



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

MODELIZACIÓN Y SIMULACIÓN DE LA COSECHA POR OZONO-FLOTACIÓN DE
MICROALGAS CULTIVADAS EN AGUA RESIDUAL PARA LA PRODUCCIÓN DE
BIOCOMBUSTIBLES

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

PRESENTA:
I.Q. LEONEL ROJAS ROMERO

TUTOR PRINCIPAL
DRA. MARÍA TERESA ORTA LEDESMA, INSTITUTO DE INGENIERÍA

COMITÉ TUTOR:
DR. VICTOR MANUEL LUNA PABELLO, FACULTAD DE QUÍMICA
M.C. GLORIA MORENO RODRÍGUEZ, INSTITUTO DE INGENIERÍA

MÉXICO, CIUDAD DE MÉXICO, FEBRERO, 2019



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

Presidente: M.C. Vicente Fuentes Gea
Secretario: Dr. Víctor Manuel Luna Pabello
1er Vocal: Dr. Ignacio Monje Ramírez
2do Vocal: M.C. Gloria Moreno Rodríguez
3er Vocal: Dra. María Teresa Orta Ledesma

Lugar o lugares donde se realizó la tesis: **Instituto de Ingeniería, UNAM**

TUTOR DE TESIS:

Dra. María Teresa Orta Ledesma

FIRMA



El trabajo experimental fue realizado en el Laboratorio de Ingeniería Ambiental del Instituto de Ingeniería de la UNAM que cuenta con certificado de conformidad otorgado por el organismo acreditado Certificación Mexicana, S.C., por haber implementado y mantener un Sistema de Gestión de la Calidad de conformidad con los requisitos de la norma internacional ISO 9001:2015

**No. de Certificado CMX C SGC 155 2017, válido en el período del
09 de noviembre de 2017 al 09 de noviembre de 2020**

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) por su labor en mi formación académica y profesional

Al Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería de la UNAM, por el apoyo y la formación que me brindo en mis estudios de maestría otorgándome la oportunidad de exponer un trabajo experimental en el 6th Congress on Green Process Engineering en el INP de Tolouse, Francia.

Al Instituto de Ingeniería de la UNAM por las facilidades prestadas para la realización de esta tesis.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (Conacyt) por la beca proporcionada para la realización de mis estudios de maestría.

A la Dra. María Teresa Orta Ledesma por su gran apoyo y mentoría que me ha brindado como mi tutora de tesis.

Al Dr. Victor Manuel Luna Pabello, M.C. Gloria Moreno Rodríguez por las aportaciones que le brindaron a este trabajo como miembros del Comité Tutorial.

Al Dr. Ignacio Monje Ramírez y al M. C. Vicente Fuentes Gea por sus aportaciones y correcciones al trabajo como miembros de Comité Tutorial Ampliado.

Al Dr. Martín Rivera Toledo de la Universidad Iberoamericana y al M. C. Gonzalo Figueroa Torres de University of Manchester, por el asesoramiento y apoyo en el diseño del código de optimización para la calibración del modelo.

A la Dra. Sharon Belinda Velásquez Orta de New Castle University por su aportación, asesoramiento y mentoría para este trabajo.

A la M. C. Isaura Yañez Noguez por el apoyo brindado para el trabajo de laboratorio.

A Cesar Rocha, Isaac Nava, Carlos Aranda, Axayacalt Luna, Gislayne Oliveira y Teresa Valeriano por el apoyo que me brindaron en el laboratorio para mi parte experimental.

Dedicatoria.

A mis padres Javier y María Josefina porque sin ellos no estaría donde estoy ahora. Gracias a su incondicional apoyo y guía he podido dar este paso en mi vida.

A mis hermanos Cristian y Francisco por siempre alentarme a ir hacia adelante y acompañarme en mi esta larga trayectoria.

A mi hija Regina, porque desde que llego a mi vida se volvió mi mayor motivación.

A Citlali Oropeza por el apoyo que me ha dado para superarme y cuidar a mi familia

A la Dra. Estela Romero Álvarez por el apoyo que le ha brindado a mi familia y la ayuda económica que me brindo para poder exponer en congreso internacional.

A mis compañeros del Posgrado y del Instituto de Ingeniería de la UNAM: Carlos Aranda, Cesar Rocha, Lucia Daniela García, Isaac Nava, Tania Escarcega, Arnold Ramírez, Mónica Pérez, Dangelo Sandoval, Teresa Valeriano, Itzel Cruz y Andrea Hernández.

Índice	
Índice de Figuras	5
Índice de Tablas	7
Resumen	8
Justificación	9
Objetivo	10
Objetivos específicos	10
Capítulo 1. Marco teórico	11
1.1 Bioenergía en el mundo y problemática energética	11
1.2 Biocombustibles en México	13
1.3 Clasificación de los biocombustibles	13
1.4 Biocombustibles a partir de microalgas	15
1.5 Cultivo de microalgas en agua residual	16
1.6 Métodos de cosecha para microalgas	16
1.7 Flotación de microalgas	18
1.8 Ozono-flotación de microalgas	22
1.9 Modelización y simulación	24
1.10 Modelización de la flotación	26
1.10.1 Modelos cinéticos	28
1.10.2 Modelización de la flotación de microalgas	29
1.11 Modelización de reactores de ozonación	31
1.11.1 Modelos de reactores	31
1.11.2 Balance de materia en reactores	33
1.11.3 Cinética química	34
1.11.4 Química del ozono en el agua	35
1.11.5 Usos del ozono en tratamiento de aguas residuales	38
1.11.6 Efectos del ozono con las microalgas	39
1.11.7 Transferencia de masa en reactores de ozonación	40
1.11.8 Cálculo de coeficientes de transferencia de masa	42

1.11.9 Cálculo de coeficientes de transferencia de masa con reacción química	43
1.11.10 Estudios previos de modelización de reactores de ozonación para tratamiento de agua	46
Capítulo 2. METODOLOGÍA	48
2.1 Microalgas a cosechar	48
2.2 Ozono-flotación de microalgas	48
2.3 Determinación de lípidos y carbohidratos de la biomasa cosechada	50
2.4 Eficiencia de recuperación de microalgas y pérdidas de biomasa por ozonación	50
2.5 Propuesta del modelo	51
2.5.1 Bases teóricas y suposiciones	51
2.5.2 Descripción de las ecuaciones y variables	52
2.5.3 Balances de materia en la columna de ozono-flotación	55
2.6 Simulación con el modelo propuesto	58
2.7 Calibración del modelo y minimización de la función objetivo	59
2.8 Índice de concordancia y cálculo de errores estadísticos	61
Capitulo 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	65
3.1 Simulación de la ozono-flotación de microalgas con modelo calibrado	65
3.2 Recuperación de la biomasa cosechada por ozono-flotación y cantidad de lípidos y carbohidratos	81
Capitulo 4. CONCLUSIONES	85
Referencias	86
Anexos	94
Anexo I. Código del modelo en Matlab	94

Índice de Figuras	
Figura 1. Distribución de las fuentes de energía en el mundo y uso de bioenergía en el año 2014. (REN 21, 2016)	11
Figura 2. Producción mundial de biocombustibles líquidos (REN 21, 2016)	12
Figura 3. Generación mundial de bioenergía. (REN 21, 2016)	12
Figura 4. Estructura de la producción de energía primaria, 2013. (SENER, 2014)	13
Figura 5. Procesamiento de la biomasa (Dragone et al., 2010)	15
Figura 6. Mecanismos que intervienen en la flotación de microalgas con surfactantes (Alhattab and Brooks, 2017)	18
Figura 7. Etapas del proceso de flotación (Alhattab and Brooks, 2017)	19
Figura 8. Diagrama esquemático de proceso para una planta de flotación con aire disuelto convencional (Edzwald, 2010)	19
Figura 9. Diagrama de equipo de flotación con aire disuelto (Edzwald, 2010)	20
Figura 10. Diagrama de equipo de flotación con aire disperso (Alhattab and Brooks, 2017)	21
Figura 11. Flotación de microalgas <i>Tribonema minus</i> con aire disuelto sin adición de floculantes (Wang et al. 2013)	22
Figura 12. Ozono-flotación de microalgas (Rodríguez Muñiz, 2015)	23
Figura 13. Pasos para el planteamiento de un modelo	25
Figura 14. Clasificación general de los modelos de flotación en base a los procesos globales y subprocesos ocurridos en la flotación (Gharai and Venugopal, 2016).	27
Figura 15. Eficiencia de cosecha por flotación de la microalga <i>C. zoofingiensis</i> con diferentes dosis de coagulantes.	30
Figura 16. Micrografías de flóculos formados de la microalga <i>C. zoofingiensis</i> en una columna de flotación con diferentes dosis de aluminio como coagulante	30
Figura 17. Aspectos a considerar para modelar reactores	31
Figura 18. Tipos de reactores ideales utilizados en tratamiento de aguas residuales.	32
Figura 19. Micrografías electrónicas de barrido de microalgas con y sin aplicación de ozono (Edzwald & Paralkar, 1992)	40

Figura 20. Modelo de la doble capa o doble resistencia con gradiente de concentración (Shimada & Watson, 2011)	41
Figura 21. Factor de aceleración (E) para distintos valores del número de Hatta y el factor N_2 . (Santamaría et al., 2002)	45
Figura 22. Cultivo observado en el microscopio	48
Figura 23. Arreglo experimental para la ozono flotación de microalgas	49
Figura 24. Columna de flotación y colector de biomasa	49
Figura 25. Algoritmo de simulación mediante el modelo propuesto	58
Figura 26. Algoritmo de calibración	60
Figura 27. Variación de los SST en la columna de ozono-flotación	67
Figura 28. Columna de ozono-flotación a través del tiempo	68
Figura 29. Muestras obtenidas de la columna de ozono-flotación a diferentes tiempos	69
Figura 30. Gráfica de concentraciones experimentales de SST vs concentraciones calculadas por el modelo	70
Figura 31. Variación de la DQO en la columna de ozono-flotación	71
Figura 32. Concentraciones del modelo vs concentraciones experimentales para la DQO soluble	72
Figura 33. Concentración de ozono a la salida del gas	73
Figura 34. Concentraciones del modelo vs concentraciones experimentales para el ozono en fase gaseosa	74
Figura 35. Concentración de ozono en la fase líquida en la columna	75
Figura 36. Concentraciones del modelo vs concentraciones experimentales para el ozono disuelto	76
Figura 37. Proteínas en las columna de ozono-flotación	77
Figura 38. Valores calculados vs valores experimentales para la concentración de proteínas	78
Figura 39. DQO total en la columna de ozono-flotación	79
Figura 40. Valores calculados vs valores experimentales para la concentración de DQO total	80
Figura 41. Balance de materia de los SST después de la ozono-flotación	82
Figura 42. Porcentajes de remoción de los SST en la ozono-flotación	82

Índice de Tablas	
Tabla 1. Métodos de cosecha (Barros et al., 2015)	17
Tabla 2. Ozono-flotación de microalgas	24
Tabla 3. Orden y ecuaciones de rapidez de reacción	35
Tabla 4. Mecanismo de reacción HSB para la descomposición del ozono en el agua (Westerhoff et al., 1994)	38
Tabla 5. Correlaciones para cálculo de coeficientes de transferencia de masa en columnas de burbujeo	42
Tabla 6. Estudios reportados en la literatura sobre modelación de reactores de ozonación	47
Tabla 7. Parámetros medidos en la columna de ozono-flotación	50
Tabla 8. Lista de variables que simula el modelo	57
Tabla 9. Lista de constantes involucradas en el modelo	57
Tabla 10. Resultados experimentales obtenidos durante la ozono-flotación de microalgas	65
Tabla 11. Resultados obtenidos con el modelo calibrado para la ozono-flotación de microalgas	65
Tabla 12. Diferencias entre valores experimentales y calculados	66
Tabla 13. Variables estadísticas para la simulación con los datos experimentales	66
Tabla 14. Valores obtenidos de las constantes con la calibración del modelo	81
Tabla 15. Balance de materia obtenido al final de la ozono-flotación	83

Resumen

El objetivo de este trabajo fue modelar y simular la cosecha de microalgas cultivadas en agua residual por ozono-flotación.

La modelización y simulación matemática consideró tanto aspectos químicos como físicos tales como: la transferencia de masa, hidrodinámica del reactor y el consumo de ozono en relación a la variación concentración tanto de la materia orgánica expresada como demanda química de oxígeno (DQO) como de la proteína proveniente de la microalga.

La simulación se realizó mediante el programa computacional Matlab 2017 (Mathworks, 2017) el cuál resuelve un sistema de ecuaciones representativo del modelo planteado bajo condiciones hidrodinámicas de tanque perfectamente mezclado y con operación por lote. Este mismo programa fue usado para realizar la calibración del modelo con datos experimentales obtenidos con una dosis de ozono de 0.16 mg de O₃/mg de biomasa y un flujo volumétrico de gas de 0.6 L/min. Dicha calibración consideró un proceso de optimización multivariable mediante el cual se calcularon las constantes cinéticas del modelo.

El modelo calibrado se ajustó a la tendencia de los datos experimentales para las concentraciones de sólidos suspendidos totales (SST) obteniendo un índice de concordancia de Willmott de 0.9922, por lo que se puede considerar buena la aplicación del modelo para predicción de la cosecha de microalgas. Así también el modelo presentó un ajuste apropiado para las concentraciones de materia orgánica (DQO soluble y DQO total).

El modelo describe la tendencia de los datos experimentales para proteínas, ozono disuelto y ozono en fase gas. Sin embargo, el ajuste del modelo a los datos experimentales no fue bueno debido a que presentan valores bajos del índice de concordancia de Willmott.

Experimentalmente se obtuvo un valor de recuperación de 70% de la biomasa microalgal y de 25% de pérdidas de biomasa por efecto de oxidación con ozono. La biomasa cosechada tuvo una proporción de lípidos y carbohidratos de 18% y 22%, respectivamente, la cual puede ser procesada para la elaboración de biocombustibles (biodiesel y bioetanol).

Se concluye que el modelo matemático desarrollado es útil para describir el comportamiento de las variables involucradas en el proceso de ozono-flotación de microalgas y es una herramienta que puede ser usada para la optimización y el control del proceso.

Justificación.

El aprovechamiento de microalgas, ha tenido un gran auge en las últimas décadas debido a que se han demostrado un enorme potencial en diversas aplicaciones tecnológicas, siendo una de las más trascendentes la obtención de biocombustibles (Torre, 2015). Durante su cultivo y crecimiento, las microalgas tienen una importante contribución al incorporar el CO₂ atmosférico como parte de la biomasa y remover nutrientes de aguas residuales. Sin embargo, a pesar de las ventajas ambientales que estas ofrecen, un aspecto crítico en la producción biocombustibles que debe ser mejorado es la etapa de cosecha de la biomasa microalgal. Los métodos reportados para este fin, son: centrifugación, floculación, filtración, sedimentación natural, flotación y la electroforesis (Pandey et al., 2014; Christenson y Sims, 2011; Vandamme et al., 2013; Chen et al., 2011; Rawat et al., 2013). Teniendo como principales desventajas los altos requerimientos de energía, la contaminación de la biomasa y la baja eficiencia.

La ozono-flotación es una técnica de cosecha que mediante las propiedades químicas del ozono y los mecanismos físicos de la flotación logra la separación de las microalgas del medio acuoso. Diversos estudios se han realizado sobre la cosecha de microalgas incorporando el ozono en la flotación enfocados en las dosis aplicadas, la eficiencia de remoción, el efecto de las proteínas liberadas y la composición de los FAME (Valeriano et al., 2016, Velásquez-Orta et al., 2014, Orta Ledesma et al., 2017, Cheng et al., 2011). Sin embargo, no se tiene un reporte de estudios cinéticos y de modelización matemática sobre los fenómenos que ocurren en la ozono-flotación de microalgas.

La modelización es una herramienta que permite conocer y mejorar procesos mediante modelos que pueden predecir el comportamiento del sistema para: mejorar los diseños de experimentos, optimizar el proceso y lograr una mejor operación y control (Casablanca et al., 2005). La simulación permite generar resultados con el objetivo de tener una predicción del comportamiento del sistema y así poder hacer mejoras o estimar resultados a diferentes condiciones de operación.

Objetivo

Modelar y simular la cosecha de microalgas cultivadas en agua residual por ozono-flotación.

Objetivos específicos.

- Desarrollar un modelo matemático para el proceso de ozono-flotación que permitan predecir la recuperación de la biomasa considerando el efecto de las proteínas liberadas por la microalga por reacción con el ozono
- Ajustar el modelo propuesto a datos experimentales mediante el uso de un programa computacional (Matlab 2017).
- Comparar los resultados teóricos del modelo con los datos experimentales mediante gráficas, los cálculos del error y coeficientes de concordancia aplicando programas computacionales (Matlab 2017)

Capítulo 1. MARCO TEÓRICO

1.1 Bioenergía en el mundo y problemática energética

La bioenergía corresponde a las fuentes de energía renovable provenientes de biomasa o de fuentes biológicas, tales como leña, biocombustibles, subproductos agrícolas, carbón, turba o estiércol (UNESCO, 2014). En el año 2014, la bioenergía representó el 14% de las fuentes energéticas en el mundo donde 0.8% de la energía global correspondió a los biocombustibles y 8.9% a la biomasa tradicional como la leña, carbón vegetal, residuos agrícolas y desechos animales utilizada en la calefacción de edificios (REN 21, 2016). La distribución de las fuentes energéticas se muestra en la **Figura 1**, donde la contribución de los biocombustibles en el transporte es del 2.8 % a nivel mundial.

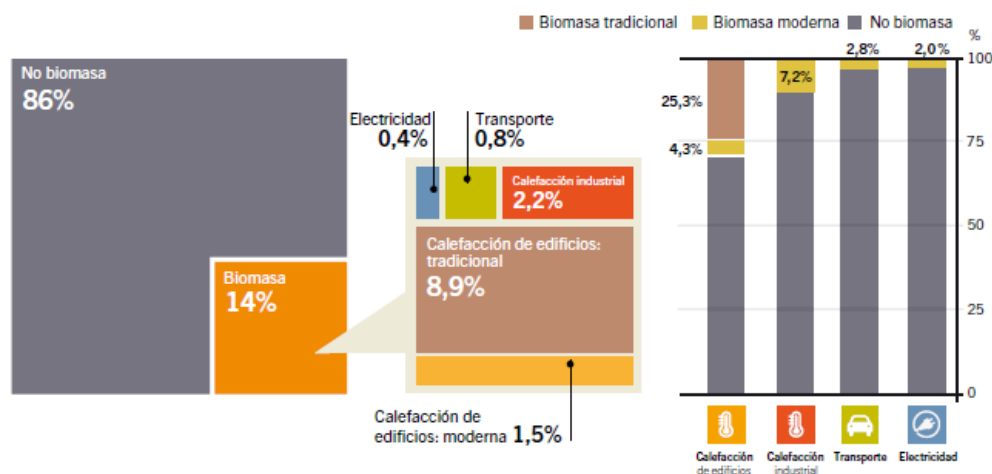


Figura 1. Distribución de las fuentes de energía en el mundo y uso de bioenergía en el año 2014. (REN 21, 2016)

Los biocombustibles se obtienen directamente o indirectamente de biomasa, a partir de procesos como la fermentación, transesterificación, pirólisis, digestión anaerobia, etc. (Dragone et al., 2010). La producción de biocombustibles líquidos destinados al transporte aumentó a más de 100 mil millones de litros en el 2011 (FAO, 2013), además de generar 1,678,000 empleos en el año 2015 (REN 21, 2016).

El biocombustible líquido que más se produce en el mundo es el bioetanol, representando 74% de la producción mundial de biocombustibles líquidos comerciales mientras que el biodiesel representó el 22% (REN 21, 2016). El país líder en producción fue Estados Unidos con 46% y seguido de Brasil con un 24%. El porcentaje de distribución mundial se muestra en la **Figura 2**.

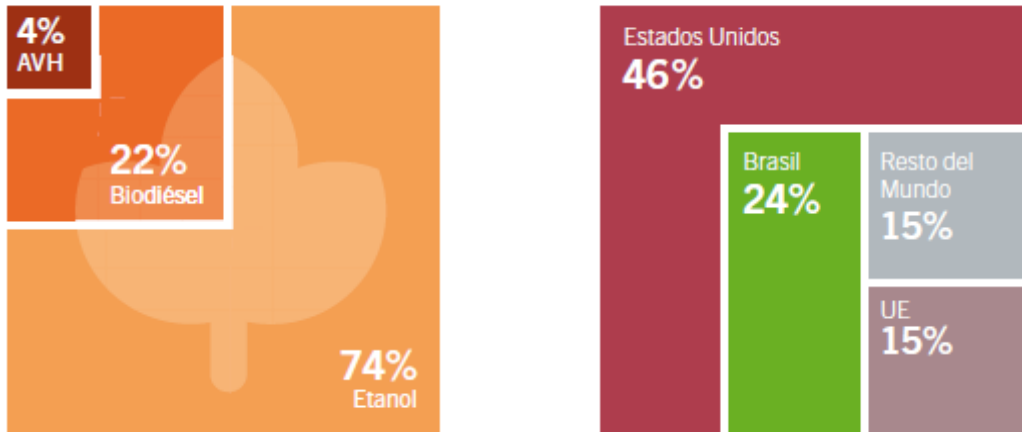


Figura 2. Producción mundial de biocombustibles líquidos (REN 21, 2016)

El uso de la bioenergía ha crecido en los últimos años, alcanzando una generación de 464 teravatios-hora en el año 2015 (REN 21, 2016). La generación de bioenergía en el mundo con el paso del tiempo se muestra en la **Figura 3**.

Comparado con los combustibles fósiles, el uso de la bioenergía puede reducir las emisiones de efecto invernadero debido a que el carbono que se libera durante la combustión puede ser capturado a lo largo del proceso de crecimiento vegetal. Sin embargo, las reducciones efectivas de emisiones dependen del lugar de la producción y de los procedimientos para la obtención de la bioenergía (FAO, 2013).

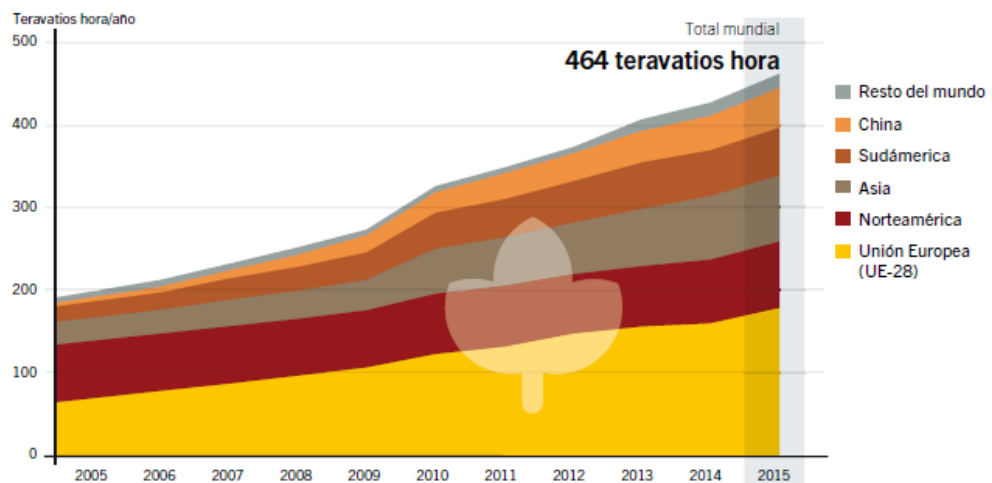
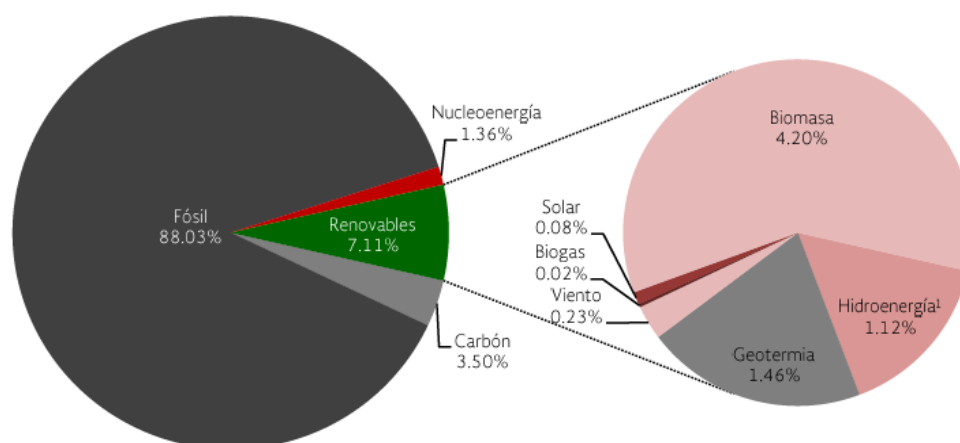


Figura 3. Generación mundial de bioenergía. (REN 21, 2016)

1.2 Biocombustibles en México

Existen planes a futuro contemplados en la reforma energética elaborada por el gobierno federal en el 2013 para una mayor participación de las energías renovables, en especial de los bioenergéticos.

La Secretaría de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación (SAGARPA) ha impulsado de 2013 a la fecha 960 proyectos para la producción de biocombustibles en México, como una alternativa sustentable mediante cultivos específicos en beneficio del sector energético y de los productores del país (SAGARPA, 2017). Se han establecido en el país siete plantas de biodiesel y bioetanol con una capacidad de producción de 42.2 millones de litros anuales. Dentro de las energías renovables, la biomasa domina a las otras fuentes energéticas renovables en México, representando el 4.2% de las fuentes de energía primaria en el país (SENER, 2014). En la **Figura 4** se muestra la distribución de fuentes energéticas en México.



Nota: Todos los porcentajes son respecto al total de la producción de energía primaria
Incluye grandes hidroeléctricas

FUENTE: Balance Nacional de Energía 2013, SENER.

Figura 4. Estructura de la producción de energía primaria, 2013. (SENER, 2014)

1.3 Clasificación de los biocombustibles

Los biocombustibles se clasifican en biocombustibles primarios y secundarios, donde los primarios corresponden a fuentes energéticas disponibles en la naturaleza, las cuales se aprovechan sin ningún tratamiento para calentamiento, cocinar alimentos o generar energía eléctrica (Dragone et al., 2010; Alam et al., 2012). Los biocombustibles secundarios son aquellos obtenidos de la biomasa mediante un procesamiento para la obtención ser ocupados principalmente en la industria del transporte (Alam et al., 2012). Los biocombustibles secundarios se clasifican por medio de generaciones.

Primera generación: Son biocombustibles (bioetanol y biodiesel) elaborados de materias primas que pueden ocuparse para la alimentación humana como: maíz, trigo, azúcar de caña, papa, cebada, aceite de palma, soya, coco, semilla de girasol, grasas animales, etc. (Maity et al., 2014). La primera generación es la más difundida a nivel industrial pero también la más criticada (López Cerino R., 2016) debido a la competencia que ofrece con la generación alimenticia, el aumento de precios en los alimentos por efecto de competencia, los altos requerimientos de agua y el uso de suelo para producción agrícola; se considera a este tipo de biocombustibles como una opción no sustentable (Rojas Romero, 2016; UNESCO, 2014; Alam et al., 2012).

Segunda generación: Se producen a partir de materias primas que no compiten con la generación alimenticia y provienen de material lignocelulósico, residuos forestales, desechos agrícolas y cultivos no destinados para el consumo humano como la *Jatropha curcas* que es utilizada para producción de biodiesel debido a que es una planta capaz de tolerar la sequía y adaptarse a suelos semiáridos de zonas marginales con requerimientos de lluvia entre 300 y 1000 mm por año (Galaz-Ávalos et al., 2012). Sin embargo, la producción de bioetanol con biomasa lignocelulósica tiene un alto costo debido a la sofisticada tecnológica requerida para la obtención de los azúcares fermentables (Davila Cardona, 2016; Aditiya et al., 2016; Alam et al., 2012; Dragone et al., 2010).

