>2</sub>	
5.3 5.4 5.5	CARACTERIZACIÓN DEL AGUA CONDICIONES ATMOSFÉRICAS METODOLOGÍA	
	5.5.1.1 Condiciones operativas para las 5 configuraciones experimentales	
	Sister Conditiones operativas para las 5 configuraciones experimentales	

	5.5.2	Metodología de inmovilización de TiO2: Película y piezas extruidas	
	5.5.3	Metodología analítica: Método Tricromático y Nitrato NO3 <sup>-</sup>	
6.	RESU	JLTADOS	52
<ul> <li>6.1</li> <li>6.2</li> <li>6.3</li> <li>6.4</li> <li>6.5</li> <li>6.6</li> <li>6.7</li> </ul>	NATU PIEZA PELÍC EMPA EMPA NITRA PART	IRAL- SEMIABIERTO - CONFIGURACIÓN "S-NA" S EXTRUIDAS EN LÍNEA - CONFIGURACIÓN "L" IULA DE TIO <sub>2</sub> (FILM) - CONFIGURACIÓN "F" ACADO DE PIEZAS EXTRUIDAS (VOLUMEN 1)- CONFIGURACIÓN "E" ACADO DE PIEZAS EXTRUIDAS (VOLUMEN 2)- CONFIGURACIÓN "EX" ATO NO3 <sup>-</sup> ICULARIDADES DEL OXÍGENO DISUELTO	
7.	DISC	:USIÓN	67
7.1 7.2 7.3 7.4	CONF CONF CONF 7.4.1 7.4.2 7.4.3	FIGURACIÓN "S-NA" FIGURACIÓN "L" FIGURACIÓN "F" FIGURACIÓN "E" Y CONFIGURACIÓN "EX" pH pH y NO3 <sup>-</sup> Oxígeno y Clorofilas	
8.	CON	CLUSIONES	82
9.	RECO	OMENDACIONES	83
10.	REFE	RENCIAS	84
11.	ANE	XO 1	88
12.	ANE	XO 2	92
13.	ANE	XO 3	97

# LISTADO DE ABREVIATURAS

AOP's - Procesos de Oxidación Avanzada

OD- Oxígeno Disuelto

- SRA -Sistemas de Recirculación para la Acuicultura
- $\delta_n$ -Aumento del crecimiento del fitoplancton para "n" Configuración.
- $\phi_n$  Degradación del fitoplancton para "n" Configuración
- $\alpha_n$  Tasa de producción de oxigeno
- $\beta 1_n$ -Tasa de Consumo de Oxigeno (Proceso natural)
- β2n -Tasa de Consumo de Oxigeno (Proceso Fotocatalítico)

# LISTA DE FIGURAS

Figura 3-1 Proceso fotosintético	.18
Figura 3-2 Ciclo del nitrógeno en un estanque de peces	.21
Figura 3-3 Cambios de la concentración de clorofila "a, b y c" a lo largo de las 4 estaciones	3
del año en Japón (M.G.M. Alama, 2001)	.22
Figura 3-4 Proceso unitario para un sistema de recirculación acuícola (TIDWELL J. H., 2012	)27
Figura 3-5 Estructuras de las formas cristalinas del TiO <sub>2</sub> (Vinodkumar et al., 2015)	. 30
Figura 3-6 Proceso fotocatalítico del TiO <sub>2</sub> con luz solar	.31
Figura 3-7 Vista de un captador CPC	.34
Figura 5-1 Plano y ubicación del reactor CPC en la granja urbana "Casa Armaluz"	. 39
Figura 5-2 Representación gráfica de la ubicación y diseño del reactor fotocatalítico solar	
CPC en la "Casa Armaluz"	. 39
Figura 5-3 Diseño del reactor fotocatalítico solar CPC 4 módulos, ubicación de entrada y	
descarga	.40
Figura 5-4 Reactor fotocatalítico CPC, sistema fotovoltaico y gabinete	.41
Figura 5-5 Ubicación del Reactor CPC y estanque de peces	.41
Figura 5-6 Configuración "L". Piezas extruidas de TiO2 en línea	.43
Figura 5-7 Configuración "F" Película de TiO <sub>2</sub>	.43
Figura 5-8 Configuración "E" y "Ex". Piezas de TiO <sub>2</sub> extruidas y empacadas	.44
Figura 5-9 Tubos impregnados de TiO2, dentro del horno para su post-calentamiento. Forn	na
inmovilizada "Película"	. 48
Figura 5-10 Piezas extruidas en forma estrella-cilíndricas.	.49
Figura 5-11 Mortero y extracto de clorofila "a"	.50
Figura 7-1 Concentración de oxígeno disuelto (mg/L) a baja y alta concentración de	
fitoplancton en un estanque	.68
Figura 7-2 Esquema representativo de los procesos (fotosintético y fotocatalítico) dentro de	el
tubo del sistema fotocatalítico de la configuración "L" a un tiempo inicial (t=0) y un tiempo	
final (t=T), donde el crecimiento del fitoplancton $\delta_{S-NA}$ es ampliamente mayor a la	
descomposición fitoplancton $\Phi_{s-NA}$	.72

# LISTA DE TABLAS

Tabla 3-1Límites de los parámetros en la calidad del agua para la piscicultura (PHILMINAQ)	_
	;
Tabla 3-2. Efectos de la concentración de oxígeno en los organismos acuáticos16	5
Tabla 3-3. Factores que intervienen en la concentración de oxígeno disuelto en el agua	
(Boyd, 2018)	7
Tabla 3-4 Concentración de oxígeno disuelto en aguadulce a diferentes temperaturas y en	
equilibrio con el aire a presión de 760 mg (Boyd, 2018)17	7
Tabla 3-5 Características generales y tendencias entre las características de los peces	
acorde con los rangos de temperatura y salinidad (Tidwell J. H., 2012)	)
Tabla 3-6 Algunas algas que conforman al fitoplancton (Reynolds, 2006)23	3
Tabla 3-7 Cianotoxinas que alteran la salud humana (Dehghani, 2016)	5
Tabla 3-8 Propiedades físicas de TiO <sub>2</sub> del Rutilo y Anatasa.(Yoshio Nosaka, 2016)	)
Tabla 3-9 Fotorreactores con TiO2 en suspensión a nivel planta piloto (Abdel-Maksoud Y.,	
2016)	5
Tabla 3-10 Fotorreactores con TiO2 inmovilizado a nivel planta piloto (Abdel-Maksoud Y.,	
2016)	5
Tabla 5-1 Descripción de las 5 configuraciones experimentales: Forma de inmovilizada del	
fotocatalizador TiO242	>
Tabla 5-2 Caracterización del agua del estangue de estudio.       45	5
Tabla 5-4 Condiciones operativas para las cinco configuraciones del sistema	7
Tabla 6-1 Concentración de Nitrato (mg/L) para configuración S-NA	5
Tabla 6-2 Concentración de Nitrato (mg/L) para configuración E	5
Tabla 6-3 Concentración de Nitrato (mg/L) para configuración Ex.	5
Tabla 6-4 Comportamientos presentes en oxígeno disuelto y pH para las distintas	
configuraciones	;

Tabla 6-6	6 Producción	de oxígeno	promedio por	ciclo e	xperimental	para las	configuracione	s
S-NA, L	y F	-					-	67

# LISTADO DE GRÁFICAS

Gráfica 5-1 Temperatura (°C) en los meses de operación del reactor CPC	.45
Gráfica 5-2 Radiación mW/cm <sup>2</sup> en los meses de operación del reactor CPC	.46
Gráfica 6-1Concentración de oxígeno disuelto (ppm) contra tiempo de operación (min)	
Configuración S-NA, 3 ciclos experimentales S-NA, S-NA2 y S-NA3	.53
Gráfica 6-2 pH contra tiempo de operación (min). Configuración S-NA, 3 ciclos	
experimentales S-NA, S-NA2 y S-NA3	.54
Gráfica 6-3 Conductividad contra tiempo de operación (min). Configuración S-NA, 3 ciclos	
experimentales S-NA, S-NA2 y S-NA3	. 55
Gráfica 6-4. Concentración de oxígeno disuelto contra tiempo de operación (min).	
Configuración "L", 3 ciclos experimentales L1, L2 y L3.	. 56
Gráfica 6-5.pH contra tiempo de operación (min). Configuración "L", 3 ciclos experimentale	s
L1, L2 y L3	. 56
Gráfica 6-6 Conductividad contra tiempo de operación (min). Configuración "L", 3 ciclos	
experimentales L1, L2 y L3.	. 57
Gráfica 6-7 .Concentración de oxígeno disuelto contra tiempo de operación (min).	
Configuración "F", 3 ciclos experimentales F1, F2 y F3.	. 58
Gráfica 6-8 .pH contra tiempo de operación (min). Configuración "F", 3 ciclos experimental	es
F1, F2 y F3	. 59
Gráfica 6-9 Concentración de oxígeno disuelto contra tiempo de operación (min).	
Configuración "F", 3 ciclos experimentales F1, F2 y F3 (F4, presento irregularidades en la	
medición)	.60
Gráfica 6-10 Concentración de oxígeno disuelto contra tiempo de operación	
(min).Configuración "E", 2 ciclos experimentales E1 y E2	. 61
Gráfica 6-11 .pH contra tiempo de operación (min). Configuración "E",2 ciclos experimenta	les
E1 y E2	. 61
Gráfica 6-12. Concentración de oxígeno disuelto (ppm) contra tiempo de operación (min).	
Configuración "Ex", 5 experimentos Ex1, Ex2, Ex3, Ex4 y Ex5	. 62
Gráfica 6-13 .pH contra tiempo de operación (min). Configuración "Ex", 5 experimentos Ex	1,
Ex2, Ex3, Ex4 y Ex5	.63
Gráfica 6-14 Conductividad contra tiempo de operación (min). Configuración "Ex", 5	
experimentos Ex2, Ex3, Ex4 y Ex5 (Ex1 no se presenta, debido a sus datos inconclusos)	. 64
Gráfica 7-1Concentración inicial y final de Clorofila "a, b y c <sup>1</sup> +c <sup>2</sup> " (mg/m <sup>3</sup> ) y producción de	
oxígeno (ppm). Configuración S-NA. (Día 2 de experimentación, muestra perdida en trayed	cto
a laboratorio para análisis)	. 69
Gráfica 7-2 Concentración de Oxígeno disuelto (ppm) e Inverso de la Temperatura (1/°C)	
contra tiempo de operación (min). Configuración "L", 3 ciclos experimentales L1, L2 y L3	.70
Gráfica 7-3 .Concentración de Oxígeno Disuelto (ppm) e Inverso de la Temperatura (1/°C)	
contra tiempo de operación (min). Configuración "F", 4 ciclos experimentales F1, F2, F3 y I	-4.
	.71
Gráfica 7-4 pH mínimos, máximos y promedios para las configuraciones "E" y "Ex"	.76

# 1. INTRODUCCIÓN

El gran interés de crear tecnologías amigables para el medio ambiente ha aumentado considerablemente en los últimos años, esto debido al constante agotamiento de los recursos naturales. El recurso natural más preciado para el ser vivo es el agua, siendo que sin ella, la vida como la conocemos no sería la misma, por ello técnicas para su tratamiento y purificación son el centro de atención de muchos investigadores. La distribución del agua en la tierra es extremadamente caprichosa, solo el 3% de agua en la superficie es dulce, repartiéndose de la siguiente manera: el 69% reside en los glaciares, el 30% en el subsuelo y menos del 1% se encuentra en lagos, ríos y pantanos. Visto de otra manera, solo el uno por ciento del agua en la superficie de la Tierra es utilizable por los humanos (Bralower T., 2012). Por ello, su tratamiento, su manejo y sobre todo su consumo deben ser concientizados.

Simplemente en la Ciudad de México se consume cerca de 7176 millones de litros al día, ya que cada habitante consume en promedio 312 L al día. Según el Foro Económico Mundial (WEF, por sus siglas en inglés) existen dos problemáticas: la escasez física de agua debido a que la demanda es mayor que el suministro y la escasez económica del líquido, es decir, existe disponibilidad del fluido, pero no es posible utilizarla plenamente por los altos costos de extracción o porque está contaminada (Valdelamar J., 2017). En la Ciudad de México ocurre principalmente la primera, el sistema de hidráulico que la abastece no tiene la suficiente capacidad para la sobrepoblación que existe, ahora sumándole las actividades que requieren cuantiosa agua, promueven a que dicha problemática aumente, la actividad piscícola es una de ellas, siendo una fuente económica para habitantes de las alcaldías Magdalena Contreras, Cuajimalpa de Morelos, Tláhuac y Xochimilco, principalmente. Según ha expresado la titular de la Secretaria de Desarrollo Rural y Equidad para las Comunidades (SEDERE) se producen cada año más de 60 mil kilos de trucha, carpa y tilapia, provenientes de criaderos en las alcaldías mencionadas (Aldaz, 2016).

La cosecha de peces requiere de constantes revisiones en sus parámetros físicos y químicos tales que permitan la supervivencia y calidad de los peces, por ello una constante renovación del agua es esencial provocando una gran demanda de este

recurso, debido a esto se han implementado formas de reciclar el agua como los Sistemas de Recirculación para la Acuicultura (SRA), que son unidades integrales de tratamiento para alcanzar la calidad del agua necesaria, que van desde sencillos hasta los muy complejos y se aplican principalmente a cosechas intensivas o semiintensivas, sin embargo el coste y la inversión es alta.

Con el fin de implementar un método que ayude a la piscicultura, y minimice los costes en las operaciones técnicas, se pretende aplicar un método no convencional llamado fotocatálisis solar, que pertenece a los Procesos de Oxidación Avanzada (AOP's, por sus siglas en ingles), estos procesos han abierto un sinfín de aplicaciones debido a la capacidad de oxidación hacia agentes contaminantes, tanto en estado líquido como gaseosos, dicha oxidación es promovida por la aparición de radicales hidroxilos (•OH) que surge de reacciones oxido-reducción al efectuarse el proceso fotocatalítico. La fotocatálisis heterogénea es las más utilizada debido a que goza de mayor facilidad para su aplicación, donde el fotocatalizador mayormente utilizado es el dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>), debido a sus características como: no toxicidad, resistividad y bajo coste.

EL proceso fotocatalítico se lleva a cabo en distintos tipos de reactores, con luz solar o luz artificial. Los solares pueden ser concentrados o sin concentración, con TiO<sub>2</sub> suspendido o inmovilizado, escala laboratorio o bien planta piloto. Se sabe de más que los reactores con TiO<sub>2</sub> en suspensión obtienen mayor eficiencia oxidativa a diferencia de TiO<sub>2</sub> inmovilizado, sin embargo la inmovilización ofrece mayor facilidad de aplicación, ya que el agua tratada no se contamina con TiO<sub>2</sub> evitando hacer uso de procesos adicionales. Por ello, se pretende aplicar esta tecnología a través de un rector fotocatalítico solar de reflexión parabólica compuesta (CPC) con TiO<sub>2</sub> inmovilizado para el acondicionamiento de agua para uso en la acuicultura (específicamente en el área piscícola) y estudiar su funcionamiento, esperando que ésta tecnología sea de provecho hacia la comunidad mexicana, ya que la acuicultura en México tiene un gran impacto alimenticio, económico y social. En consecuencia, en colaboración con la SECITI y el Instituto de Ingeniería UNAM, se desarrolla este proyecto ubicado en Cuajimalpa de Morelos, Ciudad de México, comenzando su operación en enero del 2018 y desplegándose en su operación 5 módulos experimentales del reactor CPC,

los cuales estuvieron sujetos a modificaciones operativas principalmente en su forma inmovilizada de TiO<sub>2</sub>, volumen y flujo, con la intención de conocer condiciones operativas en el sistema para efectuar un control o degradación parcial de solidos solubles, compuestos principalmente de fitoplancton, así como materia orgánica muerta, dado que sin su control, la biomasa promueve la eutrofización del agua que conlleva al descenso de niveles críticos del O<sub>2</sub> por la noche afectando el cultivo de pez, pero evitando a su vez eliminar totalmente el fitoplancton ya que proporciona una cantidad de O<sub>2</sub> en el día ayudando a mantener rangos de O<sub>2</sub> deseables para el cultivo. Además, esta aplicación pretende tratar el agua con el fin de mantener un estado lo más naturalmente posible, salvaguardando al medio ambiente.

# 2. PROBLEMÁTICA

El uso intensivo de agua para criar peces en un estanque, hace necesario la optimización para su tratamiento y reúso, ya que la calidad del agua es un factor sumamente importante para su cosecha, debido a que la supervivencia de los peces está sujeta a parámetros fisicoquímicos del agua que cada especie requiere. Un exitoso control para estanques de peces es determinada por factores abióticos tales como la temperatura, oxígeno disuelto, transparencia, turbidez, color de agua, dióxido de carbono, pH, alcalinidad, dureza, amoniaco total, nitrato, nitrito, demanda de oxigeno biológico y población plantónico (Bhatnagar A., 2013).

Las preocupaciones sobre la calidad del agua del estanque están directamente relacionadas con su producción (Bryan R., 2011) así como el hecho de que deben satisfacer estándares internacionales en sus productos.

A causa de esto, la renovación de agua potable para alcanzar estos estándares de calidad es inquietante pues existe una descontrolada utilización de los recursos hídricos continentales (Álvarez, 1996). Además el agua resultante del procesamiento post-cosecha, han sido descritas como aguas contaminadas, ya sea por materia orgánica, productos químicos o antibióticos, que hace importante conocer su manejo o tratamiento posterior.

Es necesario fortalecer y consolidar esta actividad, aumentando la diversificación y tecnificación de la misma con un enfoque ambiental que resguarde el agua.

# 3. MARCO TEÓRICO

## 3.1 MÉXICO Y LA ACUICULTURA

En materia de acuicultura nuestro país registra antecedentes desde el siglo pasado y a partir de la década de los cincuenta inicia su desarrollo formal con la creación de amplios cultivos extensivos y de carácter experimental (Instituto Nacional de Economía Social, 2018).

La actividad acuícola ha tenido un avance significativo en el área de moluscos, en cuanto al grupo de peces más cultivados se tiene a las tilapias, de las cuales prácticamente han sido diseminadas en una amplia variedad de embalses y cuerpos de agua de las diferentes regiones del país, estableciéndose pesquerías importantes, además de que es una especie que representa más del 60 por ciento de cultivo en los centros acuícolas y productores del sector (FAO, 2018).

En México se ha divido en dos grandes vertientes, la producción de peces para el consumo humano y la producción de peces de ornato. La producción acuícola en [México se lleva a cabo en 23 de los 32 estados, siendo los principales productores: Morelos, Nayarit, Jalisco, Veracruz y Yucatán. En la Ciudad de México existen pequeños productores de trucha, carpa y tilapia de las cuales existen 25 unidades de producción que se localizan en 6 delegaciones de la CDMX: Magdalena Contreras, Xochimilco, Tláhuac, Milpa Alta, Tlalpan y Cuajimalpa (Vega D., 2017).

# 3.2 PARÁMETROS PRINCIPALES PARA EVALUAR LA CALIDAD DEL AGUA EN ESTANQUE DE PECES

Debido a que el agua es un solvente universal, recoge demasiados componentes por lo que conocer toda su composición química y física resultaría en una larga lista. En la piscicultura tener una buena calidad de agua consiste en tener los rangos necesarios en los parámetros fisicoquímicos principalmente, el oxígeno disuelto, pH, temperatura, Amonio, nitrato, sólidos disueltos y sólidos suspendidos, presentados en la *Tabla 3-1*. Con el fin de que los peces no tengan que soportar estrés que promueva su bajo crecimiento al alterar su metabolismo, o bien, al sufrir enfermedades.

Tabla 3-1Límites de los parámetros en la calidad del agua para la piscicultur*a* (PHILMINAQ).