Tercera generación: Son aquellos biocombustibles que son producidos a partir de microalgas (Jambo et al., 2016; Fournier Gonzales, 2015) presentando ventajas sobre los biocombustibles de primera y segunda generación como son:

- La materia prima no compite con la generación alimenticia (Lam y Lee, 2012, Pandey et al, 2014, Demirbas y Demirbas, 2011)
- Los cultivos microalgales pueden ser desarrollados en terrenos no aptos para la agricultura y otras actividades, reduciendo los impactos ambientales relacionados con el uso de suelo (Singh y Gu, 2010; Singh et al., 2011)
- No hay compromiso con el suministro de agua dulce (Pandey et al, 2014; Rojas Romero, 2016), debido a que las microalgas se pueden cultivar en aguas no destinadas para consumo humano directo como son: el agua de mar (Huntley et al., 2015) y las aguas residuales, logrando una mejora en la calidad del agua mediante la remoción de nutrientes (Ramachandra et al., 2013; Abdel-Raouf et al., 2012; Cheah et al., 2016).
- Tienen rápida velocidad de crecimiento. Poseen una velocidad de crecimiento exponencial en la que pueden duplicar su biomasa en periodos cortos como 3.5 h (Brennan y Owende, 2010). Comparado con los cultivos convencionales que son cosechados de una a dos veces por año las microalgas tienen un ciclo corto de cosecha (aproximadamente entre 1 y 10 días dependiendo del proceso), permitiendo varias cosechas por año logrando cultivos durante todo el año (Dragone et al., 2010; Singh et al., 2011)
- Acumulan altas cantidades de lípidos y carbohidratos dentro de sus células. Por lo que son una opción atractiva para producir: biodiesel,

bioetanol y biometano respectivamente. Poseen una alta productividad de aceite comparado con otros cultivos aceitosos. Hay un considerable número de especies que poseen un porcentaje base seca de aceite en el intervalo 20-50% (Brennan y Owende, 2010).

- Captura del CO₂ atmosférico o de corrientes gaseosas como el biogás (Lam y Lee, 2012) , pero también pueden hacerlo de corrientes industriales o a partir de los carbonatos y bicarbonatos.

1.4 Biocombustibles a partir de microalgas

El proceso de obtención de biocombustibles de tercera generación consta de varias etapas como lo son: el cultivo de microalgas, la cosecha, el secado (opcional dependiendo del biocombustible a producir y el método de extracción del aceite) y el procesamiento de la biomasa. La producción de biocombustibles se puede realizar mediante el esquema de una biorrefinería, la cual es similar a una refinería de la industria petroquímica, en la cual se utiliza biomasa de microalgas para producir múltiples combustibles y productos químicos (Gerardo et al., 2015). Para el procesamiento de la biomasa existen diferentes rutas las cuales se ilustran en la **Figura 5**.

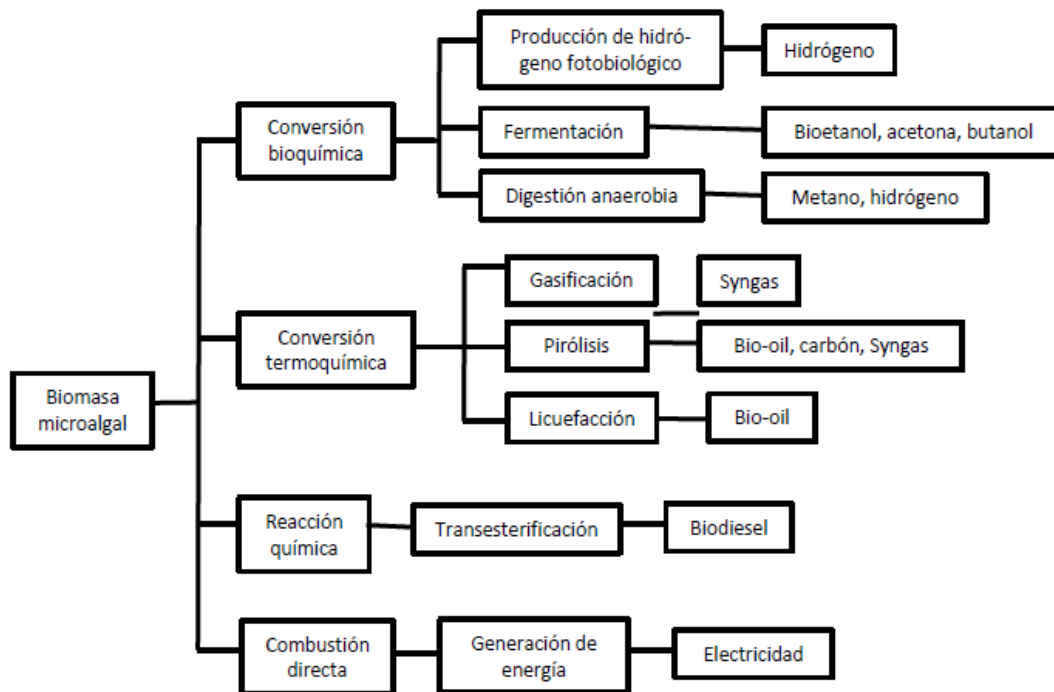


Figura 5. Procesamiento de la biomasa (Dragone et al., 2010)

1.5 Cultivo de microalgas en aguas residuales

Los cultivos comerciales de microalgas requieren de fuentes de agua, nutrientes y dióxido de carbono que contribuyen entre el 10-30% del costo total de producción (Park et al., 2011). La combinación de la producción de biomasa microalgal con el tratamiento de aguas residuales puede mitigar los costos en la industria orientada a los biocombustibles de microalgas (Ji et al., 2014).

Las microalgas han demostrado ser una opción atractiva para realizar tratamiento terciario por su habilidad para asimilar nutrientes y remover algunos metales (Abdel-Raouf et al., 2012). Estudios previos han mostrado que los procesos de estanques microalgales podrían remover nitrógeno y fósforo más eficientemente comparado con los procesos convencionales de lodos activados (Cheah et al., 2016).

Las microalgas más tolerantes a crecer en aguas residuales son *Chlorella sp.* y *Scenedesmus sp.* (Cheah et al., 2016).

1.6 Métodos de cosecha para microalgas

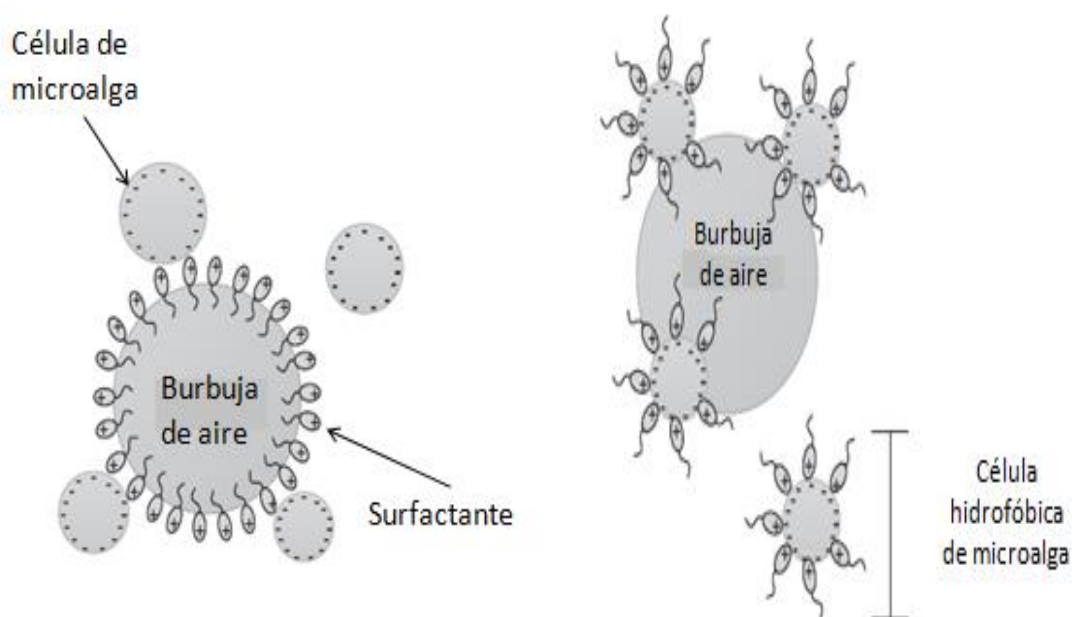
La etapa de cosecha consiste en separar las microalgas del medio acuoso, para efectuar esta operación se ocupan técnicas físicas y químicas que aprovechan las propiedades de la microalga como su tamaño, carga y densidad (Gerardo et al., 2015). No hay un método de cosecha o combinación de métodos que sea adecuado para todas las microalgas y procesos de aprovechamiento de su biomasa (Milledge y Heaven, 2013). Dependiendo del tipo de productos a elaborar con la biomasa, la especie de microalga y los requerimientos energéticos y económicos se debe seleccionar el método de cosecha. En la **Tabla 1** se enlistan algunos métodos de cosecha con sus ventajas y desventajas.

Tabla 1. Métodos de cosecha (Barros et al., 2015)

Método de cosecha	Ventajas	Desventajas
Coagulación-floculación con adición de químicos	<ul style="list-style-type: none"> • Método simple y rápido • Bajos requerimientos energéticos 	<ul style="list-style-type: none"> • Los floculantes químicos pueden ser caros y tóxicos para la biomasa microalgal en algunas aplicaciones • La recirculación al medio de cultivo es limitada
Autofloculación y biofloculación	<ul style="list-style-type: none"> • Método económico • Permite la recirculación al medio de cultivo • No tóxico para la biomasa microalgal 	<ul style="list-style-type: none"> • Cambios en la composición celular • Posibilidad de contaminación microbiológica
Sedimentación	<ul style="list-style-type: none"> • Método simple y económico 	<ul style="list-style-type: none"> • Consume mucho tiempo debido a la baja velocidad de sedimentación • Posibilidad de deterioro de la biomasa • Baja concentración en la pasta de algas
Flotación	<ul style="list-style-type: none"> • Factible para aplicaciones a gran escala • Método de bajo costo • Bajos requerimientos de espacio • Tiempos cortos de operación 	<ul style="list-style-type: none"> • Generalmente requiere del uso de coagulantes químicos • No es factible para la cosecha de algas marinas
Procesos eléctricos (electrofloculación y separación magnética)	<ul style="list-style-type: none"> • Aplicables a gran variedad de especies de microalgas • No requiere la adición de floculantes químicos 	<ul style="list-style-type: none"> • Poca difusión (falta de conocimiento sobre los métodos) • Altos costos energéticos y de equipos
Filtración	<ul style="list-style-type: none"> • Altas eficiencias de recuperación • Permite la separación de especies sensibles a daño celular 	<ul style="list-style-type: none"> • La posibilidad de ensuciamiento y taponamiento incrementa los costos operacionales • Las membranas deben ser limpiadas regularmente • El remplazo de membranas y el bombeo representa el mayor de los costos asociados
Centrifugación	<ul style="list-style-type: none"> • Método rápido • Altas eficiencias de recuperación • Adecuado para la mayoría de las especies 	<ul style="list-style-type: none"> • Método caro • Altos requerimientos energéticos • Adecuado únicamente para la recuperación de productos de alto valor agregado • Posibilidad de daño celular por las fuerzas cortantes

1.7 Flotación de microalgas

Es un método de separación en el que las partículas sólidas son separadas de la superficie del líquido por medio de la aplicación de burbujas de gas o de aire (Metcalf & Eddy, 2004, Alhattab y Brooks, 2017). La separación se logra mediante la adherencia de los sólidos a las burbujas, en algunos casos se agregan tensoactivos o coagulantes que permiten aumentar la hidrofobicidad de las partículas suspendidas y favorecer su adherencia a las burbujas, para la flotación de microalgas se consideran 2 mecanismos los cuales se ilustran en la **Figura 6**.



1ro: Las burbujas adquieren carga positiva atraen electrostáticamente a las células de microalgas con carga negativa hacia la superficie de la burbuja

2do: Las células de microalgas adsorben la parte catiónica del surfactante obteniendo un carácter hidrofóbico y terminan con un adhesión sobre la superficie de la burbuja

Figura 6. Mecanismos que intervienen en la flotación de microalgas con surfactantes (Alhattab y Brooks, 2017)

Los procesos que se llevan a cabo en la flotación se describen en la **Figura 7**.

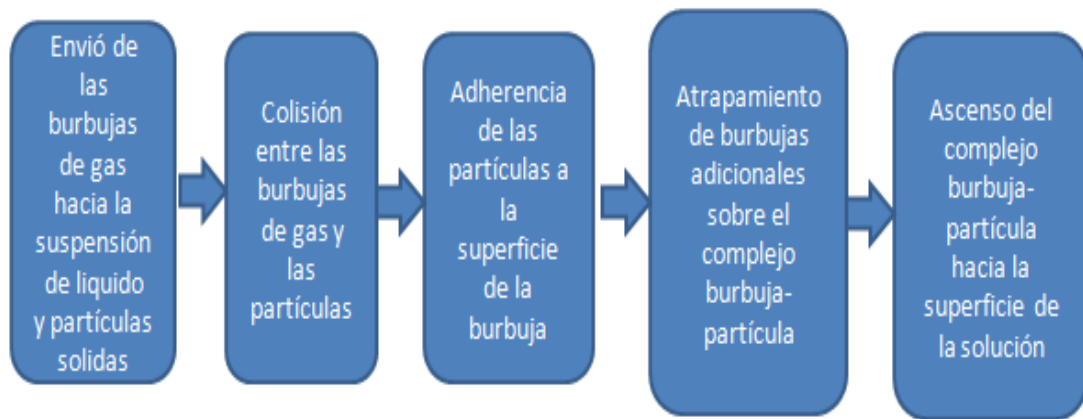


Figura 7. Etapas del proceso de flotación (Alhattab y Brooks, 2017)

Existen 2 tipos de flotación empleadas en la separación de sólidos de un líquido:

Flotación con aire disuelto: El aire es disuelto en el agua bajo presión de varias atmósferas, la presión típica del saturador es de 500 kPa (4.93 atm) (Metcalf & Eddy, 2004, Edzwald, 2010). La flotación con aire disuelto es una técnica costosa energéticamente con requerimientos de 7.6 kWh/m³, se requiere de floculantes para mejorar la recuperación de microalgas por medio de esta técnica (Alhattab y Brooks, 2017). La **Figura 8** muestra el diagrama del proceso de tratamiento en una planta con flotación con aire disuelto. La **Figura 9** muestra el diagrama del equipo para flotación con aire disuelto.

Planta de flotación con aire disuelto

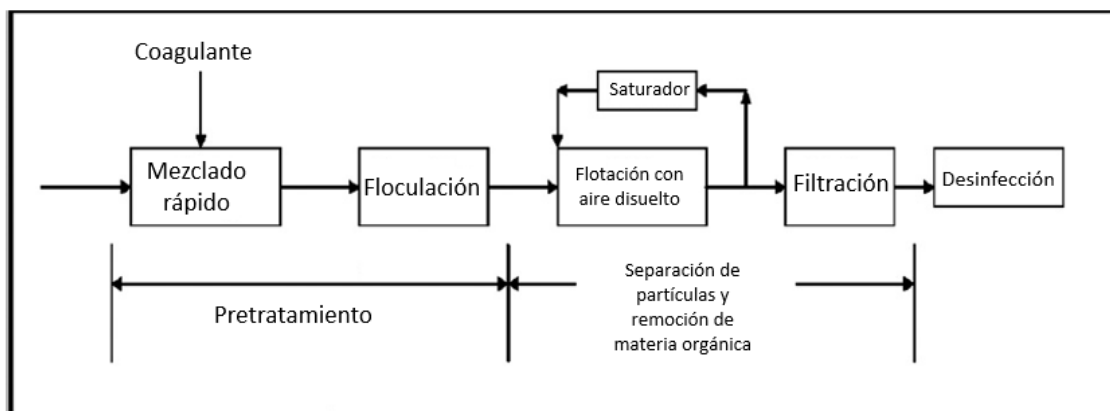


Figura 8. Diagrama esquemático de proceso para una planta de flotación con aire disuelto convencional (Edzwald, 2010)

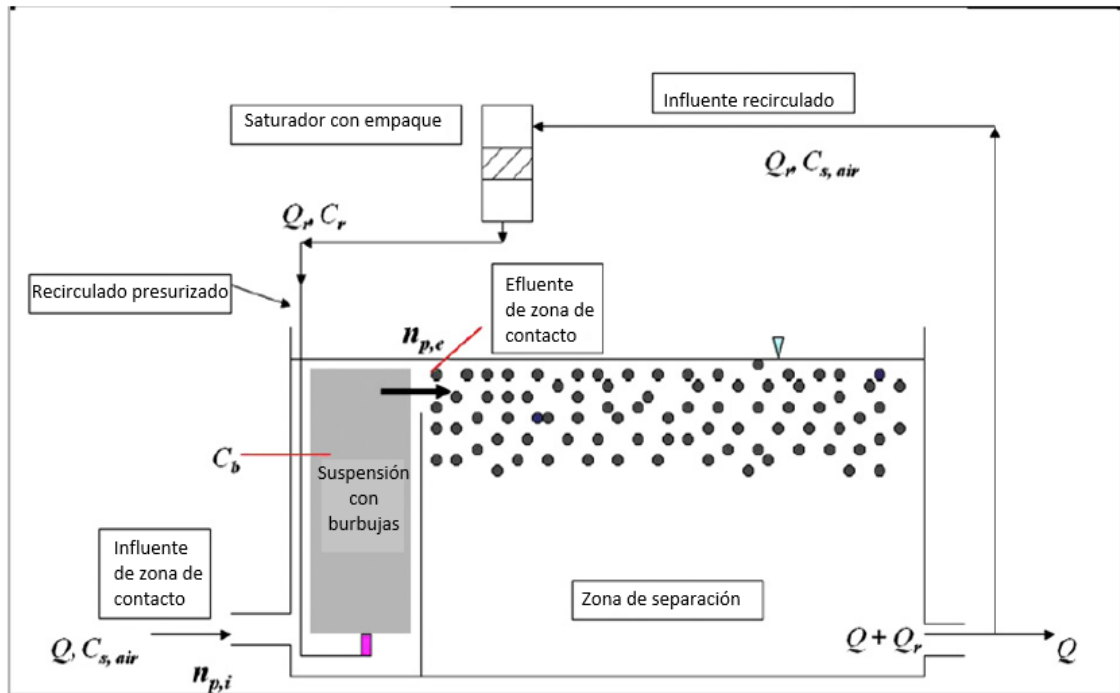


Figura 9. Diagrama de equipo de flotación con aire disuelto (Edzwald, 2010)

Flotación con aire disperso: Es un proceso originado en la industria del procesamiento de minerales el cual es conocido comúnmente como flotación de espuma. Actualmente es usada en tratamiento de aguas residuales y en el procesamiento de proteínas, resinas, maíz, arcillas, carbón, bacterias, grasas, vidrio, plásticos, tintes y caucho. Ha sido investigada como una técnica efectiva de desaguado para la recuperación de microalgas de suspensiones líquidas diluidas (Alhattab y Brooks, 2017). La flotación con espuma es un proceso de separación ampliamente utilizado en todas las industrias de procesamiento de minerales, donde el tamaño de partículas minerales es demasiado pequeño para que otras técnicas de separación sean eficientes (Gharai y Venugopal, 2016). La **Figura 10** muestra un equipo de flotación por aire disperso.

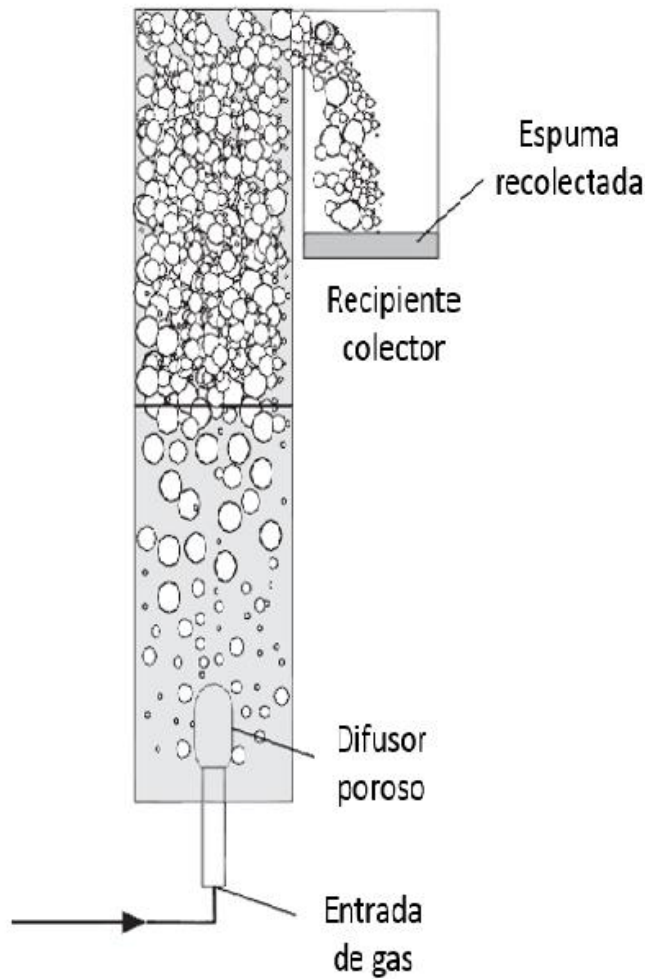


Figura 10. Diagrama de equipo de flotación con aire disperso (Alhattab y Brooks, 2017)

La separación por flotación es un proceso más benéfico y eficiente que la sedimentación para la remoción de partículas pequeñas, mostrando mayor efectividad para la cosecha de microalgas bajo las mismas condiciones, debido a que el tiempo de sedimentación que se requiere es diez veces más largo que el necesario con la flotación (Metcalf & Eddy, 2004). Se logra capturar partículas muy pequeñas de un diámetro de 500 μm (Pandey et al., 2014). En algunos casos no requiere de la adición de químicos (coagulantes y surfactantes) debido a que las cepas flotan en la superficie del agua como incrementa el contenido de lípidos microalgales. Combinando la flotación con la adición de coagulantes, esta técnica de separación ha emergido como la mayor opción de cosecha para microalgas (Laamanen et al., 2016), aunque también se reporta una buena separación sin requerimientos de coagulantes o tensoactivos para microalgas filamentosas con actividad natural de flotación (Wang et al., 2013).

La flotación ha sido considerada como el método más económico para la separación de las microalgas del medio acuoso que puede ser aplicado para cosechar diversos números de especies una vez que la operación es optimizada (Laamanen et al., 2016). Este método se ha estudiado por décadas debido al reto que representa la búsqueda de un proceso económico para la cosecha microalgal (Levin et al., 1961; Laamanen et al., 2016). En la **Figura 11** se muestra la separación de microalgas por flotación con aire disuelto sin adición de coagulantes.

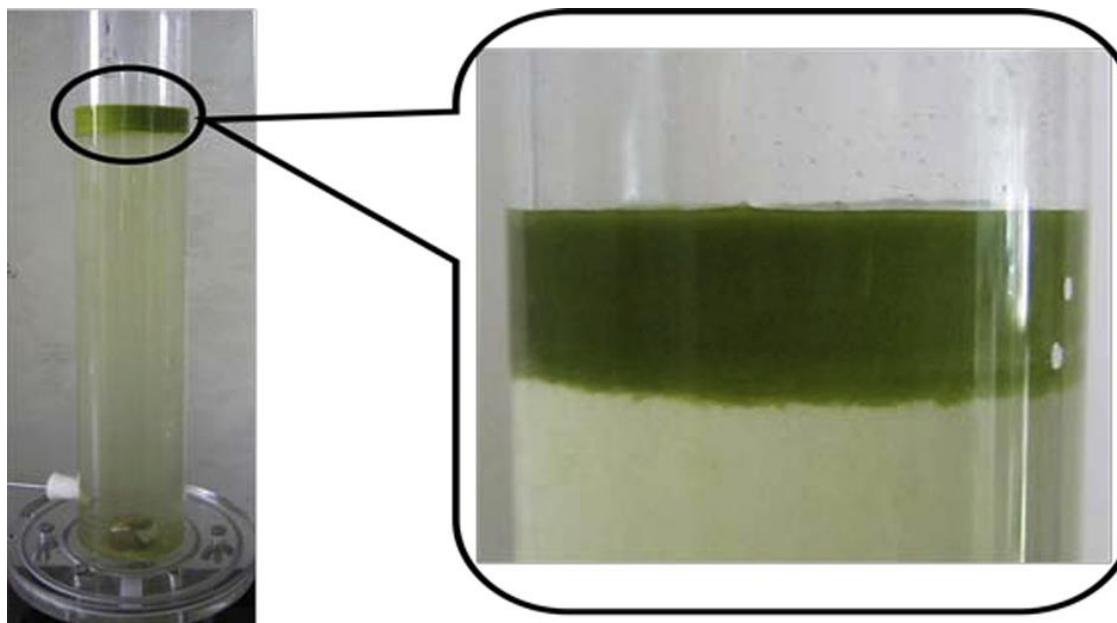


Figura 11. Flotación de microalgas *Tribonema minus* con aire disuelto sin adición de flocculantes (Wang et al. 2013)

1.8 Ozono-flotación de microalgas

La ozono-flotación es un método alternativo de cosecha de microalgas que fue reportado por primera vez en 1980 (Betzer et al. 1980; Valeriano González et al., 2016). Es un proceso fisicoquímico que combina las propiedades físicas de la flotación con las propiedades químicas oxidantes del ozono (Velásquez-Orta et al., 2014). Al utilizar ozono como gas de dispersión este produce una lisis (ruptura celular) en la microalgas provocando la liberación de biopolímeros especialmente polisacáridos y proteínas que actúan como coagulantes permitiendo la separación de las microalgas del medio acuoso (Valeriano González, 2013; Nguyen et al., 2013). Las proteínas liberadas por las microalgas por la ruptura que provoca el ozono en las células aumentan la hidrofobicidad de las microalgas favoreciendo su adherencia hacia las burbujas de aire y mejorando la separación (Cheng et al. 2011; Valeriano Gonzalez et al., 2016). La recuperación de las microalgas se logra mediante un espumamiento provocado por los biopolímeros liberados y por el arrastre que ejerce el aire (Rodríguez Muñoz, 2015). La ozono-flotación tiene ventajas sobre la flotación

debido a que no se requiere de pHs bajos y la adición de coagulantes (Velásquez-Orta et al., 2014). En la **Figura 12** se muestra el proceso de ozono-flotación de microalgas. En la **Tabla 2** se muestran resultados obtenidos de ozono-flotación de microalgas.

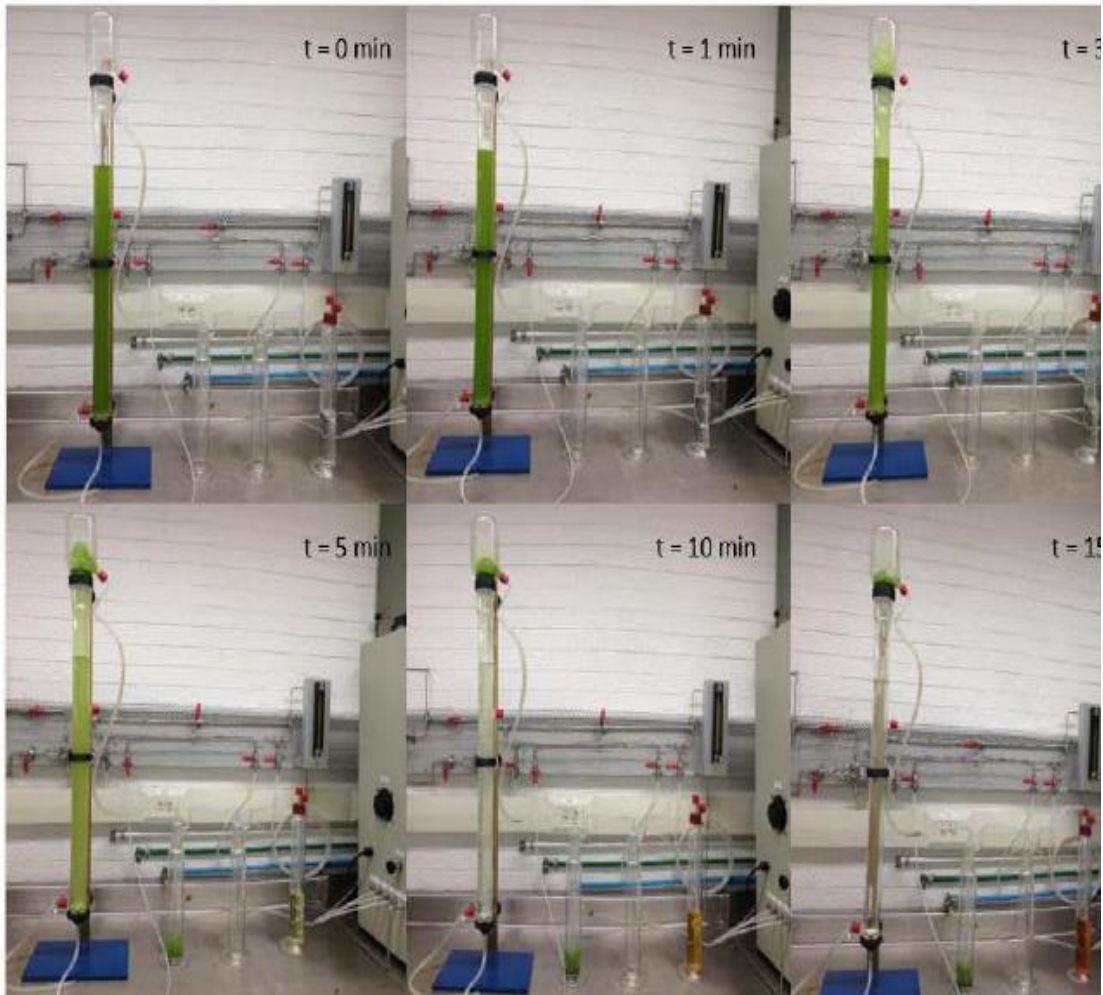


Figura 12. Ozono-flotación de microalgas (Rodriguez Muñiz, 2015)

Tabla 2. Ozono-flotación de microalgas

Cultivo de microalgas	Concentración de microalgas (SST)	Características de la ozono-flotación	Remoción de SST	Referencia
Cultivo mixto de un lago artificial con agua residual	419 mg/L	Cge: 45mg/L Flujo de gas: 0.4 L/min, tiempo de ozono-flotación: 5min DOA: 94.7 mg/L	79.6%	(Velásquez-Orta et al., 2014)
Cultivo de <i>Scenedesmus</i> sp en agua residual municipal	758 mg/L	Cge: 9.44 mg/L, Flujo de gas: 0.6 L/min, DOA: 28.32 mg/L	69.33%	(Rodríguez Muñiz, 2015)
Cultivo de <i>Scenedesmus obliquus</i>	325 mg/L	Cge: 32 mg/L Flujo de gas:0.6 L/min, DOA: 288 mg/L	75.38 %	(Dávila Cardona, 2016)

1.9 Modelización y simulación

La modelización es un proceso con el cual se busca describir un fenómeno mediante ecuaciones matemáticas para predecir su comportamiento por la alteración de las variables que lo ocasionan. Las siguientes definiciones son parte del proceso de modelización (Casablanca et al., 2005):

- **Modelización:** Definición de un conjunto de ecuaciones matemáticas que permiten describir el comportamiento de un proceso, basadas en formulaciones teóricas claras a partir de conceptos básicos
- **Simulación:** Resolución del modelo matemático para obtener predicciones de las variables más importantes del proceso y su posible comparación con datos experimentales
- **Calibración:** Obtención de parámetros característicos de un modelo matemáticos a partir de técnicas de optimización mediante comparación de los resultados de simulación con datos experimentales
- **Validación:** Evaluación crítica del modelo utilizando experimentos realizados en diferentes condiciones que las utilizadas en la etapa de calibración

La modelización sirve para conocer y mejorar:

- Comportamiento del sistema
- Diseño de experimentos
- Operación y control
- Optimización de proceso

Existen 2 tipos de modelos:

- **Estocásticos:** Consideran aleatoriedad, están basados en la probabilidad de que el sistema se encuentre en una región, pero no se puede definir exactamente su posición, por lo que existe una incertidumbre. Para una entrada de valores se pueden obtener diferentes resultados debido a la aleatoriedad e incertidumbre.
- **Deterministas:** No consideran aleatoriedad, por lo que no hay incertidumbre en los resultados. Una entrada de valores produce una única salida de resultados y estos solo dependen de los parámetros y de los datos alimentados al modelo.

Los modelos pueden ser:

- **Globales:** Describen todo un proceso considerando todas las variables involucradas.
- **Parciales:** Describen un proceso o parte de este considerando solo algunas variables

La **Figura 13** muestra los pasos para plantear un modelo para un proceso

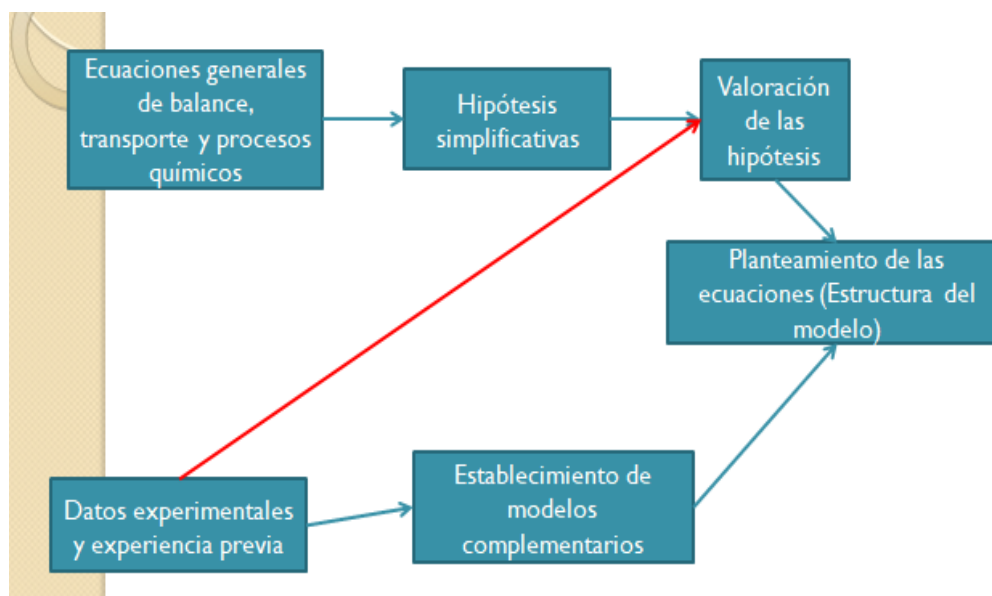


Figura 13. Pasos para el planteamiento de un modelo

1.10 Modelización de la flotación

La mayoría de los estudios de modelación de flotación han surgido para fines de estudio en la industria minera, donde la flotación con aire disperso es un proceso importante en la recuperación de minerales. Los modelos desarrollados se están utilizando para el análisis y simulación de procesos para una mejor comprensión del proceso de flotación antes de la operación de un sistema de control automático. Numerosos métodos de modelado están disponibles, tanto comercialmente como en la literatura, que se pueden utilizar para predecir la recuperación de sólidos por flotación (Gharai y Venugopal, 2016).

La flotación es un proceso que involucra 3 fases: gaseosa, líquida y sólida. Además, el proceso involucra variables físicas y químicas que son difíciles de incorporar en una sola expresión analítica (Yoon et al., 2016). Por lo que es difícil modelar el proceso a partir de los primeros principios debido a la gran cantidad de variables y las complejidades involucradas.

Para la separación de las partículas hidrofóbicas de la fase líquida se llevan a cabo los siguientes eventos después de agregar los surfactantes:

1. Aeración: Introducción de las burbujas
2. Mezclado: Para el aumento de la interacción burbuja-partícula
3. Separación: Colección de los sólidos y la espuma

La dosificación de reactivos y su interacción con partículas de diferentes tamaños son dos factores principales en el proceso de flotación, ya que la cantidad de producto resultante y la calidad son una medida de su interacción efectiva (Gharai y Venugopal, 2016). La cuantificación de los parámetros cinéticos es de creciente importancia en la flotación industrial para dar seguimiento a la velocidad del proceso. Numerosos investigadores han estudiado los aspectos cinéticos de la flotación con espuma, prestando especial atención al tamaño de partícula, las burbujas y sus interacciones complejas (Hernández y Calero, 2001).

La colisión de partículas constituye un subproceso importante en una amplia gama de procesos naturales e industriales donde la aglomeración y / o ruptura de partículas es importante (Meyer y Deglon, 2011). La colisión de partículas es particularmente relevante en la industria minera, ya que los sistemas turbulentos multifásicos son comunes y muchos subprocesos están controlados e influenciados por colisiones turbulentas. Algunas de las operaciones unitarias comunes en el procesamiento de minerales donde intervienen fenómenos de colisiones son: espesamiento, extracción con disolvente, flotación por espuma y cristalización (Meyer y Deglon, 2011).

La cinética de colisión de partículas es descrita por una ecuación similar a la que describe una reacción química de segundo orden, presentando la siguiente forma (Meyer y Deglon, 2011; Thomas et al., 1999):

$$\frac{dN_k}{dt} = \alpha\beta_{i,j}N_iN_j$$

Donde N_k , N_i y N_j son las concentraciones de partículas de tamaño k, i y j respectivamente, α es la eficiencia de colisión entre 2 partículas que tiene valores en el intervalo [0-1] y es función del grado de desestabilización de las partículas. $\beta_{i,j}$ es la frecuencia de colisiones entre las partículas y depende del régimen de flujo de la fase continua e hidrodinámica que exista en el proceso.

Todos los modelos en flotación comienzan con la forma (Edzwald, 2010):

$$\frac{dn_p}{dt} = -k_c n_b n_p$$

Donde n_p y n_b son la concentración del número de partículas y de burbujas respectivamente y k_c es una constante de velocidad de flotación (Edzwald, 2010). De esta ecuación surgen otros modelos como los probabilísticos y los cinéticos.

La clasificación de los modelos para flotación a partir de los procesos globales y subprocesos llevados a cabo se ilustra en la **Figura 14**.

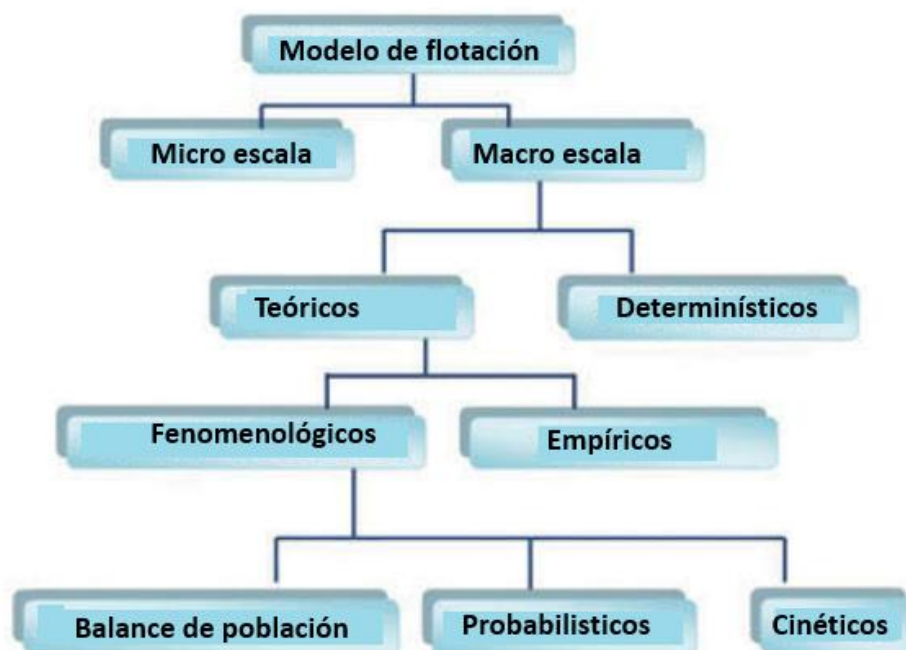


Figura 14. Clasificación general de los modelos de flotación en base a los procesos globales y subprocesos ocurridos en la flotación (Gharai y Venugopal, 2016).

En los modelos de microescala, los subprocesos del sistema de flotación se identifican y se utilizan para determinar las relaciones de causa y efecto entre las variables del sistema. Sin embargo, la identificación de todos los subprocesos y

las relaciones causa-efecto es extremadamente difícil debido a las interacciones entre parámetros físicos y químicos (Polat y Chander, 2000).

En el modelado a escala macro, la respuesta general del sistema de flotación se relaciona con varios parámetros operativos a través de un conjunto de ecuaciones o reglas matemáticas que pueden ser resueltas por programas computacionales (Polat y Chander, 2000, Schulze, 1977, Jovanovic y Miljanovic, 2015). Los modelos empíricos son aquellos en los que la recuperación por flotación se asocia a ecuaciones matemáticas que describen el comportamiento del sistema pero cuyos parámetros no tienen significado físico con relación de causa-efecto. Los modelos fenomenológicos consideran fenómenos físicos y los parámetros obtenidos están asociados a relaciones de causa-efecto (Polat y Chander, 2000).

1.10.1 Modelos cinéticos

El primer modelo de la flotación intermitente fue desarrollado por Zuniga en 1935 mediante una analogía del proceso con el de la cinética de las reacciones químicas mediante la siguiente ecuación (Zuñiga et al., 1935, Brozek y Mlynarczykowska, 2007):

$$\frac{dC}{dt} = -kC^n$$

Donde: k es la constante de flotación, C es la concentración de partículas solidas en la fase liquida y n es el orden de reacción de la cinética de flotación con respecto a las partículas solidas.

Los modelos de analogía con cinética química consideran el cambio de la concentración de partículas en la suspensión mediante la siguiente ecuación (Gharai y Venugopal, 2016):

$$\frac{dC_p}{dt} = -KC_b^n C_p^m$$

Donde K es la constante de rapidez de flotación, C_b y C_p son las concentraciones de burbujas y partículas respectivamente, n y m son los respectivos ordenes. Si el flujo de aire es constante la variación de la concentración de burbujas es mínima por lo que la ecuación cinética de rapidez de flotación queda de la siguiente forma:

$$\frac{dC_p}{dt} = -K^* C_p^m$$

Donde K^* es una constante de rapidez de flotación considerando la concentración de burbujas constante.

Uno de los modelos más usados es el de cinética de primer orden:

$$\frac{dC_p}{dt} = -K^* C_p$$

La ecuación clásica de primer orden es considerada como el mejor modelo para la optimización del proceso de flotación y es aplicable para modo de operación intermitente y continuo (Gharai y Venugopal, 2016).

1.10.2 Modelización de flotación de microalgas

La modelización de la cosecha de microalgas por flotación ayuda a entender parámetros clave involucrados en los procesos para obtener mayores eficiencias de recuperación. El modelo WWB (por sus siglas en inglés “white water blanket”) fue desarrollado por Edzwald y colaboradores y ha sido usado para modelar la separación de microalgas del agua por flotación con aire disuelto, este modelo describe el ascenso de la suspensión de burbujas de aire hacia la superficie superior del tanque de flotación donde ocurre la remoción de las partículas (Zhang et al., 2014). Este modelo es un modelo cinético el cual describe la interacción entre los aglomerados de microalgas y las burbujas considerando que el número de burbujas no es un factor limitante.

La dinámica de fluidos computacional ha sido usada para modelar la separación de microalgas y nutrientes de un lago por flotación con aire disuelto en un sistema instalado en el interior de un barco, en los estudios de dinámica de fluidos computacional las ecuaciones correspondientes a los fenómenos de transporte (flujo de fluidos, balances de materia y balances de energía) son resueltas mediante métodos numéricos con sistemas computacionales (Dockko et al., 2015).

Los modelos de flotación han servido para comparar la separación de microalgas por flotación y sedimentación (Edzwald, 1993).

En los experimentos llevados a cabo por Zhang et al., 2014 se agregaron 4 coagulantes (Al^{3+} , Fe^{3+} , quitosano y CTAB) para favorecer la flotación con aire disuelto. Los resultados obtenidos de la modelización para la eficiencia de cosecha para diferentes dosis de coagulante se muestran en la **Figura 15**. En la Figura 16, se muestran micrografías de los flóculos formados por la microalga en la columna de flotación, utilizando Al^{3+} como coagulante.

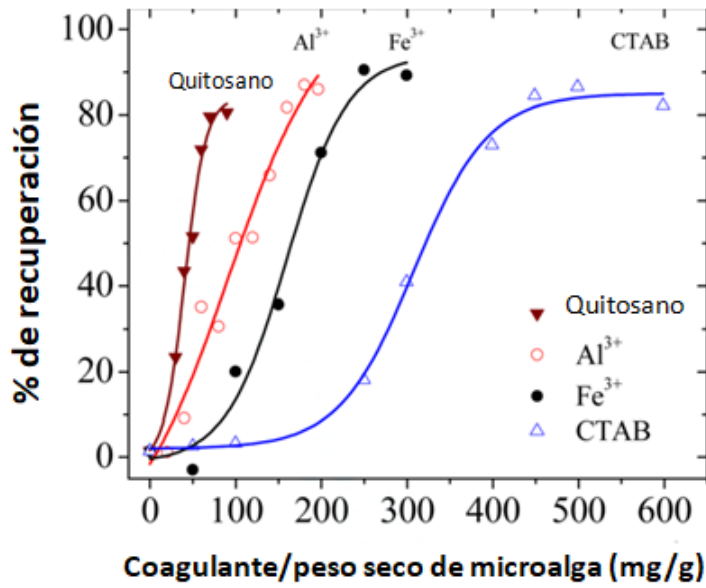


Figura 15. Eficiencia de cosecha por flotación de la microalga *C. zofingiensis* con diferentes dosis de coagulantes (Zhang et al., 2014).

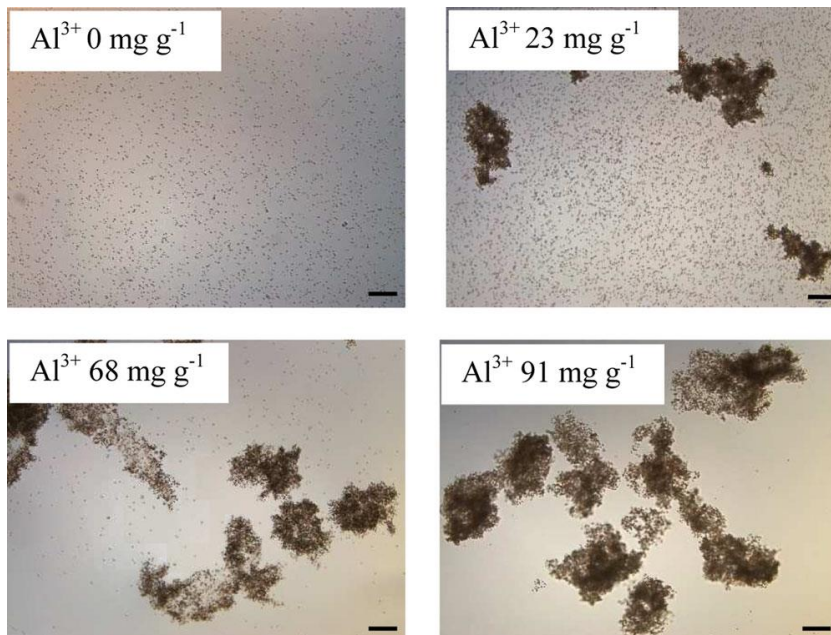


Figura 16. Micrografías de flóculos formados de la microalga *C. zofingiensis* en una columna de flotación con diferentes dosis de aluminio como coagulante (Zhang et al., 2014)

1.11 Modelización de reactores de ozonación

1.11.1 Modelos de reactores.

Un reactor es un elemento de volumen donde ocurren transformaciones químicas así como fenómenos físicos. Para modelizar o caracterizar un reactor se requiere conocer aspectos físicos y químicos. Los primeros tienen que ver con la hidrodinámica del reactor, la transferencia de materia y la transferencia de energía; los aspectos químicos son aquellos relacionados con la cinética de las reacciones dentro del reactor. En la **Figura 15** se muestra un esquema que representa la modelización de un reactor.

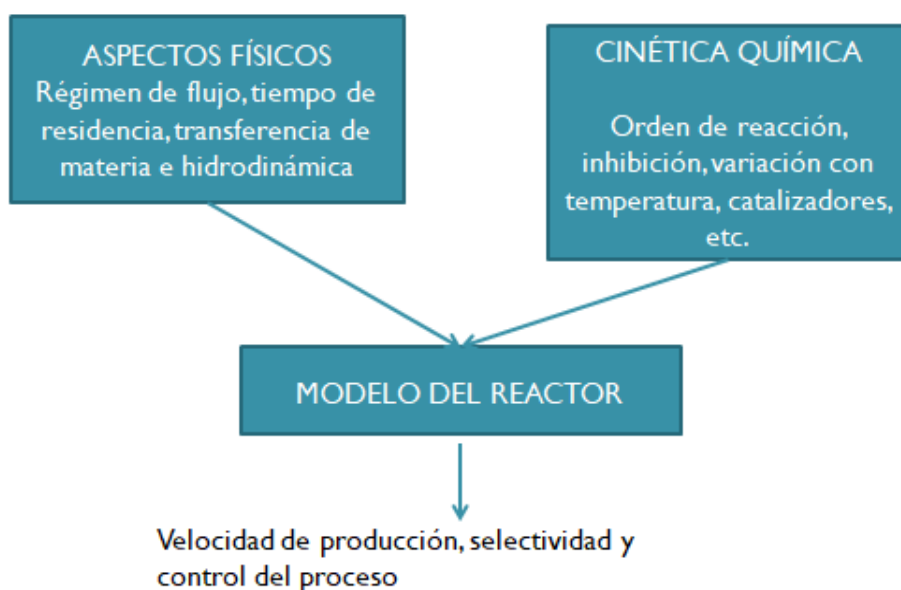


Figura 17. Aspectos a considerar para modelar reactores

Existen modelos que representan a los reactores que se consideran como ideales. Estos permiten hacer simulaciones de reactores para diversos casos de estudio. Los modelos de reactores ideales que son utilizados en el tratamiento de aguas residuales así como en procesos industriales son los siguientes:

Reactor intermitente: la alimentación y salida se dan en forma intermitente o por lotes. Se introduce la materia que va a reaccionar dentro del reactor y se deja pasar el tiempo hasta que se alcanza la conversión o el rendimiento deseado.

Reactor de tanque completamente mezclado (CSTR por sus siglas en inglés): Se considera que hay un mezclado completamente instantáneo y uniforme de la alimentación dentro del reactor. En estos reactores los gradientes difusionales son nulos debido al mezclado por lo que las concentraciones y temperatura son la misma a la salida como dentro del reactor.

Reactor de flujo pistón (PFR por sus siglas en inglés): Son reactores en los que se considera una mezcla completa en la dirección radial pero no en la dirección longitudinal en la que se mueve el fluido. El modo de operación de estos reactores generalmente es estacionario. El modelo de flujo pistón es usado para modelar la variación de concentraciones en un río.

Reactor de tanques completamente mezclados en serie: Es un reactor compuesto por varios reactores de tanques completamente mezclados conectados en serie.

En la **Figura 18** se muestran los reactores ideales utilizados en tratamiento de aguas residuales.

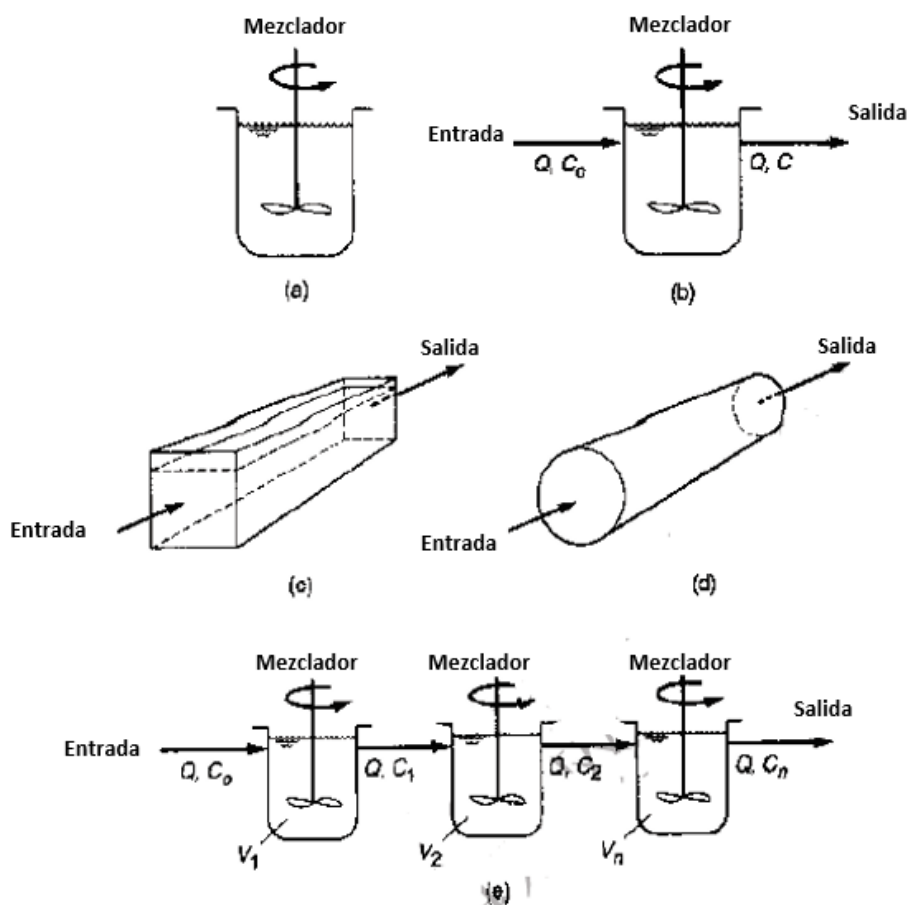


Figura 18. Tipos de reactores ideales utilizados en tratamiento de aguas residuales. (a) Reactor intermitente o por lotes, (b) Reactor continuo de tanque completamente mezclado, (c) Reactor de flujo pistón abierto, (d) Reactor de flujo pistón cerrado y (e) Reactor de tanques mezclados en serie completamente mezclados (Metcalf & Eddy, 2004)

Aquellos reactores que no tienen un patrón de flujo ideal se les denominan reactores no ideales y para su caracterización se realizan estudios de distribución de tiempos de residencia, mediante los cuales se determina la hidrodinámica mediante el uso de trazadores. Un trazador es una sustancia que no reacciona en el reactor, su difusividad molecular es baja, no altera el flujo en

el reactor, la densidad del fluido no cambia al agregarse y se puede determinar su concentración en el reactor mediante la conductividad eléctrica, la absorción de la luz o la radioactividad (Metcalf & Eddy, 2004).

1.11.2 Balances de materia en reactores

Se plantean en términos de la ley de la conservación de la materia. Donde para un compuesto A se expresaría de la siguiente forma:

$$\begin{aligned}
 &[\text{Acumulación de A}] \\
 &= [\text{Entradas de A}] - [\text{Salidas de A}] \\
 &- [\text{Consumo de A por reacciones químicas}] \\
 &+ [\text{Generación de A por reacciones químicas}]
 \end{aligned}$$

Expresándola en términos matemáticos se tiene la siguiente ecuación:

$$\frac{d(VC_A)}{dt} = \sum_{i=1}^n E_{A_i} - \sum_{i=1}^m S_{A_i} - V \sum_{i=1}^p r_{c_{A_i}} + V \sum_{i=1}^q r_{p_{A_i}}$$

Donde C_A es la concentración del componente A, V es el volumen del reactor, $\sum_{i=1}^n E_{A_i}$, $\sum_{i=1}^m S_{A_i}$, $\sum_{i=1}^p r_{c_{A_i}}$ y $\sum_{i=1}^q r_{p_{A_i}}$ son las sumas de las entradas, salidas, reacciones de consumo y reacciones de producción de A respectivamente.

Las entradas y salidas de un reactor pueden estar relacionadas con una concentración en una fase fluida, ser una entrada másica directa sin asociarse a un flujo volumétrico como tal o ser un flujo másico asociado a un área de transferencia. Para un reactor con volumen constante, donde las entradas y salidas del componente A están asociadas a caudales o flujos volumétricos, la ecuación del balance de materia queda de la siguiente forma:

$$\frac{VdC_A}{dt} = \sum_{i=1}^n Q_{e_i} C_{A_{e_i}} - \sum_{i=1}^m Q_{s_i} C_{A_{s_i}} - V \sum_{i=1}^p r_{c_{A_i}} + V \sum_{i=1}^q r_{p_{A_i}}$$

Donde: Q_{e_i} , $C_{A_{e_i}}$, Q_{s_i} y $C_{A_{s_i}}$ son los flujos y concentraciones en la entrada y salida respectivamente. Para que se cumpla la condición del volumen constante del reactor, se debe cumplir la siguiente ecuación:

$$\sum_{i=1}^n Q_{e_i} = \sum_{i=1}^m Q_{s_i}$$

Donde los flujos volumétricos de entrada son iguales a los de salida. $\sum_{i=1}^p r_{c_{A_i}}$ y $\sum_{i=1}^q r_{p_{A_i}}$ son los términos de rapidez de reacciones de consumo de A y de producción de A respectivamente. Estas expresiones dependen del tipo de cinética química entre las especies que reaccionan.

1.11.3 Cinética química

La cinética química es el estudio de la rapidez y del mecanismo por medio del cual una especie química se transforma en otra (Smith, 1991). La rapidez es la masa, en moles de un producto formado o de un reactante consumido por unidad de tiempo. El mecanismo es la secuencia de eventos químicos individuales cuyo resultado global produce la reacción observada.