Parámetro	Unidad
Acidez	pH 6.5–9
Amoniaco (NH <sub>3</sub> )	<0.05 mg/L
Nitrato	<0.50 mg/L
Oxígeno Disuelto	> 5 mg/L
Solidos disueltos totales	500-1200 mg/L
Solidos suspendidos totales	40 mg/L

# 3.2.1 Oxígeno Disuelto

La concentración de oxígeno disuelto en el estanque es importante, si existe baja concentración provocaría distintos efectos en los peces *Tabla 3-2* para evitarlo se necesita realizar lo siguiente: i) agua fresca ii) suspender la aplicación de fertilizantes o alimentos.

La concentración baja de oxígeno generalmente ocurre durante la noche, en la cual el oxígeno disuelto en el agua del estanque se agota principalmente por la descomposición de la materia orgánica y la respiración de los organismos del estanque. Para estanques semi-abiertos, los procesos más importantes que suministran oxígeno en el agua es la fotosíntesis y la difusión *Tabla 3-3*, aunque la fotosíntesis es el más importante (Tidwell J. H., 2012).

Concentración de oxigeno (ppm)	Consecuencias
5 a 12	Etapa de crecimiento óptima
3 a 4	Evitan alimentarse
2	Suben a la superficie por falta de oxígeno disuelto
1.0 a 1.5	Pez muere por asfixia

Tabla 3-2.	Efectos de	la concentración	de oxígeno er	n los organismos	acuáticos.

También la variación de oxígeno disuelto está conectado con la temperatura del agua, ya que ésta relaciona la presión de vapor del fluido que limita cuanto oxigeno puede disolverse en el agua. A menor temperatura mayor será la cantidad de oxigeno que se puede solubilizar *Tabla 3-4* (FAO, 2011).

# Tabla 3-3 Factores que intervienen en la concentración de oxígeno disuelto en el agua (Boyd, 2018).

Oxígeno Disuelto	Componente	Factores que afectan la tasa de concentración
Aumento	Fotosíntesis	Fitoplancton (biomasa) y especies Luz solar Turbidez (no considera algas) Temperatura
	Difusión entre agua y aire	Grado de desaturación Velocidad del viento
	Respiración de plancton	Biomasa planctónica y especies Temperatura
Descenso	Demanda de oxigeno de sedimentos	Materia orgánica sedimentada Contenido de oxígeno del agua suprayacente Química de sedimentos Temperatura
	Difusión entre agua y aire	Porcentaje de sobresaturación Velocidad del viento

# Tabla 3-4 Concentración de oxígeno disuelto en aguadulce a diferentes temperaturas y en equilibrio con el aire a presión de 760 mg (Boyd, 2018).

Temperatura (°C)	Oxígeno Disuelto (mg/L)	Temperatura (°C)	Oxígeno Disuelto (mg/L)	Temperatura (°C)	Oxígeno Disuelto (mg/L)
0	14.62	11	11.03	22	8.74
1	14.22	12	10.78	23	8.58
2	13.83	13	10.54	24	8.42
3	13.46	14	10.31	25	8.25
4	13.11	15	10.08	26	8.11
5	12.77	16	8.87	27	7.97
6	12.45	17	9.66	28	7.83
7	12.14	18	9.47	29	7.69
8	11.84	19	9.28	30	7.56
9	11.56	20	9.09	31	7.43
10	11.29	21	8.91	32	7.30

# 3.2.1.1 Fotosíntesis y respiración por fitoplancton

Un agua que contenga fitoplancton, sea un sistema abierto y tenga los componentes necesarios (luz, K<sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> P<sup>+</sup>) llevará a cabo el proceso de la fotosíntesis y como subproducto generará oxígeno (O<sub>2</sub>) y glucosa (CH<sub>2</sub>O) (ver *Figura 1-1*).



Figura 3-1 Proceso fotosintético

El proceso global de la fotosíntesis puede expresarse mediante la siguiente reacción: 6CO<sub>2</sub> + 6 H<sub>2</sub>O + 686 kcal/mol→C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub> + 6O<sub>2</sub>.....*Ecuación 3-1* La tasa de producción de oxígeno en el fitoplancton está dado por la *Ecuación 3-2* propuesta por Steele (1962) que se relaciona la clorofila "a", la cual sirve como una medida indirecta de la biomasa para el fitoplancton.

 $Ph_{o_2} = \alpha_n = (Ph_c)(Chl)$  .....*Ec.* 3-2

 $Ph_{o_2} = Tasa de oxigeno producido por la fotosíntesis <math>\left(\frac{mgO_2}{h}\right)$   $Ph_c = Tasa de producción de oxigeno de clorofila especifica <math>\left(\frac{mgO_2}{\mu g} * \frac{chla}{h}\right)$  $Chl = Concentración de clorofila "a" en la columna de agua <math>\left(\frac{\mu g}{L}\right)$ 

# Demanda Biológica de Oxigeno (DBO)

La respiración del fitoplancton está relacionada directamente con la demanda biológica de oxígeno. El metabolismo de bacterias *Ecuación 3-3* biooxidación de material nitrogenado *Ecuación 3-4* o bien, oxidación química o bioquímica de agentes químicos reductores *Ecuación 3-5* provoca la disminución del oxígeno disuelto en el agua.

 $[CH_20] + 0_2 \rightarrow CO_2 + H_20....Ec. 3-3$ 

- $NH_4 + + 2O_2 \rightarrow 2H + + NO_3^- + H_2O....Ec. 3-4$ 
  - $SO_3^{-2} + 02 \rightarrow 2 SO_4^{-2}$ .....Ec. 3-5

#### 3.2.2 Temperatura

La temperatura corporal de los peces varía con la del medio que les rodea ya que no poseen mecanismos de termorregulación. A mayor temperatura del agua de cultivo, los peces usan más eficientemente el alimento, con un consiguiente incremento del crecimiento; pero también asumimos más riesgo de sufrir patologías. Por ello, se debe procurar mantener la temperatura del agua dentro de rangos óptimos según la especie de cultivo (Sedano Vera F., 2016). Una regla general para un cambio en la temperatura, es que los peces solo pueden soportar 5 °C menos de su rango en una hora, rápidos cambios se reflejan en estrés. En estanques abiertos los cambios de temperatura son controlados por corrientes de aire, o bien, radiación solar. Las variaciones de temperatura (2 a 3 °C) por estación, resultan en impacto en la producción del cultivo, por lo que el clima y la ubicación son criterios son clave para su cultivo (Tidwell J. H., 2012).

Además con base a la temperatura se puede clasificar las especies, sí éstas son de agua fría o agua caliente, brindando otros parámetros que se relacionan con la temperatura, mencionados en la *Tabla 3-5.* 

•			,	,
Grupo	Oxígeno disuelto requerido	Tolerancia Amoniaco	Proteína requerida	Ácidos Grasos
Agua fría (<20°C)	5 mg/L	Bajo	Alto	Requerido
Agua fría (cerca 20°C)	5 mg/L	Bajo	Moderado	No Requerido pero beneficioso
Agua caliente (30°C)	2 mg/L	Moderado	Moderado	No Requerido
Tropical (>30°C)	1 mg/L	Alto	Bajo	No Requerido
Marina	Alto	-	Alto	Requerido
Agua dulce	Bajo	-	Moderado	No Requerido

Tabla 3-5 Características generales y tendencias entre las características de los peces acorde con los rangos de temperatura y salinidad (Tidwell J. H., 2012).

#### 3.2.3 pH

El pH puede variar durante el día, esto debido a 2 principales variables: la respiración y la fotosíntesis. Algunos animales acuáticos generan CO<sub>2</sub>, mientras que en la fotosíntesis es consumido, ocasionando que el pH aumente en el día y baje por

la noche a consecuencia de la concentración del CO<sub>2</sub> que al reaccionar con el agua crea el ácido carbónico (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), el cuál es alcalino y genera dichas variaciones de pH (Ciclo del Carbono). Un pH cerca de 8 es positivo para vida acuática. Es importante mencionar que a mayor alcalinidad menor es la fluctuación en el pH, por lo tanto, a mayor acidez mayores fluctuaciones, la explicaciones a esto es que a las aguas con alta alcalinidad actúa como un buffer dentro del agua. Los rangos seguros para el cultivo de peces es entre 5 - 9 y para máxima producción el valor de pH debe estar entre 6.5 y 8.5.(J. S Alabaster, 1982).

Debajo de un valor de pH de 5, la mortalidad de los peces puede ser esperada, aunque algunas especies puedes estar aclimatadas a valores bajos como a 3.7. Sin embargo, la productividad del ecosistema acuático es considerablemente reducida por debajo de este valor.

#### 3.2.4 Amoniaco

Conocer la concentración de amoniaco para la piscicultura es de vital importancia. Una concentración alta de amonio puede ser toxico para los peces, ya que causa un aumento en el pH y la concentración de amoníaco en la sangre de los peces causa daños en branquias y los glóbulos rojos, afectando la osmorregulación y también reduciendo la capacidad de transporte de oxígeno en la sangre, aumentando la demanda de oxígeno de los tejidos (Lawson, 1995). El amoniaco puede ser producido por la descomposición de la materia, así como el excremento producida por el pez (ver *Figura 3-2)*, participando ampliamente en el ciclo del nitrógeno en los estanques.

En la acuicultura existen diferentes métodos para la eliminación de este contaminante, para sistemas abiertos, se utilizan nuevas corrientes de agua para disminuir la concentración, para estanques un suministro de corriente de oxigeno puede acelerar los procesos ejercidos por las algas y bacterias para contrarrestar la acumulación del amoniaco.



Figura 3-2 Ciclo del nitrógeno en un estanque de peces

## 3.2.5 Materia orgánica / Sólidos suspendidos

En la materia orgánica existente ésta relacionada directamente con los nutrientes que existen en el volumen de agua, puede promover un grado de eutrofización, que es el proceso natural de enriquecimiento de nutrientes que se lleva a cabo en un cuerpo de agua resultando un crecimiento biológico, principalmente de algas. A medida que se produce un crecimiento de nutrientes, aumenta la biomasa, donde puede existir mayor producción o reducción de la diversidad de las especies de algas (Henrry J. Glynn, 1999). Los peces son los principales contribuidores de nutrientes para el crecimiento de algas dentro de un estanque.

El control de la eutrofización, se puede reducir de manera importante si se revierte la afluencia de nutrientes o se utilizan procesos físicos o químicos para eliminar o revertir su desarrollo, sí hay eutrofización en el agua, se creara una importante cantidad de plancton, compuesto principalmente de fitoplancton.

#### 3.2.5.1 Fitoplancton

El fitoplancton constituido esencialmente de bacterias y mayoritariamente de microalgas *Tabla 3-6* es el principal productor de materia orgánica, la cual dependen casi todas las formas de vida en un gran cuerpo de agua (Fogg E.G., 1987). Se encuentra en la parte inferior de la cadena alimenticia y lleva a cabo la transferencia inicial de energía solar hacia energía química (fotosíntesis) en ecosistemas acuáticos (Karleskint G., 2010), debido a ello su estudio tiene un valor significativo para la cosecha de peces, ya que depende de la producción fitoplanctónica, que varía

dependiendo de las especies que lo componen y de la estación del año, siendo muy difícil dar un patrón para su distribución (Reynolds, 2006).M.G.M. Alama, et al (2001), realizaron un estudio sobre los efectos ambientales por estaciones para la población de fitoplancton en un estanque cerrado de agua dulce en Japón, demostrando fluctuaciones importantes en composición para las distintas especies que conforman al fitoplancton, así como cambios en la concentración de clorofila "a", "b" y "c" en las estaciones del año (ver *Figura 3-3*).



Figura 3-3 Cambios de la concentración de clorofila "a, b y c" a lo largo de las 4 estaciones del año en Japón (M.G.M. Alama, 2001)

Debido a que la luz permanece solo en la superficie del agua sobre aguas profundas, y que el fitoplancton es una partícula suspendida que tiende a la sedimentación, su ciclo de vida depende mucho de este factor. Por ende, se deduce que la supervivencia del fitoplancton depende de su capacidad para entrar o permanecer en la parte superior e insolada de la masa de agua durante al menos una parte de su vida (Reynolds, 2006).

Dominio	División/Clase	Nombre común		Generalidades		
Procarionte	Cianoprocariente Anoxiphotobacteria	Alga azul	verde	Procariontes unicelulares y coloniales, que carecen de plástidos unidos a la membrana. El pigmento fotosintético primario es clorofila "a". Mayormente procarionte unicelular que es fotosintética (anaeróbica), depende de un donador de electrón que no es el agua y por lo tanto no genera oxígeno.		
Eucaria	Glaucofita			Organismos portadores de cianelos, con representantes de planctónicos de agua dulce.		
	Prasinofitina			Algas unicelulares, en su mayoría móviles y verdes con 1-16 flagelos colocados lateralmente, paredes celulares cubiertas con escamas finas y plástidos que contienen clorofila "a y b".		
	Clorofita	Alga ver	de	Pigmentado verde, unicelular, colonial, filamentosa, sifonácea y taloide. Uno o más cloroplastos que contienen clorofila "a y b".		
	Euglenoidea			Biflagelados unicelulares pigmentados de verde. Plástidos numerosos e irregulares, que contiene clorofila "a y b".		
	Criptofita			Biflagelados con uno o dos plástidos grandes, que contienen clorofila "a y c <sup>2</sup> ".		
	Rafidofita			Biflagelado, celdas con paredes de celulosa; dos o más plástidos que contienen clorofila "a".		
	Xantofita	Alga an verde	narilla-	Unicelulares, coloniales, filamentosas y cenobíticas; dos o más plástidos discoides por célula que contienen clorofila "a".		
	Eustigmatofita			Cocoide unicelular, flagelado o desigualmente biflagelado algas verde- amarillo con enmascaramiento de clorofila "a".		
	Crisofita	Alga dor	rada	Unicelular, colonial y filamentosa. A menudo uniflagelado, o desigualmente biflagelado. Contiene clorofila "a", "c <sup>1</sup> y c <sup>2</sup> ".		

# Tabla 3-6 Grupo de algas que conforman al fitoplancton (Reynolds, 2006).

#### Tabla 3-6 Continuación.

Dominio	División/Clase	Nombre común	Generalidades
Eucaria	Bacillariofita	Diatomáceas	Unicelulares y coenobiales de color marrón amarillento, no móviles con numerosos plástidos discoides, que contienen clorofila "a", "c <sup>1</sup> y c <sup>2</sup> ".
	Haptofia	Alga dorada o amarilla-café	Doradas o amarillas, generalmente unicelulares, con dos flagelos subiguales y una haptonema en espiral. Pigmentos, clorofila "a, c <sup>1</sup> y c <sup>2</sup> ".
	Dinofita		Mayormente unicelulares, a veces coloniales, algas con dos flagelos de longitud y orientación desigual. Plástidos complejos que contienen clorofila "a, c <sup>1</sup> y c <sup>2</sup> ".

## 3.2.5.2 Toxinas algales

Existen floraciones de algas que pueden ser tóxicas y otras no, las toxicas pueden emitir toxinas que dañan a la salud de los organismos presentes en un cuerpo de agua, o bien, sí éstas fueron comidas; en cuanto a las algas no toxicas un crecimiento acelerado o descontrolado ocasiona aguas con baja o nula cantidad de oxígeno disuelto, debido a que las algas consumen el oxígeno proporcionalmente a su biomasa.

El grupo de algas que generan toxinas perjudiciales son las cian-procariontes tradicionalmente llamada Cianofita, contiene cerca de 150 géneros y 2000 especies, tiene una amplia gama de generación de toxinas *Tabla 3-7*, causantes de daño a la salud para el humano. Las floraciones de la cianoprocariente se ve modificada según la estación del año, a finales de primavera y principios del verano se puede ver el crecimiento de poblaciones de formas filamentosas como la *Anabaena* o *Aphanizomenon* que producen Anotoxina y Saxitoxina respectivamente, mientras que a mitad del verano se pueden ver especies como la *Microcysistis Aeruginosa* productora de la toxina Microcistina siendo ésa la más abundante (Hoek C., 1995).

Cianotoxinas	Formula	Clasificación	Estructura Química	Daños a la Salud	
Anatoxina-a	$C_{10}H_{15}NO$	Neurotixina	Alcaloide amino biciclico	Parálisis y muerte	
Anatoxina-a(s)	$C_7 H_{17} N_4 O_4 P$	Neurotixina	Alcaloide	Destrucción de la función muscular	
Saxitoxina	$C_{10}H_{17}N_7O_4$	Neurotixina	Alcaloide	Bloqueo de canales de sodio de células nerviosas	
Microcistina– LR	$C_{49}H_{74}N_{10}O_{12}$	Hepatotoxina	Heptapéptido monocíclico	Daño hepático Promotor de tumores	
Nodularina	$C_{41}H_{60}N_8O_{10}$	Hepatotoxina	Peptapeptido	Daño hepático Promotor de Tumores	

Tabla 3-7 Cianotoxinas que alteran la salud humana (Dehghani, 2016).

#### 3.2.5.3 Métodos de remoción de algas y toxinas algales

La remoción de algas resulta esencial y comúnmente difícil. Los métodos pueden ser biológicos, físicos y químicos. El tratamiento biológico funcionan para algas filamentosas o macroalgas, y es la adición de especies como la Tilapia, aunque requiere condiciones específicas para su aplicación como temperatura; el tratamiento físico, consiste en aplicar colorantes o tintes para disminuir la penetración de la luz hacia las algas y desacelerar su crecimiento, o bien, filtración o coagulación además de utilizar redes para arrastrar las algas, sin embargo ésta última es útil únicamente para las macroalgas, y por último, los tratamientos químicos, comúnmente alguicidas, constituidos principalmente de sulfato de cobre o complejos de cobre, que son muy efectivos tanto para algas filamentosas, planctónicas y macroalgas (Sink, 2014).

#### Eliminación de toxinas algales

Hay una amplia gama de métodos para la remoción de toxinas algales *Anexo 1* principalmente para Microcistina, Anatoxina-a, Cylindrospermopsina y Saxitoxina, desarrollados mayormente a nivel laboratorio, donde se ha reportado una eliminación de hasta un 99.9%, sin embargo esta eficiencia ha sido evaluada especialmente a bajas concentraciones. Algunos de éstos métodos aplicados son: ondas ultrasónicas, UV- Ozono (O<sub>3</sub>), O<sub>3</sub>-Peróxido de Hidrogeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), UV- H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV-Oxibromuro de bismuto (CIBiO) y UV-Persulfato Activado y UV- Dióxido de Titanio (TiO<sub>2</sub>), que son pertenecientes a las AOP's (por sus siglas en inglés) o Procesos de Oxidación Avanzada, definiéndose como procesos que implican la generación y el uso de

poderosos especies redox transitorias, principalmente el radical hidroxilo (•OH), donde su versatilidad se ve reforzada por el hecho de que ofrecen diferentes formas posibles de producción de este agente redox (Roberto Andreozzi, 1999).

En el Sur de California, Estados Unidos se diseñó y construyó un sistema de tratamiento, aplicando O<sub>3</sub>- H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, para la eliminación de toxinas producidas por floraciones algales, tales como: geosmina and 2-metilisoborneol (MIB) (Green Steve 2018), también Klausen y Grønborg (Klausen M. M., 2010) realizaron un estudio para la eliminación de estos mismos contaminantes con UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y UV/O<sub>3</sub> en sistemas de recirculación para la acuicultura, a nivel escala piloto.

## 3.2.6 Métodos convencionales para el tratado de agua en la cosecha de

#### peces

Para el control de los parámetros mencionados y conseguir la calidad del agua necesaria para la cosecha de peces, se han implementado Sistemas de Recirculación para la Acuicultura (SRA), que son diseños complejos dirigidos a la depuración de agua, donde son un conjunto de módulos enfocados cada uno en un tratamiento específico de un contaminante, primordialmente se aplican a cultivos de peces de manera intensiva, los cuales se necesita tener conocimientos técnicos necesario sobre la calidad del agua que sostenga la productividad. Además, adicionan agentes químicos como: plaguicidas o antibióticos que eliminen plagas o enfermedades (virus o bacterias).