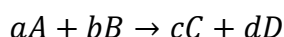
La rapidez de reacción en una reacción homogénea está dada por (Metcalf & Eddy, 2004; Smith, 1991):

$$r_i = \frac{1}{V} \frac{dN_i}{dt} = \frac{d(C_i)}{dt} = \frac{\text{moles del componente } i}{(\text{volumen}) * (\text{tiempo})}$$

Donde r_i , N_i y C_i son la rapidez de reacción, los moles y concentración del componente i respectivamente. Si la reacción es heterogénea la rapidez de reacción se expresa en términos de una superficie o de una masa.

Si el componente i es un producto la rapidez de reacción será positiva, si es reactivo la rapidez de reacción será negativa.

Dada una reacción química que puede expresarse como:



Para reacciones en las que se involucran 2 o más reactivos con distintos coeficientes estequiométricos, las expresiones de rapidez van a ser diferentes para cada especie química involucrada. Los cambios entre los moles de la reacción en estos sistemas se expresan como:

$$-\frac{1}{a} \frac{dN_A}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dN_B}{dt} = \frac{1}{c} \frac{dN_C}{dt} = \frac{1}{d} \frac{dN_D}{dt}$$

La rapidez de reacción se expresa como una función directamente proporcional a la concentración de los reactivos elevada a un exponente denominado como orden de reacción. En la **Tabla 3** se muestran expresiones comunes utilizadas para describir la rapidez de reacción en sistemas de tratamiento de agua residual.

En las ecuaciones de rapidez de reacción, k es la constante de rapidez de reacción. La constante de rapidez cambia con la temperatura de acuerdo a la siguiente relación:

$$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}}$$

Donde: k es la constante de rapidez, A es el factor de Arrhenius de la reacción, E_a es la energía de activación de la reacción, R es la constante de los gases y T es la temperatura en escala absoluta.

Tabla 3. Orden y ecuaciones de rapidez de reacción

Expresión de rapidez	Orden de reacción
$r_i = \pm k$	Orden cero
$r_i = \pm kC_i$	Primer orden
$r_i = \pm k(C_i - C_s)$	Primer orden
$r_i = \pm kC_i^2$	Segundo orden
$r = \pm kC_A C_B$	Segundo orden
$r_i = \pm \frac{kC_i}{K + C_i}$	Orden mezclado

1.11.4 Química del ozono en el agua

La descomposición del ozono en solución acuosa ha sido estudiada durante décadas debido a que juega un papel fundamental en la aplicación de los procesos de ozonación (Lovato et al., 2009). El ozono molecular (O_3) se descompone rápidamente en agua llevando a la formación de numerosas especies de vida corta (radicales libres: OH , HO_2^- , O_2^- , O_3^-). Estas especies de radicales se forman con la descomposición del ozono en agua en condiciones alcalinas (Westerhoff et al., 1997; Tecuapa Flores, 2017; Tomiyasu et al., 1985).

El ozono es un oxidante fuerte con un valor de potencial estándar de 2.8 V. La química del ozono en agua es compleja y se lleva a cabo por medio de 2 mecanismos (Lovato et al., 2009; Tecuapa Flores, 2017):

Reacción directa: el ozono molecular reacciona en forma selectiva con compuestos presentes en el agua que tienen dobles o triples ligaduras en su estructura.

Reacción indirecta: Los compuestos presentes en el agua reaccionan con radicales libres altamente reactivos producidos por las reacciones de descomposición del ozono en el agua. Esta reacción no es selectiva. En los procesos de oxidación avanzada se busca favorecer la presencia de radicales para la eliminación de moléculas recalcitrantes.

Para reacciones con compuestos presentes en el agua tanto inorgánicos como orgánicos se considera la siguiente ecuación de cinética química (Langlais et al., 1991):

$$-\frac{d[M]}{dt} = kC_{O_3}[M]$$

Donde $[M]$ es la concentración del compuesto a reaccionar con el ozono y k es una constante de rapidez de reacción. Esta ecuación se aplica cuando se conoce el contaminante específico M en un agua residual.

Cuando se estudia la oxidación de materia orgánica con ozono en una matriz compleja compuesta de varios contaminantes desconocidos, la cinética de reacción se vuelve complicada debido a varios mecanismos que interfieren en la remoción de los contaminantes, cada contaminante tiene una cinética específica. Para representar la concentración del conjunto de los contaminantes presentes en un agua residual, se considera a la demanda química de oxígeno (DQO). Algunos autores reportan ecuaciones de segundo orden para la remoción de la DQO (Beltrán et al., 2001):

$$-\frac{d[DQO]}{dt} = k_{DQO} C_{O_3} [DQO]$$

Donde k_{DQO} es una constante de reacción global. Sin embargo, la constante de segundo orden k_{DQO} no podría ser considerada una constante, durante la oxidación de un agua residual compleja donde el ozono reacciona con varios contaminantes (incluida la materia disuelta y coloidal) constituyendo un conjunto de reacciones en serie y en paralelo (mecanismo de reacción) que conducirían a un cambio en la constante de reacción global (Beltrán et al., 2001; Marce et al., 2016).

Se ha reportado que la cinética de remoción de la DQO es de primer orden con respecto al ozono y es variable con respecto a la concentración de la DQO (Farooq y Ahmed, 1989). Por lo que la remoción de DQO puede ser representada por la siguiente ecuación:

$$-\frac{d[DQO]}{dt} = k_{DQO} C_{O_3} [DQO]^m$$

Donde m es el orden de reacción con respecto a la DQO.

La estabilidad del ozono disuelto es afectada por el pH, la concentración de ozono y la concentración de depuradores de radicales. La rapidez de descomposición del ozono en presencia de depuradores de radicales que previenen reacciones secundarias (formación de radicales libres) es expresada mediante una ecuación de pseudo primer orden de la siguiente forma (Langlais et al., 1991):

$$-\frac{dC_{O_3}}{dt} = k^*_{pH} C_{O_3}$$

Donde k^*_{pH} es una constante de pseudo primer orden para un valor dado de pH. La constante de descomposición de pseudo primer orden es una función lineal del pH, la rapidez de descomposición del ozono es una función de primer orden con respecto al ozono y a los iones hidróxido, resultando en una reacción representada por la siguiente ecuación de rapidez:

$$-\frac{dC_{O_3}}{dt} = kC_{O_3}C_{OH^-}$$

Donde:

$$k = \frac{k^*_{pH}}{C_{OH^-}}$$

La descomposición del ozono no siempre se comporta como una ecuación cinética de primer orden, depende del tipo de materia oxidable en el agua. Se ha encontrado (Guroi y Singer, 1982) que a valores de pH entre 8 y 11 y en ausencia de CO_3^{2-} la ecuación cinética que describe la descomposición del ozono es una combinación entre primer y segundo orden de la siguiente forma (Shimada y Watson, 2011; Langlais et al., 1991):

$$-\frac{dC_{O_3}}{dt} = k_1C_{O_3} + k_2C_{O_3}^2$$

Se han reportado diversos mecanismos en la literatura para la descomposición del ozono en medio acuoso y la formación de radicales libres (Tomiyasu et al., 1985; Lovato et al., 2009). Uno de los mecanismos de descomposición del ozono es el reportado por Hoigne, Staehelin y Bader (modelo HSB) a pH cercanos a 7. El mecanismo de reacción HSB se muestra en la **Tabla 4** (Westerhoff et al., 1997)

Tabla 4. Mecanismo de reacción HSB para la descomposición del ozono en el agua (Westerhoff et al., 1997)

# de ecuación	Reacción	Constantes de rapidez
1	$O_3 + OH^- \rightarrow HO_2 + O_2^-$	$k_1=7 \times 10^1 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
2	$HO_2 \leftrightarrow O_2^- + H^+$ pKa=4.8	$k_{2F}=7.9 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ $k_{2R}=5 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
3	$O_3 + O_2^- \rightarrow O_3^- + O_2$	$k_3=1.6 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
4	$HO_3 \leftrightarrow O_3^- + H^+$ pka=8.2	$k_{4F}=2.5 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$ $k_{4R}=3.15 \times 10^2 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
5	$HO_3 \rightarrow OH + O_2$	$k_5=1.1 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
6	$OH + O_2 \rightarrow HO_4$	$k_6=2.0 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
7	$HO_4 \rightarrow HO_2 + O_2$	$k_7=2.8 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
8	$HO_4 + HO_4 \rightarrow H_2O_2 + 2O_3$	$k_8=5.0 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
9	$HO_4 + HO_3 \rightarrow H_2O_2 + O_3 + O_2$	$k_9=5.0 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
10	$H_2O_2 \leftrightarrow HO_2^- + H^+$ pka=11.6	$k_{10F}=1.25 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ $k_{10R}=5 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
11	$O_3 + HO_2^- \rightarrow OH + O_2^-$	$k_{11}=2.2 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$

1.11.5 Usos del ozono en tratamiento de aguas residuales

El ozono es considerado una opción alternativa al cloro para la desinfección de agua potable y residual, así como para la oxidación de varios contaminantes orgánicos e inorgánicos (Lovato et al., 2009).

Las aplicaciones del ozono a lo largo de un tren de tratamiento de aguas residuales cubren una amplia gama de objetivos (Marce et al., 2016):

- Reducción de la materia orgánica antes del reúso o la descarga en cuerpos receptores.
- Remoción de detergentes.
- Oxidación de microcontaminantes persistentes a tratamientos biológicos como plaguicidas, fármacos, cosméticos, disruptores endocrinos, etc.
- Mejora en el desaguado y espesamiento de lodos.
- Controla la proliferación de microorganismos filamentosos, reduciendo la producción de lodos y mejorando las propiedades de los floculos en el tratamiento de lodos activados

- Desinfección.
- Remoción de color y olores.

1.11.6 Efectos del ozono en las microalgas

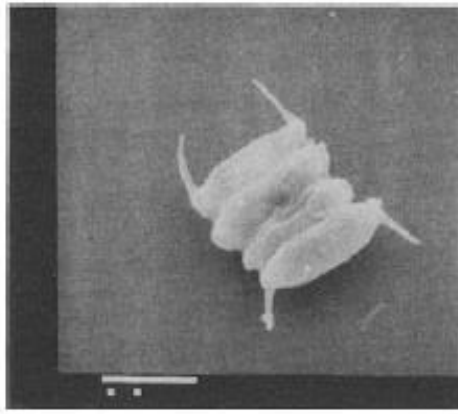
Diversos fenómenos ocurren entre las microalgas y el ozono entre estos están las reacciones con biomoléculas como: proteínas, carbohidratos, lípidos, aminoácidos y ácidos nucleicos; Así como la inactivación de las microalgas y la liberación de materia orgánica intracelular (MOI) al medio acuoso (Nguyen et al., 2013; Cheng et al., 2010, Valeriano et al., 2016; Babel & Takizawa, 2011).

Algunos componentes identificados en la MOI son proteínas y polisacáridos, con efecto surfactante que favorece la separación de microalgas por flotación. Los polisacáridos formados se obtienen de la ruptura de enlaces glucosídicos de los carbohidratos de la estructura celular de la microalga (Sakai y Uprichard, 1991, Mzoughi et al., 2017). Uno de los carbohidratos que forma esta estructura celular es la celulosa.

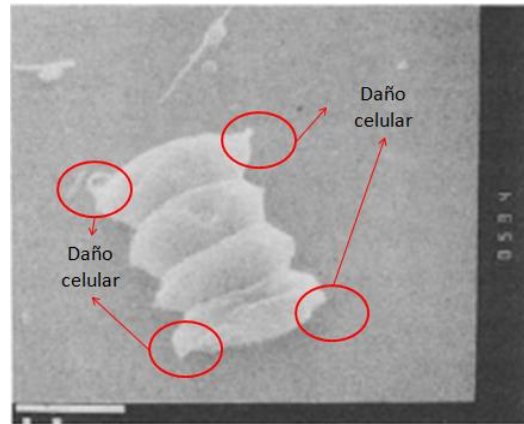
Se ha reportado el uso del ozono con microalgas para la separación de microalgas del medio acuoso (ozono-flotación), limpieza en membranas de filtración y el pretratamiento de la biomasa microalgal (Babel & Takizawa, 2011; Orta et al., 2017; Keris-Sen & Gurol, 2017; Edzwald & Paralkar, 1992).

El pretratamiento con ozono de biomasa microalgal para la producción de biocombustibles ha sido recientemente estudiado (Cardeña et al., 2017; Keris-Sen & Gurol, 2017), aunque los estudios sobre la ozono-flotación no han tenido como objetivo el estudio del proceso de cosecha como una etapa de pretratamiento para la elaboración de biocombustibles como bioetanol o biogás, Velasquez et al., 2014 reporta que el efecto del ozono en la ozono-flotación produce una mejoría en la estabilidad oxidativa del biodiesel.

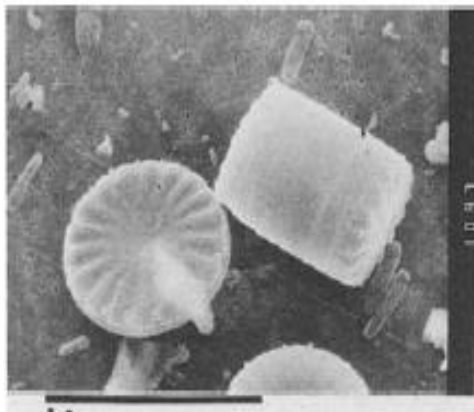
El ozono ocasiona daño en la pared celular de las microalgas, el daño causado por el ozono en las microalgas se puede apreciar en la **Figura 19**, en la cual se muestran micrografías electrónicas de barrido de microalgas con y sin aplicación de ozono (Edzwald & Paralkar, 1992).



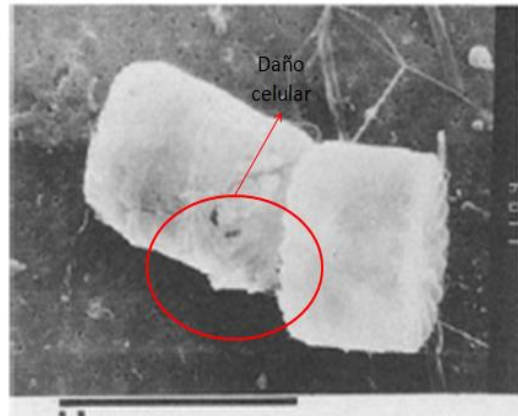
(a) *Scenedesmus quadricauda* sin aplicación de ozono



sin (b) *Scenedesmus quadricauda* después aplicación de una dosis de ozono de 3 mg/L



(c) *Cyclotella sp.* sin aplicación de ozono



(d) *Cyclotella sp.* después aplicación de una dosis de ozono de 3 mg/L

Figura 19. Micrografías electrónicas de barrido de microalgas con y sin aplicación de ozono (Edzwald & Paralkar, 1992)

1.11.7 Transferencia de masa del ozono en reactores de ozonación

En el proceso de tratamiento de agua y agua residual por ozonación, el ozono es transferido a la fase líquida desde una fase gaseosa, esto se logra a través de contactores. Uno de los modelos para explicar la transferencia de masa de una fase gaseosa a una líquida es el modelo de la doble capa de Lewis-Whitman. Este modelo considera 2 capas de fluido con régimen laminar en cada una de las fases, donde la fuerza motora de la transferencia es la diferencia de concentraciones entre cada una de las fases y las interfaces.

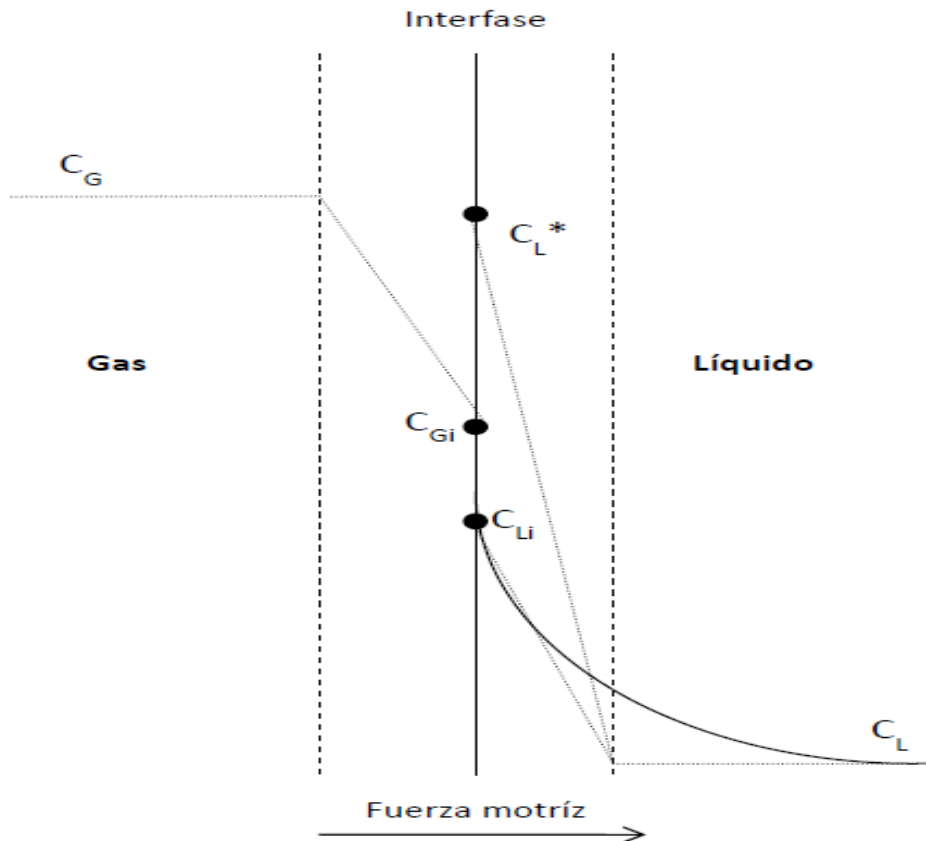


Figura 20. Modelo de la doble capa o doble resistencia con gradiente de concentración (Shimada y Watson, 2011)

El flux de transferencia de masa se representa por las siguientes ecuaciones:

$$N_A = k_G(C_G - C_G^*) = k_L(C_L^* - C_L)$$

Donde: N_A es el flux de transferencia del ozono a través de la interfase gas-líquido, k_G es el coeficiente de película de transferencia de masa de la fase gaseosa k_L es el coeficiente de película de transferencia de masa de la fase líquida, C_G^* y C_L^* son las concentraciones de ozono en fase gaseosa y líquida al equilibrio respectivamente (Metcalf & Eddy, 2004). Los coeficientes de transferencia de masa son recíprocos a las resistencias a la transferencia de masa.

Si se asume que todas las resistencias son causadas por la película de líquido, el flux de transferencia de masa puede ser definido en términos del coeficiente de transferencia global de masa para la fase líquida (K_L) de la siguiente manera:

$$N_A = K_L(C_L^* - C_L)$$

La concentración al equilibrio del gas en la fase líquida (C_L^*) se determina mediante la ley de Henry.

$$P_G = H_A C_L^* = y_G P$$

Donde: P_G es la presión parcial del gas, y_G es la fracción mol del gas y P es la presión de la mezcla gaseosa.

La rapidez de transferencia de masa por unidad de volumen (r_v) se determina como:

$$r_v = K_L \frac{A}{V} (C_L^* - C_L) = k_L a (C_L^* - C_L)$$

Donde: $k_L a$ es el coeficiente volumétrico de transferencia de masa.

1.11.8 Cálculo de coeficientes de transferencia de masa del ozono en reactores de columna

El cálculo de coeficientes de transferencia de masa se puede realizar mediante correlaciones empíricas. Para los reactores de columna de burbujeo se reportan correlaciones con la siguiente forma (Langlais et al., 1991):

$$k_L S = \alpha U_{SG}^\gamma$$

Donde U_{SG} es la velocidad superficial del gas que se puede calcular mediante el flujo volumétrico (Q_{SG}) y el área de sección transversal (A)

$$U_{SG} = Q_{SG}/A$$

En la **Tabla 5** se reportan las siguientes correlaciones para el cálculo de coeficientes de transferencia de masa del ozono para varias condiciones de operación y diseños prácticos de reactores de columna (Langlais et al., 1991):

Tabla 5. Correlaciones para cálculo de coeficientes de transferencia de masa en columnas de burbujeo

Correlación	Autores
$k_L S (s^{-1}) = 2.32 \times 10^{-4} U_{SG}^{0.82}$ T= 5°C, U_{SG} en m/s	Roustan et al., 1987
$k_L S (s^{-1}) = 3.26 \times 10^{-4} U_{SG}^{0.95}$ T= 12°C, U_{SG} en m/s	Roustan et al., 1989
$k_L S (s^{-1}) = 7.91 \times 10^{-4} U_{SG}^{0.54}$ T= 20°C, U_{SG} en m/s	Laplanche et al., 1989

1.11.9 Cálculo de coeficientes de transferencia de masa del ozono con reacción química

Si el ozono transferido a la fase líquida es consumido por una reacción química, la transferencia de masa se ve afectada por la reacción. El coeficiente de transferencia de masa con reacción química ($k_L a_R$) siempre es mayor al obtenido sin reacción ($k_L a$). Ambos coeficientes están relacionados de la siguiente forma:

$$E = \frac{k_L a_R}{k_L a}$$

Donde: E es el factor de aceleración por reacción química.

Por lo que:

$$r_v = k_L a E (C_L^* - C_L)$$

El factor de aceleración está relacionado con el número adimensional de Hatta. Este se calcula para una reacción de segundo orden de la siguiente forma:

$$Ha = \frac{\sqrt{D_{O_3} k_R [M]}}{k_L}$$

Donde $[M]$ es la concentración de la especie a reaccionar con el ozono, k_R es la constante de rapidez de reacción del ozono con la especie $[M]$, D_{O_3} es la difusividad del ozono en la fase líquida y k_L es el coeficiente de película de transferencia de masa de la fase líquida. El número de Hatta determina el régimen de reacción en el reactor, para el cual se presentan 3 casos: (reacción lenta, reacción intermedia y reacción rápida)

Para una reacción de pseudo primer orden, los regímenes se definen de la siguiente manera (Santamaría et al., 2002):

- Reacción lenta: Si el valor de Ha es bajo ($Ha < 0.3$), entonces, el factor de aceleración E tiende a 1. Por lo que no hay efecto de aceleración por reacción química en la transferencia de masa y prácticamente toda la reacción ocurre en el seno de la fase líquida. En estas condiciones es recomendable trabajar con altos volúmenes de fase líquida como los que proporciona una torre de burbujeo. La rapidez de transferencia de masa por unidad de volumen (r_v) se determina como:

$$r_v = k_L a (C_L^* - C_L)$$

- Reacción intermedia: ($0.3 < Ha < 5$). En este caso hay reacción en el seno de la fase líquida como en la interfase gas-líquido. El reactor más adecuado para este tipo de régimen es el tanque completamente mezclado ya que proporciona valores elevados de área interfacial como de volumen de fase líquida. Las ecuaciones para el cálculo del factor de aceleración y de la rapidez de transferencia de masa son las siguientes:

$$E = \frac{Ha}{\tanh(Ha)} \left[\frac{1 - \frac{N}{\cosh(Ha)}}{1 - N} \right]$$

$$N = \frac{C_L}{C_L^*}$$

$$r_v = k_L a E (C_L^* - C_L)$$

- Reacción rápida: ($Ha > 5$). La reacción transcurre prácticamente en la interfase gas-líquido y la concentración de ozono en el seno del líquido es cero. En estas condiciones el factor de aceleración se calcula como:

$$E = \frac{Ha}{\tanh(Ha)}$$

Para valores elevados del número de Ha ($Ha > 5$), la $\tanh(Ha) \approx 1$. Por lo tanto:

$$E = Ha$$

$$r_v = k_L a E (C_L^* - C_L) = k_L a Ha (C_L^*)$$

$$r_v = k_L a Ha (C_L^*)$$

Para una reacción de segundo orden, el factor de aceleración E esta dado por la ecuación implícita:

$$E = \left(\frac{Ha \sqrt{1 - \frac{(E-1)(1-N_3)}{N_2}}}{\text{th} \left[Ha \sqrt{1 - \frac{(E-1)(1-N_3)}{N_2}} \right]} \right) \left(\frac{1 - \frac{N_3}{\cosh \left[Ha \sqrt{1 - \frac{(E-1)(1-N_3)}{N_2}} \right]}}{1 - N_3} \right)$$

$$N_3 = \frac{C_L}{C_L^*}$$

$$N_2 = \frac{\nu_{O_3} D_M [M]}{\nu_M D_{O_3} C_L}$$

Donde ν_{O_3} es el coeficiente estequiométrico de la reacción del ozono en la reacción con la especie M , ν_M es el coeficiente estequiométrico de la especie M y D_M es la difusividad de la especie M en el líquido.

En la práctica se demuestra que el factor N_3 no tiene efecto y la ecuación del factor de aceleración se expresa de la siguiente forma:

$$E = \frac{Ha \sqrt{1 - \frac{E-1}{N_2}}}{\tanh[Ha \sqrt{1 - \frac{E-1}{N_2}}]}$$

Para un valor dado de N_2 , si el número de Hatta aumenta lo suficiente E alcanza un valor límite constante en el que desaparece la influencia del número de Hatta. Físicamente este caso corresponde a una reacción instantánea en donde la concentración de la especie M en la interfase gas-liquido es prácticamente cero. El valor límite del factor de aceleración E_i se calcula como:

$$E = E_i = 1 + N_2 = 1 + \frac{v_{O_3} D_M [M]}{v_M D_{O_3} C_L}$$

La **Figura 21** muestra la variación del factor de aceleración para diferentes valores de Ha y N_2 .

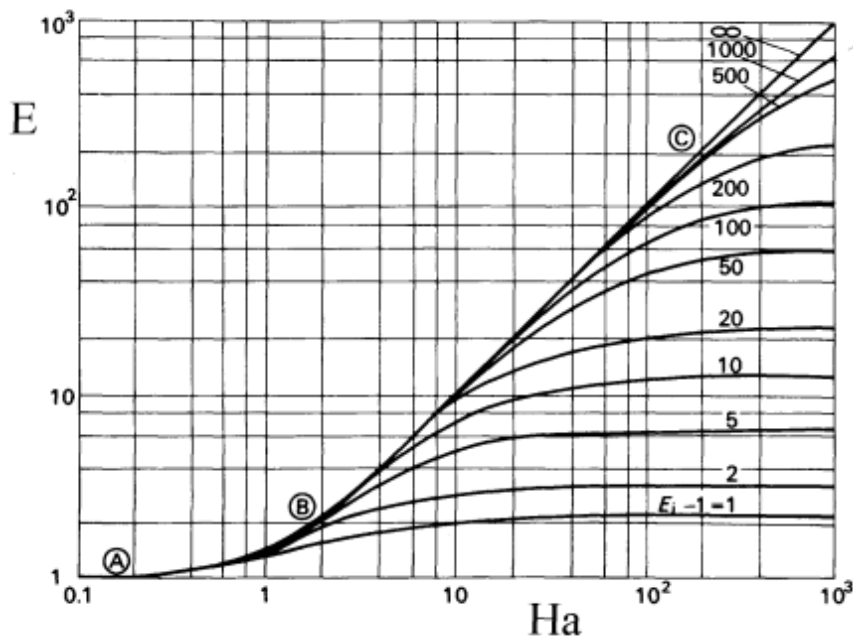


Figura 21. Factor de aceleración (E) para distintos valores del número de Hatta y el factor N_2 . (Santamaría et al., 2002)

La ecuación implícita para el cálculo del factor de aceleración para una reacción de segundo orden puede aproximarse mediante ecuaciones explícitas, siendo la

ecuación de Yeramian, Gottifredy y Ronco (YGR) la que mejor predice los resultados, la ecuación YGR se muestra a continuación:

$$E = \frac{Ha^2}{2N_2 \tanh^2(Ha)} \left\{ \sqrt{1 + \frac{4N_2(1 + N_2) \tanh^2(Ha)}{Ha^2}} - 1 \right\}$$

Los regímenes para una reacción de segundo orden se definen de la siguiente manera:

- Reacción lenta: $Ha < 0.3$, $E = 1$.
- Reacción intermedia: $0.3 < Ha < 1$. El factor de aceleración puede aproximarse como:

$$E \cong 1 + \frac{Ha^2}{3}$$

- Reacción rápida de pseudo primer orden: $Ha > 5$ y $N_2 > 10Ha$. $E = Ha$
- Reacción instantánea: $Ha > 5$ y $\frac{Ha}{N_2} > 10$. $E = E_i = 1 + N_2$

1.11.10 Estudios previos de modelización de reactores de ozonación para tratamiento de agua

El uso del ozono es cada vez extenso en el tratamiento de aguas residuales, los modelos son herramientas que aprovechan los datos de la cinética química para dar una predicción de la remoción de los contaminantes.