Los SRA pueden ser desde un diseño complejo hasta uno relativamente sencillo, sin embargo, todo diseño requiere procesos unitarios que en conjunto se vuelvan uno (ver *Figura 3-4*). Los parámetros principales a medir en un SRA son: Temperatura, Oxígeno Salinidad, pH, CO<sub>2</sub>, Amoniaco y Alcalinidad. Independiente del diseño, cualquiera necesita ingeniería aplicada que fundamente su uso, aunque en algunos casos dicho diseño amerita grandes cantidades de inversión que hacen impráctico su aplicación en granjas pequeñas, por ello una limitante en el uso de los SRA en México es el costo y la adquisición de sus componentes y módulos de tratamiento, lo cual varía en función de la localidad donde se requieran implementar.



Figura 3-4 Proceso unitario para un sistema de recirculación acuícola (TIDWELL J. H., 2012)

## 3.3 Fotocatálisis

El término "fotocatálisis" se refiere a la acción de generar reacciones químicas que toman lugar en presencia de luz con longitudes de onda deseadas y un fotocatalizador (principalmente se da sobre la superficie sólida) (Akira Fujishima, 2008). Los fotocatalizadores son materiales, principalmente semiconductores, de entre los que destacan los basados en: i) TiO<sub>2</sub> ii) Óxido de Zinc (ZnO) y iii) Otros óxidos metálicos como oxido de molibdeno, oxido de vanadio, oxido de indio, oxido de tungsteno, oxido de cadmio y oxido de cerio. El más ampliamente usado es el TiO<sub>2</sub>, con la composición cristalina anatasa 80/70% y rutilo 20/30%, ya que presenta una mayor actividad fotocatalítica, además no es tóxico, es estable en soluciones acuosa y no es costoso (Luis F.Garcés, 2004).

La fotocatálisis se clasifica en: i) homogénea, cuando tanto el semiconductor como los reactivos están en la misma fase, gas, solido o líquido, y ii) heterogénea, que es cuando el semiconductor como los reactivos están en diferentes fases (Suresh Ameta, 2018).Es una de las más de 10 técnicas que se encuentran dentro del grupo de AOP´s y es un proceso con un gran potencial para la degradación de contaminantes para el tratamiento de agua (Rakshit Ameta, 2013).

# 3.3.1 Mecanismo general de la fotocatálisis heterogénea

El mecanismo de la fotocatálisis heterogénea se puede dividir en básicamente 3 pasos:

- i. Creación de par electrón-hueco (e<sup>-</sup> y h<sup>+</sup>): Al estar en un estado de foto-excitación el fotocatalizador, al ser expuesto a ondas luminosas de energía superiores a su salto energético "band gap" (diferencia entre la energía de la banda de valencia (Bv) y la banda de conducción (Bc)), provoca la creación de un hueco (h<sup>+</sup>) en la banda de valencia, permitiendo la formación de los pares e<sup>-</sup> y h<sup>+</sup> (Suresh Ameta, 2018). En cuestión de picosegundos a nanosegundos, existe una competencia entre el atrapamiento y la recombinación de los pares de e<sup>-</sup> y h<sup>+</sup> y otra durante milisegundos a microsegundos entre la transferencia de carga interfacial y la recombinación de las especies atrapadas. La eficacia cuántica general del proceso fotocatalítico depende del efecto neto de estas competiciones. Se espera que la eficiencia cuántica de una reacción fotocatalítica sea mayor al aumentar la duración de los pares e<sup>-</sup> y h<sup>+</sup> y la velocidad del proceso de transferencia de carga interfacial (Vinodkumar, Cristiana, Jenny, Detlef, & C., 2015).
- ii. Creación de agentes oxidativos: Posterior a la creación de pares e<sup>-</sup> y h<sup>+</sup>. El electrón excitado (e<sup>-</sup>) es usado para reducir un aceptor y de la misma forma, el hueco (h<sup>+</sup>) oxida un donador de moléculas. Las formas en las que puede interaccionar el fotocatalizador y un sustrato son 4: i) Reducción del sustrato, ii) Oxidación del sustrato, iii) Ni oxidación ni reducción del sustrato y iv) Reducción y oxidación simultanea del sustrato, y depende de las posiciones relativas de la banda de valencia y conducción, así del potencial redox del sustrato (Suresh Ameta, 2018). Posterior a la transferencia de cargas por diferencia de potencial redox, dan paso a la propagación de una serie de reacciones químicas, que propiciaran mayormente la producción del •OH.
- iii. Mineralización de agentes contaminantes: El tratamiento de agua puede llevarse a acabo usando el •OH, el cual tiene una alta reactividad debido a que su potencial de oxidación es 2.8 V, uno abajo del fluoruro con 3.03 V, y en tercer lugar oxigeno

atómico con 2.42 V, siendo el más poderoso oxidante después del fluoruro, provocando la degradación de los contaminantes y en la mayoría de los casos llevarlos a la mineralización. La mineralización ocurre cuando un contaminante orgánico permite la formación de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), agua y algunos otros iones inorgánicos, dependiendo de la composición molecular de los contaminantes.

Cabe mencionar que los pares e<sup>-</sup> y h<sup>+</sup> del TiO<sub>2</sub> también pueden destruir bacterias y otros microorganismos, esto ocurre debido a las fuertes reacciones redox de los pares electrón-hueco con las proteínas y los aminoácidos, que son los componentes básicos de los microorganismos (Vinodkumar et al., 2015).

#### 3.3.2 TiO<sub>2</sub> como catalizador

El TiO<sub>2</sub> es usado en una amplia gama de aplicaciones en comparación con otros fotocatalizadores. En la fotocatálisis su extenso uso se debe principalmente a que su potencial redox de la banda de conducción es suficientemente positivo para oxidar los OH del agua, o bien, al contaminante y el potencial redox de la banda de valencia es lo suficientemente negativo para reducir el O<sub>2</sub>, tiene una amplia estabilidad en grandes rangos de pH (Domènech X., 2004), mantiene estabilidad térmica y química (Vinodkumar et al., 2015) y no genera agentes contaminantes adicionales, a diferencia de Sulfuro de Cadmio (CdS) y óxido de zinc (ZnO), que bien podrían ser utilizados, pero el Cd y Zn pueden ser fácilmente oxidados por las reacciones fotocatalíticas, provocando contaminación por metales pesados (Yoshio Nosaka, 2016).

#### 3.3.2.1 Propiedades físicas y químicas del TiO<sub>2</sub>

Los policristales de TiO<sub>2</sub> comúnmente están disponibles como polvo blanco. Además, exhibe un excepcional poder de corrosión y foto-corrosión en el agua ya que tiene un alto índice de refracción, brillo y brillante blancura. (Nowotny, 2012). Tiene tres diferentes modificaciones cristalinas: Anatasa, Rutilo y Brookita (ver *Figura 3-5*). La forma cristalina del Rutilo es de tipo tetraédrico (Nowotny, 2012), en cuanto a la anatasa es Tetragonal (Ohama Y., 2011).



Figura 3-5 Estructuras de las formas cristalinas del TiO<sub>2</sub> (Vinodkumar et al., 2015).

El policristal más común es el Rutilo (Nowotny, 2012) porque es termodinámicamente más estable, a diferencia de la Brookita que es muy difícil de fabricar en su forma cristalina pura (Vinodkumar et al., 2015). La Anatasa exhibe la mayor actividad fotocatalítica (Ohama Y., 2011). El calentamiento de la Anatasa a aproximadamente 372°C, lleva a su transformación a tipo Rutilo (Nowotny, 2012) La energía para generar el salto energético para la Anatasa es 3,2 eV lo que corresponde a fotones con una longitud de onda de 388 nm (Klausen M. M., 2010)y para el rutilo es aproximadamente 3.00 eV.

El TiO<sub>2</sub> Degussa P-25 es la mezcla que tiene un notable rango de efectividad fotocatalítica más alta comparada con muestras de fase pura de TiO<sub>2</sub>. Esta eficiencia resulta de la transferencia electrónica de electrones entre las bandas de conducción de anastasa a la del rutilo.

Cristales de TiO <sub>2</sub>	Rutilo	Anatasa		
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	4.250	3.894		
Volumen (nm³/molécula)	0.0312	0.0341		
Calor especifico(JK/mol)	55.96	55.52		
Dureza de Mohs	7.0-7.5	5.5-6.0		
Punto de ebullición (°C)	1840	Se transforma a rutilo		
Salto energético (eV)	3.0 (directa)	3.8 (directa), 3.2 (indirecta)		
Masa efectiva	20	0.8		
Movilidad ( cm <sup>2</sup> /vs)	0.1	4-20		
Punto Isoeléctrico	5.6	6.1		

#### Tabla 3-8 Propiedades físicas de TiO<sub>2</sub> del Rutilo y Anatasa. (Yoshio Nosaka, 2016).

#### 3.3.3 Mecanismo fotocatalítico heterogéneo para TiO<sub>2</sub>

#### i) Creación de e<sup>-</sup> y h<sup>+</sup>

Las longitud de ondas necesarias para la excitación del TiO<sub>2</sub> *Ecuación 3-6* deben ser esencialmente inferiores a 400 nm y al utilizar el espectro solar, el rango de longitud de onda que se puede usar será entre la región UV-A (300- 400 nm) (Bahnemann D., 1999).

$$TiO_2 + hv \rightarrow h^+ + e^-$$
.....Ecuación 3-6

#### ii) Creación de agentes oxidativos

Los pares e<sup>-</sup> y h<sup>+</sup> darán paso a las reacciones de foto-oxidación y foto-reducción, reduciendo el oxígeno molecular (O<sub>2</sub>) y oxidando H<sub>2</sub>O propiciando la formación de dos productos principales el superóxido ( $\cdot$ O<sup>-2</sup>) y peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), donde promueven la generación de  $\cdot$ OH. El  $\cdot$ O<sup>-2</sup> es el producto de la reducción de un electrón de O<sub>2</sub> y el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> puede ser producido por reducción de dos electrones de O<sub>2</sub> o desproporción de dos  $\cdot$ O<sup>2</sup> (Vinodkumar et al., 2015).



Figura 3-6 Proceso fotocatalítico del TiO<sub>2</sub> con luz solar.

#### iii) Mineralización

Una vez que se haya generado el radical • OH, la reacción con la materia orgánica oxida completamente todos los todos los átomos de carbono e hidrogeno a CO<sub>2</sub>, agua y algunos de los iones inorgánicos, siendo estos los más frecuentes: Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>2</sub><sup>-</sup> y SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>, dependiendo de las condiciones experimentales o componente a degradar.

## 3.3.3.1 Papel del oxígeno molecular en la fotocatálisis

El oxígeno molecular desempeña un papel indispensable en la fotocatálisis de TiO<sub>2</sub> ayuda a la separación de su carga y capturara los electrones, genera especies activas tales como: •O <sup>-2</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, etc, ya mencionadas anteriormente. Él mismo participa en la reacción y acelera la mineralización de sustancias orgánicas; también ayuda al fotocatalizador TiO<sub>2</sub> a mantener la estequiometria durante las reacciones fotocatalíticas (Akira Fujishima, 2008).

Se reportó que el oxígeno no sólo podía capturar los electrones foto-generados para suprimir la recombinación de carga, sino también para mejorar la fotoestimulación en la separación de cargas en nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, es decir, más huecos podrían ser generados dentro de las partículas en presencia de O<sub>2</sub>.

# 3.4 REACTORES FOTOCATALÍTICOS HETEROGÉNEOS SOLARES

Los reactores fotocatalíticos solares se pueden categorizar según su geometría para el empleo del recurso solar (dispositivos con y sin concentración de la energía solar) y según la forma física macroscópica del fotocatalizador empleado (en suspensión o estructurada).

## 3.4.1 Tipos de reactores solares según su geometría

**Reactores con concentración solar:** Son reactores que concentran principalmente radiación solar directa, tienen los deméritos de requerir gran área para la recolección de luz y sobrecalentamiento de la solución de reacción, alto costo de capital para los dispositivos de seguimiento solar y alto costo operacional para la refrigeración por agua (Abdel-Maksoud Y., 2016), los principales son:

Reactor cilindro parabólico (CP): El reactor cilindro parabólico, consiste en una tubería transparente a través de la cual el agua contaminada fluye. La tubería está ubicada en la línea focal de un colector que es una superficie parabólica que refleja la luz. El colector está montado en una plataforma móvil equipada con un sistema de seguimiento solar. Tienen relación de concentración 10-50. La relación de concentración se calcula en función del ancho del colector y la mitad de la circunferencia del tubo de vidrio, teniendo en cuenta las pérdidas reflectantes y transmitivas. Los CP son operados a altas tasas de flujo; el flujo turbulento garantiza altas tasas de transferencia de masa entre los contaminantes y fotocatalizador. (Abdel-Maksoud Y., 2016)

Reactor de película descendente: Un reactor de película descendente de concentración consiste en helióstatos (grandes espejos giratorios) que se utilizan para concentrar la radiación solar en una película vertical de agua que cae. Los reactores de película descendente de concentración, similares a los CP, tienen los deméritos de requerir gran área para la recolección de luz y sobrecalentamiento de la solución de reacción. Alto costo de capital para los dispositivos de seguimiento solar y alto costo operacional para la refrigeración por agua (Abdel-Maksoud Y., 2016).

Reactores sin seguimiento para la concentración solar: Es un sistema estático sin mecanismo de rastreo solar. Por lo general, consisten en placas parabólicas o planas como tecnología, dispositivos estáticos orientados hacia el ecuador a una específica inclinación, dependiendo de la latitud del sitio. Su principal ventaja es su simplicidad y menor costo de fabricación (Bahnemann D., 1999). Las favorables condiciones que ofrece los reactores solares "sin seguimiento para la concentración" en las reacciones fotocatalíticas, han promovido una amplia gama de modalidades en cuanto a su diseño y tamaño (Abdel-Maksoud Y., 2016).

Reactor fotocatalítico de captación parabólica compuesta (CPC): Es un dispositivo que permite en su interior una reacción fotocatalítica, esto debido a sus 2 principales características que lo compone: i) el tubo receptor (el reactor cilíndrico), donde ocurren las reacciones de degradación, ya que permite la absorción de la luz solar y contención de los compontes reactantes y ii) el sistema óptico de captación solar, es un captador de radiación solar que la colecta y la refleja sobre un tubo, éste captador es una combinación de los captadores cilíndricos parabólicos (estructura que soporta una superficie altamente reflectante y concentradora de la luz UV) y los captadores solares planos estáticos (estructura que permiten el seguimiento perpendicular a los rayos del sol), por ende, un CPC es un concentrador estático con una superficie reflectante (parabólico) que sigue una involuta alrededor del tubo (Blanco, 2005).

Se considera como uno de los sistemas ópticamente más eficientes al no necesitar dispositivo alguno de seguimiento solar. Los CPC usan radiación solar directa y difusa y generalmente se caracterizan por un factor de concentración de un sol. Este tipo de reactor fotocatalítico puede ser un reactor continuo, es decir se tiene una alimentación constante de reactantes y una extracción ininterrumpida de productos durante la reacción (Salgado, 2011), pero comúnmente se emplea por lotes, donde la alimentación y extracción proviene del mismo contenedor. Dado su diseño, hace permisible que el fotocatalizador pueda emplearse tanto en suspensión como inmovilizado.



Figura 3-7 Vista de un captador CPC.

3.4.2 Forma física macroscópica del fotocatalizador

Principalmente se dividen en:

i) Suspensión: Reactores que incluyen partículas finas de fotocatalizador suspendidas.

ii) Inmovilizado: Reactores que contienen el catalizador inmovilizado en forma estructurada con o sin soportes inertes.

El uso del fotocatalizador inmovilizado cada vez tiene mayor atención, debido a que la mayoría de los estudios realizados en un ecosistema acuático tiende a coincidir que el sistema en suspensión, a pesar de ofrecer una actividad fotocatalítica mejor resulta la problemática de requerir costos adicionales para separación de las partículas del fotocatalizador.

Jin *et al.* (2012) ha reportado en estudios realizados con TiO<sub>2</sub> inmovilizado que los factores de importancia para un reactor fotocatalítico van en orden de importancia, de la siguiente forma, intensidad de luz>concentración de oxígeno disuelto> tiempo de reacción> pH. Existen reactores de estudios recientes que han logrado por su diseño, aplicarse a un volumen considerablemente grande de agua contaminada, *Tabla 3-9 y Tabla 3-10.* 

Tipo de Reactor	Contaminante y Concentración	Volumen Tratado/ Flujo	Matriz de Agua	Con. TiO <sub>2</sub>	Destrucción (%)	Duración del tratamiento
PTR	Ácido Salicílico 30 mg/L	1100L	Agua desionizada	1 g/L	96	40 min
CPC	Cianuro 50mg/l	10001	Aqua de arifo	0.2 a/l	76	2h
	Joing/L	TOOOL	Agua de gillo	0.2 y/L		
	Ácido dicloroacético 50mg/L				100	1h
DSSR (Double- Skin Sheet )	TOČ 16.7mg/L	500L	Agua residual tratada biológicamente	5g/L	40	5.5 h

Tabla 3-9 Fotorreactores con TiO<sub>2</sub> en suspensión a nivel planta piloto (Abdel-Maksoud Y. , 2016).
Tipo de Reactor	Contaminante y Concentración	Volumen Tratado/ Flujo	Matriz de Agua	Soporte	Destrucci ón (%)	Duración del tratamiento
Tubular Empacado	TOC	100L/h a	Agua de ciudad	Cuencas de silica	Variable a través de 3 meses	Un solo paso
TFFBR (de película descendiente)	Colorantes 44.8 mg/L	730L	Agua de pozo	Superficie del reactor	47	8 h
Estanque poco profundo	Fenol 25mg/L	1350L	Agua de gripo	Foto- esferas	50	15 h

# Tabla 3-10 Fotorreactores con TiO $_{\rm 2}$ inmovilizado a nivel planta piloto (Abdel-Maksoud Y. , 2016).

## 4. OBJETIVO

Analizar parámetros químicos que evalúen el funcionamiento operativo del reactor solar CPC escala planta piloto con el fin de conocer su respuesta para el acondicionamiento del agua para uso piscícola.

## 4.1 OBJETIVOS PARTICULARES

- 1. Variar la forma física macroscópica del fotocatalizador en película delgada y en estructuras sólidas empacadas.
- 2. Evaluar las distintas formas de inmovilización del TiO<sub>2</sub> y la respuesta fotocatalítica en el sistema.
- 3. Modificar características operativas del sistema fotocatalítico como: volumen total a tratar y su flujo.
- Analizar los parámetros fisicoquímicos, como: biomasa/clorofila "a, b y c<sup>1</sup> y c<sup>2</sup>", oxígeno disuelto, pH, temperatura, nitrato y conductividad.
- 5. Analizar la intervención de factores meteorológicos (radiación y temperatura) al funcionamiento del reactor fotocatalítico en dicha ubicación.
- 6. Definir cuál de las condiciones operativas de reactor es viable en parámetros físicos y químicos para el uso del agua acondicionada en la piscicultura.

## 5. DESARROLLO EXPERIMENTAL

#### 5.1 DESCRIPCIÓN DEL LUGAR

El reactor fotocatalítico solar se estableció en la "Casa Armaluz" debido al acercamiento de propietario del lugar Lic. Caballero al Grupo de Energía Solar II, UNAM, con el fin de efectuar la tecnología que ayudara a las actividades que se llevan a cabo en el lugar. La "Casa Armaluz" es un grupo interdisciplinario de la sociedad civil ubicado en calle Cuauhtémoc No. 43 de Cuajimalpa de Morelos, Ciudad de México, siendo considerada como Granja Urbana, debido a que en ella crían peces, patos y gansos, recolectan agua de lluvia para hacer uso de ella en hidroponía y renovar el agua en el estanque de peces.