Los modelos se han usado en tratamiento de agua residual municipal, remoción de contaminantes emergentes, desinfección y destintado de papel incorporando flotación.

En la **Tabla 6** se muestra una lista de estudios que se han realizado sobre la modelización de reactores de ozonación.

Tabla 6. Estudios reportados en la literatura sobre modelación de reactores de ozonación

Tipo de estudio	Fuente
Tratamiento de agua residual domestica	Beltran et al., 2000
Destintado de papel con ozono flotación	Beneventi et al., 2009
Remoción de microcontaminantes y desinfección	Zimmermann et al., 2011
Tratamiento de agua residual municipal	Farooq & Ahmed, 1989
Tratamiento de agua residual municipal	Marce et al., 2016
Potabilización	Audenaert et al., 2010

Capítulo 2. METODOLOGÍA

2.1 Microalgas a cosechar

Las microalgas están conformadas por un consorcio con predominancia de *Scenedesmus obliquus*, el cual es cultivado en un reactor por lote de alta tasa tipo “raceway” hasta alcanzar una concentración de 500 mg/L de SST. En la **Figura 22** se muestra al cultivo visto en el microscopio.

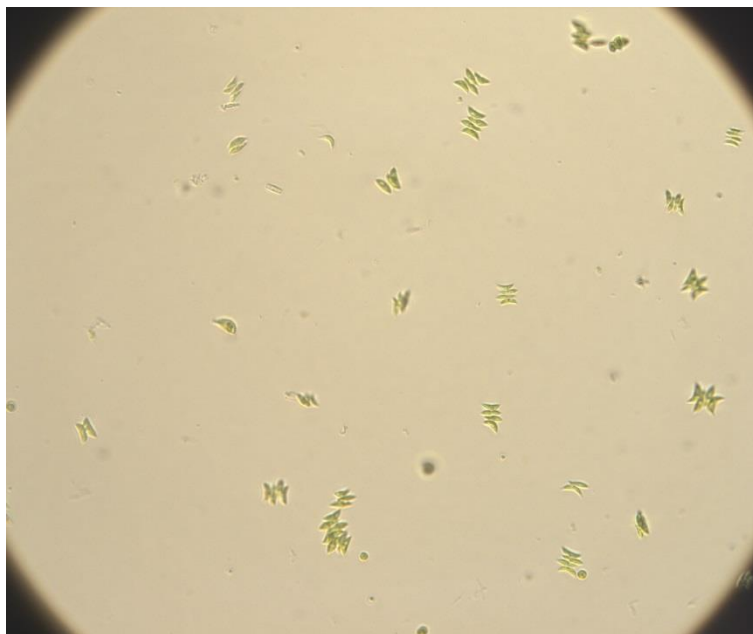


Figura 22. Cultivo observado en el microscopio

2.2 Ozono-flotación de microalgas

Se consideraron las condiciones reportadas por Orta et al., 2017, seleccionando la dosis de ozono de 0.16 mg de O_3 /mg de biomasa para un volumen de trabajo de 1 L, un flujo de gas ozono de 0.6 L/min y un tiempo de aplicación del ozono de 10 min. En cada prueba se tomaron muestras de la fase líquida de la columna cada 2 minutos para someterse a la medición de SST, DQO, O_3 disuelto y proteínas totales disueltas. El ozono de la fase gas también fue monitoreado cada 2 minutos por medio de un analizador (Teledyne Instrument, USA), los métodos que fueron utilizados para las mediciones de concentraciones se reportan en la **Tabla 6**. El arreglo experimental usado para la separación se muestra en la **Figura 23** y en la **Figura 24** la columna de ozono-flotación y el colector usado para almacenar el cosechado.

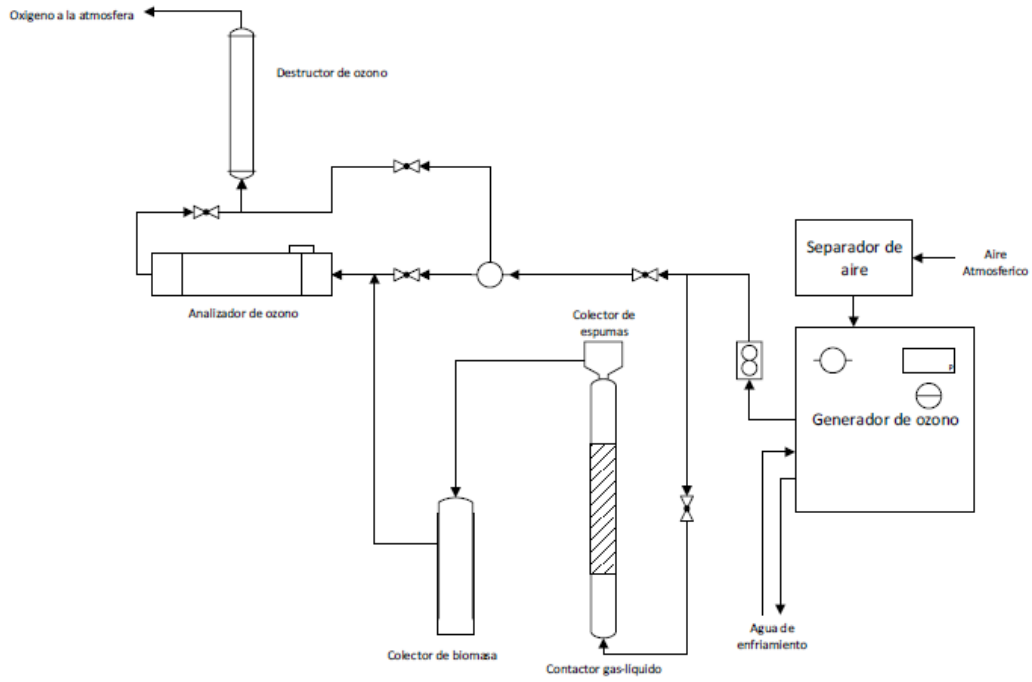


Figura 23. Arreglo experimental para la ozono flotación de microalgas

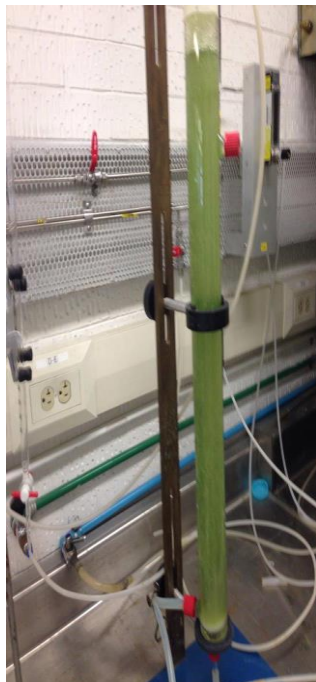


Figura 24. Columna de flotación y colector de biomasa

Tabla 7. Parámetros medidos en la columna de ozono-flotación

Parámetro a seguir	Método de medición
Ozono fase líquida	Colorimétrico. Índigo APHA-AWWA-WPCF 4500-O ₃ (Antegueño Reyes, 2018)
Ozono fase gas	Instrumental (OZONE MONITOR MODEL 465H, Teledyne Instrumens)
Demanda Química de Oxígeno (DQO)	Colorimétrico. Método 8000. Hach
pH	Potenciométrico
Sólidos suspendidos totales	Gravimétrico. APHA-AWWA-WPCF 2540-D
Proteínas	Colorimétrico. Reactivo de Biuret (Valeriano, 2013).

Antes de la determinación de proteínas totales disueltas se le agrego a la muestra 1 mL de Na₂S₄O₆ para neutralizar el exceso de ozono presente en el agua. Después se filtró la muestra para remover sólidos y determinar las proteínas en la fase líquida (Valeriano, 2013).

2.3 Determinación de lípidos y carbohidratos de la biomasa cosechada

Se determinaron los lípidos y carbohidratos como parámetros importantes en la producción de biocombustibles de microalgas (biodiesel y bioetanol). Los carbohidratos fueron determinados mediante la técnica de fenol-sulfúrico y los lípidos mediante el método colorimétrico de sulfofosfovainillina (Hernández García, 2017; Valeriano González, 2018).

2.4 Eficiencia de recuperación de microalgas y pérdidas de biomasa por oxidación

Mediante un balance de materia en el cosechado y en la columna se determinaron las pérdidas y la eficiencia de recuperación de la microalga *Scenedesmus obliquus*. El balance fue definido de la siguiente forma:

$$\begin{aligned}
 [biomasa\ inicial]_{columna} &= [biomasa\ final]_{cosechado} + [biomasa\ final]_{columna} \\
 &+ [pérdidas\ por\ oxidación]_{columna}
 \end{aligned}$$

La eficiencia de recuperación se calcula como:

$$\%Eficiencia_{recuperación} = \frac{[biomasa\ final]_{cosechado}}{[biomasa\ inicial]_{columna}} * 100$$

Las pérdidas por oxidación se calculan de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} [pérdidas\ por\ oxidación]_{columna} \\ = [biomasa\ inicial]_{columna} \\ - ([biomasa\ final]_{cosechado} + [biomasa\ final]_{columna}) \end{aligned}$$

2.5 Propuesta de modelo

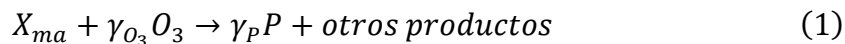
2.5.1 Bases teóricas y suposiciones

- El modelo calcula las concentraciones en la fase acuosa de SST, DQO soluble, DQO total, proteínas totales disueltas y consumo de ozono y las considera constantes en la fase de la espuma.
- La concentración de burbujas en la fase líquida es constante por lo que la rapidez de flotación es descrita mediante una ecuación de primer orden
- Las reacciones del ozono y la transferencia de masa se dan en la fase líquida.
- El volumen de la suspensión formada por las microalgas y el medio de cultivo es constante.
- La separación de las microalgas y la formación de aglomerados de microalgas se da por la colisión y adherencia de las células hidrofóbicas con las burbujas de gas.
- Las células hidrofóbicas se forman mediante la desestabilización de la carga ocasionada por los tensoactivos liberados por la ruptura de la microalga por efecto del ozono. El ozono no reacciona con las células hidrofóbicas.
- Se considera a la concentración de SST como la concentración de células hidrofóbicas.
- Los tensoactivos liberados son formados mediante la reacción del ozono con las microalgas, se considera como tensoactivo a las proteínas totales solubles. La formación de estos tensoactivos es descrita por una ecuación cinética de segundo orden entre las microalgas y el ozono.
- Los tensoactivos (proteínas) reaccionan con el ozono considerando cinética de segundo orden.
- Se considera una ecuación de primer orden para la adherencia de proteínas a la burbuja de gas.
- La temperatura en la columna de ozono-flotación es constante
- La columna de ozono-flotación es descrita como un reactor de tanque perfectamente mezclado.
- Las reacciones de la materia orgánica con el ozono se modelan mediante una ecuación cinética considerando a la DQO como la concentración de materia orgánica.

2.5.2 Descripción de las ecuaciones y variables

Reacción del ozono con la microalga *Scenedesmus obliquus*

Se considera que el ozono ocasiona una ruptura en la célula microalgal. Sin embargo, esta ruptura no lleva directamente a la mineralización. La microalga al estar formada por estructuras muy grandes (biopolímeros) estos se van rompiendo en unidades de menor peso molecular, se reporta que los carbohidratos se van rompiendo en unidades de polisacáridos de menor peso molecular por la ruptura de los enlaces glucosídicos. Para describir este fenómeno químico se propone la siguiente reacción descrita por la ecuación (1) donde la microalga (X_{ma}) reacciona con el ozono para liberar proteínas (P) que servirán como tensoactivo y otros productos:



Donde γ_{O_3} y γ_P son coeficientes estequiométricos del ozono y las proteínas respectivamente.

Se propone como ecuación de rapidez de reacción una ecuación de segundo orden similar a la utilizada por Audenaert et al., 2010 para la modelación de un reactor de oxidación con ozono para tratamiento de agua potable. La ecuación de rapidez de reacción de la microalga con el ozono es la siguiente:

$$r_{maO_3} = -(k_{O_3} + k_{OH}R_c)SST C_{O_3l} \quad (2)$$

Donde: r_{maO_3} es la rapidez de reacción de la microalga con el ozono en ($\text{mg L}^{-1}\text{min}^{-1}$), k_{O_3} es la constante de rapidez de reacción directa del ozono con la microalga en ($\text{L mg}^{-1}\text{min}^{-1}$), k_{OH} es la constante de rapidez de reacción indirecta ($\text{L mg}^{-1}\text{min}^{-1}$) considerando la reacción con los radicales libres OH, SST es la concentración de SST que corresponde a las microalgas (mg L^{-1}), C_{O_3l} es la concentración de ozono en la fase líquida (mg L^{-1}) y R_c es la fracción de concentración entre radicales hidroxilo y el ozono

$$R_c = \frac{C_{O_3l}}{C_{OH}} \approx \text{valores entre } 10^{-8} \text{ y } 10^{-6} \quad (3)$$

Si R_c es constante entonces $(k_{O_3} + k_{OH}R_c) = k_{O_3}^*$ y la ecuación de rapidez se representa como:

$$r_{maO_3} = -k_{O_3}^* SST C_{O_3l} \quad (4)$$

Donde $k_{O_3}^*$ es la constante de velocidad de reacción ($\text{L mg}^{-1}\text{min}^{-1}$) que combina ambos mecanismos.

Flotación de microalgas

Considerando que la concentración de burbujas dentro de la columna es constante. La rapidez de flotación se puede describir mediante un modelo de analogía con cinética química considerando una ecuación de primer orden

(Gharai M. y Venugopal, 2016; Hernáinz y Calero, 2001; Haarhoff y Edzwald, 2004; Puget et al., 2004):

$$r_{flot} = -k_{flot}SST \quad (5)$$

Donde: r_{flot} es la rapidez de flotación ($\text{mg L}^{-1}\text{min}^{-1}$), k_{flot} es la constante de flotación (min^{-1}).

Variación de las proteínas totales disueltas en la columna.

Los principales mecanismos involucrados en el cambio de la concentración de las proteínas totales disueltas en la fase líquida: la liberación de proteínas de la microalga por la ruptura celular producida por el ozono, la oxidación con el ozono y la flotación de proteínas por efecto de adsorción a la superficie de la burbuja. En el modelo no se considera la interacción surfactante de la proteína con la microalga, que mediante esta la proteína actúa como un tensoactivo donde la parte positiva se adsorbe a la microalga formando células hidrofóbicas que después se van a adherir a la superficie de las burbujas de gas (Alhattab and Brooks, 2017; Phoochinda, 2005).

La rapidez de liberación de proteína ($r_{liberación\ de\ proteínas}$) por reacción de la microalga con el ozono es representada con la siguiente ecuación:

$$r_{liberación\ de\ proteínas} = -\gamma_P r_{maO_3} = \gamma_P k_{O_3}^* C_{O_3l} SST \quad (6)$$

Donde: $r_{liberación\ de\ proteínas}$ tiene unidades de ($\text{mg L}^{-1}\text{min}^{-1}$).

Para la flotación de proteínas se considera una ecuación de primer orden similar a la utilizada para la flotación de microalgas. El uso de esta forma de ecuación es reportado para la remoción de tensoactivos por flotación con aire disperso, donde la cinética es representada con ecuación de primer orden con respecto a la concentración de tensoactivo en la fase líquida (Guzman et al., 1986; Chen, 1994):

$$r_{flot\ prot} = -k_{flot\ prot} C_P \quad (7)$$

Donde: $r_{flot\ prot}$ es la rapidez de flotación de proteínas ($\text{mg L}^{-1}\text{min}^{-1}$), $k_{flot\ prot}$ es la constante de flotación de proteínas (min^{-1}) y C_P es la concentración de proteína t (mg L^{-1}).

La rapidez de reacción del ozono con las proteínas es representada mediante la siguiente ecuación:

$$r_{O_3P} = -k_{O_3P} C_{O_3l} C_P \quad (8)$$

Donde: r_{O_3P} y k_{O_3P} son la rapidez ($\text{mg L}^{-1}\text{min}^{-1}$) y la constante de reacción ($\text{L mg}^{-1}\text{min}^{-1}$) entre el ozono y la proteína liberada por la microalga. C_P es la concentración de proteínas (mg L^{-1}).

Reacción de descomposición del ozono

Para la descomposición del ozono en el agua se propone una ecuación cinética de pseudo primer orden para el pH de operación (Zhou et al., 1994; Langlais et al., 1994):

$$r_{d\ o_3} = -k_{d\ o_3} C_{O_3l} \quad (9)$$

Donde: $r_{d\ o_3}$ es la rapidez de descomposición del ozono en la fase acuosa ($\text{mgL}^{-1}\text{min}^{-1}$), $k_{d\ o_3}$ es la constante de descomposición del ozono de pseudo primer orden a un valor de pH (min^{-1}).

Reacciones del ozono con la materia orgánica en la columna

La materia orgánica está presente en la columna en forma suspendida y disuelta. Esta se representa como la demanda de química de oxígeno total (DQO total) y se expresa con la siguiente ecuación:

$$DQO_T = DQO_{suspendida} + DQO_{disuelta} = DQO_{SST} + DQO_s \quad (10)$$

Donde: DQO_T es la DQO total (mg/L), DQO_{SST} es la DQO correspondiente a los SST en la columna (mg/L) y DQO_s es la DQO soluble en la columna (mg/L).

La modelización de la remoción de la materia orgánica disuelta en los sistemas de tratamiento por ozonación es complicada debido a la matriz de los contaminantes que están presentes (Beltran et al., 2001). Se propone representar la materia orgánica mediante la DQO y describir su remoción mediante una ecuación de primer orden con respecto al ozono y de orden variable con respecto a la DQO (Farooq y Ahmed, 1989). Cuando las concentraciones en una ecuación cinética están elevadas a un exponente que no es un número entero, sugiere que la reacción global propuesta se da por medio de un mecanismo de reacciones en serie y en paralelo. La ecuación propuesta para la remoción de la DQO soluble es la siguiente:

$$r_{DQO_s} = -k_{DQO_s} C_{O_3l} DQO_s^m \quad (11)$$

Donde: r_{DQO_s} es la rapidez de remoción de la DQO soluble por ozonación ($\text{mg L}^{-1}\text{min}^{-1}$), k_{DQO_s} es la constante de rapidez ($\text{L}^m \text{mg}^{-m}\text{min}^{-1}$) y m es el orden de reacción con respecto a la DQO soluble.

La ruptura de la microalga libera material orgánico que incrementan el carbono orgánico disuelto (Nguyen et al., 2013), este incremento de la DQO soluble es representado mediante la siguiente ecuación:

$$r_{DQO_s\ ma} = -\gamma_{DQO_s\ ma} r_{ma\ o_3} = \gamma_{DQO_s\ ma} k_{O_3}^* SST C_{O_3l} \quad (12)$$

Donde: $r_{DQO_s\ ma}$ es la rapidez de incremento de la DQO soluble por liberación de compuestos por la microalga ($\text{mg L}^{-1}\text{min}^{-1}$) y $\gamma_{DQO_s\ ma}$ es un coeficiente estequiométricos de incremento de la DQO soluble para la reacción del ozono con la microalga.

La DQO total se ve afectada por el proceso de flotación, ya que al removerse los sólidos suspendidos totales disminuye la cantidad de materia orgánica en la columna. Los mecanismos de remoción de la materia orgánica de la columna son la oxidación con el ozono y la flotación. Estos mecanismos se expresan en la siguiente ecuación:

$$\begin{aligned} r_{DQO_T} &= -k_{DQO_T} C_{O_3l} DQO_T + \gamma_{DQO_T/SST} r_{flot} \\ &= -k_{DQO_T} C_{O_3l} DQO_T - \gamma_{DQO_T/SST} k_{flot} SST \end{aligned} \quad (13)$$

Donde: $r_{DQO_{total}}$ es la rapidez de remoción de la DQO total ($\text{mg L}^{-1}\text{min}^{-1}$), $k_{DQO_{total}}$ es la constante de rapidez de reacción de la DQO total con el ozono ($\text{L mg}^{-1}\text{min}^{-1}$), DQO_T es la concentración de la DQO total (mg/L) y $\gamma_{DQO_T/SST}$ es la DQO correspondiente por unidad de sólido suspendido total ($\text{mg de DQO/mg de SST}$), la cual se determinó en laboratorio con un valor de: $1.04 \text{ mg de DQO/mg de SST}$.

Transferencia de masa del ozono

Al haber reacción química del ozono con la materia presente en la fase líquida, la rapidez de transferencia de masa volumétrica se calcula como (Langlais et al., 1991, Le Sauze et al., 1993):

$$r_{tm_{O_3}} = k_L a_R (C_{O_3l}^* - C_{O_3l}) \quad (13)$$

Donde: $r_{tm_{O_3}}$ es la transferencia de masa por unidad de volumen del ozono de la fase gas a la fase líquida ($\text{mg L}^{-1}\text{min}^{-1}$), $k_L a_R$ es el coeficiente volumétrico de transferencia de masa del ozono con reacción química (min^{-1}). Se consideró un valor de coeficiente de transferencia de masa determinado en un estudio de ozono-flotación de microalgas llevado a cabo por (Aranda, 2019) y cuyo valor es de 1.12 min^{-1} .

2.5.3 Balance de materia en la columna de flotación

La columna de flotación se considera un reactor de tanque completamente mezclado donde el volumen no cambia. Para el balance de masa de cada uno de los componentes se considera la siguiente ecuación:

$$\begin{aligned} [\text{Acumulación}] &= [\text{Entradas}] - [\text{Salidas}] - [\text{Consumo por reacciones}] \\ &+ [\text{Producción por reacciones}] \end{aligned} \quad (14)$$

Los balances de materia en la columna son descritos por las siguientes ecuaciones:

Microalgas:

$$\frac{dSST}{dt} = r_{maO_3} + r_{flot} = -k_{O_3}^* SST C_{O_3l} - k_{flot} SST \quad (15)$$

Tensoactivo (proteínas totales disueltas):

$$\begin{aligned}\frac{dC_P}{dt} &= r_{flot\ prot} + r_{liberación\ de\ proteínas} + r_{O_3P} \\ &= -k_{flot\ prot}C_P + \gamma_P k_{O_3}^* SST C_{O_3l} - k_{O_3P} C_{O_3l} C_P\end{aligned}\quad (16)$$

DQO soluble:

$$\frac{dDQO_s}{dt} = r_{DQO_s} + r_{DQO_s\ ma} = -k_{DQO_s} C_{O_3l} DQO_s^m + \gamma_{DQO_s\ ma} k_{O_3}^* SST C_{O_3l}\quad (17)$$

Ozono en fase líquida:

$$\begin{aligned}\frac{dC_{O_3l}}{dt} &= r_{tm\ O_3} - \gamma_{DQO_T-O_3} k_{DQO_T} C_{O_3l} DQO_T + r_{d\ O_3} \\ &= k_L a_R (C_{O_3l}^* - C_{O_3l}) - \gamma_{DQO_T-O_3} k_{DQO_T} C_{O_3l} DQO_T \\ &\quad - k_{d\ O_3} C_{O_3l}\end{aligned}\quad (18)$$

Ozono en fase gas:

$$\begin{aligned}V \frac{dC_{O_3g}}{dt} &= Q_G C_{O_3g_e} - Q_G C_{O_3g} - V r_{tm\ O_3} \\ &= Q_G C_{O_3g_e} - Q_G C_{O_3g} - V k_L a_R (C_{O_3l}^* - C_{O_3l})\end{aligned}\quad (19)$$

DQO total:

$$\begin{aligned}\frac{dDQO_T}{dt} &= r_{DQO_T} = -k_{DQO_T} C_{O_3l} DQO_T + \gamma_{DQO_T/SST} r_{flot} \\ &= -k_{DQO_T} C_{O_3l} DQO_T - \gamma_{DQO_T/SST} k_{flot} SST\end{aligned}\quad (20)$$

Fracción de SST removida por flotación:

$$y_{flot} = \frac{\text{remoción de SST por flotación}}{\text{remoción total de SST}} = \frac{\int_0^t r_{flot} dt}{\int_0^t \frac{dSST}{dt} dt} = \frac{\int_0^t r_{flot} dt}{(SST_0 - SST_t)}\quad (21)$$

Fracción de SST removida por reacción con el ozono:

$$\begin{aligned}y_{perdida\ SST} &= \frac{\text{remoción de SST por reacción con el ozono}}{\text{remoción total de SST}} = \frac{\int_0^t r_{maO_3} dt}{\int_0^t \frac{dSST}{dt} dt} \\ &= \frac{\int_0^t r_{maO_3} dt}{(SST_0 - SST_t)}\end{aligned}\quad (22)$$

Debe de cumplirse la siguiente igualdad:

$$y_{flot} + y_{perdida\ SST} = 1\quad (23)$$

Tabla 8. Lista de variables que simula el modelo

Símbolo	Variable
SST	Sólidos suspendidos totales (mg/L)
C_{O_3g}	Concentración de ozono fase gas (mg/L)
C_{O_3l}	Concentración de ozono acuoso (mg/L)
C_{DQO_s}	Demanda química de oxígeno soluble (mg/L)
t	Tiempo (min)
C_P	Concentración de proteínas totales disueltas (mg/L)
C_{DQO_T}	Demanda química total (mg/L)

Tabla 9. Lista de constantes involucradas en el modelo

Símbolo	Constante	Valor	Referencia
$C_{O_3l}^*$	Concentración de saturación del ozono en la fase líquida.	2.65	Shimada y Watson, 2011.
$k_L a_R$	Coefficiente volumétrico de transferencia de masa del ozono con reacción química (min^{-1}),	0.46	Aranda, 2019
Q_G	Gasto de gas alimentado (L/min^{-1})	0.6	Este estudio (condición de operación)
V	Volumen	1	Este estudio (condición de operación)
$C_{O_3g_e}$	Concentración de ozono en la alimentación gaseosa (mg/L)	19.2	Este estudio (condición de operación)

2.6 Simulación con el modelo propuesto

Los valores calculados por el modelo se obtienen a partir de la resolución del sistema de ecuaciones diferenciales. Para realizar una simulación con este modelo se requiere de valores para: las constantes cinéticas, coeficientes de transferencia y condiciones iniciales así como la elección de un método de resolución de ecuaciones diferenciales ordinarias. El algoritmo para obtener una simulación se muestra en la **Figura 25**.