El proyecto comenzó su fase de establecimiento en agosto del 2016, que comprendió el análisis espacial de la "Casa Armaluz", para la ubicación y diseño optimo del reactor *(ver Figura 5-1)*, basado en el espacio disponible, condiciones físicas del terreno y actividades, por ello, se consideró que la altura de la estructura que soporta al reactor fuese de un metro y medio para poder evitar que animales estropearan la superficie de los espejos, el espacio disponible determinó la cantidad de módulos del reactor y finalmente, el sistema de recolección de lluvia (conexiones y tanques) y la ubicación del estanque de peces fijo entradas y salidas del sistema hidráulico que contiene el sistema fotocatalítico *(ver Figura 5-2)*. Además, se estableció un sistema fotovoltaico que suministra energía eléctrica para el funcionamiento del reactor, debido a la preocupación del propietario sobre el consumo energético que conllevaría. Posterior al diseño y ubicación del reactor se continuó con el acondicionamiento físico, autorizaciones administrativas y finalmente, su construcción.



Figura 5-1 Plano y ubicación del reactor CPC en la granja urbana "Casa Armaluz".



Figura 5-2 Representación gráfica de la ubicación y diseño del reactor fotocatalítico solar CPC en la "Casa Armaluz".

#### 5.2 DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA

El reactor fotocatalítico solar CPC para el tratamiento de agua consiste en 4 módulos que abarca 5.5 m de largo y 0.736 m de ancho, cada módulo contiene 4 tubos de vidrio borosilicato de 5.05 cm (2") de diámetro x 1.40 m de largo, siendo en total 16 tubos, dentro de los tubos se encuentra el TiO<sub>2</sub> inmovilizado en forma de película o en estructuras sólidas. Los tubos están interconectados, creando un serpentín para crear un flujo continuo expuesto a la radiación solar. El suministro y descarga del reactor provienen de un mismo tanque, dicho diseño hace del reactor ser del tipo "Semi-Batch". La entrada como la salida del efluente de agua del reactor están en el costado derecho, donde contiene las pertinentes válvulas del sistema hidráulico. (ver Figura 5-3) El bombeo del agua se efectúa con una bomba sumergible que contiene conexiones móviles que permiten obtener el agua de un determinado tanque de estudio La descarga del efluente tiene varias direcciones según el tanque de estudio, siendo estos 3, el primero con forma cilíndrico de capacidad de 10,000 L, donde la descarga queda exactamente en el centro del tanque, el segundo y el tercero de forma cuadrangular de 678.5 L de capacidad, donde la descarga se puede acoplar a cualquier punto, preferentemente se inmovilizó en una esquina superior.



Figura 5-3 Diseño del reactor fotocatalítico solar CPC 4 módulos, ubicación de entrada y descarga.

Contiene además un gabinete que resguarda los equipos de medición Anexo 1. Los módulos y gabinete de operación se encuentran sostenidos sobre una base de

estructura de PTR soldada de un metro y medio de altura. El sistema es autosuficiente debido a que el suministro eléctrico está dado por paneles fotovoltaicos solares *Anexo* 2, que permiten operar desde 3 a 5 a horas, dependiendo de la carga que se logró almacenar debido a la radiación que se efectuó un día anterior.



Figura 5-4 Reactor fotocatalítico CPC, sistema fotovoltaico y gabinete.



Figura 5-5 Ubicación del Reactor CPC y estanque de peces.

#### 5.2.1 Inmovilización del TiO<sub>2</sub>

Se llevaron a cabo distintas condiciones operativas durante la operación experimental del reactor CPC que estaban en función de la principal variante, la forma inmovilizada el TiO<sub>2</sub>, ya sea en film o piezas solidas *Tabla 5-1*.

	Forma física	
Nom.	de inmovilización	Descripción
S-	Sin catalizador	Se operó sin incidencia de luz hacia al reactor y sin
NA		fotocatalizador presente.
L	Pieza extruida en línea	Se introdujeron piezas solidas extruidas en forma
	(ver Figura 5-6)	de estrella-cilíndricas de TiO <sub>2</sub> linealmente
		posicionadas dentro de los tubos sostenidas con
		un hilo inerte de extremo a extremo del tubo,
		manteniéndose inmóviles. Volumen de agua a
		tratar: 7,000 L.
F	Película delgada (film	Por adherencia térmica se inmovilizo el TiO2 en las
	adherido al interior del tubo)	paredes radiales internas de los tubos. Volumen
	(ver Figura 5-7)	de agua a tratar: 7,000 L.
Е	Empacado de piezas	Introducción de piezas en forma estrella-cilíndricas
	extruidas	de TiO <sub>2</sub> a un 50% del volumen total del tubo.
	(ver Figura 5-8)	Volumen de agua a tratar: 10,000 L.
Ex	Empacado de piezas	Introducción de piezas en forma estrella-cilíndricas
	extruidas	de TiO <sub>2</sub> a un 50% del volumen total del tubo.
		Volumen de agua a tratar: 678.5 L.

Tabla 5-1 Descripción de las 5 configuraciones experimentales: Forma inmovilizada	del
fotocatalizador TiO <sub>2</sub> .	

Para las configuraciones "E" y "Ex", el tipo de inmovilizado que se utilizó básicamente el mismo, únicamente se diferencian en el volumen a tratar donde la configuración "E" trata 10,000 L mientras que la configuración "Ex" es de 678.5 L.



Figura 5-6 Configuración "L". Piezas extruidas de TiO $_2$  en línea.



Figura 5-7 Configuración "F" Película de TiO<sub>2</sub>



Figura 5-8 Configuración "E" y "Ex". Piezas de TiO<sub>2</sub> extruidas y empacadas.

#### 5.3 CARACTERIZACIÓN DEL AGUA

El agua de estudio fue almacenada durante 6 meses en condiciones abiertas, su fuente de suministro fue a través de recolección de lluvias y otra parte del agua fue adquirida de un estanque de cultivo de carpas, se considera como un estanque artificial, además era expuesto naturalmente a fuentes de potasio y fosforo necesarios para la proliferación de algas, dicha proliferación fue acelerada a través de la exposición de algas proveniente del estanque de peces, consiguiendo una simulación de un estanque de peces.

Las características fisicoquímicas de este estudio se delimitan al color, olor, concentración de biomasa, oxígeno disuelto, pH, conductividad y temperatura los rangos de estos parámetros se exponen la *Tabla 5-2*, las cuales resultan dentro de los rangos permisibles para considerar el agua apta para la vida acuática, simulando un estanque natural.

Parámetro	Evaluación
Color	Verdusca
Olor	Sin Olor
Oxígeno disuelto (ppm)	$10 \pm 0.50$
рН	7.08±0.01
Conductividad (mS/cm)	0.041 ±0.001
Temperatura (°C)	Min. 12, Max. 26
Biomasa de fitoplancton: Clorofila "a,b y c¹+c²" (mg/m³)	424.26

#### Tabla 5-2 Caracterización del agua del estanque de estudio.

#### 5.4 CONDICIONES ATMOSFÉRICAS

Se puede observar en las *Gráficas 5-1 y 5-2* la variación de las temperaturas y radiación a lo largo de los 6 meses de experimentación, donde el clima fue ampliamente afectado por la presencia de Huracán "BUD" provocando fuertes lluvias y bajas temperaturas en la Ciudad de México, se presentó a principios de Junio (12 de Junio), restaurándose el clima hasta finales del mes.



Gráfica 5-1 Temperatura (°C) en los meses de operación del reactor CPC



Gráfica 5-2 Radiación mW/cm<sup>2</sup> en los meses de operación del reactor CPC

#### 5.5 METODOLOGÍA

#### 5.5.1 Metodología de operación

Al inicial la operación se verificó las posiciones del sistema hidráulico, revisando dirección de las válvulas, se alista fuente de energía (batería, conexiones y limpieza de los paneles fotovoltaicos), se operó 10 minutos sin radiación solar para eliminar el agua contenida en los tubos del reactor (configuraciones "L", "F", "E " y "Ex") y se inicia el registro en los equipos de medición en línea, adquiriendo la medición a cada minuto a lo largo toda la experimentación de las variables: Oxígeno disuelto, pH, conductividad y temperatura, posterior a su programación de estos equipos. La radiación UV se registró a intervalos representativos, mientras que la concentración de clorofilas y nitrato (NO<sub>3</sub>-<sup>7</sup>) se obtuvo posteriormente en el Laboratorio de la Planta Solar, C.U. Ciudad de México evaluando las muestras al inicio y final de la operación, cabe mencionar que por asuntos técnicos este parámetro únicamente se evaluó para las configuraciones S-NA, E y Ex.

La operación general para el sistema se efectuó diariamente y por lotes, es decir, se generaron ciclos experimentales de operación continua en días que mantenían condiciones atmosféricas favorables para llevar a cabo el experimento, estos ciclos experimentales básicamente consisten de 2 a 4 días de operación, tratando el mismo volumen de agua a lo largo de una configuración experimental, los ciclos experimentales se renuevan cuando existe más de 2 días de descanso en la operación del sistema, a excepción de la configuración "Ex", donde los ciclos experimentales únicamente consisten de un día, esto debido a que se renueva el agua a tratar.

5.5.1.1 Condiciones operativas para las 5 configuraciones experimentales

En las configuraciones se establecieron diferentes condiciones operativas desde un experimento de forma natural, es decir, donde no hay intervención del proceso fotocatalítico y 4 configuraciones más con diferente tipo de inmovilización de TiO<sub>2</sub>, área de contacto, volumen o flujo, siendo en total 5 modificaciones operativas que se presentan en la *Tabla 5.3*.

Nom.	Inmovili	Inmovilización de TiO <sub>2</sub>		en (L)	Área fotocatalítica de contacto (m²)	Flujo (L/s)
	Masa (g)	Configuración	Irradiado	Total		
S-NA	-	Sin catalizador	0	7,000	0	0.625
L	1,760	Piezas en línea extruidas	54	7,000	1.7	0.625
F	99.36	Película	56	7,000	3.6	1.8
Е	14023	Piezas extruidas empacadas	38	10,000	11.13	0.625
Ex	14023	Piezas extruidas empacadas	38	678.5	11.13	0.625

Tabla 5-3 Condiciones operativas para las cinco configuraciones del sistema.

5.5.2 Metodología de inmovilización de TiO<sub>2</sub>: Película y piezas extruidas

*Reactivos y materiales:* Los reactivos utilizados para la inmovilización fueron desde el TiO<sub>2</sub> Degussa P25, con distribución cristalina anastasa 70-80% y rutilo 30-20%, y agua destilada. El equipo utilizado las mezclas se realizaban con ayuda de una

mezcladora industrial (Echenique Mixer W Mod B10), la generación de piezas fueron hechas con maquina extruidora y el secado con un horno (Rimsa Saginamiya) (2 m x 1.5x 1.5 m), adicional a ello se utilizaron utensilios como: espatulada de acero inoxidable, base de borosilicato (40cm x 10 cm x 0.5 cm), bandejas de aluminio (0.7m x 0.7 m x 0.9 m) y con embudo diámetro 15 cm.

#### Procesos para los tipo de inmovilizado

*Película:* Se realizó una mezcla de TiO<sub>2</sub> con agua destilada a una proporción adecuada, de tal forma que al ser utilizada no hay generación de grumos, grietas o líneas de fluido por baja concentración sobre las paredes del tubo (para encontrar dicha proporción se realizaron ensayos a distintas condiciones). La mezcla se homogeniza durante 10 minutos a velocidad constante. Los tubos de borosilicato se precalientan durante 1 hora dentro del horno a 60-80 °C, posteriormente se impregnan radialmente en posición vertical aplicando la mezcla en dos direcciones, desde cada uno de los dos extremos del tubo (se aplica para cada tubo 1 L de mezcla) logrando el impregnado interior en la paredes del tubo y finalmente se sinteriza a 100 °C durante 8 horas.



Figura 5-9 Tubos impregnados de TiO<sub>2</sub>, dentro del horno para su post-calentamiento. Forma inmovilizada "Película"

*Piezas extruidas:* La síntesis de las piezas extruidas se siguieron conforme el procedimiento descrito en la patente "Piezas fotocatalíticas de TiO<sub>2</sub> y procesos para su elaboración" (Mendez-Arriaga, 2018). A partir de una mezcla de TiO<sub>2</sub> y agua destilada, se homogenizan durante 10 minutos a una velocidad constante,

posteriormente se traspasa a la maquina extruidora, generando líneas largas de forma cilíndrica con 5 bordes puntiagudos formando su perímetro (parecido a una estrella) con un tamaño aproximado de 4.5 cm de largo por 1.4 cm de ancho (ver *llustración 6-1)*, dichas líneas se colocan sobre una placa de vidrio de 40 cm x 12 cm x 0.5 cm, que se introducen al horno precalentado con temperatura inicial de entre 60-80 °C, las piezas permanecen a 105°C durante 15 horas para eliminar toda el agua. Una vez secas las piezas, se aíslan y se rehumedecen con agua destilada, previamente a su empacado al interior de los tubos de borosilicato.

*Configuración Línea*: Las piezas extruidas se ensartan por su interior con un hilo de teflón inerte que está sujeto en ambas orillas para cada uno de los tubos obteniendo una línea de largo de 1.4 m reposado en la parte baja interna de cada tubo.

*Configuración en Empaque:* Se colocan cuidadosamente ya húmedas las piezas extruidas, llenando el tubo a un 50% del volumen total, se pesan para que el contenido en masa de TiO<sub>2</sub> sea aproximadamente el mismo para cada tubo.



Figura 5-10 Piezas extruidas en forma estrella-cilíndricas.

5.5.3 Metodología analítica: Método Tricromático y Nitrato NO3-

*Reactivos y material*: Como únicos reactivos se utilizó Acetona 99.6% y agua destilada. Para el muestreo se utilizaron botellas opacas de 250 mL, una Hielera y guantes de nitrilo. En cuanto al equipo utilizado en la cuantificación de clorofila sé utilizo un equipo de filtración conectado a una bomba de vacío ABM, utilizando filtros Whatman GF/F 47 mm de diámetro 0.7 µm tamaño de poro, para la trituración mecánica un mortero de porcelana 10 cm diámetro, la extracción de líquido con centrifuga Centra MP4 / MP4R, y su medición de espectro con el espectrofotómetro Shimandzu UV-1280. Además de herramientas secundarias: probeta de vidrio 100mL, 25mL y 10mL. pipeta 10 mL, pera de succión, tubos de centrifuga 15 mL, espátula de acero inoxidable, matraz aforado 250 mL, vaso precipitado de 100 mL, matraz de vidrio, plástico de 50 ml y cubeta espectrofotométrica de cuarzo (1 cm).

*Muestreo*: Las muestras se toman al inicio (antes del arranque del reactor), y final (apagado de operación) del agua, su volumen son de 250 mL del agua superficial del estanque, en recipientes ámbar los cuales son resguardados en una hielera manteniendo una temperatura baja y protegidos de la luz.

*Método Tricromático (Clorofila "a, b y c*<sup>1</sup> *y c*<sup>2</sup>") : Se agita el recipiente con muestra, se toman 150 mL de la muestra y se filtra al vacío, el filtro utilizado (1 pieza por muestra) se coloca en el mortero con 10 mL de solución agua–acetona (90/10), se tritura durante 1.5 minutos con cautela y velocidad constante, a continuación se centrifuga 10 minutos a 3000 rpm con tubo cubierto de la luz y taponado, el extracto superior del tubo centrifugado se traspasa a la cubeta espectrofotométrica procurando que no exista fibras de vidrio del filtro, se lee el espectro a las siguientes longitudes de onda 750, 664, 647 y 630 nm para posterior aplicar la fórmula de Jeffrey y Humphrey(Aminot A., 2001) y conocer la concentración de clorofila "a, b y c<sup>1</sup> y c<sup>2</sup>".



Figura 5-11 Mortero y extracto de clorofila "a".

*Nitrato:* La cuantificación de este componente se realizó a través del electrodo ion selectivo Hanna-HI4113, el cual logra la detección a través de que una membrana

impregnada de iones orgánicos de intercambio, que ofrece una diferencial de voltaje que proporciona la concentración de nitrato (ecuación de Nernst). Sus límites de detección se encuentra entre 0.62 mg/ L a 6,200 mg/L. Cada muestra fue de 25 mL del agua resultante de la filtración realizada en el Método Tricromático, se adicionan soluciones anti-interferencias (2.5 mL por cada 25 mL) y solución potenciadora para lectura de potencial redox.

## 6. RESULTADOS

Cabe mencionar que en este apartado cada uno de las variables medidas presentaron comportamientos diferentes, en algunos casos dichos comportamientos se desarrollaban de manera muy similar, por ello en cada uno de los comportamientos de relevancia se catalogaron utilizando simbología (Letra-Numero) para poder identificarlos fácilmente y posteriormente retomarlos en la discusión de resultados, para explicar el fenómeno y su relación con los procesos que intervienen. Además, se utilizó la desviación estándar para identificar el rango de las variaciones para los parámetros medidos.

#### 6.1 NATURAL- SEMIABIERTO - CONFIGURACIÓN "S-NA"

En este apartado experimental, la operación de reactor consiste en comenzar la operación con tapas puestas protegiendo los módulos del reactor de la incidencia de la luz solar, el tanque de estudio contiene un polímero como cubierta evitando decantación de solidos suspendidos, de depósito seco al agua, radiación UV y un grande flujo aire. La operación se iniciaba aproximadamente a las 10:00 am hasta las 2: 30 pm, la duración del proyecto variaba de 2:30 a 3:30 horas, dependiendo de la capacidad de batería proveniente de los paneles fotovoltaicos. El experimento tuvo una duración total de 8 días, dividiéndose en 3 ciclos experimentales S-NA, S-NA2 y S-NA3, el primero con duración de un día (arranque), el segundo de 4 días de continua operación, posteriormente se descansó la operación 2 días, para finalizar con el tercer experimento que duro 5 días.

*Oxígeno Disuelto:* Para los 3 ciclos experimentales en la *Gráfica 6-1* se puede observar dos comportamientos existentes; el primero (**Ox-1**) se refleja por día de operación un ascenso de la concentración de oxígeno disuelto alcanzando un punto máximo sucesivo de un descenso en su concentración y el segundo (**Ox-2**) es un descenso acumulado de concentración de oxígeno disuelto conforme pasan los ciclos experimentales, generando un descenso total de 2.42 ppm, iniciando con un valor en S-NA1 de 9.44 ppm y finalizando en S-NA3 con 7.02 ppm.

52

En segundo día del ciclo experimental S-NA3 se ve una visualización más clara del comportamiento **(Ox-1)** del oxígeno disuelto, ya que al comienzo de la operación la concentración de oxígeno disuelto inicia con un valor es 7.32 ppm, mientras trascurre la operación se observa un aumento a 7.68 ppm y posteriormente un descenso, finalizando con 7.28 ppm, ocurriendo lo mismo en la mayoría de los días que conforman los ciclos experimentales salvo S-NA1 donde no se visualiza el aumento, esto puede deberse al tiempo inicial de operación.



Gráfica 6-1Concentración de oxígeno disuelto (ppm) contra tiempo de operación (min) Configuración S-NA, 3 ciclos experimentales S-NA, S-NA2 y S-NA3

Ahora para identificar mejor el comportamiento **(Ox-2)** se tomara como ejemplo el ciclo experimental S-NA2, al iniciar el ciclo comienza como un valor de 8.45 ppm y conforme pasan el días de operación, en este caso 3, baja hasta un valor de 6.96 ppm al término de la operación, revelando el descenso acumulado de oxígeno disuelto. Los descensos acumulados que resultan de oxígeno disuelto al término de cada ciclo experimental son S-NA1 de 0.71 ppm, S-NA2 con 1.48 ppm y por ultimo S-NA3 con un descenso de 0.45 ppm. En cuanto a los aumentos de oxígeno disuelto por día, para S-NA no aplica y para S-NA2 y S-NA3 existe un aumento promedio de 0.36± 0.07 ppm y 0.48± 0.17 ppm en promedio, respectivamente.

*pH:* Para este parámetro no hay una variación significativa, como se observa en la *Gráfica 6-2*, su comportamiento es casi constante para los primeros 2 ciclos de experimentos S-NA1 y S-NA2, mientras que para el S-NA3 la variación es más pronunciada, observándose en su promedio y desviación estándar, aunque manteniéndose en rangos aproximados. El valor promedio de pH para S-NA1 y SR-2 es 7.08±0.01 y 7.08±0.01 respectivamente, mientras que para S-NA3 es de 7.08±0.01.