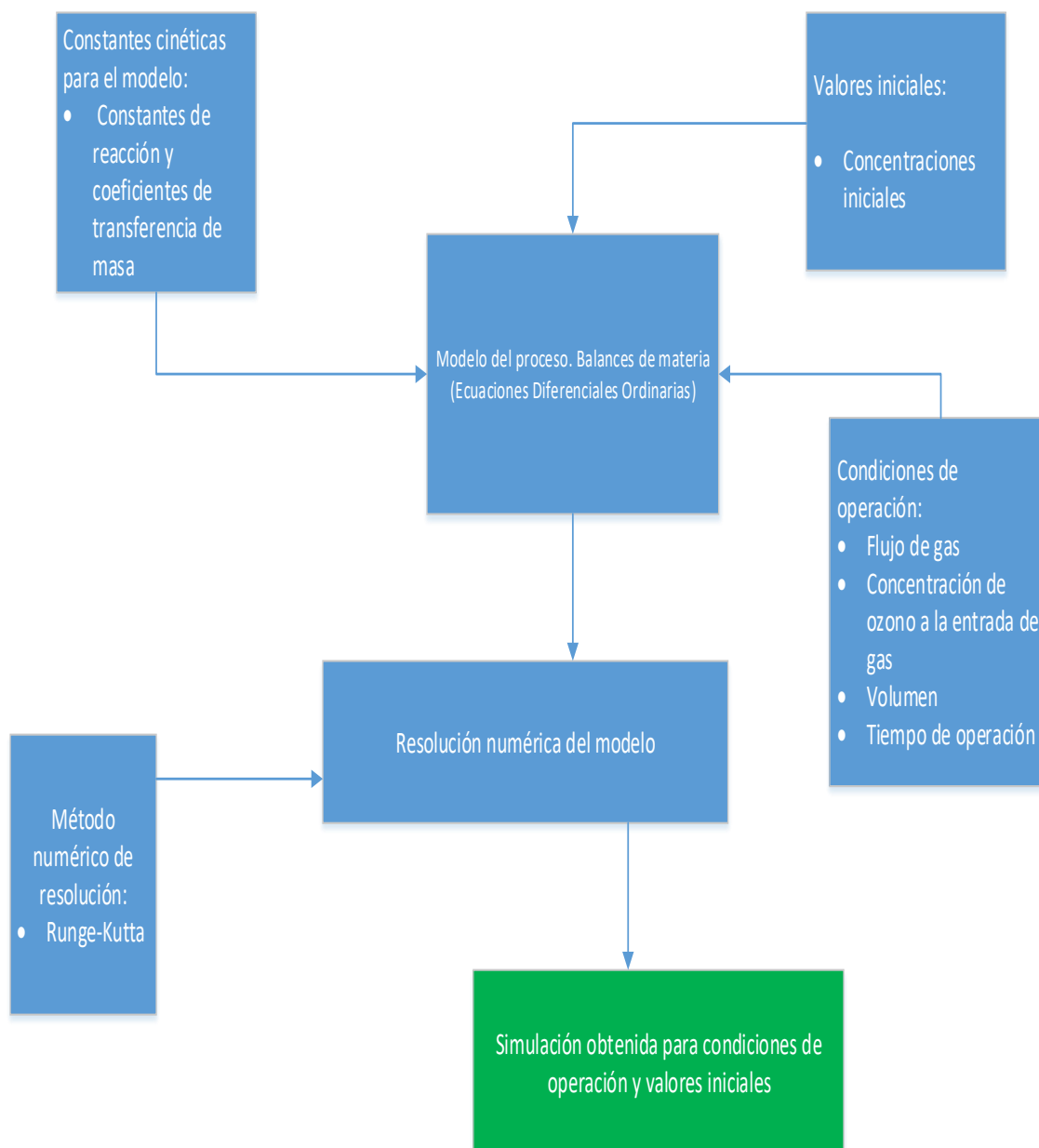


Figura 25. Algoritmo de simulación mediante el modelo propuesto

2.7 Calibración del modelo y minimización de la función objetivo

El proceso de calibración se lleva a cabo mediante la obtención de parámetros del modelo que reduzcan la diferencia entre los valores experimentales y los calculados mediante las ecuaciones. Para esto se requiere de una función objetivo a minimizar. Se propone como función objetivo el cuadrado de la norma de la diferencia entre los vectores de valores experimentales y los calculados por el modelo. La función esta descrita de la siguiente forma:

$$F_{obj} = \sum_{i=1}^n \left(X_{i\ exp}(t_i) - X_{i\ calc}(t_i) \right)^2 \quad (24)$$

Donde:

$$X_{i\ exp}(t_i) = \left(C_{O_3l\ exp}(t_i), C_{O_3g\ exp}(t_i), SST_{exp}(t_i), C_{P\ exp}(t_i), DQO_{s\ exp}(t_i), DQO_{T\ calc}(t_i) \right) \quad (25)$$

$$X_{i\ calc}(t_i) = \left(C_{O_3l\ calc}(t_i), C_{O_3g\ calc}(t_i), SST_{calc}(t_i), C_{P\ calc}(t_i), DQO_{s\ calc}(t_i), DQO_{T\ calc}(t_i) \right) \quad (26)$$

Los valores del vector ($X_{i\ calc}(t_i)$) son calculados mediante la resolución de las ecuaciones de balance de materia (15-20) del modelo, la solución propuesta se obtiene mediante la rutina ode15s de Matlab para la resolución numérica de ecuaciones diferenciales algebraicas con rigidez. $X_{i\ exp}(t_i)$ es el vector de los valores de datos experimentales a los que hay que ajustar el modelo.

La calibración del modelo se logra mediante la minimización de la función objetivo (F_{obj}) mediante técnicas de optimización con el objetivo de encontrar los valores de las constantes que hagan que F_{obj} tenga un valor mínimo. Este proceso es iterativo, la técnica de optimización utilizada es mediante la rutina de fmincon de Matlab, la cual sirve para obtener un mínimo local que está sujeto a restricciones, se consideran como restricción que las constantes en el modelo son positivas. El algoritmo de calibración se muestra en la **Figura 26** en el que el proceso iterativo se lleva a cabo hasta que se obtiene el mínimo de la función objetivo el cual se alcanza cuando el gradiente de F_{obj} es igual a cero. En un proceso iterativo es necesario escoger una tolerancia la cual es un valor cercano a cero para indicar cuándo hay que detener las iteraciones.

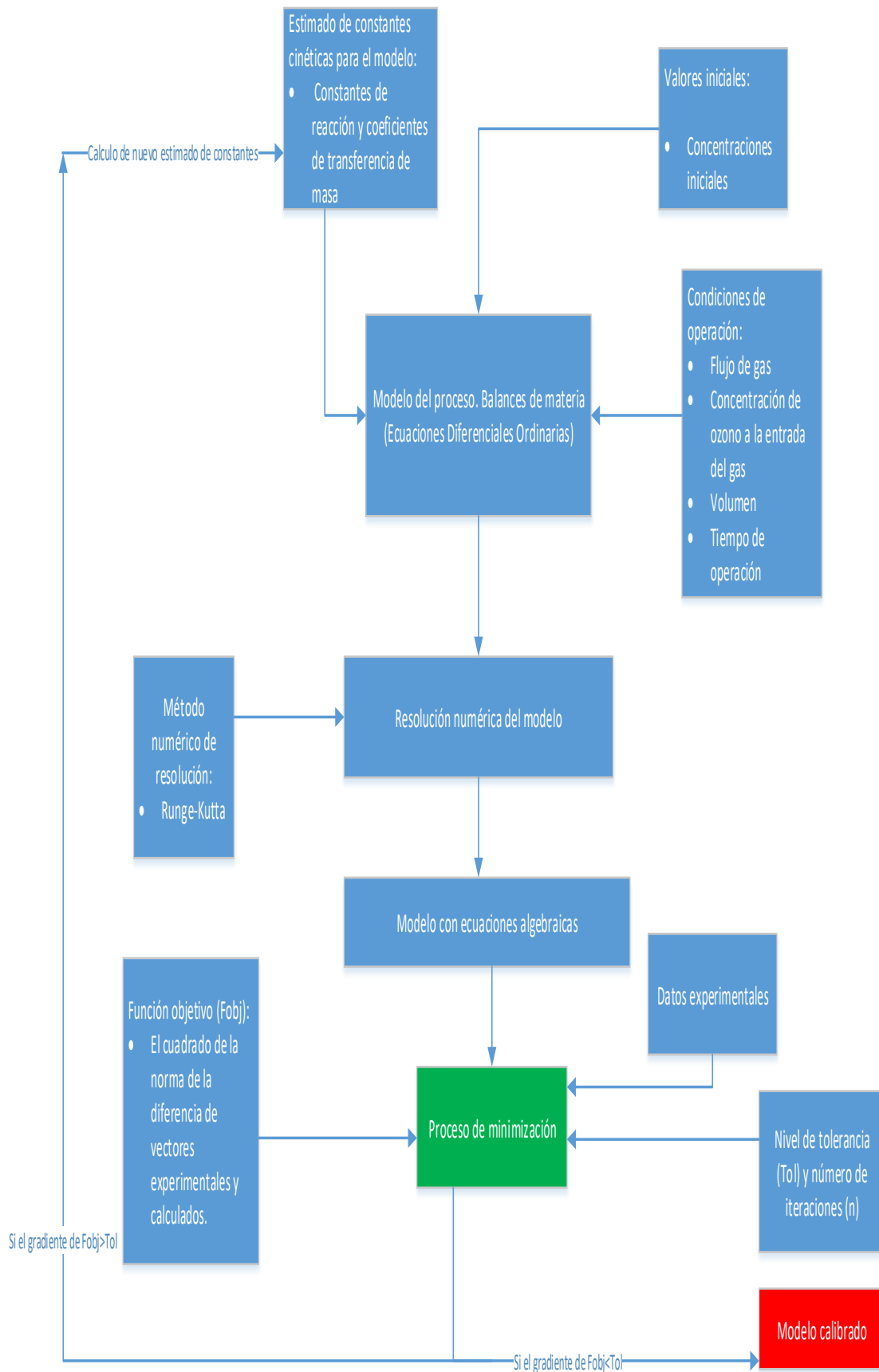


Figura 26. Algoritmo de calibración

Una de las condiciones del modelo es que también ajuste la eficiencia de flotación. La eficiencia de flotación experimental al ser un valor escalar, para ajustar este parámetro se utilizó otro proceso de optimización mediante la rutina *fmincon* de Matlab de la función escalar multivariable.

$$I_{obj} = \left(y_{flot_{exp}} - y_{flot_{modelo}} \right)^2 \quad (27)$$

2.8 Índice de concordancia y cálculo de errores estadísticos

El ajuste del modelo a los datos experimentales es cuantificado mediante el error cuadrático promedio (MSE) y de la raíz de este error (RMSE), las ecuaciones se calculan para cada componente para analizar el ajuste que hacen mediante el índice de concordancia de Willmott (*d*), el cuál es una medida estandarizada del grado de error de predicción de un modelo. Cuando el índice de concordancia vale 1 indica un ajuste perfecto de los datos experimentales al modelo propuesto, si el valor es cero indica que no hay concordancia entre los datos experimentales y los valores calculados por el modelo, lo que indica que el modelo no es una herramienta válida para dar predicciones del sistema (Willmott, 1981). Los errores estadísticos y el índice de concordancia se calculan con las siguientes ecuaciones para cada una de las variables calculadas por el modelo:

Para los sólidos suspendidos (SST):

$$MSE_{SST} = \sum_{i=1}^k \frac{\left(SST_{exp}(t_i) - SST_{calc}(t_i) \right)^2}{k}$$

$$RMSE_{SST} = \sqrt{\sum_{i=1}^k \frac{\left(SST_{exp}(t_i) - SST_{calc}(t_i) \right)^2}{k}}$$

$$d_{SST} = 1$$

$$= \frac{\sum_{i=1}^k \left(SST_{exp}(t_i) - SST_{calc}(t_i) \right)^2}{\sum_{i=1}^k \left(\left| SST_{calc}(t_i) - SST_{promedio\ exp}(t_i) \right| + \left| SST_{exp}(t_i) - SST_{promedio\ exp}(t_i) \right| \right)^2}$$

Para el ozono disuelto:

$$MSE_{C_{O_3l}} = \sum_{i=1}^k \frac{\left(C_{O_3l_{exp}}(t_i) - C_{O_3l_{calc}}(t_i) \right)^2}{k}$$

$$RMSE_{C_{O_3l}} = \sqrt{\sum_{i=1}^k \frac{\left(C_{O_3l_{exp}}(t_i) - C_{O_3l_{calc}}(t_i) \right)^2}{k}}$$

$$d_{C_{O_3l}} = 1$$

$$\frac{\sum_{i=1}^k \left(C_{O_3l_{exp}}(t_i) - C_{O_3l_{calc}}(t_i) \right)^2}{\sum_{i=1}^k \left(\left| C_{O_3l_{calc}}(t_i) - C_{O_3l_{promedio\ exp}}(t_i) \right| + \left| C_{O_3l_{exp}}(t_i) - C_{O_3l_{promedio\ exp}}(t_i) \right| \right)^2}$$

Para el ozono en la fase gaseosa:

$$MSE_{C_{O_3g}} = \sum_{i=1}^k \frac{\left(C_{O_3g_{exp}}(t_i) - C_{O_3g_{calc}}(t_i) \right)^2}{k}$$

$$RMSE_{C_{O_3g}} = \sqrt{\sum_{i=1}^k \frac{\left(C_{O_3g_{exp}}(t_i) - C_{O_3g_{calc}}(t_i) \right)^2}{k}}$$

$$d_{C_{O_3g}} = 1$$

$$\frac{\sum_{i=1}^k \left(C_{O_3g_{exp}}(t_i) - C_{O_3g_{calc}}(t_i) \right)^2}{\sum_{i=1}^k \left(\left| C_{O_3g_{calc}}(t_i) - C_{O_3g_{promedio\ exp}}(t_i) \right| + \left| C_{O_3g_{exp}}(t_i) - C_{O_3g_{promedio\ exp}}(t_i) \right| \right)^2}$$

Para las proteínas en la columna:

$$MSE_{C_P} = \sum_{i=1}^k \frac{(C_{P_{exp}}(t_i) - C_{P_{calc}}(t_i))^2}{k}$$

$$RMSE_{C_P} = \sqrt{\sum_{i=1}^k \frac{(C_{P_{exp}}(t_i) - C_{P_{calc}}(t_i))^2}{k}}$$

d_{C_P}

$$= 1 - \frac{\sum_{i=1}^k (C_{P_{exp}}(t_i) - C_{P_{calc}}(t_i))^2}{\sum_{i=1}^k (|C_{P_{calc}}(t_i) - C_{P_{promedio\ exp}}(t_i)| + |C_{P_{exp}}(t_i) - C_{P_{promedio\ exp}}(t_i)|)^2}$$

Para la DQO soluble:

$$MSE_{DQO_s} = \sum_{i=1}^k \frac{(DQO_{s_{exp}}(t_i) - DQO_{s_{calc}}(t_i))^2}{k}$$

$$RMSE_{DQO_s} = \sqrt{\sum_{i=1}^k \frac{(DQO_{s_{exp}}(t_i) - DQO_{s_{calc}}(t_i))^2}{k}}$$

d_{DQO_s}

= 1

$$= \frac{\sum_{i=1}^k (DQO_{s_{exp}}(t_i) - DQO_{s_{calc}}(t_i))^2}{\sum_{i=1}^k (|DQO_{s_{calc}}(t_i) - DQO_{s_{promedio\ exp}}(t_i)| + |DQO_{s_{exp}}(t_i) - DQO_{s_{promedio\ exp}}(t_i)|)^2}$$

Para la DQO total:

$$MSE_{DQO_T} = \sum_{i=1}^k \frac{\left(DQO_{T_{exp}}(t_i) - DQO_{T_{calc}}(t_i) \right)^2}{k}$$

$$RMSE_{DQO_T} = \sqrt{\sum_{i=1}^k \frac{\left(DQO_{T_{exp}}(t_i) - DQO_{T_{calc}}(t_i) \right)^2}{k}}$$

$$d_{DQO_T} = 1$$

$$\frac{\sum_{i=1}^k \left(DQO_{T_{exp}}(t_i) - DQO_{T_{calc}}(t_i) \right)^2}{\sum_{i=1}^k \left(\left| DQO_{T_{calc}}(t_i) - DQO_{T_{promedio exp}}(t_i) \right| + \left| DQO_{T_{exp}}(t_i) - DQO_{T_{promedio exp}}(t_i) \right| \right)^2}$$

Capítulo 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Datos experimentales y simulación de la ozono-flotación de microalgas con modelo calibrado

Mediante la ozono-flotación de un cultivo de *Scenedesmus obliquus* con un valor de pH=5.9, se obtuvieron los siguientes datos experimentales los cuales se muestran en la **Tabla 10**.

Tabla 10. Resultados experimentales obtenidos durante la ozono-flotación de microalgas

Tiempo (min)	SST (mg/L)	DQO disuelta (mg/L)	O ₃ disuelto (mg/L)	Proteínas totales disueltas (mg/L)	O ₃ fase gas salida (g/Nm ³)	DQO total (mg/L)
0	456	29	0	862	0	504
2	299	52	0.013	837	6.3	363
4	100	47	0.016	863	7	151
6	50	63	0.02	821	9.6	115
8	28	69	0.027	971	11.1	98
10	23	52	0.041	1018	12.2	76

Con el modelo calibrado utilizando los datos experimentales se obtuvieron los siguientes resultados, los cuales se muestran en la **Tabla 11**.

Tabla 11. Resultados obtenidos con el modelo calibrado para la ozono-flotación de microalgas

Tiempo (min)	SST (mg/L)	DQO disuelta (mg/L)	O ₃ disuelto (mg/L)	Proteínas totales disueltas (mg/L)	O ₃ fase gas salida (g/Nm ³)	DQO total (mg/L)
0	456	29	0	862	0	504
2	251.2	46.5	0.0213	886.8	10.7	296.4
4	138	59.9	0.0353	909.8	14	183.5
6	75.6	66.7	0.0551	930.2	15	122.9
8	41.2	65.5	0.0795	947	15.3	88.6
10	22.3	57	0.1052	959.7	15.4	56.5

La diferencia entre los valores experimentales y los calculados por el modelo se muestra en la **Tabla 12**.

Tabla 12. Diferencias entre valores experimentales y calculados

Tiempo (min)	SST _{exp} - SST _{calc} (mg/L)	DQOs _{exp} - DQOs _{calc} (mg/L)	O ₃ L _{exp} - O ₃ L _{calc} (mg/L)	Proteínas _{exp} - Proteínas _{calc} (mg/L)	O ₃ G _{exp} - O ₃ G _{calc} (g/Nm ³)	DQOt _{exp} - DQOt _{calc} (mg/L)
0	0	0	0	0	0	0
2	47.8	5.5	-0.0083	-49.8	-4.4	66.6
4	-38	-12.9	-0.0193	-46.8	-7	-32.5
6	-25.6	-3.7	-0.0351	-109.2	-5.4	-7.9
8	-13.2	3.5	-0.0525	24	-4.2	9.4
10	0.7	-5	-0.0642	58.3	-3.2	19.5

Los valores de los errores y de los índices de concordancia de Willmott (d) obtenidos para cada variable se reportan en la **Tabla 13**.

Tabla 13. Variables estadísticas para la simulación con los datos experimentales

Variable	MSE	RMSE	Índice de concordancia de Willmott (d)
SST	759.8	27.6	0.9922
Proteínas totales disueltas	3428.3	58.6	0.7229
DQO soluble	41.3	6.4	0.9999
Ozono disuelto	1.425x10 ⁻³	3.775x10 ⁻⁴	0.5572
Ozono fase gas	20.9	4.6	0.81
DQO total	1077.2	32.8	0.9959

De los resultados obtenidos de los valores estadísticos, la variable que mejor ajusto el modelo es la DQO soluble con un valor de d=0.9999, MSE=41.3 y RMSE=6.4, la variable que tiene el menor ajuste es el ozono disuelto con un valor de d=0.5572, MSE=1.425x10⁻³ y un RMSE= 3.775x10⁻⁴. El modelo es bueno prediciendo las concentraciones de SST y DQO total, ya que tiene valores de índice de concordancia muy cercanos a 1 para estas variables. El modelo no tuvo una buena predicción para la concentración de proteínas y para el ozono en

la fase gas, ya que los valores obtenidos de índice de concordancia están alejados de 1. Esto indica que se requiere el uso de otro tipo de ecuaciones para el cálculo de las concentraciones de ozono y de proteínas. Al no haber una buena concordancia para los valores de concentraciones de ozono, la simulación no es adecuada para cálculos de transferencia de masa de ozono en la columna.

Los valores de concentración de SST de la simulación y de los datos experimentales se muestran en la **Figura 27**. Tanto experimentalmente como en el modelo la concentración disminuye con el tiempo, por lo que el modelo sigue la tendencia del comportamiento experimental. Los SST son removidos de la columna por fenómenos físicos y químicos. El ozono tiene un efecto desestabilizador de la carga de la microalgas favoreciendo la formación de aglomerados y reduciendo el potencial zeta (Valeriano, 2018). Con la desestabilización de la microalga, aumenta la hidrofobicidad de las células microalgales, lo que favorece la separación por flotación (Zhang y Zhang, 2019). La ruptura celular de la microalga libera materia orgánica (proteínas y carbohidratos) que tiene un efecto surfactante contribuyendo a la formación de espuma y la separación de la microalga del medio acuoso.

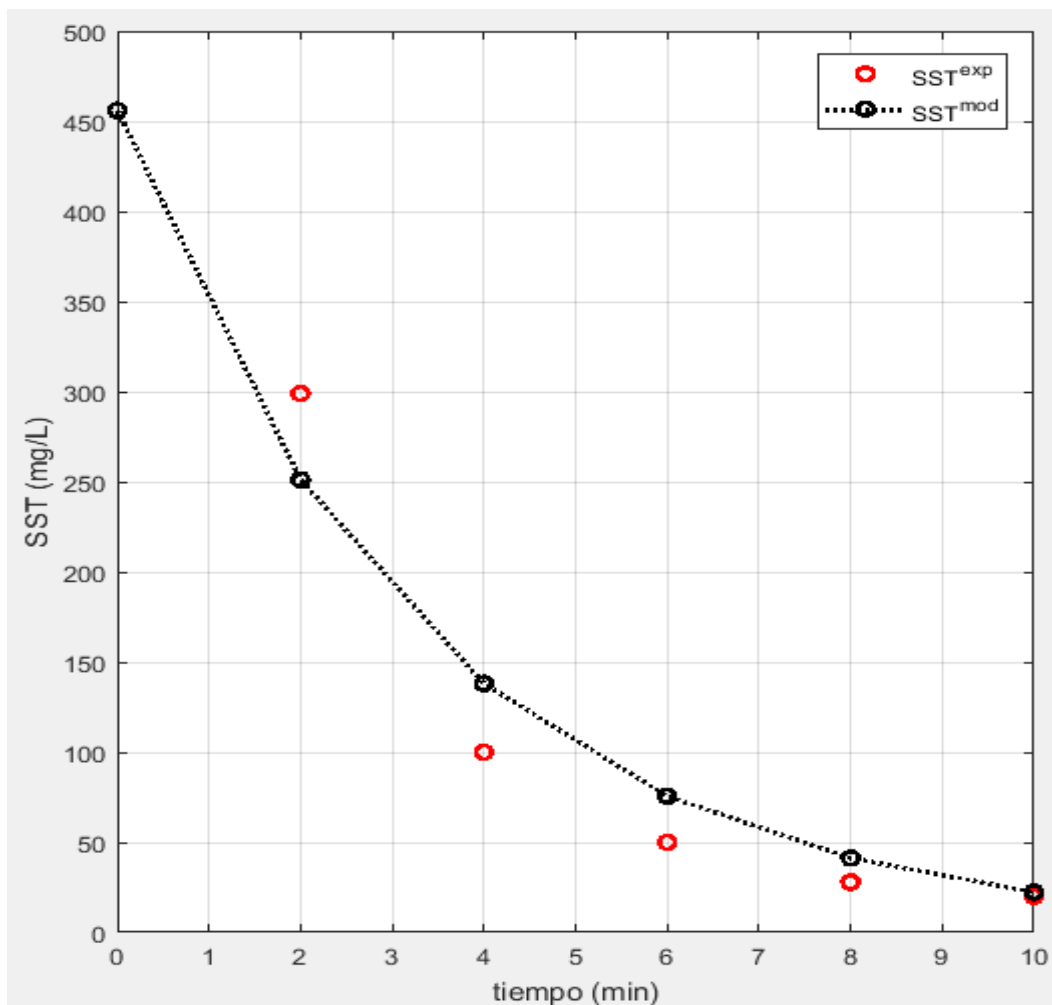
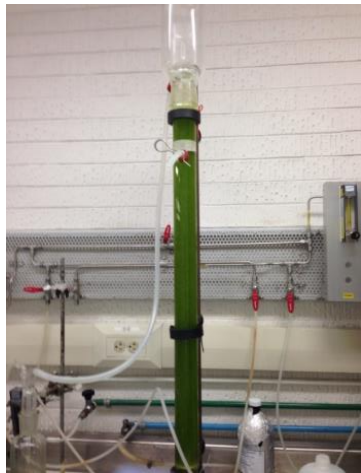


Figura 27. Variación de los SST en la columna de ozono-flotación

De manera visual también se observó la remoción de los SST a partir de un cambio en el color de la solución en la columna, estos cambios se muestran en las **Figura 28** y **Figura 29**. Una forma de ver la dispersión de los puntos experimentales con los valores del modelo es mediante una gráfica de valores experimentales vs valores calculados con la función identidad ($x=y$). La **Figura 30** es una gráfica de los SST calculados vs SST experimentales y de la función identidad.



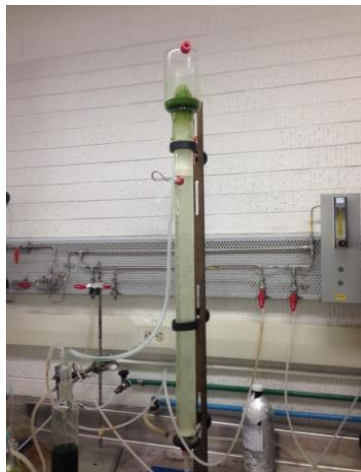
t=0 minutos



t=2 minutos



t=4 minutos



t=6 minutos

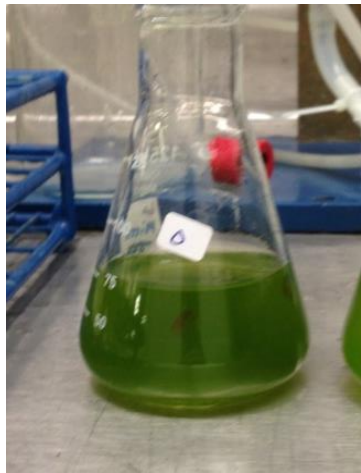


t=8 minutos



t=10 minutos

Figura 28. Columna de ozono-flotación a través del tiempo



t=0 minutos



t=2 minutos



t=4 minutos



t=6 minutos



t=8 minutos



t=10 minutos

Figura 29. Muestras obtenidas de la columna de ozono-flotación a diferentes tiempos

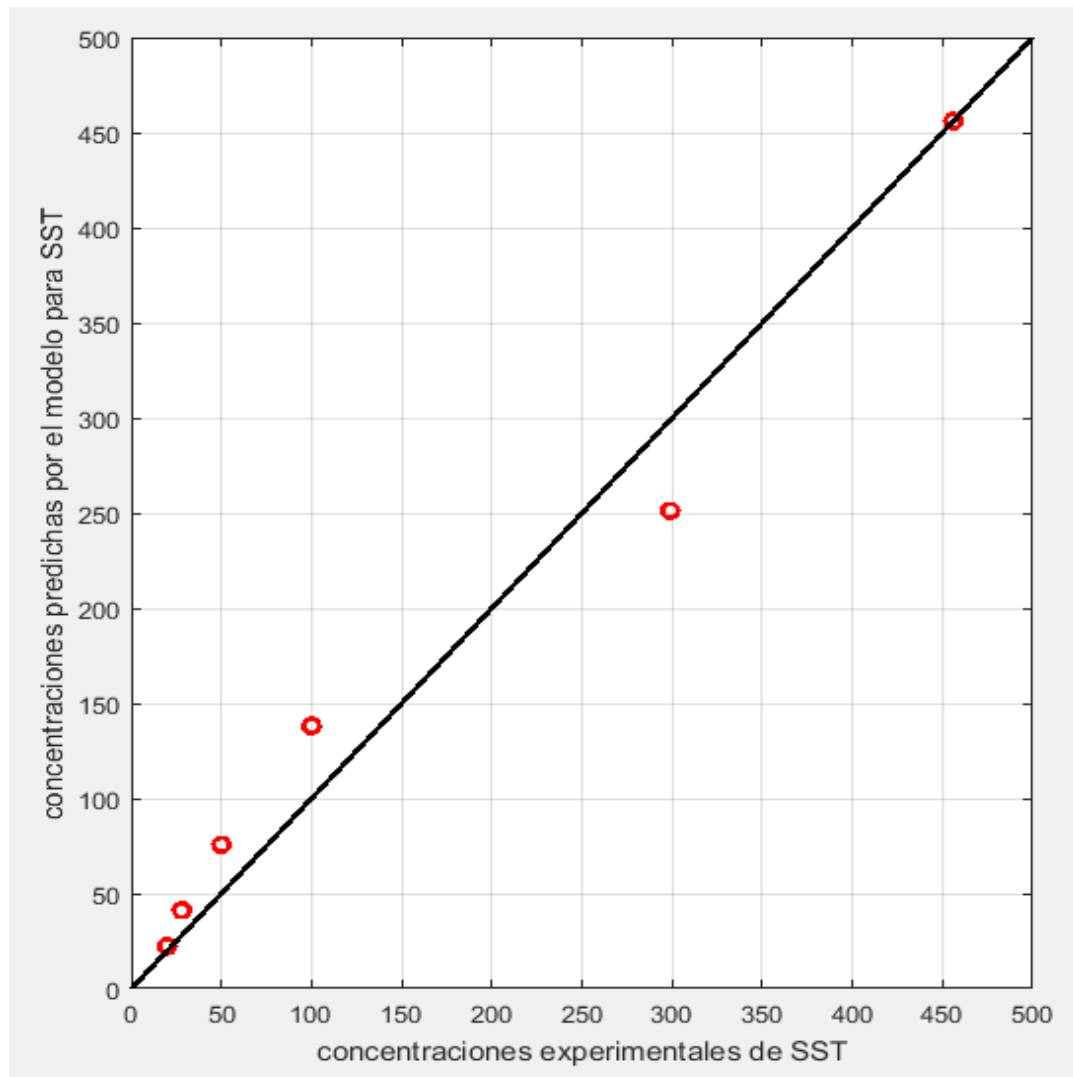


Figura 30. Gráfica de concentraciones experimentales vs concentraciones calculadas por el modelo para SST

Los puntos están cercanos a la función identidad por lo que gráficamente se observa un buen ajuste. Los valores de MSE y RMSE para SST encontrados entre el modelo y los datos experimentales son 759.8 y 27.6 respectivamente. El índice de concordancia fue de 0.9922 indicando que hay un buen ajuste del modelo con la experimentación.