Gráfica 6-2 pH contra tiempo de operación (min). Configuración S-NA, **3** ciclos experimentales S-NA, S-NA2 y S-NA3

*Conductividad:* La *Gráfica 6-3* nos muestra un comportamiento (**Cd-1**), que consiste en un acrecentamiento uniforme de la conductividad hasta alcanzar un valor que mantiene un rango constante, es decir, con una tasa de aumento pequeña. Sin embargo, en los algunos de los ciclos se puede observar que inicialmente llegan a la estabilidad manteniendo también una tasa de aumento pequeña. El promedio para los tres ciclos experimentales son 0.041, 0.042± 0.002 y 0.041± 0.001 mS/cm, respectivamente. También se presenta ligeramente un descenso del valor global de conectividad conforme trascurren los ciclos experimentales, comportamiento (**Cd-2**).



Gráfica 6-3 Conductividad contra tiempo de operación (min). Configuración S-NA, 3 ciclos experimentales S-NA, S-NA2 y S-NA3

#### 6.2 PIEZAS EXTRUIDAS EN LÍNEA - CONFIGURACIÓN "L"

Especificaciones de operación: La operación se inicia de 10:30 a 3:00 pm. La duración del experimento es de entre 3- 4 horas, debido a la energía disponible en la batería de los paneles fotovoltaicos. Para esta configuración los ciclos experimentales se dividen en 3, siendo estos L1, L2 y L3, para L1 fueron 4 días de operación, L2 hubo 5 días y finalmente para L4 tuvo 4 días, siento en total 13 días de experimentación, donde para cada ciclo de experimento se descansó 2 días, 1 día y 2 días respectivamente entre los ciclos.

*Oxígeno Disuelto:* El comportamiento de la *Gráfica 6-4*, es muy semejante al *Grafico 6-1*, para ambos existe tanto el comportamiento (Ox-1) y (Ox-2) como ya se explicó en el apartado anterior, (Ox-1) aumento de la concentración del oxígeno disuelto alcanzando un punto máximo y su posterior descenso y en el (Ox-2) el descenso de la concentración de oxígeno disuelto acumulado en los ciclos experimentales. Sin embargo, en esta configuración se presenta (Ox-3), siendo un aumento de la concentración del oxígeno disuelto en su valor global para un ciclo experimental, siendo este el L4. El L1 comienza con un valor de 9.7 ppm para terminar con 6.97 ppm y un aumento de oxígeno disuelto promedio por día de 0.52  $\pm$  0.06 ppm, L2 tiene un valor inicial de 7.42 ppm para finalizar con 7.13 ppm y su aumento de oxígeno disuelto



promedio de 0.88  $\pm$  0.37 ppm, y finalmente para L3 inicia con 7.21 ppm, finaliza con 7.86 y un promedio en aumento de oxígeno disuelto por día de 0.83  $\pm$ 0.55 ppm.

Gráfica 6-4.Concentración de oxígeno disuelto contra tiempo de operación (min). Configuración "L", 3 ciclos experimentales L1, L2 y L3.

——L1 ——L2 ——L3

*pH:* La variación que se observa para este parámetro es pequeña *Gráfica 6-5*, sin embargo, existen mayores variaciones de pH en todos sus ciclos experimentales comparando con S-NA. Sus promedios para cada ciclo son: 7.08  $\pm$ 0.01, 7.09 $\pm$ 0.10 y 7.08 $\pm$ 0.02, respectivamente para L1, L2 y L3.



Gráfica 6-5.pH contra tiempo de operación (min). Configuración "L", 3 ciclos experimentales L1, L2 y L3.

*Conductividad:* De la misma manera que ocurre en el Configuración S-NA se puede apreciar en la *Gráfica 6-6* se presenta el comportamiento (**Cd-1**), donde en los minutos iniciales de cada ciclo experimental el valor de conductividad va en aumento hasta llegar a cierta estabilidad. Por otro lado, también se aprecia que conforme pasan los ciclos experimentales (L1, L2 y L3) la conductividad por día va descendiendo en su valor general, comportamiento (Cd-2), descendiendo 0.003 mS/cm al finalizar los ciclos. Los valores de conductividad se encuentran principalmente entre 0.045 ± 0.001, 0.043 ±0.002 y 0.043 ±0.003 mS/cm, respectivamente para L1, L2 y L3.



Gráfica 6-6 Conductividad contra tiempo de operación (min). Configuración "L", 3 ciclos experimentales L1, L2 y L3.

```
6.3 PELÍCULA DE TIO<sub>2</sub> (FILM) - CONFIGURACIÓN "F"
```

Especificaciones experimentales: La operación se inicia de entre las 10:00 am hasta las 2: 30 pm, la duración del experimento varia de entre 3 - 3:30 horas, dependiendo de la carga de los paneles fotovoltaicos. Para esta configuración se realizaron los 4 ciclos experimentales siguientes, F1, F2, F3 y F4 con duración de 4 días para F1 y F2 y 3 días para F3 y F4.

Oxígeno Disuelto: Nuevamente para esta variable se aprecian los 2 comportamientos descritos en las configuraciones "S-NA" y "L". El (Ox-1) un aumento de la concentración

de oxígeno disuelto al día con un valor máximo y su descenso sucesivo, y (Ox-2) el descenso continuo y acumulado de la concentración de oxígeno disuelto a través de ciclos experimentales y se puede observar uno adicional (**Ox-4**), que consiste en un aumento y descenso simultaneo de la concentración de oxígeno disuelto por día, es decir, ya no se observa la existencia de punto máximo por el aumento de oxígeno disuelto. Para clarificar mejor los 3 comportamientos, (Ox-1) y (Ox-4) se representan en la Gráfica 6-7 para cada ciclo experimental, mientras que (Ox-2) es fácil de identificar, resultando descensos del oxígeno disuelto al término de cada ciclo experimental para F1, F2, F3 y F4, son: 3.01 ppm, 1.27 ppm, 1.43 ppm y 1.33 ppm respectivamente. Tanto para el ciclo experimental F1 y F4, el comportamiento (Ox-4) predomina, indicándonos un mayor consumo de oxígeno y provocando reducción de oxígeno disuelto al día. Los aumentos de oxigeno disuelto que se presentan por día para cada ciclo experimental son 0.26  $\pm$  0.1 ppm para F1 y 0.25  $\pm$ 0.04 ppm para F4, siendo estos más bajos comparados con F2 y F3 mostrado 0.27± 0.17 y 0.45± 0.29 ppm respectivamente, además de que su variación para estos dos últimos es más grande, revelando una mayor producción de oxígeno disuelto.



← F1 ← F2 ← F3 ← F4

Gráfica 6-7 .Concentración de oxígeno disuelto contra tiempo de operación (min). Configuración "F", 3 ciclos experimentales F1, F2 y F3.

*pH* Las variaciones que se observan en la *Gráfica 6-8*, no tienen una tendencia asociada, solo se puede apreciar que las variaciones aumentaron en comparación con

las configuraciones S-NA y L, afectando el promedio de pH para sus respectivos ciclos experimentales de 7.09  $\pm$ 0.04, 7.09  $\pm$ 0.05, 7.11  $\pm$ 0.11 y 7.10  $\pm$ 0.07 para F1, F2, F3 y F4 respectivamente, resaltando que F3 presento mayores variaciones.



Gráfica 6-8 .pH contra tiempo de operación (min). Configuración "F", 3 ciclos experimentales F1, F2 y F3.

*Conductividad:* Se presenta nuevamente (Cd-1) el aumento en los valores de conductividad al transcurrir tiempo de operación hasta alcanzar un valor relativamente estable, pero ahora (Cd-1) no predomina en la mayoría de los ciclos experimentales. También se observa otro comportamiento en la *Gráfica 6-9*, una tasa de aumento constante en la conductividad sin presentar a lo largo de la operación una estabilidad en sus valores, catalogado como (Cd-3). Además se presenta un aumento global de la conductividad a lo largo de los ciclos experimentales, (Cd-4). Los rangos que se obtienen para los ciclos experimentales son 0.039  $\pm$  0.006, 0.044 $\pm$ 0.002 y 0.045  $\pm$  0.001 mS/cm respectivamente para F1, F2, F3 y F4.



Gráfica 6-9 Concentración de oxígeno disuelto contra tiempo de operación (min). Configuración "F", 3 ciclos experimentales F1, F2 y F3 (*F4, presento irregularidades en la medición*)

6.4 EMPACADO DE PIEZAS EXTRUIDAS (VOLUMEN 1)- CONFIGURACIÓN "E"

Especificaciones de Operación: La operación se inicia de entre las 10:30 am hasta las 3: 30 pm, la duración del experimento mayormente es de 4:00 horas para todos los ciclos experimentales. Los ciclos experimentales se dividen en dos, E1 y E2, cada ciclo con duración de 3 días, un total de 6 días para la experimentación. Cabe mencionar que en este apartado experimental para E-1 y E-2 se aumentó el volumen de estudio a 1000L, ya que al ser un tanque semi-abierto las fuertes lluvias que se presentaron en este periodo de tiempo por la presencia de huracanes afectaron el tanque de estudio *Gráfico 5-1*.

*Oxígeno Disuelto:* Los dos ciclos experimentales presentan un rango de valores entre 6.50 ppm siendo el valor más alto y 5.42 ppm el valor más bajo. En esta configuración se puede observar (Ox-3) donde el valor general del oxígeno disuelto aumenta al iniciar un nuevo día de operación aconteciendo los terceros días de E1 y E2. Adicionalmente se presenta (**Ox-5**) consistiendo en una competencia entre aumento y descenso de oxígeno disuelto, en el cual predomina el descenso, visualizándose en la *Gráfica 6-10*.



Gráfica 6-10 Concentración de oxígeno disuelto contra tiempo de operación (min).Configuración "E", 2 ciclos experimentales E1 y E2.

*pH:* El aumento de pH se ha intensificado para esta configuración observándose que en minutos arbitrarios de la operación los valores de pH son mayores o más básicos, alcanzado un promedio de pH de 7.24 ±0.29 para E1 y 7.36 ± 0.49 en E2. En la *Gráfica 6-11 se* observan las variaciones para ambos ciclos experimentales, donde se obtiene como valor más alto 8.72 en E1 y para E2 es 9.12. También se exterioriza que la tasa de cambio progresa con mayor amplitud en último día de operación para los 2 ciclos.



Gráfica 6-11 .pH contra tiempo de operación (min). Configuración "E",2 ciclos experimentales E1 y E2.

*Conductividad:* Para este apartado el equipo de medición arrojó errores en sus valores, por lo que los datos no se presentan.

#### 6.5 EMPACADO DE PIEZAS EXTRUIDAS (VOLUMEN 2)- CONFIGURACIÓN "EX"

Especificaciones de operación: Para este módulo experimental se reduce el volumen a tratar, siendo este de 678.5 L, La operación se inicia de 10:30 a 3:30 pm, con un tiempo de operación de entre 3 a 4 horas. Con su respectivo registro de radiación UV en intervalos representativos. Es importante resaltar que aquí se realizaron experimentos que solo duraban un día, ya que dicha agua a tratar era tomada del tanque de 1000L que permitían condiciones iniciales repetibles para cada inicio de operación, finalizando con cinco experimentos: Ex1, Ex2, Ex3, Ex4 y Ex5.

*Oxígeno Disuelto.* Para este módulo experimental el descenso de la concentración de oxígeno disuelto predomina, donde la tasa de cambio es mayor en los minutos iniciales de cada día de operación y ya no se visualizan importantes aumentos en el oxígeno disuelto, a este comportamiento se le nombra (**Ox-6**), la *Gráfica 6-13* muestra el comportamiento observándose el descenso al principio de cada ciclo experimental donde a un tiempo dado de la operación despliega un freno en el descenso asociada.



Gráfica 6-12 . Concentración de oxígeno disuelto (ppm) contra tiempo de operación (min). Configuración "Ex", 5 experimentos Ex1, Ex2, Ex3, Ex4 y Ex5.

El único experimento que presenta una reducción continua en su descenso es el Ex1. Para cada ciclo experimental el consumo de oxígeno disuelto se presenta una vez que se inicia la operación, decayendo en los valores siguientes 1.42 ppm, 1.02 ppm, 1.00 ppm, 0.43 ppm, 0.60 ppm para Ex-1, 2, 3,4 y 5 respectivamente.

*pH:* El aumento del pH se muestra con mayor repetición para la mayoría de experimentos realizados en esta configuración, como se visualiza en la *Gráfica 6-14*, resultando en los siguientes promedios con su desviación estándar correspondiente: 7.32  $\pm$ 0.23, 7.17  $\pm$ 0.13, 7.44  $\pm$ 0.40, 7.17  $\pm$ 0.23 y 7.39  $\pm$ 0.23, respectivamente para Ex 1, 2, 3,4 y 5, donde la desviación estándar nos revela que efectivamente existe una mayor tasa de cambio.





*Conductividad:* En la Gráfica 6-15 se presenta nuevamente el comportamiento (**Cd-3**) con una ligera variación, el valor inicial de la conductividad presenta una pequeña estabilidad de pocos minutos para después aumentar velozmente y llegar nuevamente a una estabilidad, continuando con una pequeñas tasas de cambio favoreciendo el aumento como se visualiza en la *Grafica 6-16.* Los valores iniciales para Ex2 a Ex5, comienzan en 0.0003 mS/cm  $\pm 0.0002$ , y cuando finaliza la operación para cada

experimento su valor final aumenta a los valores siguientes:  $0.014 \pm 0.002$ ,  $0.011 \pm 0.001$ ,  $0.010 \pm 0.001$  y  $0.011 \pm 0.001$  mS/cm respectivamente.



Gráfica 6-14 Conductividad contra tiempo de operación (min). Configuración "Ex", 5 experimentos Ex2, Ex3, Ex4 y Ex5 (Ex1 *no se presenta, debido a sus datos inconclusos)*.

#### 6.6 NITRATO NO3<sup>-</sup>

Para la medición de los nitratos solo se tuvo un alcance para las configuraciones S-NA E y Ex. Los resultados obtenidos tuvieron variaciones tales que no existe una tendencia entre cada día de operación, además algunas concentraciones resultantes te para las configuraciones E y Ex, se encontraron fuera del límite de detección, por lo cual no se consideran fiables en exactitud, pero si nos dicen un aproximado de la cantidad que existe en el medio. Por ello, en la *Tabla 6-1, 6-2, 6-3* se presentan las concentraciones registradas para S-NA y las concentraciones de E y Ex, además se presentan los promedios de todos los datos obtenidos con su respectiva desviación estándar.

Los promedios nos indican que para un sistema natural sin intervención de fotocatálisis ni exposición de luz configuración "S-NA", el valor esta entre  $11.69 \pm 24$  mg/L, mientras que para la configuración "E" la concentración es superior a 6,200 mg/L con un promedio de 14696.25  $\pm$  13654.79 mg/L y para configuración E es de 3.87  $\pm$ 8.15 mg/L.

64

Configuración	Muestra Inicial (mg/L)	Muestra Final (mg/L)	Límite de detección
S-NA1(1)	1.34	1.16	Dentro
S-NA2(1)	1.67	0.00	Dentro
S-NA2(2)	3.13	0.91	Dentro
S-NA2(3)	2.85	1.97	Dentro
S-NA3(1)	2.19	3.06	Dentro
S-NA3(2)	95.48	0.00	Dentro
S-NA3(3)	32.89	29.57	Dentro
S-NA3(4)	4.34	6.48	Dentro
Promedio total		11.69	
Desviación estándar		24	

#### Tabla 6-1 Concentración de Nitrato (mg/L) para configuración S-NA.

#### Tabla 6-2 Concentración de Nitrato (mg/L) para configuración E.

Configuración	Muestra inicial (mg/L)	Muestra Final (mg/L)	Límite de detección
E1(1)	6758.00		Fuera
E1(2)	13454.00	7316.00	Fuera
E1(3)	5468.40	5654.40	Dentro
E2(1)	1308.20	1171.80	Fuera
E2(2)	18662.00	41602.00	Fuera
E2(3)	30504.00	29760.00	Fuera
Promedio total		14696.25	
Desviación estándar		13654.79	

#### Tabla 6-3 Concentración de Nitrato (mg/L) para configuración Ex.

Configuración	Muestra inicial (mg/L)	Muestra final (mg/L)	Límite de detección
Ex1	0.66	0.75	Dentro
Ex2	0.07	0.04	Fuera
Ex3	0.08	0.05	Fuera
Ex4	8.25	25.98	Dentro
Ex5	1.12	1.69	Dentro
Promedio total		3.87	
Desviación estándar		8.15	

## 6.7 PARTICULARIDADES DEL OXÍGENO DISUELTO

Para identificar los comportamientos que se presentaron del oxígeno disuelto en cada una de las configuraciones se muestran como resumen en la *Tabla 6-4*, además en este apartado se proporciona sus respectivas las tasas de aumento/producción y descenso/consumo de oxígeno disuelto *Tabla 6-5 y 6-6*.

Acrónimo	Descripción	Se presenta en:
Ox-1	Ascenso de la concentración de oxígeno disuelto	S-NA, L y F
	alcanzando un punto máximo sucesivo de un descenso	
	con una tasa inicial	
Ox-2	Descenso continuo y acumulado de la concentración	S-NA, L y F
	de oxígeno disuelto visualizado en los valores	
	generales de los ciclos experimentales.	
Ox-3	Aumento del valor general la concentración de oxígeno	F
	disuelto en día de operación.	
Ox-4	Aumento y descenso simultaneo de la concentración	F
	de oxígeno disuelto por día, existiendo aún aumentos	
	visibles en la concentración.	
Ox-5	Competencia entre aumento y descenso de	E
	concentración del oxígeno disuelto, predominando el	
	descenso.	
Ox-6	Descenso de la concentración de oxígeno disuelto con	E y Ex
	una tasa inicial mayor.	

## Tabla 6-4 Comportamientos presentes en oxígeno disuelto y pH para las distintas configuraciones.

#### Tabla 6-5 Tasa de producción y descenso de oxígeno para cada configuración.

Configuración	Tasa de Producción de Oxigeno (α <sub>n</sub> )	Tasa de Consumo de Oxígeno (Proceso natural) (β1 p)	Tasa de Consumo de Oxígeno (Proceso Fotocatalítico) (β2 <sub>n</sub> )
		(ppm de OD/min)	)
S-NA	12.82	3.95	NA
L	11.01	9.30	NA
F	12.39	15.04	NA
E	NA	1.53	30
Ex	NA	1.47	34.8

Configuración	Ciclo Experimental	Tasa de Producción de Oxigeno (α <sub>n</sub> ) (ppm de OD/min)
S-NA	1	0
	2	0.36 ±0.07
	3	0.48 ±0.17
L	1	0.51 ±0.06
	2	0.89 ±0.38
	3	0.83 ±0.55
F	1	0.26 ±0.10
	2	0.27 ±0.17
	3	0.45 ±0.29
	4	0.25 ±0.04

Tabla 6-6 Producción de oxígeno promedio por ciclo experimental para las configuraciones S-NA, L y F.

## 7. DISCUSIÓN

Los parámetros que nos indican que un proceso fotocatalítico se está realizando, son el pH de la solución, la concentración y estructura química del contaminante, la concentración del oxígeno disuelto y la intensidad de la radiación.

Estas variables, juegan un papel importante en el sistema, i) el pH nos indica sí existen reacciones o compuestos que se están alterando el medio, ii) la concentración del componente a eliminar, en este caso el fitoplancton indica si existe una degradación o un control en su crecimiento, iii) la concentración de oxígeno disuelto nos proporciona información acerca de la reacción fotocatalítica y del comportamiento natural del sistema, iv) la intensidad de radiación nos sirven para entablar la relación entre las variables antes mencionadas y que tanto son modificadas por éstas y por último, v) la conductividad nos ayuda a conocer la homogeneidad del sistema y disminución o aumento en sales presentes en el estanque.

7.1 CONFIGURACIÓN "S-NA"

En la configuración "S-NA" se presentaron los comportamientos siguientes (Ox-1) y (Ox-2) para el oxígeno, el pH casi constante, en la  $[NO_3^-]$  sin tendencia alguna y C-1) para la conductividad, todos esos conforman el proceso natural del estanque. Principalmente se hablara de (Ox-1) y (Ox-2), los cuales nos explican la relación del oxígeno disuelto con el fitoplancton y la temperatura.

#### **Comportamiento (Ox-1)**

En este comportamiento, se presentó un aumento y descenso de oxígeno disuelto, donde el punto máximo de producción de oxigeno se efectúo a un tiempo específico, principalmente entre las 12 del día y la 1 de la tarde para posteriormente descender. Dicho aumento del oxígeno disuelto se relaciona directamente por el proceso de la fotosíntesis por parte del fitoplancton, mientras que el descenso puede ser ocasionado por el simple hecho de que el fitoplancton ya no genera el O<sub>2</sub>, y comienza presenciarse un consumo de O<sub>2</sub> posiblemente debido a la respiración del el fitoplancton, al descenso de la intensidad de la luz o por la descomposición de materia orgánica. La difusión del aire y agua, no se relaciona para este comportamiento.

A este comportamiento se le identifica como un fenómeno natural que acontece principalmente en estanques, donde la concentración de oxígeno disuelto varia a lo largo de las 24 horas de día descrito por Boyad (Boyd, 2018) (ver *Figura 7-1*), donde independiente de la concentración de biomasa, existe un punto máximo de producción de oxígeno disuelto. Si se compara el comportamiento descrito por Boyd y los resultados obtenidos para cada día de operación de ésta configuración se visualizará que la semejanza entre ambos es muy grande y que dicho comportamiento es natural para esta clase de agua.



Figura 7-1 Concentración de oxígeno disuelto (mg/L) a baja y alta concentración de fitoplancton en un estanque.

Conociendo la relación que tiene la concentración de clorofila "a, b y c<sup>1</sup>+ c<sup>2</sup>" y la producción de oxigeno por fotosíntesis dada por la *Ecuación 1, apartado 3.2.2.1*, se justifica el comportamiento de los datos experimentales observables en la *Gráfica 6-1*, a causa de que la concentración de fitoplancton en el agua es proporcional a la producción de oxígeno *Grafica 7-1*, es decir, a medida que aumenta la biomasa el proceso fotosintético tendrá mayor presciencia, afectando la concentración de oxígeno disuelto. Cabe recordar que un factor importarte para el proceso fotosintético es la luminosidad que existe en el medio.

Para la *Gráfica 7-1*, la producción de oxígeno se calculó a partir de la diferencia entre el punto máximo de concentración de oxígeno disuelto en un día con el valor inicial del arranque de operación. En el ciclo S-NA1, no se visualiza dicho aumento de oxígeno, esto se le atribuye al comienzo de la operación se efectuó en la etapa de consumo de oxígeno disuelto, por ello su producción de oxigeno es cero.



Gráfica 7-1Concentración inicial y final de Clorofila "a, b y  $c^1 + c^2$ " (mg/m<sup>3</sup>) y producción de oxígeno (ppm). Configuración S-NA. (Día 2 de experimentación, muestra perdida en trayecto a laboratorio para análisis).

#### Comportamiento (Ox-2) y (Ox-3)

El descenso o aumento que presenta el oxígeno disuelto en el valor global para un ciclo experimental se le atribuye principalmente a la solubilidad que presenta el oxígeno con el agua, la difusión que existe entre el aire y agua está directamente relacionada con la solubilidad y se logra ver el proceso a través de días y no en horas debido a que es un es un proceso relativamente lento. La solubilidad de los gases está directamente relacionada con la temperatura, ya que la solubilidad del oxígeno a diferentes temperaturas puede ser calculada al relacionar la Ley de Dalton (Presiones parciales) y la Ley de Henry, o bien el coeficiente de Bunsen. La solubilidad del oxígeno en el agua aumenta cuando baja la temperatura, es decir, es inversamente proporcional *Tabla 1.3.* 

Por ello, al comparar el inverso de la temperatura  $(1/T(^{\circ}C))$  con la concentración de oxígeno disuelto (ppm) revela porqué se efectúan los comportamientos (Ox-2) y (Ox-3) en los ciclos experimentales, ya que ambos casos están sujetos el comportamiento de la temperatura, como se observan en las *Gráficas 7-2 y 7-3* ya que en ambas graficas se puede apreciar que el 1/T(^{\circ}C) se relaciona con la concentración de oxígeno disuelto manteniendo un misma tendencia en su comportamiento, desciende 1/T(^{\circ}C) desciende el oxígeno disuelto (Ox-2), o bien, aumenta 1/T(^{\circ}C), aumentara oxígeno disuelto (Ox-3).



Gráfica 7-2 Concentración de oxígeno disuelto (ppm) e Inverso de la temperatura (1/°C) contra tiempo de operación (min). Configuración "L", 3 ciclos experimentales L1, L2 y L3.



Gráfica 7-3 .Concentración de oxígeno disuelto (ppm) e Inverso de la temperatura (1/°C) contra tiempo de operación (min). Configuración "F", 4 ciclos experimentales F1, F2, F3 y F4.

Finalmente, en cuanto al pH presentó una mínima variación y la conductividad, que mostro un comportamiento Cd-1 se le adjudica a una fase de homogenización o a un tiempo de respuesta del electrodo, ambas respuestas en las variables se les considera comportamientos naturales.

## 7.2 CONFIGURACIÓN "L"

Para la configuración "L", los resultados son muy similares con los de la configuración "S-NA", a pesar de que en el reactor ya contiene fotocatalizador y está expuesto a la radiación para efectuar el proceso fotocatalítico, el efecto fotocatalítico es muy bajo para poder ser observable en las variables, ya que presenta los mismos comportamientos que la configuración "S-NA":(Ox-1) y (Ox-3), pH sigue manteniéndose relativamente constante y (Cd-1)

La diferencia que existe entre la configuración "S-NA" y "L", es la producción de oxígeno en el agua ocasionada por el fitoplancton.


Figura 7-2 Esquema representativo de los procesos (fotosintético y fotocatalítico) dentro del tubo del sistema fotocatalítico de la configuración "L" a un tiempo inicial (t=0) y un tiempo final (t=T), donde el crecimiento del fitoplancton  $\delta_{S-NA}$  es ampliamente mayor a la descomposición fitoplancton  $\Phi_{S-NA}$ 

En la configuración "L" la tasa producción de oxigeno ( $\alpha_L$ ) es mayor a la tasa de producción de oxigeno de la configuración "S-NA" ( $\alpha_{S-RA}$ ) *Tabla 6-3 y 6-4*, este comportamiento es esperado ya que la tasa de producción de oxigeno está directamente relacionada con la concentración de clorofila presente en el agua y puesto que en esta configuración el agua está siendo expuesta a mayor cantidad de luz, aumenta la producción de oxígeno, es decir, el fitoplancton al ser expuesto a mayor intensidad de la luz provoca que la fotosíntesis se ejecute con mayor facilidad, ya que este proceso es directamente proporcional a la cantidad de luminosidad proporcionada (400-700nm), pues aumenta la probabilidad las reacciones fotosintéticas, que por ende, provoca un crecimiento en la generación de O<sub>2</sub>. El proceso fotosintético se relaciona con el crecimiento y desarrollo celular del fitoplancton, como resultado al verse aumentada  $\alpha_L$  aun teniendo un proceso fotocatalítico nos indica que no se promueve

la degradación de la biomasa *Figura 7.1* y que se da un crecimiento normal de él fitoplancton ( $\delta_{S-NA}$ ).

Es importante recalcar que los factores principales que intervienen en la eficiencia de un reactor fotocatalítico para nuestro estudio son principalmente, el área de contacto entre el fotocatalizador y el contaminante, así como la energía acumulada en el proceso que permite la evolución de la reacción, con ello se puede justificar porque el efecto fotocatalítico no se visualiza para esta configuración:

- el área de contacto no es suficiente comparativamente con el agua que se está tratando, en otras palabras, el área efectiva del fotocatalizador tiene un mínimo contacto con el agua y la biomasa total del fitoplancton, para generar una degradación.
- existe un efecto de apantallamiento dada por la concentración de fitoplancton presente en el agua, que evita una buena trasferencia de radiación UV (directa y difusa) hacia las piezas extruidas de TiO<sub>2</sub>, disminuyendo la formación de radical •OH.

### 7.3 Configuración "F"

A partir de este experimento se puede observar cambios, principalmente en el oxígeno disuelto, presentándose el comportamiento (Ox-4), el cual muestra que el proceso fotocatalítico ha comenzado a efectuarse.

### **Comportamiento (Ox-4)**

Retomemos que el fitoplancton genera una tasa de producción de oxigeno ( $\alpha_i$ ) dado por la fotosíntesis que a su vez se relaciona con la tasa de crecimiento fitoplanctónico ( $\delta_i$ ), como se explicó para el comportamiento (Ox-1). Con ello se asegura que la tasa de crecimiento del fitoplancton sigue presente (al generar pequeños aumentos de oxígeno disuelto por día para los ciclos de esta configuración, principalmente F2 y F4), sin embargo es afectada al existir un efecto fotocatalítico que promueve su descenso en la tasa de producción de oxígeno disuelto *Hipótesis 1-F* y que se confirma al presentarse el comportamiento (Ox-4). Cabe mencionar que la influencia de temperatura, difusión del oxígeno disuelto entre aire y agua se descartan, ya que estos únicamente alteran en el valor general del oxígeno disuelto por ciclo experimental como se explicó para el comportamiento (Ox-2 y Ox-3).

### Hipótesis 1-F:

El efecto fotocatalítico está inhibiendo el ciclo de vida natural del fitoplancton, debido a una desmebranización ocasionada por •OH, alterando la función de la clorofila y con ello el proceso fotosintético, disminuyendo la producción del de O<sub>2</sub> en el sistema.

Considerando que para las configuraciones S-NA, L y F se ha estudiado el mismo volumen de agua y una composición relativamente similar, donde la cantidad de clorofila mantiene un promedio de: 286 mg/m<sup>3</sup> para los 3 casos de estudio podemos hacer una comparación sobre las tasa de producción de oxigeno por configuración, *Tabla 6.3*, donde las tasas de producción de oxígeno al ordenarlas de menor a mayor se ven así " $\alpha_{F}$ "< " $\alpha_{L}$ "<"  $\alpha_{S-NA}$ ", esto nos revela que efectivamente se está inhibiendo el proceso fotosintético, por la presencia de un efecto fotocatalítico, justificando la *Hipótesis 1-F*. A pensar de presentarse lo anterior, al conocer que la tasa de producción de oxígeno "S-NA" es mayor, se esperara también tener una mayor producción de oxígeno *Tabla 6.4*, sin embargo, esto no ocurre, la mayor producción se da en "L", esto se puede deber al tiempo de operación que se efectuó para cada ciclo.



Figura 7-3 Procesos (fotosintético y fotocatalítico) dentro del tubo del sistema fotocatalítico de la configuración "F" a un tiempo inicial (t=0) y un tiempo final (t=T), donde el crecimiento del fitoplancton  $\delta_F$  es mayor a la descomposición de fitoplancton  $\Phi_{F_2}$ 

### 7.4 CONFIGURACIÓN "E" Y CONFIGURACIÓN "EX"

Cabe mencionar que para estas dos configuraciones el efecto fotocatalítico comienza a efectuarse con mayor importancia al visualizarse cambios considerables tanto para el oxígeno disuelto, pH, clorofila "a" y NO<sub>3</sub>, y se demuestra al relacionar las variables, por ello se analizaran por un grupo de variables, comenzando con pH NO<sub>3</sub> y clorofila "a" y oxígeno disuelto con clorofila "a".

### 7.4.1 pH

La variaciones en el pH para estas dos configuraciones se presentan con mayor repetitividad, sin embargo para la configuración "E" alcanza valores más altos en comparación con la configuración "Ex", pero en sus promedios generales no presentan grandes cambios *Gráfica 7-4.* 



Gráfica 7-4 pH mínimos, máximos y promedios para las configuraciones "E" y "Ex"

A dicho aumento en el pH se le amerita a la descomposición de la materia orgánica principalmente fitoplancton, donde está compuesto mayoritariamente por algas que son una fuente importante de nitrógeno y carbono, donde al ocurrir su descomposición produce amoniaco NH<sub>3</sub> y aminas, así como ácidos carbónicos,

Sievert y Scott (1963) sugieren que la degradación de la materia orgánica puede aumentar la alcalinidad y las concentraciones de amoniaco en aguas dulce con sedimentos y Berner (1968) realizó experimentos ilustrando que la degradación de la materia orgánica (en este caso, el pescado) generó altas concentraciones de amoníaco, lo que resultó en un gran aumento del pH de la solución.

#### 7.4.2 pH y NO<sub>3</sub><sup>-</sup>

Es importante recordar que la concentración de  $NO_3^-$  en el estanque, puede verse modificada por las algas y bacterias, ya sea por ser consumido por el fitoplancton, ya que  $NO_3^-$  es el principal nutriente para las algas o a consecuencia de la nitrificación. DePinto y Verhoff (J.V. DePinto, 1977) mostraron que la descomposición de un alga con y sin bacterias promueve diferentes concentraciones de  $NH_3$  y  $NO_3^-$  (*ver Figura 7-4 y 7-5*). En *Figura 7-4*, se visualiza la descomposición del alga *Chlorella* en presciencia de bacterias, la cual provee diferentes concentraciones de partículas orgánicas del nitrógeno, específicamente amoniaco y nitrato, las concentraciones entre ambas son inversamente proporcional, mientras uno aumenta el otro baja en concentración, esto debido a las reacciones de nitrificación producto de las bacterias, ya que transforman el amoniaco a nitrito y finalmente, nitrato.



Figura 7-4 Concentración de nitrógeno y derivados (NH<sub>3</sub>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> y NO<sub>2</sub>) ( $\mu$ gN/L) al efectuarse la descomposición de *Chlorella* en presencia de bacterias con su respectivo número poblacional (10<sup>4</sup> /mL) a través de días en oscuridad.

Por otro lado, en la *Figura 7-5* se muestra de igual manera la descomposición de la Chlorella pero ahora sin bacterias presentes. Ahora la concentración del amoniaco como el nitrato son independientes y se puede apreciar que el amoniaco tiene una ligera tendencia a aumentar, mientras que el nitrato permanece casi constante.

Ahora bien, *Chlorella* es perteneciente al filo Clorofita o algas verdes que contiene clorofila "a", en nuestro estanque de estudio para la configuración "E" la clorofila que mayormente coexiste también es "a", como se muestra en la *Gráfica 7-5*, por ello, el estudio que realizaron DePinto y Verhoff es de suma utilidad para poder explicar lo siguiente:



Figura 7-5 Concentración de nitrógeno y derivados (NH<sub>3</sub>, NO<sub>3</sub>- y NO<sub>2</sub>) (µgN/L) al efectuarse la descomposición de *Chlorella* sin presencia de bacterias.

En la configuración "E" se alcanza una inhibición del crecimiento fitoplanctónico por ciclo experimental *Gráfica 7-6*, aunque no se ve reflejada en las mediciones de clorofila una degradación por día, se puede teorizar que si se efectúa, esto por el aumento que se genera de concentración del NO<sub>3</sub><sup>-</sup> con un promedio de 14696.25 mg/L, ya que el estudio de DePinto y Verhoff, explica que al ser degradado el fitoplancton promueve un aumento de NH<sub>3</sub> provocando un aumento instantáneo del pH (que se estabiliza con la presencia de ácidos carbónicos como se explicó en el apartado anterior) para posterior ser transformado a NO<sub>3</sub><sup>-</sup> por bacterias y considerando que en este estanque hay presencia de bacterias promueve por ende el aumento de la concentración de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> como se observa en la *Figura 7-4*, en otras palabras el aumento del NO<sub>3</sub><sup>-</sup> es consecuencia indirecta de la degradación de la materia y del posible no consumo de este nutriente por parte del fitoplancton aún presente, por el efecto fotocatalítico a su proceso metabólico.



200 180 Clorofila "a, b y  $c^1 + c^2$ " (mg/m<sup>3</sup>) 160 140 120 100 80 60 40 20 0 E1(1) E1 (2) E1 (3) E2(1) E2 (2) E2 (3) Muestra final Muestra inicial

Gráfica 7-5 Distribución de clorofilas presentes en el agua para la configuración "E"



Por otro lado para la configuración "Ex", contrariamente de la configuración "E", se visualiza una tasa de degradación en el fitoplancton por día *Grafica* 7-7., donde el promedio de degradación del fitoplancton en la configuración Ex es de 3.27mg/m<sup>3</sup> ±.1.62. ) mostrando que si se realiza una constante reproducción de éste tratamiento se podrá conseguir una calidad factible para hacerse uso de la tecnología en el área piscícola, pues mantiene las condiciones naturales aceptables en las variables fisicoquímicas relevantes en un sistema de cultivo, promoviendo la efectiva degradación de sólidos suspendidos y controlando la eutrofización. Al medir

únicamente clorofilas como parámetro de degradación hace que no se represente el potencial de degradación ya que la fotocatálisis al no ser selectiva, el tratamiento con esta tecnología puede eliminar virus y bacterias que probablemente existan o puedan surgir en el agua, que afecten la salud de los peces a cultivar

En cuanto al Nitrato NO<sub>3</sub><sup>-</sup> su baja presencia, como se reporta en la *Tabla 6-3,* se le amerita a que la concentración de las bacterias oxidativas es baja en esta configuración, por lo que el proceso de nitrificación se efectúa débilmente, sin embargo si se considera que la concentración de NH<sub>3</sub> aumento debido a la degradación de fitoplancton evidenciado por el aumento en el pH *Figura 7-5.* 

Es importante considerar que la baja presencia de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> podría indicar que la inhibición del crecimiento del fitoplancton es debida a la falta de nutriente, principalmente para Ex2 y Ex3, donde la concentración de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> es casi nula. Sin embargo, la degradación únicamente es consecuencia del efecto fotocatalítico, ya que estudios demuestran que la degradación de la materia orgánica principalmente de algas ocurre en días y no en horas (Jewell W. J., 1971).



Gráfica 7-7. Concentración de Clorofila "a, b y  $c^1 + c^2$ " (mg/m<sup>3</sup>) al inicio y final de la operación del reactor para configuración "Ex". 5 Ciclos experimentales Ex1, Ex2, Ex3, Ex4 y Ex5.

### 7.4.3 Oxígeno y Clorofilas

### Comportamiento (Ox-5) y Comportamiento (Ox-6)

En la configuración "E", tanto el oxígeno disuelto, pH y con la concentración de clorofila "a, b y c<sup>1</sup> +c<sup>2</sup>" (mg/m<sup>3</sup>), nos revelan que el crecimiento del fitoplancton es considerablemente menor, ya que a lo largo de los días de operación no tuvo un aumento de clorofilas cómo se presentó en la configuración "S-NA" como consecuencia de ello se apreció que la concentración de oxígeno disuelto proveniente de la fotosíntesis disminuyó reflejándose en una competencia de aumentos y descensos a lo largo del tiempo, predominando el descenso (Ox-5), nuevamente estos resultados justifican la *Hipótesis 1-F.* 

El efecto fotocatalítico en ambas configuraciones "E" y "Ex" se aprecian notablemente en la variable de oxígeno disuelto, al desaparecer tasas de producción de oxígeno y al aparecer tasas de descenso *Tabla 6-6 y 6-7*, como resultado de que el oxígeno es un importante percusor de las reacciones fotocatalíticas



Figura 7-6 Procesos fotosintético y fotocatalítico dentro del tubo del sistema fotocatalítico de la configuración Ex a un tiempo inicial (t=0) y un tiempo final (t=T), donde el crecimiento del fitoplancton  $\delta_{Ex}$  es menor la descomposición fitoplancton  $\Phi_{Ex}$ .