Las concentraciones de la DQO soluble experimentales y calculadas se muestran en la **Figura 31**. De los datos experimentales se observa que hay un incremento en la DQO soluble con el paso del tiempo, esto se debe a la liberación de materia orgánica por la ruptura de la microalga producida por la oxidación con el ozono, después la concentración comienza a disminuir al igual que la de SST, lo que experimentalmente indica que hay un punto crítico donde la DQO soluble alcanza un valor máximo, es decir que hay un valor de tiempo crítico (t_c) en que $\frac{d}{dt}(t_c) = 0$ y $\frac{d^2}{dt^2}(DQO_T(t_c)) < 0$. Este punto máximo ocurre porque al disminuir la cantidad de microalgas (SST) se está reduciendo la fuente liberadora de materia

orgánica soluble y al mismo tiempo el ozono oxida la materia orgánica disuelta en la columna, cuando el tiempo corresponde con el valor de t_c , la rapidez con la que se libera materia orgánica por ruptura de la microalga se iguala a la rapidez con la que la materia orgánica disuelta es oxidada por el ozono. La curva del modelo muestra un punto crítico en el cuál se alcanza una concentración de DQO soluble máxima aproximadamente en el valor de 6 minutos, lo que coincide con la tendencia de los datos experimentales.

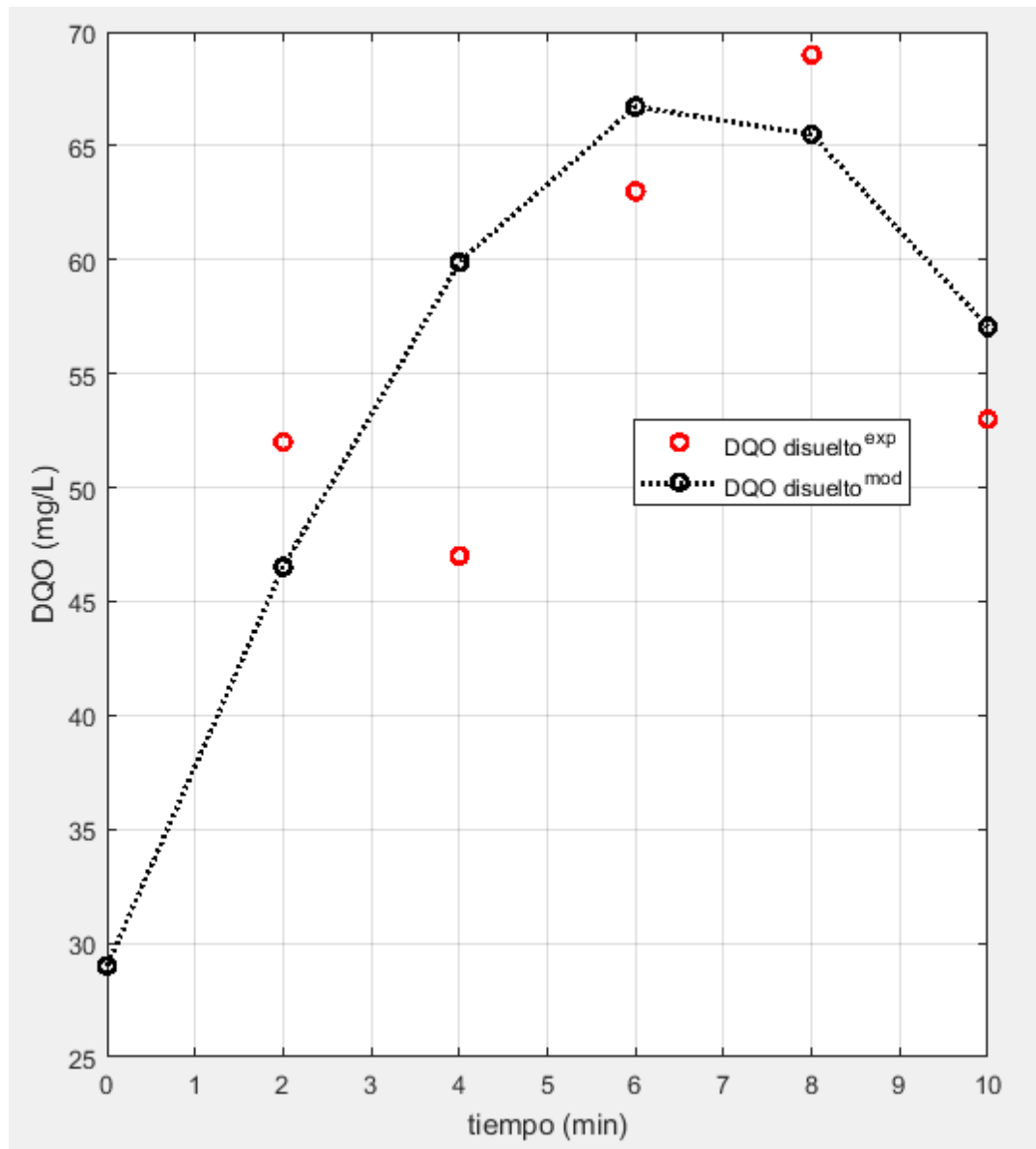


Figura 31. Variación de la DQO en la columna de ozono-flotación

Análogamente se graficaron las concentraciones de la DQO soluble (calculada y experimental) junto a la función identidad, estas gráficas se muestran en la **Figura 32**. Los valores obtenidos de MSE y RMSE fueron 41.3 y 6.4 respectivamente.

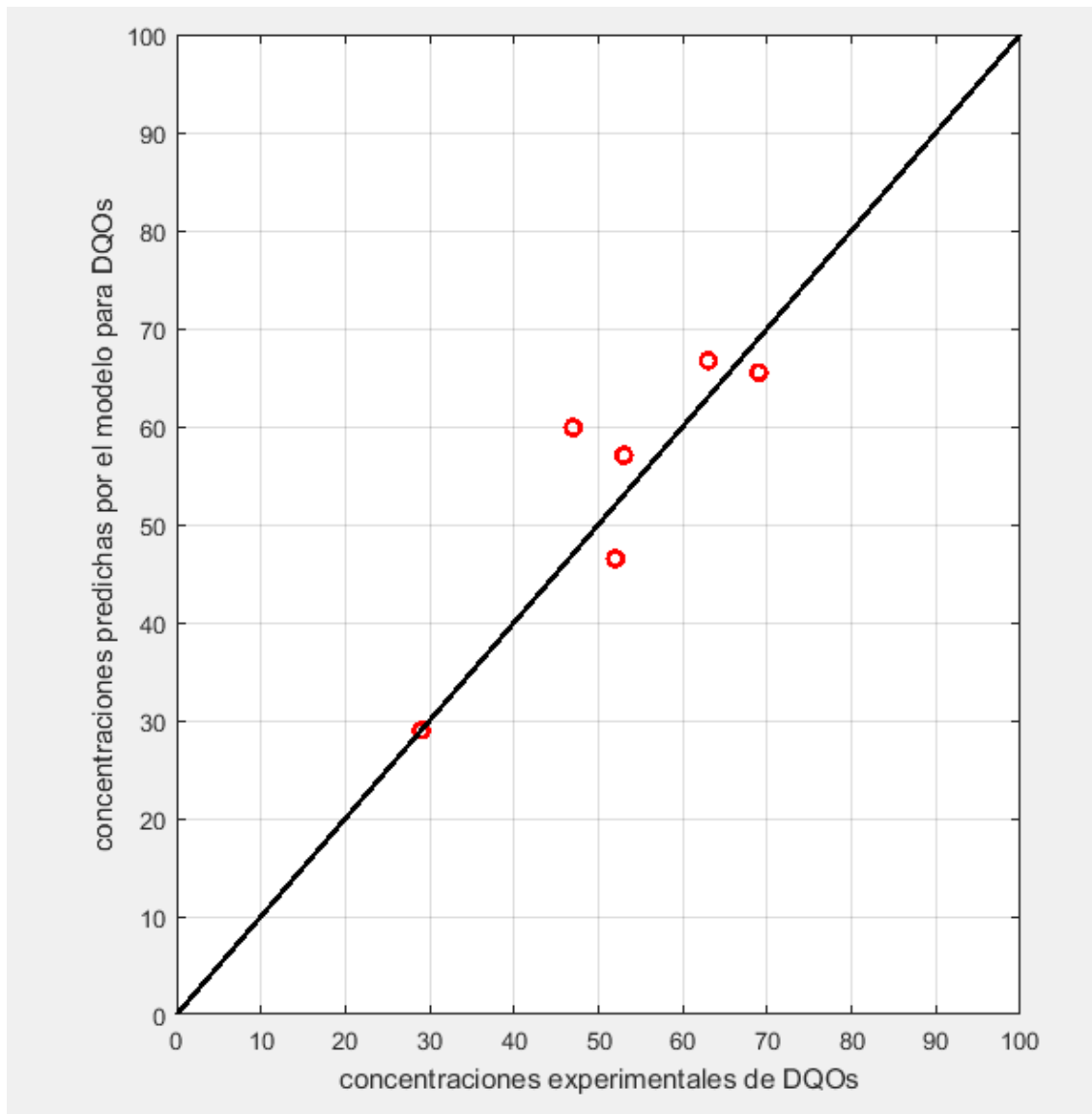


Figura 32. Concentraciones del modelo vs concentraciones experimentales para la DQO soluble

En la **Figura 33** se muestra la concentración de ozono en la fase gaseosa a la salida de la columna obtenida experimentalmente y por el modelo. El modelo y los datos experimentales muestran que hay un aumento de la concentración de ozono a la salida de la columna con el incremento del tiempo. Experimentalmente este aumento se debe a que cada vez es menos la cantidad de ozono que reacciona en la columna, esto se da porque se reducen las fuentes de materia orgánica (SST y DQO) en la columna permitiendo que aumente la concentración de ozono en la fase gaseosa como en la fase líquida. La concentración de ozono en la fase gaseosa tiende al valor de la concentración en la entrada de gas en valores de tiempo muy grandes, es decir hay un comportamiento asintótico el cual se describe como: $C_{O_3g_{t \rightarrow \infty}} = C_{O_3g_e}$ y $\frac{dC_{O_3g}}{dt}_{t \rightarrow \infty} = 0$. En el modelo la tendencia está bien representada, la función que describe la concentración de

ozono en la fase gaseosa es una función creciente con una asíntota horizontal en el valor $C_{O_3g} = C_{O_3g_e}$, lo que establece un estado estacionario conforme el tiempo tiende a infinito ($\frac{dC_{O_3g}}{dt} \underset{t \rightarrow \infty}{=} 0$). La **Figura 34** muestra la dispersión de los puntos del modelo con respecto a la función identidad. Los valores de MSE y RMSE calculados para el ajuste del modelo a la concentración de ozono en fase gaseosa fueron de 20.9 y 4.6 respectivamente. Se calculó un índice de concordancia $d=0.81$, aunque el modelo tiene el mismo comportamiento creciente y asíntótico, no presenta un buen ajuste con respecto los datos experimento lo que indica que el coeficiente de transferencia de masa ($k_L a_R$) no es el adecuado y se requiere otro valor, ya que es el parámetro del modelo que más influye en la concentración de ozono en la fase gaseosa debido a la forma de la ecuación:

$$V \frac{dC_{O_3g}}{dt} = Q_G C_{O_3g_e} - Q_G C_{O_3g} - V k_L a_R (C_{O_3l}^* - C_{O_3l}).$$

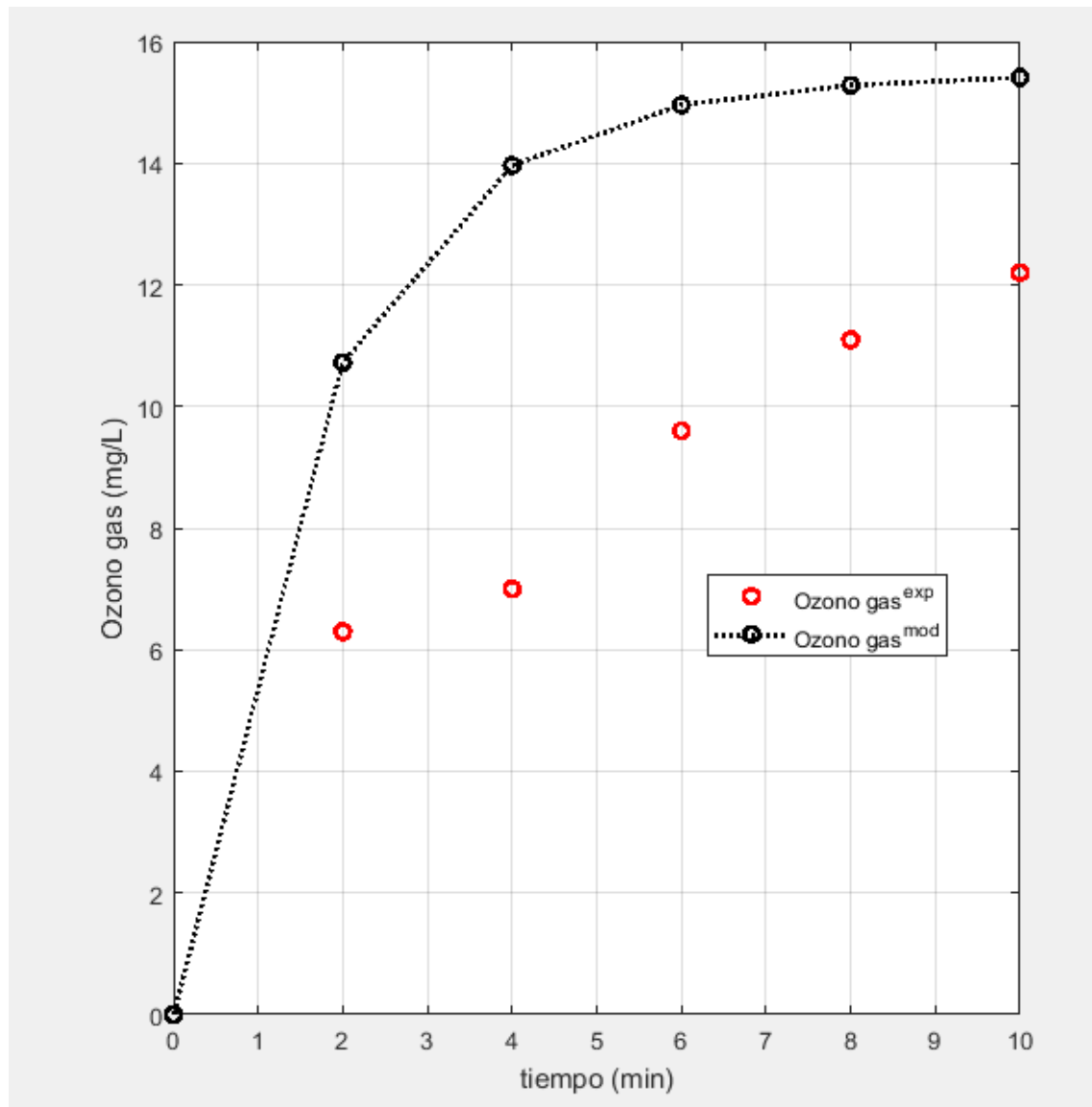


Figura 33. Concentración de ozono a la salida del gas

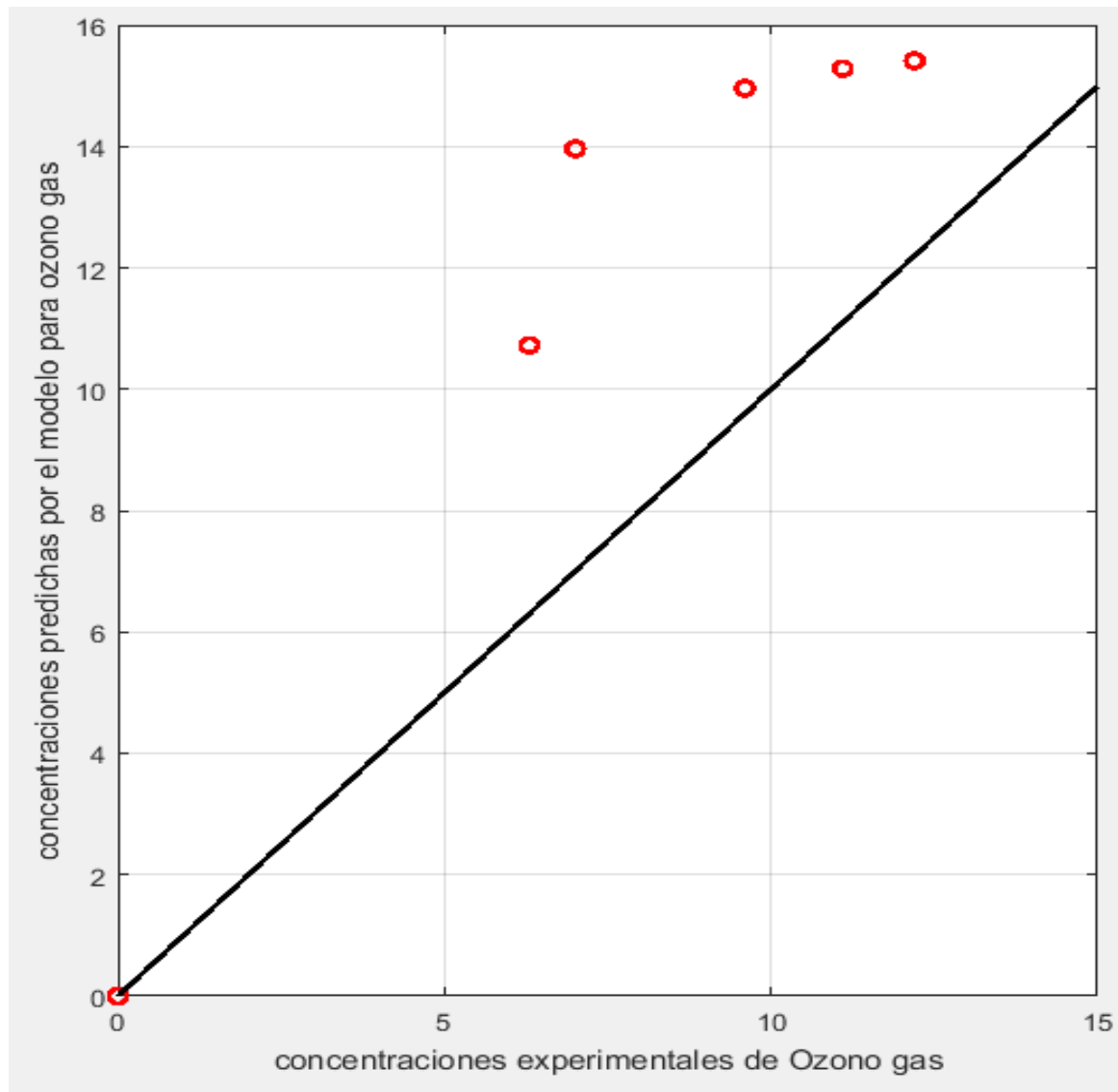


Figura 34. Concentraciones del modelo vs concentraciones experimentales para el ozono en fase gaseosa

Para la concentración de ozono en la fase acuosa se observó un incremento experimentalmente como en el modelo, viendo que el modelo sigue la tendencia. Análogamente, como en la concentración de ozono en la fase gaseosa a la salida del reactor, se establece un valor asintótico en $C_{O_3l} = C_{O_3l}^*$ y $\frac{dC_{O_3l}}{dt} \Big|_{t \rightarrow \infty} = 0$. Esto ocurre porque la solución acuosa se satura con ozono y llega a un valor de equilibrio el cual es descrito por la ley de Henry (Langlais et al., 1991). La función que describe la concentración de ozono en el líquido en el modelo tiene un carácter creciente y asintótico cuando el tiempo tiende a infinito, la asíntota horizontal del modelo está marcada cuando la concentración de ozono en el líquido es igual a la concentración de saturación y la concentración de la DQO total es cero, esto está bien representado en el modelo ya que la ecuación que describe la DQO total es una función con carácter decreciente y asintótico cuando la DQO total es cero. Esto se puede observar en ambas ecuaciones:

$$\frac{dC_{O_3l}}{dt} = k_L a_R (C_{O_3l}^* - C_{O_3l}) - \gamma_{DQO_T-O_3} k_{DQO_T} C_{O_3l} DQO_T - k_{d O_3} C_{O_3l}$$

$$\frac{dDQO_T}{dt} = -k_{DQO_T} C_{O_3l} DQO_T - \gamma_{DQO_T/SST} k_{flot} SST$$

La **Figura 35** muestra la gráfica de los valores del modelo y experimentales para la concentración de ozono en la fase líquida. Los valores de MSE y RMSE calculados son: 1.425×10^{-3} y 3.8×10^{-2} . El valor obtenido del índice de concordancia fue de 0.5572, lo que indica una baja concordancia y que no hay un buen ajuste del modelo a los datos experimentales de concentración de ozono en el líquido. Este valor bajo del índice de concordancia indica que la transferencia de masa del ozono no está bien representada por el modelo, como las concentraciones de la DQO total calculadas por el modelo tienen un buen ajuste con un valor del índice de concordancia de 0.9959, esto sugiere que se requiere otro valor del coeficiente de transferencia de masa ($k_L a_R$). La **Figura 36** muestra los datos experimentales vs datos calculados por el modelo para la concentración de ozono disuelto en el líquido.

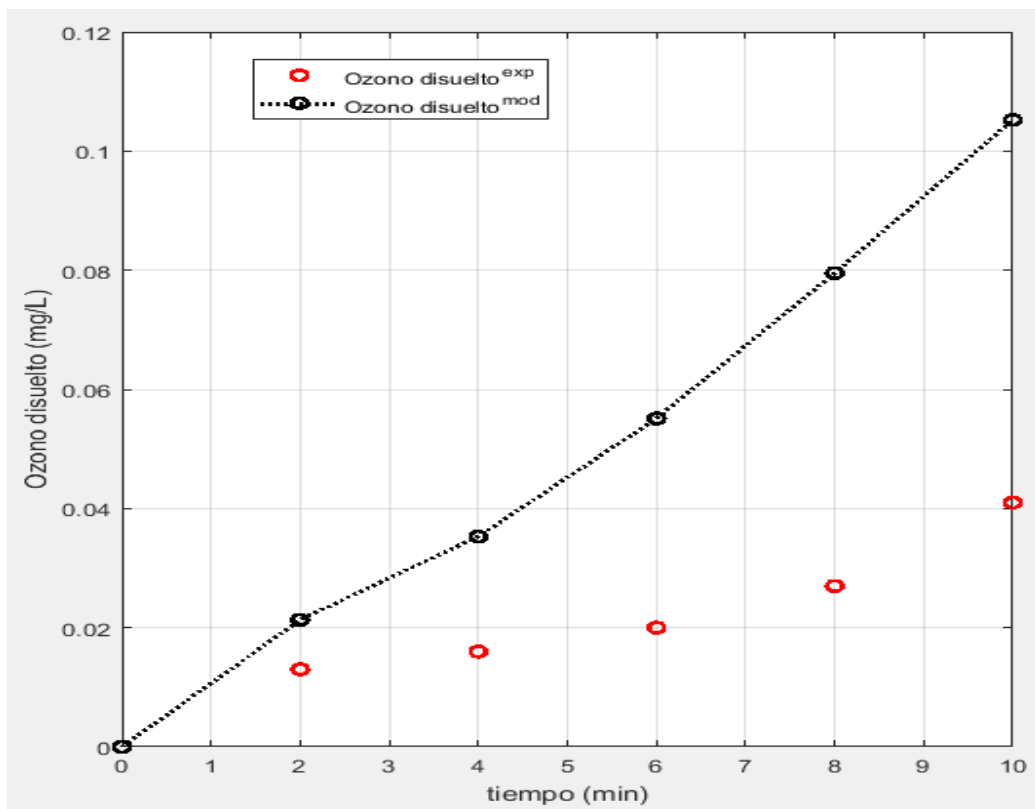


Figura 35. Concentración de ozono en la fase líquida en la columna

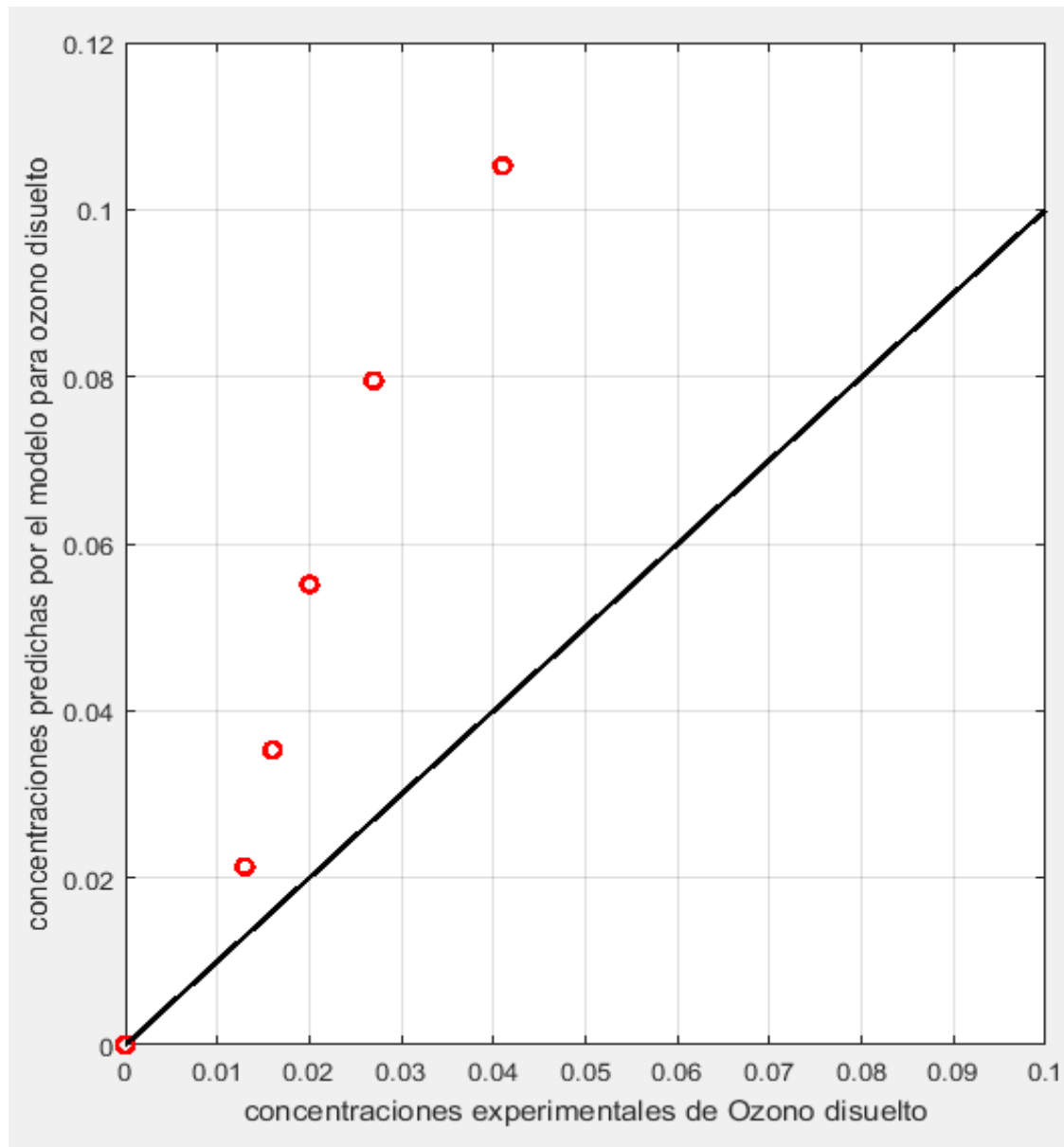


Figura 36. Concentraciones del modelo vs concentraciones experimentales para el ozono disuelto

En la **Figura 37** se muestra un incremento en la concentración de proteínas totales disueltas, tanto para los datos del modelo como los experimentales, esto corresponde con un incremento de la materia orgánica liberada por la lisis celular de la microalga ocasionada por el ozono y que también es observado en el comportamiento dinámico de la DQO soluble. Los valores de MSE y RSME calculados fueron de 3428.3 y 58.6 respectivamente, con un índice de concordancia de 0.7229, lo que indica que hay poca concordancia con los datos experimentales y que el modelo no ajusta bien para las concentraciones de proteínas totales disueltas experimentales, lo que sugiere que se requiere de otro tipo de ecuaciones que representen el proceso físico de remoción de proteínas por flotación, incorporando parámetros que describan el comportamiento de

adsorción de las proteínas en la interfase gas-líquido de la burbuja. En la **Figura 38** se muestra una gráfica de valores calculados vs valores experimentales para proteínas liberadas en la fase acuosa.