## 8. CONCLUSIONES

- La forma inmovilizada que mejor respuesta tuvo tanto mecánica, practica (aplicación en el reactor) y duración fueron las piezas extruidas, ya que además mantuvieron estabilidad a lo largo del proceso experimental y se generó respuesta fotocatalítica.
- 2. La elaboración de los diferentes tipo de inmovilizado reafirmo que sus distintas áreas de contacto demuestran una relación directa con la eficiencia fotocatalítica para éste reactor y que las variables principales que efectuaron en el conocimiento de este efecto fueron el pH, el oxígeno disuelto y concentración de clorofilas.
- 3. Para las configuraciones" L y F", el efecto fotocatalítico emitido por parte del reactor no es lo suficientemente representativo para generar un efecto en el fitoplancton/biomasa, al contario al ser mayormente expuesto a la luz propicio el crecimiento del fitoplancton, aunque si se notan trazas del sistema fotocatalítico. Las mejores condiciones operativas fueron para las configuraciones "E y Ex", donde para "E" promovió un efecto inhibidor para el crecimiento normal del fitoplancton y en cuanto a "Ex", se puede identificar como el mejor arreglo operativo, ya que alcanzo una degradación de fitoplancton.
- 4. Las mejores fechas para aplicar esta tecnología fueron de enero a mayo, el promedio de radiación UV fue de 1694 mW/cm<sup>2</sup>, lo cual se concluyó que fue un buen parámetro, ya que se obtuvieron buenos resultados para el funcionamiento del reactor, a pesar de tener mayor probabilidad de días con lluvia, o bien, mayormente nublado a causa ser región alta y boscosa

### 9. RECOMENDACIONES

- 1. El funcionamiento del sistema fotocatalítico es práctico en su operación, además es un sistema autosuficiente y no contiene impactos ambientales ni de salud, por lo que lo hace muy viable. Las investigaciones generadas a nivel laboratorio al ser traspasarlas a grande escala resultan en una brecha en resultados y eficiencias, por ello, este proyecto al ser una tecnología joven necesita continuidad y además reafirma que para experimentos de "Fotocatálisis Heterogénea Solar" es indispensable plantearlos y desarrollarlos a nivel planta piloto que sean aplicables casos reales para ayudar a prosperar este tipo de tecnologías verdes.
- La operación del sistema fotocatalítico mostró que se necesitan más pruebas operativas desde el área fotocatalítica de contacto, volumen y flujo para conocer con mayor precisión las condiciones óptimas para degradar mayor cantidad de agente contaminante.
- La técnica de inmovilización del fotocatalizador tiene una extensa gama de áreas de oportunidad desde tecnificar su elaboración e instalación, así como la ampliación del área de contacto efectiva.
- 4. Se necesita mayor evaluación de la respuesta del fotocatalizador después de ser utilizado. Ser evaluando en características físicas en cada término de experimentación permitiría tener mayor información acerca de su ciclo funcional.
- 5. Uno de los enfoques que mantiene este proyecto es trasferir la tecnología a la comunidad, por lo que su desarrollo debería ser simple de manejar, sin embargo la complejidad del agua para su uso final requiere mayor tratamiento, con ello, el sistema requiere una mayor evaluación de parámetros, agrandando el alcance del mismo, para mejorar su aplicación, ya que algunas de las variables son muy dinámicas.

- Abdel-Maksoud Y., I. E., Ramadan A., (2016). TiO2 Solar Photocatalytic Reactor Systems: Selection of Reactor Design for Scale-up and Commercialization—Analytical Review. *Catalysts*, *6*, 138.
- Akira Fujishima, X. Z. a. D. A. T. (2008). TiO2 photocatalysis and related surface phenomena. *Surface Science Reports*, 63(12), 515-582.
- Aldaz, P. (2016). Destacan producción de trucha, caroa y talipia en CDMX *El Universal* Retrieved from <u>http://www.eluniversal.com.mx/articulo/metropoli/df/2016/02/29/destacan-produccion-de-trucha-carpa-y-tilapia-en-cdmx</u>
- Álvarez, T. P. (1996). Análisis de la problemática de la producción e investigación acuícola en aguas continentales en México. Memorias de la segunda reunión de la red nacional de investigadores para acuicultura en aguas continentales. Pátzcuaro, Mich.
- Aminot A., R. F. (2001). Chlorophyll a: Determination by spectroscopic methods *ICES Techniques in Marine Environmental Sciences*. Francia: ICES Techniques in Marine Environmental Sciences.
- Bahnemann D., G. R., Cassano A. E., Dillert R., (1999). Large scale studies in solar catalytic wastewater treatment. *Catalysis Today*, 54(2-3), 267-282.
- Barrado-Moreno, M. M., Beltran-Heredia, J., & Martin-Gallardo, J. (2016a). Microalgae removal with Moringa oleifera. *Toxicon*, 110, 68-73. doi: 10.1016/j.toxicon.2015.12.001
- Barrado-Moreno, M. M., Beltran-Heredia, J., & Martin-Gallardo, J. (2016b). Microalgal removal with natural coagulants. *Phycologia*, 55(6), 688-695. doi: 10.2216/15-113.1
- Bhatnagar A., D. P. (2013). Water quality guidelines for the management of pond fish culture. *Int J Environ Sci, 3*(6), 1980–2009.
- Blanco, J. (2005). Solar Safe Water. Capitulo 17: El reactor solar fotocatalítico: estado del arte. Argentina
- Boyd, C. E. (2018). Dissolved Oxygen and Aeration in Ictalurid Catfish Aquaculture. JOURNAL OF THE WORLD AQUACULTURE SOCIETY, 41(1), 7-68.
- Bralower T., B. D. (2012). Distribution of Water on the Earth's Surface. from https://www.eeducation.psu.edu/earth103/node/701
- Bryan R., S. W., Blanchet H, Sharpe WE. (2011). Management of Fish Ponds in Pennsylvania., from http://www.water-rresearch.net/Waterlibrary/Lake/waterqualityponds.
- Chang, J., Chen, Z. L., Wang, Z., Kang, J., Chen, Q., Yuan, L., & Shen, J. M. (2015). Oxidation of microcystin-LR in water by ozone combined with UV radiation: The removal and degradation pathway. *Chemical Engineering Journal*, 276, 97-105. doi: 10.1016/j.cej.2015.04.070
- Choi, D., Yu, S., Baek, S. H., Kang, Y. H., Chang, Y. C., & Cho, H. (2016). Synthesis and algicidal activity of new dichlorobenzylamine derivatives against harmful red tides. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 21(3), 463-476. doi: 10.1007/s12257-016-0175-8
- de Almeida, C. R., Spiandorello, F. B., Giroldo, D., & Yunes, J. S. (2016). The effectiveness of conventional water treatment in removing Ceratium furcoides (Levander) Langhans, Microcystis sp and microcystins. *Water Sa*, 42(4), 606-611. doi: 10.4314/wsa.v42i4.11
- Dehghani, M. H. (2016). Removal of cyanobacterial and algal cells from water by ultrasonic waves A review. *Journal of Molecular Liquids*, 222, 1109-1114. doi: 10.1016/j.molliq.2016.08.010
- Domènech X., J. W. F., Litter Marta I. (2004). Procesos Avanzados De Oxidación Para La Eliminación De Contaminantes. from <u>http://estrucplan.com.ar/producciones/contenido-tecnico/p-efluentes-liquidos-y-gaseosos/procesos-avanzados-de-oxidacion-parte-1-procesos-avanzados-de-oxidacion-para-la-eliminacion-de-contaminantes/</u>
- FAO. (2011). Small-scale rainbow trout farming (Vol. 561). Rome FOoxígeno disuelto AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS.
- FAO. (2018). Visión general del sector acuícola nacional México. from <u>http://www.fao.org/fishery/countrysector/naso\_mexico/es</u>
- Feitz, A. J., Waite, T. D., Boyden, B. H., & Jones, G. J. (2002). Solar pilot-scale photocatalytic degradation of microcystin-LR. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 5(1), 22-26.

Feitz, A. J., Waite, T. D., Jones, G. J., & Boyden, B. H. (1999). Photocatalytic degradation of microcystin-LR: Conceptual model and pilot scale studies. *Zeitschrift Fur Physikalische Chemie-International Journal of Research in Physical Chemistry & Chemical Physics*, 213, 75-86.

Fogg E.G., T. B. (1987). Algal Cultures and Phytoplankton Ecology. E.E U.U The University of Wisconsin Press

- Green Steve, S. S. (2018). TREATING ALGAL BLOOMS IN SOURCE WATER WITH ADVANCED OXIDATION. from https://csengineermag.com/article/treating-algal-blooms-in-source-water-with-advanced-oxidation/
- Gu, N., Gao, J. L., Li, H., Wu, Y. X., Ma, Y. L., & Wang, K. T. (2016). Montmorillonite-supported with Cu2O nanoparticles for damage and removal of Microcystis aeruginosa under visible light. *Applied Clay Science*, 132, 79-89. doi: 10.1016/j.clay.2016.05.017
- Gu, N., Gao, J. L., Wang, K. T., Li, B., Dong, W. C., & Ma, Y. L. (2016). Microcystis aeruginosa inhibition by Zn-Fe-LDHs as photocatalyst under visible light. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 64, 189-195. doi: 10.1016/j.jtice.2016.04.016
- Gu, N., Gao, J. L., Wang, K. T., Zhao, Y., Li, H., & Ma, Y. L. (2016). Quaternized chitosan-intercalated montmorillonite composite for cyanobacterial bloom inhibition. *Desalination and Water Treatment*, 57(42), 19665-19676. doi: 10.1080/19443994.2015.1106350
- Henrry J. Glynn, H., Gary W. . (1999). Ingeniería Ambiental (2 ed.). México: PRENTICE HALL.
- Hoek C., M. D., Jahns H. M. (1995). *Algae: An Introduction to Phycology*. New York Cambridge University Press.
- Ibrahim, W. M., Salim, E. H., Azab, Y. A., & Ismail, A. H. M. (2016). Monitoring and removal of cyanobacterial toxins from drinking water by algal-activated carbon. *Toxicology and Industrial Health*, 32(10), 1752-1762. doi: 10.1177/0748233715583203
- Instituto Nacional de Economía Social. (2018). Acuicultura, historia y actualidad en México. from https://www.gob.mx/inaes/articulos/acuicultura-historia-y-actualidad-en-mexico
- J. S Alabaster, R. L. (1982). *Water Quality Criteria for Freshwater Fish*: Food and Agriculture Organization of the United States by Butterworths.
- J.V. DePinto, F. H. V. (1977). Nutrient Regeneration from Aerobic Decomposition of Green Algae. *Environmental Science and Technology*, 11(4).
- Jewell W. J., M. P. L. (1971). Aerobic Decomposition of Algae. *Environmental Science & Technology*, 5(10).
- Karleskint G., T. R., J. Small. (2010). *Introduction to Marine Biology*. United States of America Books/ Cole. Cengage Learning
- Klausen M. M., O. G. (2010). Pilot scale testing of advanced oxidation processes for degradation of geosmin and MIB in recirculated aquaculture. *Water Science & Technology Water Supply*, *10*(2).
- Lawson, T. B. (1995). Fundamentals of Aquacultural Engineering. New York: Chapman and Hall.
- Lawton, L. A., Robertson, P. K. J., Cornish, B., & Jaspars, M. (1999). Detoxification of microcystins (cyanobacterial hepatotoxins) using TiO2 photocatalytic oxidation. *Environmental Science & Technology*, 33(5), 771-775. doi: 10.1021/es9806682
- Li, J. H., Cao, X., Ge, Z. G., Yang, X. Y., & Zheng, Z. (2016). Flocculation of Microcystis aeruginosa by steel slag and its safety evaluation. *Journal of Applied Phycology*, 28(1), 261-268. doi: 10.1007/s10811-015-0586-5
- Liu, C., Wang, J., Cao, Z., Chen, W., & Bi, H. K. (2016). Variation of dissolved organic nitrogen concentration during the ultrasonic pretreatment to Microcystis aeruginosa. *Ultrasonics Sonochemistry*, 29, 236-243. doi: 10.1016/j.ultsonch.2015.09.017
- Liu, S. L., Wang, W. W., Liu, F., Li, H. Y., Liu, J. S., & Yang, W. D. (2016). Removal of Two Species of Harmful Algae Using Gramine Modified Montmorillonite. *Bulletin of Environmental Contamination* and Toxicology, 96(4), 540-543. doi: 10.1007/s00128-016-1758-y
- Liu, Y., Cao, X. H., Yu, Z. M., Song, X. X., & Qiu, L. X. (2016). Controlling harmful algae blooms using aluminum-modified clay. *Marine Pollution Bulletin*, 103(1-2), 211-219. doi: 10.1016/j.marpolbul.2015.12.017
- Luis F.Garcés, E. A. M., Jorge J.Santamaría. (2004). La fotocatálisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales. *Revista Lasallista de Investigación*, 1(1), 83-92.
- M.G.M. Alama, N. J., L. Thalibc, B. Weia, T. Maekawaa. (2001). Effects of environmental factors on the seasonally change of phytoplankton populations in a closed freshwater pond. *Environment International*(27), 363-371.
- Mendez-Arriaga, F. R.-H., Leopoldo; Caballero-Ruiz, Alberto; Zanella, Rodolfo; Almanza Rafael,. (2018). México Patent No.

Nowotny, J. (2012). Oxide semiconductors for solar energy conversion—titaniumdioxide. J Solid State Electrochem, 16.

- Ohama Y., D. V. G. (2011). Application of Titanium Dioxide Photocatalysis to Construccion Materials.
- Olsen, B. K., Chislock, M. F., & Wilson, A. E. (2016). Eutrophication mediates a common off-flavor compound, 2-methylisoborneol, in a drinking water reservoir. *Water Research*, 92, 228-234. doi: 10.1016/j.watres.2016.01.058
- Pestana, C. J., Edwards, C., Prabhu, R., Robertson, P. K. J., & Lawton, L. A. (2015). Photocatalytic degradation of eleven microcystin variants and nodularin by TiO2 coated glass microspheres. *Journal of Hazardous Materials*, 300, 347-353. doi: 10.1016/j.jhazmat.2015.07.016
- PHILMINAQ. Water Quality Criteria and Standards for Freshwater and Marine Aquaculture Anexo. Philippines.
- Rakshit Ameta, S. B., Aarti Ameta and Suresh C. Ameta. (2013). Photocatalytic degradation of organic pollutants: a review *Materials Science Forum*, 734, 247-272.
- Reynolds, C. S. (2006). *Ecology of Phytoplankton*. United States of America by Cambridge University Press, New York: Cambridge University Press 2006.
- Roberto Andreozzi, V. C., Amedeo Insola, Raffaele Marotta. (1999). Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis*, 53, 51-59
- Salgado, I. (2011). Diseño, construcción y puesta en marcha de una planta solar de degradación fotocatalítica de aguas contaminadas. (Doctor en Ingeniria ), Universidad Nacional Autónoma de México Morelos, México
- Sedano Vera F., A. C. V. (2016). *Calidad del agua en sistemas de recirculación para la acuicultura (SRA) marina.* El Puerto de Santa María.
- Shephard, G. S., Stockenstrom, S., de Villiers, D., Engelbrecht, W. J., & Wessels, G. F. S. (2002). Degradation of microcystin toxins in a falling film photocatalytic reactor with immobilized titanium dioxide catalyst. *Water Research*, 36(1), 140-146. doi: 10.1016/s0043-1354(01)00213-5
- Sink, T. (2014). Managing and Controlling Algae in Ponds. Texas A&M University: Wiler- BlackWell.
- Su, J. F., Shao, S. C., Huang, T. L., Ma, F., Lu, J. S., & Zhang, K. (2016). Algicidal effects and denitrification activities of Acinetobacter sp. J25 against Microcystis aeruginosa. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(1), 1002-1007. doi: 10.1016/j.jece.2016.01.003
- Su, J. F., Shao, S. C., Ma, F., Lu, J. S., & Zhang, K. (2016). Bacteriological control by Raoultella sp R11 on growth and toxins production of Microcystis aeruginosa. *Chemical Engineering Journal*, 293, 139-150. doi: 10.1016/j.cej.2016.02.044
- Suresh Ameta, R. A. (2018). Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Emerging Green Chemical Technology India Candice Janco
- Tidwell J. H. (2012). Aquaculture Production Systems. United States: John Wiley & Sons Inc.
- Tumsri, K., & Chavalparit, O. (2011). Optimizing Electrocoagulation-electroflotation Process for Algae Removal. In Y. Dan (Ed.), *Environmental Science and Technology*, *Pt 2* (Vol. 6, pp. 452-456).
- Valdelamar J. (2017). México, el quinto país que más consume agua. from <u>http://www.elfinanciero.com.mx/economia/mexico-el-quinto-pais-que-mas-consume-agua</u>
- Vega D. (2017). ¿Qué pez en la CDMX? México: Investigaciones Especiales Uno TV.
- Vinodkumar, E., Cristiana, D. V., Jenny, S., Detlef, B., & C., P. S. (2015). Visible-light activation of TiO2 photocatalysts: Advances in theory and experiments. *Photochemistry and Photobiology*, 25, 1-29.
- Wang, S. L., Ma, W. H., Fang, Y. F., Jia, M. K., & Huang, Y. P. (2014). Bismuth oxybromide promoted detoxification of cylindrospermopsin under UV and visible light illumination. *Applied Catalysis B-Environmental*, 150, 380-388. doi: 10.1016/j.apcatb.2013.12.016
- Wang, Z. P., Chen, Y. Q., Xie, P. C., Shang, R., & Ma, J. (2016). Removal of Microcystis aeruginosa by UVactivated persulfate: Performance and characteristics. *Chemical Engineering Journal*, 300, 245-253. doi: 10.1016/j.cej.2016.04.125
- Xu, L., Huo, M. X., Yang, W., Zhou, D. D., & Huo, H. L. (2016). Klebsiella pneumoniae metabolites enhance Microcystis aeruginosa biomass flocculation. *Chemistry and Ecology*, 32(9), 858-871. doi: 10.1080/02757540.2016.1201080
- Yan, S. W., Jia, A., Merel, S., Snyder, S. A., O'Shea, K. E., Dionysiou, D. D., & Song, W. H. (2016). Ozonation of Cylindrospermopsin (Cyanotoxin): Degradation Mechanisms and Cytotoxicity Assessments. *Environmental Science & Technology*, 50(3), 1437-1446. doi: 10.1021/acs.est.5b04540
- Yang, X., Wu, C. R., He, Y., Zhang, B. R., & Li, F. T. (2010). Removal effects and mechanisms of Microcystic aeruginosa by Chitosan-modified Adsorbent. In F. M. Jin, Q. Zhou, B. Wu & L. Xie (Eds.), 2nd

*International Symposium on Aqua Science, Water Resource and Low Carbon Energy* (Vol. 1251, pp. 125-+).

- Yoshio Nosaka, A. N. (2016). *Introduction to Photocatalysis: From basic science to applications*. Cambridge, UK: The Royal Society of Chemistry.
- Zhang, C. Y., Fu, D. G., & Gu, Z. Z. (2009). Degradation of microcystin-RR using boron-doped diamond electrode. *Journal of Hazardous Materials*, 172(2-3), 847-853. doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.07.071
- Zhang, S. H., Zhang, S. Y., & Li, G. (2016). Acorus calamus root extracts to control harmful cyanobacteria blooms. *Ecological Engineering*, *94*, 95-101. doi: 10.1016/j.ecoleng.2016.05.053

# 11. ANEXO 1

			1				
Año	Titulo	Alga o Toxina	% Removido	Complemento	Ref.		
		Fo	tocatálisis	·	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		
1991	Detoxification of mycroci stins (cyanobacterialhepatotox ins) using TiO <sub>2</sub> photocatalytic oxida tion	Microcistina-LR	Mineraliza el 10% de la toxina.	Examina la aplicabilidad de la degradación en una matriz natural orgánico-acuosa usando TiO <sub>2</sub> como fotocatalizador.	(Lawton, Robertson, Cornish, & Jaspars, 1999)		
1999	Photocatalytic degradati on of microcystin-LR: Conceptual model and pilot scale studies	Microcistina-LR	96%	Con TiO <sub>2</sub> en un reactor solar fotocatalítico de lecho fijo.	(Feitz, Waite, Jones, & Boyden, 1999)		
2002	Degradation of microcyst in toxins in a falling filmphotocatalytic reactor with immobilized titanium dioxide catalyst	Microcistina-RR y Microcistina-LR	10% en 16 minutos máximo	El reactor con lámina de fibra de vidrio impregnada con (TiO2) mientras se irradiaba de lámparas germicidas UV- C.	(Shephard, Stockenstrom, de Villiers, Engelbrecht, & Wessels, 2002)		
2002	Solar pilot-scale photocatalytic degradation of microcystin-LR	Microcistina-LR	2.8 -2.8 % mineraliza ción a C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Fotocatálisis con TiO <sub>2</sub> . El reactor fotocatalítico se envasa aleatoriamente con anillos Raschig cerámicos recubiertos con TiO <sub>2</sub> .	(Feitz, Waite, Boyden, & Jones, 2002)		
2009	Photocatalytic degradation of microcystin-LR: Conceptual model and pilot scale studies	Microcistina-LR	96 % en 100 mL	Recopilación.	(Feitz et al., 1999)		
2014	Bismuth oxybromide promoted detoxification of cylindrospermopsin under UV and visible light illumination	Cilindrospermop- sina	86.8% y 63.5 %	Oxibromuro de bismuto (BiOBr) bajo luz UV y luz visible.	(S. L. Wang, Ma, Fang, Jia, & Huang, 2014)		
2015	Photocatalytic degradation of eleven microcystin variants and nodularin by TiO2 coated glass microspheres	Microcistina y nodularina	30 % en 10 minutos	$TiO_2$ revestido sobre esferas de vidrio: Camas recubiertas de silica 17% $TiO_2$ en un reactor por lote.	(Pestana, Edwards, Prabhu, Robertson, & Lawton, 2015)		
Tratamiento con ozono							
2015	Oxidation of microcystin- LR in water by ozone combined with UV radiation: The removal and degradation pathway	Microcistina-LR	99.5% por 1mg/L	Proceso combinado de UV/O <sub>3</sub> .	(Chan g et al., 2015)		
2016	Ozonation of Cylindrospermopsin	Cilindrospermop-	70 % en 48 horas	Tratamiento bajo ozono.	(Yan et al., 2016)		

2009	(Cyanotoxin): Degradation Mechanisms and Cytotoxicity Assessments Degradation of microcystin-RR using	Microcystis aeruginosa	99%	Electrodo de diamante dopado con boro (BDD) bajo	(C. Y. Zhang, Fu, & Gu,
	boron-doped diamond electrode			condiciones galvanostáticas.	2009)
		Fl	oculación		
2010	Removal effects and mechanisms of Microcystis aeruginosa by Chitosan-modified Adsorbent	Microcystis aeruginosa		Coagulante natural : Chitosán con una arcilla modificada.	(Yang, Wu, He, Zhang, & Li, 2010)
2016	Klebsiella pneumoniae metabolites enhance Microcystis aeruginosa biomass flocculation	Microcystis aeruginosa		Floculación a través de biofloculante: Klebsiella Pneunmoniae.	(Xu, Huo, Yang, Zhou, & Huo, 2016)
2016	Quaternized chitosan- intercalated montmorillonite composite for cyanobacterial bloom inhibition	Oscillatoria		Bioalguicida de chitosan cuaternizado y montmorillonita.	(Gu, Gao, Wang, Zhao, et al., 2016)
2016	Acorus calamus root extracts to control harmful cyanobacteria blooms	Células: i)Cianobacteria ii)Clorofita iii)Bacillariofita	i)80.4%, ii) 88.9%, iii)89.8%	Coagulante natural: Extracto de las raíces de A. Calamus.	(S. H. Zhang, Zhang, & Li, 2016)
2016	Flocculation of Microcystis aeruginosa by steel slag and its safety evaluation	Microcystis Aeruginosa	Entre 93.8 y 92.6 %	Floculante "Steel slag" que es el subproducto de la producción de acero y contiene acero, calcio y silica (SiO <sub>2</sub> )	(Li, Cao, Ge, Yang, & Zheng, 2016)
2016	Microalgae removal with moringa oleifera	Chlorella, Microcystis, Oocystis y Scenedesmus		Coagulante natura:l Moringa oleifera.	(Barrado- Moreno, Beltran- Heredia, & Martin- Gallardo, 2016a)
2016	Microalgal removal with natural coagulants	Chlorella, Microcystis, Oocystis, Scenedesmus	90%	Coagulante natural: Tanino (Tanfloc).	(Barrado- Moreno, Beltran- Heredia, & Martin- Gallardo, 2016b)
2016	Controlling harmful algae blooms using aluminum- modified clay	Aureococcus anophagefferens	Desde 20% hasta el 90%.	Arcilla modificada con cloruro de aluminio (AC-MC), arcilla modificada con sulfato de amonio (AS-MC) y arcilla	(Y. Liu, Cao, Yu, Song, & Qiu, 2016)

				modificada con policloruro de		
				aluminio (PAC-MC).		
2016	Removal of Two Species	Chattonella		Montmorillonitas modificadas	(S. L. Liu et	
	of Harmful Algae Using	marina y		con gramina (gramina-MMT)	al., 2016)	
	Gramine Modified	Alexandrium				
	Montmorillonite	tamarense				
		Ondas		S		
2016	Removal of cyanobacterial and algal cells from water by ultrasonic waves - A review	M. aeruginosa A. flos-aquae S. suspicatus Melosira sp. S. platensis Synechococcus spp. A. circinalis Chlorella spp Chlorophyceae spp. <b>Cianotoxinas:</b> Anatoxin-a Anatoxin-a(s) Saxitoxina Microcistina – LR Nodularina Cylindrospermop	Varía de acuerdo a la toxina o alga de estudio.	Ondas ultrasónicas.	(Dehghani, 2016)	
2016	Variation of dissolved organic nitrogen concentration during the ultrasonic pretreatment to Microcystis aeruginosa	Microcystis aeruginosa	90%	Tratamiento ultrasónico.	(C. Liu, Wang, Cao, Chen, & Bi, 2016)	
	Tratan	niento convencion	al en plantas	tratadoras de agua	1	
2016	The effectiveness of	i)Microcistina sp.	i) 99.84%	Tratamiento convencional en	(de Almeida,	
	conventional water treatment in removing Ceratium furcoides (Levander) Langhans, Microcystis sp. and microcystins	ii)Ceratium furcoides iii) Clorofila "a"	ii)99.11% iii)98.12%	una planta de tratamiento de agua en Brasil, llamada Caxias do Sul.	Spiandorello, Giroldo, & Yunes, 2016)	
Alguicidas						
2016	Synthesis and algicidal activity of new dichlorobenzylamine derivatives against harmful red tides	C. polykrikoides, H. akashiwo, C. marina, y H. circularisquama		Compuesto número 33 y 34 de la serie de 65 componentes sintetizados derivados del diclorobencil- amina (dichlorobenzylamine).	(Choi et al., 2016)	
2016	Algicidal effects and denitrification activities of Acinetobacter sp. J25 against Microcystis aeruginosa	Microcystis Aeruginosa		Acinetobacter sp.	(Su, Shao, Huang, et al., 2016)	

2016	Bacteriological control by Raoultella sp R11 on growth and toxins production of Microcystis aeruginosa	Microcystis Aeruginosa	92.21%	Raoultella sp R11.	(Su, Shao, Ma, Lu, & Zhang, 2016)	
		Carb	ón Activado			
2015	Monitoring and removal of cyanobacterial toxins from drinking water by algal-activated carbon	Monitorean 72 tipos de algas, como: Ankistrodesmus falcatus, Scenedesmus acutiformis, Cyclotella meneghiniana, y Synedra ulna. Con mayor enfoque a: Microcistina (LR, YR, RR)	Varían de acuerdo al tipo de alga y/o toxina.	Carbón activado aplicado en columnasa distintas formas.	(Ibrahim, Salim, Azab, & Ismail, 2016)	
Control de nutrientes						
2016	Eutrophication mediates a common off-flavor compound, 2- methylisoborneol, in a drinking water reservoir	Microcystis aeruginosa		Manipulación de la concentración de nitrógeno y fosforo en conjunto con 2 -methylisoborneol (MIB).	(Olsen, Chislock, & Wilson, 2016)	

Métodos Híbridos						
2011	Optimizing Electrocoagulation- electroflotation Process for Algae Removal	Microalga: Chlorella Vulgaris	96.0 - 98.1%.	Electrocoagulación y electro flotación	(Tumsri & Chavalparit, 2011)	
2016	Removal of Microcystis aeruginosa by UV- activated persulfate: Performance and characteristics	Microcystis aeruginosa	98.2%	UV-Persulfato Activado	(Z. P. Wang, Chen, Xie, Shang, & Ma, 2016)	
2016	Montmorillonite- supported with Cu2O nanoparticles for damage and removal of Microcystis aeruginosa under visible light	Microcystis Aeruginosa	97%	Coagulante con fotocatálisis: La montmorillonita (mineral de arcilla de aluminosilicato estratificado) soportado en nanoparticulas de Cu <sub>2</sub> O sensible a la luz UV.	(Gu, Gao, Li, et al., 2016)	
2016	Microcystis aeruginosa inhibition by Zn-Fe-LDHs as photocatalyst under visible light	Microcistis Aeruginosa	80 % ±	Fotorreacción promovida por un alguicida de Zn-Fe y dobles hidróxidos en capas (Zn-Fe LDHs) sensible a la luz UV.	(Gu, Gao, Wang, Li, et al., 2016)	

# 12. ANEXO 2

Descripción de los equipos de medición y mantenimiento con base experiencia al operar el reactor CPC



Operación del equipo de medición para su toma de registros de temperatura,

- pH, conductividad y oxígeno disuelto en el reactor CPC.
- 1) Encender los equipos
  - Presionar para los 2 reguladores "ON".
  - Encender el computador.
  - Encender los tres equipos, donde el botón de encendido que se encuentra en la parte superior del equipo.
- 2) Configuración de las ventanas en el computador para cada uno de los equipos
  - Abrir las tres ventanas de control para cada uno de los equipos: 5521, 5522 y 5421.
  - Presionar "Configuración" para cada una de las ventanas y establecer el tiempo de toma de datos. Nota: Es importante siempre configurar el tiempo para que pueda el equipo mandar los datos medidos, no saltarse este paso. independientemente de haberlo realizado con anterioridad). Seleccionar "Aceptar".
- 3) Inicio de registro en el equipo:
  - Presionar: Display

- Seleccionar GPC (buenas practicas).
- Inicio de Registro (comienza a registrar dentro de la memoria del equipo).
- 4) Sincronización de los equipos con el computador:
  - En las ventanas de control para cada uno de los medidores seleccionar "Conectar".

Nota a: Es importante que este paso sea posterior realizarse el inicio de registro equipo, sí se realiza antes, no se efectuara correctamente la sincronización.

Nota "b: Es importante que los registros de cada uno de los medidores se efectúen en un tiempo cercano, por lo que la sincronización se debe efectuar lo más rápido posible, o bien, generar la sincronización desfasada pero que en un "n" registro se sincronicen los 3 equipos.

- 5) Guardar datos de medición registrados:
  - En el equipo, seleccionar la opción "Parar registro". Posteriormente seleccionar "Guardar ".
  - En el computador, seleccionar la opción "Desconexión". En la parte inferior de la ventana apareceré la opción "Guardar" se selecciona y abrirá una ventana emergente, donde se podrá guardar como .xlx con el nombre que se requiera.

Calibración y Mantenimiento de los electrodos

### I) Calibración

Es recomendable que antes de cada medición sea calibrado el equipo, aunque dependerá de las condiciones que se encuentre.

Potenciómetro:

- I. Manualmente
  - 1) Preparación de las soluciones buffer de 7.010, 4.040 y 10.010 y solución limpiadora.
  - Lavar únicamente con agua y secar los recipientes de cada uno de los buffer correspondientes.
  - 3) Vaciar las soluciones en recipientes hasta llegar a la marca "4cm" que contiene el recipiente

- 4) Ordenarlas de la siguiente forma: i) Solución limpiadora ii) 7.010 iii) 4.040 y iv) 10.010.
- II. En el equipo:
- 1) Seleccionar la opción "Cal".
- Sumergir el electrodo a la solución 7.010, esperar a que el equipo acepte la calibración y observar que en el equipo la tome como efectiva y aparezca en el recuadro de calibración, como Tampón aceptado.

2.1 Aparecerá la opción de aceptar para el registro del tampón. Seleccionar "Aceptar".

2.2 Sumergir el electrodo rápidamente en la solución limpiadora y sacudir levemente para eliminar exceso de dicha solución

3) En el equipo aparecerá la siguiente calibración con la solución buffer 4.040.

3.1 Sumergir el electrodo en la solución 4.040,

3.2 Esperar a que aparezca en el recuadro de calibración y Seleccionar "Aceptar"

3.3 Sumergir el electrodo rápidamente en la solución limpiadora y sacudir levemente para eliminar exceso de dicha solución.

- 4) En el equipo aparecerá la siguiente calibración con la solución buffer 10.010.
  - 4.1 Sumergir el electrodo en la solución 10.010.

4.2 Esperar a que aparezca en el recuadro de calibración y Seleccionar "Aceptar"5) Una vez que se calibró con las 3 soluciones, aparecerá la opción de "Guardar" la calibración. Seleccionar.

### Oxígeno disuelto

- I. Manualmente
  - 1) Seleccionar la opción "Cal".
  - Automáticamente se seleccionara el orden a calibrar empezando por 100% de saturación de oxígeno y por ultimo 0% de oxígeno. En la pantalla del equipo te lo sugerirá en la parte izquierda a mitad de la pantalla del equipo.
- 3) Al aire 100%, dejar el cátodo este en contacto con el aire.
  - 3.1 Esperar a que el equipo marque como estable la medición de % de oxígeno para la calibración.

3.2 Para guardar la calibración, seleccionar "Guardar".

Nota: Es necesario repetir los puntos 3.1 y 3.2 con la finalidad de que la referencia de % de calibración al estabilizarse la medición llegue a un valor 97 %± de oxígeno.

- 4) Para calibrar a 0 % de oxígeno. La pantalla te marcara que es el turno de calibración de este.
  - 4.1 Introducir el cátodo a la solución frescamente preparada.
  - 4.2Esperar a que el equipo marque en la pantalla 0% ± de oxígeno y que se mantenga estable dicha medición.
  - 4.3 Para guardar la calibración, seleccionar "Guardar".
- II) Mantenimiento

### Potenciómetro:

- 1) Limpiar con agua limpia y destilada el electrodo.
- 2) Sumergir en la solución HI7082S cuando en la calibración tarde.
- 3) Resguardar el electrodo con su tapa de almacenamiento con agua limpia.
- 4) Solución dentro del electrodo.
- 4.1 Verificar la cantidad presente de solución del electrodo cada 3 semanas el mínimo que debe tener es <sup>3</sup>/<sub>4</sub> de totalidad del tamaño del electrodo.
- 4.2 Rellenar en su totalidad antes de que llegue al mínimo de solución.

### Oxígeno disuelto

- 1) Cambio de membrana-tapón cuando se encuentre dañada (rota o rasgada):
  - 1.1 La membrana está unida en la parte inferior a un recubrimiento cilíndrico, enroscado al cátodo para desenroscarlo se debe girar en el sentido de las manecillas del reloj.
  - 1.2El remplazo de la membrana-tapón, en la parte donde tiene la apertura para enroscar al cátodo, introducir la rosquilla de plástico, la cual debe estar muy cercana al límite entre la parte lisa del cilindro y las marcas que sirven para enroscar.

- 1.3 Rellenar la membrana- tapón con la solución H17041S, hasta que toque la rosquilla de plástico.
- 1.4 Verificar que no exista burbujas en la solución dentro de la membrana- tapón, si es así, dar unos pequeños golpes al cilindro para que las burbujas se eliminen.
- 1.5Con precaución enroscar la membrana- tapón al cátodo, se derramara un poco la solución, es normal.

Nota: Mientras se está enroscando verificar que no exista burbujas entre la membrana y el cátodo, ya que esto alteraría las mediciones, si permanecen burbujas desenroscar nuevamente la membrana- tapón y dar pequeños golpes nuevamente hasta que ya no existan las burbujas entre la membrana y el cátodo.

2) Realización de la solución para 0% de Oxígeno disuelto.

2.1 Para su preparación se debe utilizar una botella negra, ya que la solución es fotosensible.

Solución de 0% de oxígeno disuelto se puede reutilizar de 2 o 3 veces.

- 3) Cátodo
  - 3.1 Una vez al mes realizar la limpieza en el cátodo, para eliminar el óxido de aluminio. No limpiar con papel, no tocar, solo enjuagar.

## 13. ANEXO 3

Descripción y forma de uso del sistema fotovoltaico con base a la experiencia de la operación del reactor CPC



Figura 13-1 Componentes del equipo fotovoltaico.

- 1. Panel de control
- 2. Interruptor 1 (Paneles- Batería)
- 3. Interruptor 2 (Batería- Inversor)
- 4. Interruptor 3 (Inversor- Clavija de Suministro 2 y 3)
- 5. Interruptor 4 (Sin función, se reemplazó por interruptor 3)
- 6. Caja contenedora de Batería 1

- 7. Clavija 1
- 8. Clavija 2 y 3
- 9. Inversor
- 10. Botones de seguridad para protección interna
- 11. Paneles Fotovoltaicos
- 12. Batería 2

Arranque de suministro de energía por medio de paneles fotovoltaicos

### Pre Arranque

- 1. Suministrar energía a la batería. En el siguiente orden subir interruptor 1 y posteriormente el 2, no debe cambiarse el orden.
- Dejar esta configuración mínimo 1 día completo. Ya que la batería debe cargarse completamente, se sabrá ello cuando en el panel de control se observe el valor de 14.4 V.
- 3. La batería estará cercana a su descarga cuando el panel de control marque 10.7 V.

### Arranque

- 1. Conexiones: Verificar que las conexiones 1, 2 y 3, se encuentren bien establecidas.
- Batería: Revisar en el panel de control que esté totalmente abastecida la carga de la batería.
- 3. Subir interruptores empezando por el 1, 2 y por último el 3. Sí ya están encendidos el 1 y el 2, únicamente se acciona el 3. *Ilustración 11-1.*
- Para apagar el sistema, únicamente se apagara el interruptor 3, de lo contrario, la batería no seguirá almacenando energía para la siguiente ocasión que sea utilizado.

Nota: Cuando en el panel de control se encuentre un valor de 10.7 V, la energía de la batería esta por agotarse, por lo que el inversor emitirá un sonido de alerta y se deberá apagar el interruptor 3, que es proporciona la energía a los equipos y reactor.



Figura 13-2 Forma en que los interruptores y panel de control deben observarse al encender el sistema fotovoltaico

Colocación de válvulas y encendido de bomba





Figura 13-3 Válvulas del reactor fotocatalítico

- 1. Válvula de regulación para el flujo de entrada proveniente de la bomba sumergible.
- 2. Válvula de desagüe.
- 3. Válvula de paso de agua para equipos de medición.
- 4. Válvula de freno de agua para equipos de medición.
- 5. Válvula de descarga delantera.
- 6. Válvula de descarga trasera.

Colocación de válvulas para arranque del reactor fotocatalítico

1. Las válvulas 3, 4 y 6 mantener abiertas en su totalidad.

1.1 Las válvulas 3 y 4, se cerraran cuando los electrodos de medición necesiten calibración o modificación alguna.

- 2. Válvulas 2 y 5, mantener cerradas.
- 3. Válvula 1, abrir de acuerdo al flujo en el que se debe de operar.