La curva del modelo para la concentración de proteínas totales disueltas coincide con la tendencia de carácter creciente reportada en un estudio de la ozonoflotación de microalgas realizado por Valeriano, 2013, la cual se muestra en la **Figura 37**.

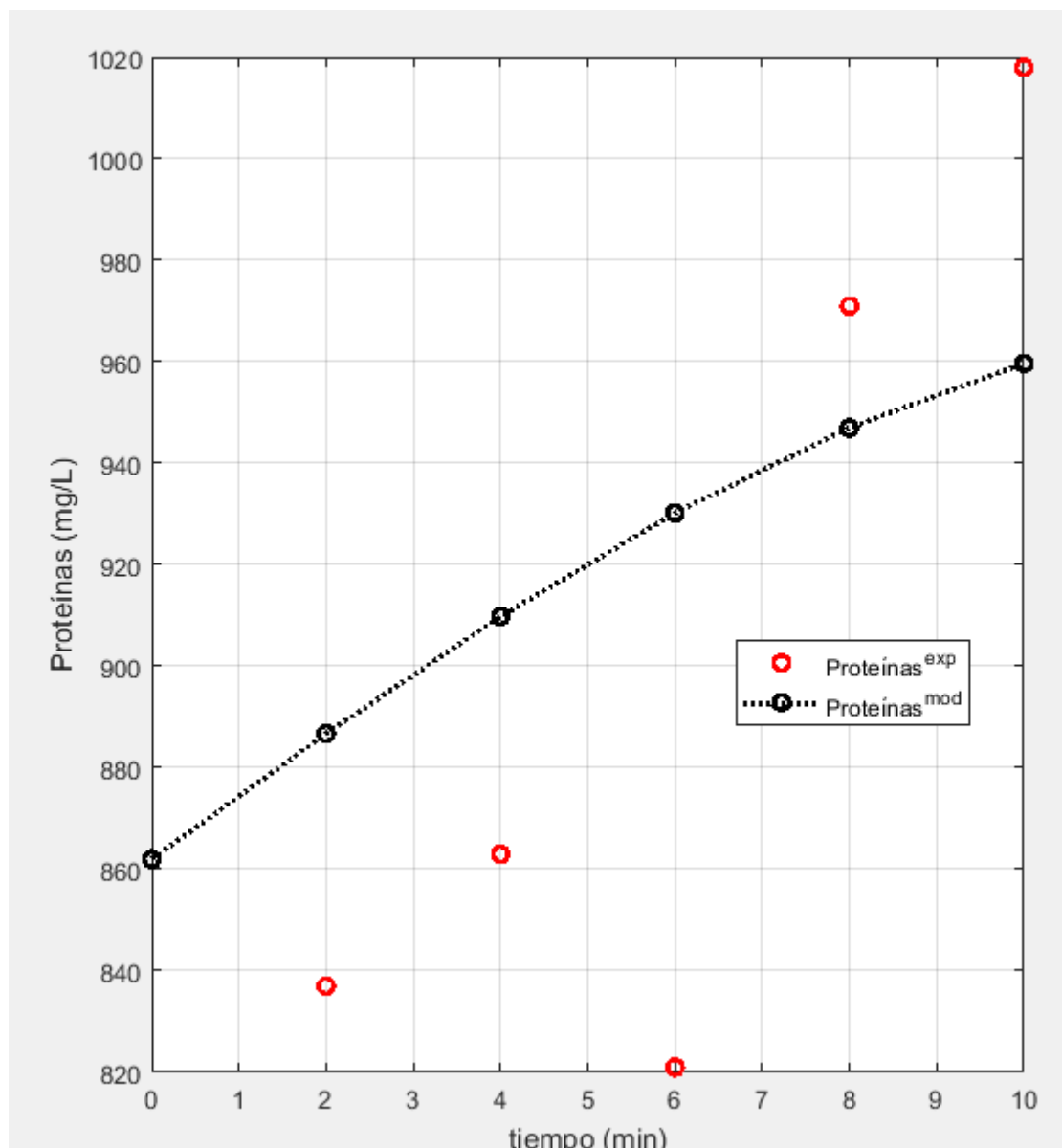


Figura 37. Proteínas totales disueltas en la columna de ozonoflotación

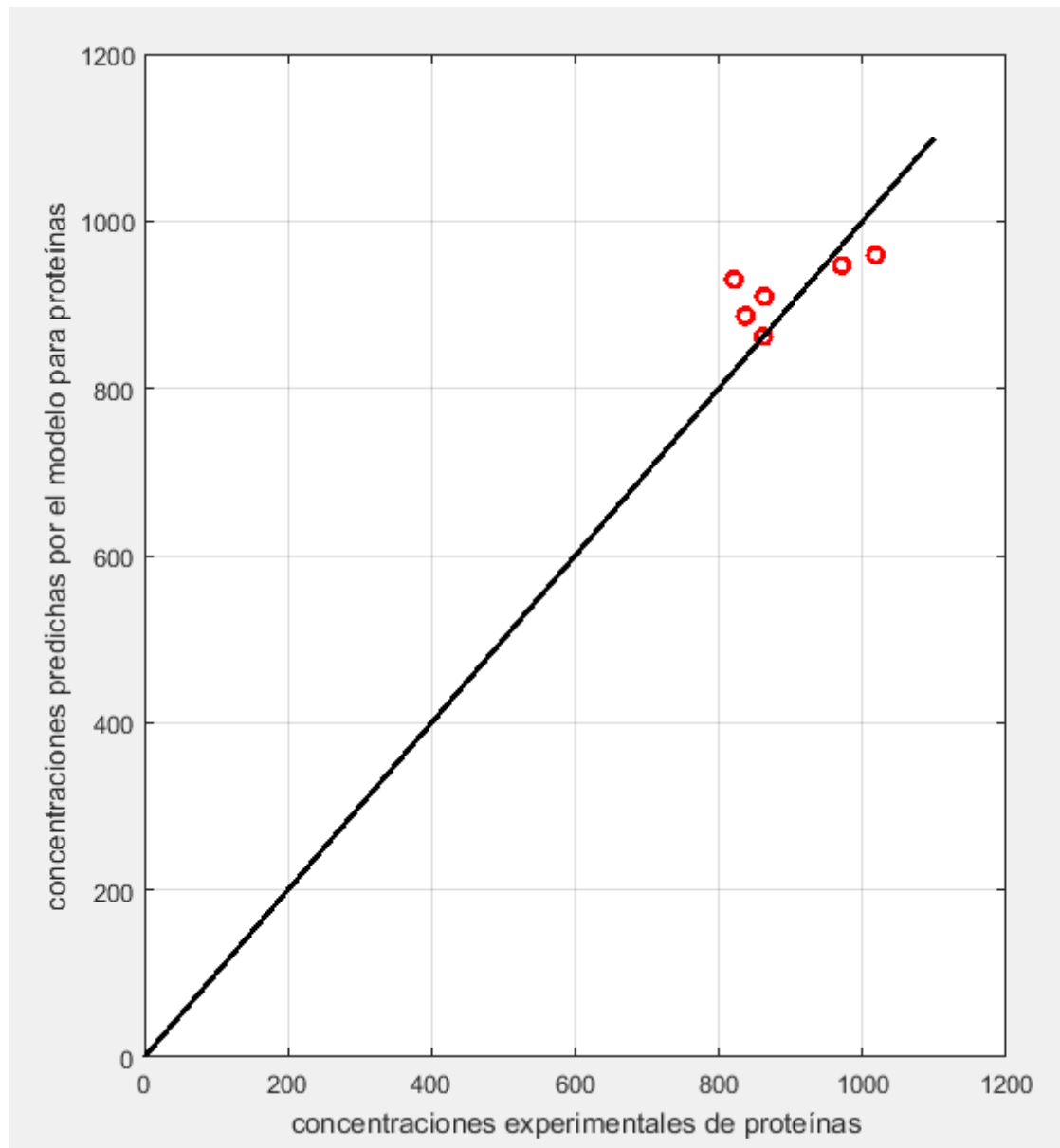


Figura 38. Valores calculados vs valores experimentales para la concentración de proteínas totales disueltas

La **Figura 39** reporta los valores obtenidos para la DQO total, tanto del modelo como experimentalmente. Para ambos casos se muestra un comportamiento decreciente. La materia orgánica de la columna es oxidada por el ozono y al mismo tiempo removida por flotación (especialmente la materia orgánica suspendida) por lo que el comportamiento que tiene la DQO total es decreciente con el paso del tiempo.

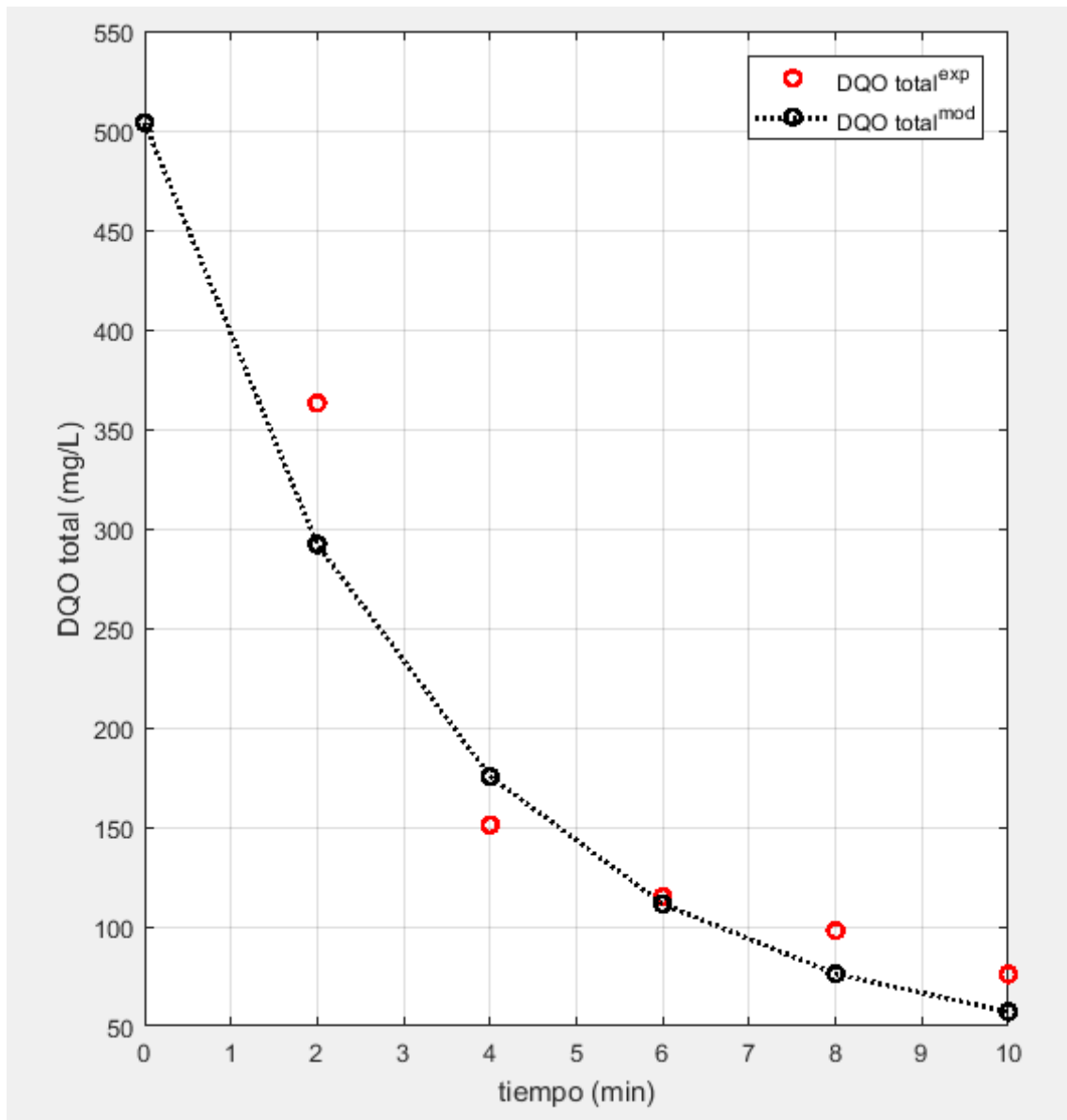


Figura 39. DQO total en la columna de ozono-flotación

La **Figura 40** muestra la gráfica de los valores experimentales vs valores calculados para la DQO total junto a la función identidad ($y=x$). Los valores de MSE y RSME calculados fueron de 1077.2 y 32.8 respectivamente, con un índice de concordancia de 0.9956, lo que indica que hay un buen ajuste del modelo a los datos experimentales para la DQO total.

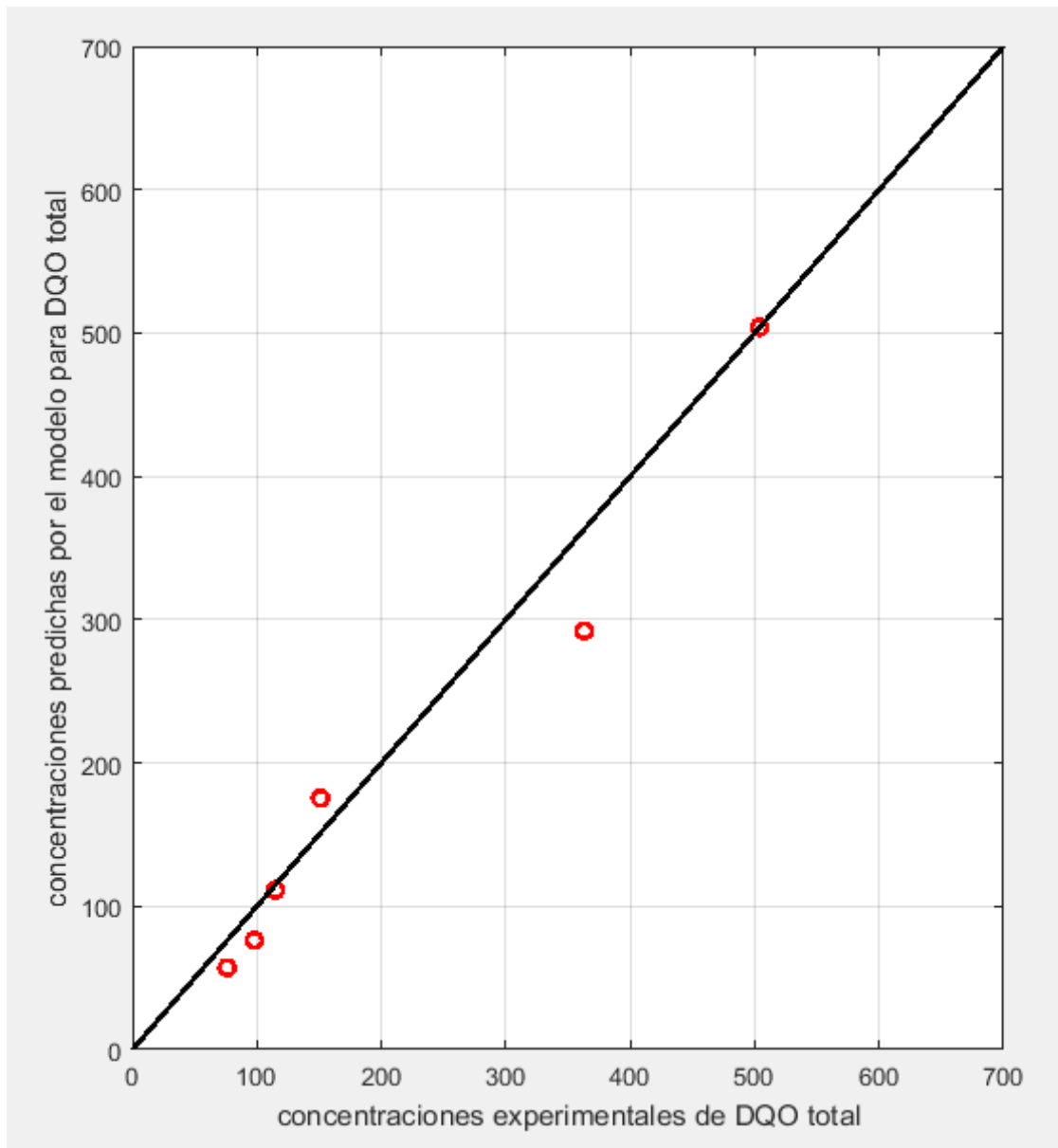


Figura 40. Valores calculados vs valores experimentales para la concentración de DQO total

Los valores obtenidos de los parámetros del modelo por el proceso de optimización se muestran en la **Tabla 14**.

Tabla 14. Valores obtenidos de las constantes con la calibración del modelo

#	Constante	Valor	Unidades
1	$k_{O_3}^*$	0.109539003560402	$\text{mg}^{-1}\text{L}^{-1}\text{min}^{-1}$
2	$k_{flot\ prot}$	0.000000003218104	min^{-1}
3	k_{flot}	0.296376205041096	min^{-1}
4	k_{DQO_s}	1.621398920785545	$\text{mg}^{-1}\text{L}^{-1}\text{min}^{-1}$
5	k_{DQO_T}	0.013241238680323	$\text{mg}^{-1}\text{L}^{-1}\text{min}^{-1}$
6	γ_P	20.528470098715818	adimensional
7	k_{O_3P}	0.000000021387886	$\text{mg}^{-1}\text{L}^{-1}\text{min}^{-1}$
8	$\gamma_{DQO\ ma}$	0.0016	adimensional
9	$k_{d\ O_3}$	0.000002520249276	min^{-1}
10	$\gamma_{DQO_T-O_3}$	27.890236677765071	adimensional

De los valores obtenidos de los parámetros del modelo, los valores más pequeños son los relacionados con la remoción de proteínas por flotación y oxidación con el ozono, lo que sugiere que son procesos lentos.

3.2 Recuperación de la biomasa cosechada por ozono-flotación y cantidad de lípidos y carbohidratos

Se obtuvo una remoción del 95% de SST en la columna, de donde se recuperó el 70.3% de la biomasa inicial (368.8 mg). La cantidad de biomasa inicial de microalga *Scenedesmus obliquus* corresponde a 524.4 mg, de esta cantidad se perdió el 25% (129.2 mg) por oxidación, la biomasa perdida en la columna se transfirió hacia la fase líquida y parte fue oxidada por el ozono, esto se observa en un aumento de las concentraciones de DQO y proteínas en la columna con el paso del tiempo. En la **Figura 41** se muestra en porcentaje el balance de materia de los SST obtenido después de la prueba de ozono-flotación.

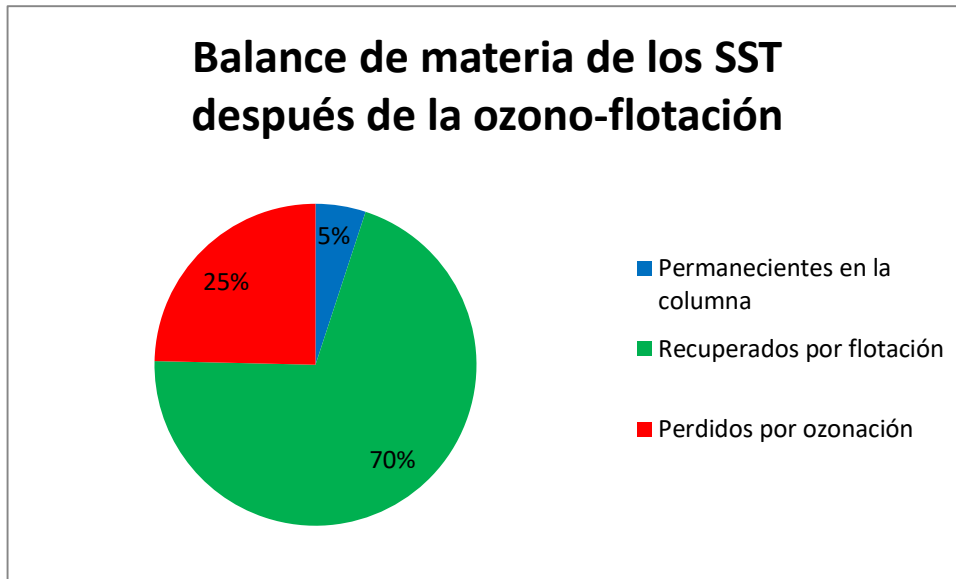


Figura 41. Balance de materia de los SST después de la ozono-flotación

La mayor parte de la remoción de SST en la columna fue por el mecanismo de flotación el cuál es favorecido por la acción del ozono para desestabilizar el sistema coloidal, la remoción de SST por flotación fue del 74%, mientras que solo el 26% fue removido por proceso de reacción con el ozono liberando y formando materia orgánica disuelta. El porcentaje de remoción de los 2 mecanismos se muestra en la **Figura 42**.

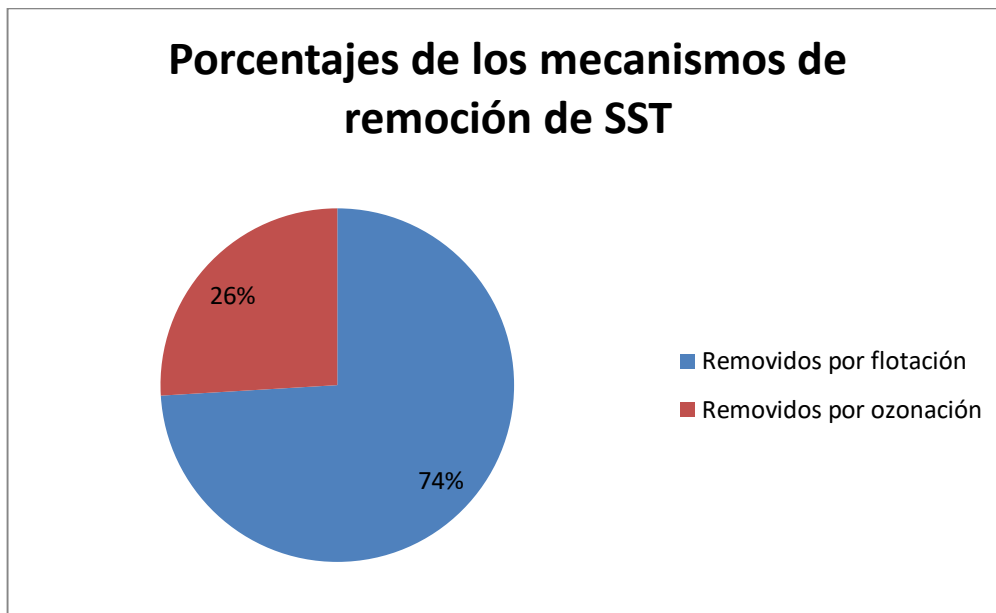


Figura 42. Porcentajes de remoción de los SST en la ozono-flotación

El balance de materia de los SST se muestra en la **Tabla 15**.

Tabla 15. Balance de materia obtenido al final de la ozono-flotación

Balance de materia de los SST después de la ozono-flotación	
SST iniciales (mg)	524.4
SST removidos de la columna (mg)	497.95
SST permanecientes en la columna (mg)	26.45
SST no recuperados en el colector (mg)	155.65
SST perdidos por ozonación (mg)	129.2
SST recuperados en el colector (mg)	368.75
SST removidos por flotación (mg)	368.75
SST removidos por ozonación (mg)	129.2
Distribución porcentual del balance de materia de SST después de la ozono-flotación	
Permanecientes en columna (%)	5.04
Recuperados por flotación (%)	70.32
Perdidos por oxidación (%)	24.64
Total de SST(%)	100.00
Distribución porcentual respecto a la remoción de SST en la columna	
Removidos por flotación (%)	74.05
Removidos por oxidación (%)	25.95

La biomasa recuperada en el colector alcanzo una concentración de SST de 3555 mg/L con una proporción de lípidos y carbohidratos de 18% y 22%, respectivamente, que puede ser aprovechada en la obtención de biocombustibles (biodiesel y bioetanol). En este estudio el modelo fue enfocado en la cosecha de las microalgas incluyendo la variación de la materia orgánica (DQO total, DQO soluble y proteínas), sin embargo, si se quiere describir el comportamiento del ozono con lípidos y carbohidratos se requiere de la incorporación de las ecuaciones cinéticas de las reacciones con los lípidos y carbohidratos de la microalga, lo cual se puede realizar en estudios futuros. Debido a que el ozono además de ayudar en la cosecha, es útil como pretratamiento que mejora la extracción de lípidos y la hidrólisis de los carbohidratos, ya que la lisis que provoca en la pared celular de las microalgas

favorece procesos como la extracción de lípidos y la hidrólisis de los carbohidratos por procesos enzimáticos (Valeriano González, 2018; Keris-Sen y Gurol, 2017). El ozono es mejorador de la calidad del aceite para biodiesel, debido a que las reacciones del ozono con los dobles enlaces saturan los ácidos grasos reduciendo su grado de insaturación y aumentando su estabilidad oxidativa, lo cual es benéfico proceso de almacenamiento del biodiesel (Velásquez-Orta et al., 2014; Valeriano González, 2018).

Capítulo 4. CONCLUSIONES

Se logró desarrollar un modelo fenomenológico determinista mediante el agrupamiento de ecuaciones reportadas en la literatura para cinética química y procesos de flotación, que permite simular los procesos dinámicos de flotación, así como las reacciones involucradas del ozono durante la ozono-flotación de microalgas.

Se obtuvo un valor de índice de concordancia de 0.9922 para el modelo calibrado con respecto a los datos experimentales de concentración de SST en la columna, por lo que se puede concluir que la predicción del modelo es aceptable para simular la cosecha de microalgas. Los valores de MSE y RMSE (759.8 y 27.6, respectivamente), para la concentración de SST, arrojan una desviación estándar de la predicción del modelo de ± 27.6 mg/L.

El modelo también obtuvo un buen ajuste con respecto a los valores de concentración de DQO (soluble y total), lo cual simula los cambios en la materia orgánica ocasionados por la ruptura de la microalga por acción del ozono.

Con respecto a la simulación de la concentración de ozono (fase gas y líquido), se obtuvieron bajos valores del índice de concordancia (0.81 y 0.5572, respectivamente), por lo que se concluye que la transferencia de masa del ozono no fue bien representada por el modelo. Resultados similares fueron obtenidos para la simulación de la concentración de proteínas totales disueltas, cuya tendencia creciente es consistente con lo reportado por Valeriano-González, 2013.

Futuros estudios con modelos fenomenológicos pueden ser útiles para la optimización y el control de columnas de ozono-flotación. Los modelos para la predicción de la materia orgánica en sistemas de tratamiento de aguas residuales son herramientas útiles para el análisis de estrategias de mejoramiento de la calidad del agua.

Referencias

- Abdel-Raouf N., Al-Homaidan A.A., Ibraheem I.B. M.. 2012. Microalgae and wastewater treatment. *Saudi Journal of Biological Sciences*, 19, 257-275
- Aditiya H. B., Mahlia T. M. I., Chong W. T., Nur H., Sebayang A. H., 2016. Second generation bioethanol production: A critical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 66(2016)631–653
- Alam F., Date A., Rasjedin R., Mobin S., Moria H., 2012. Biofuel from algae- Is it a viable alternative?. *Procedia Engineering* 49, 221 – 227
- Alhattab M. & Brooks M. S. (2017) Dispersed air flotation and foam fractionation for the recovery of microalgae in the production of biodiesel, *Separation Science and Technology*, 52:12, 2002-2016
- Antegueño Reyes K., 2018. Desinfección mediante cloro y ozono para inactivar *Vibrio cholerae* en su estado viable no cultivable, utilizando microscopía FESEM para evaluar los daños a la bacteria. Universidad Nacional Autónoma de México. Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería Ambiental-Agua. Tesis de maestría.
- Aranda Alvarado C. A.. 2019. Cosecha de biomasa microalgal mediante un proceso continuo de ozoflotación en un reactor tipo espumador. Universidad Nacional Autónoma de México. Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería Ambiental-Agua. Tesis de maestría inédita.
- Audenaert W. T. M., Callewaert M., Nopens I., Cromphout J., Vanhoucke R., Dumoulin A., Dejans P. & Van Hulle S. W. H.. 2010. Full-scale modelling of an ozone reactor for drinking water treatment. *Chemical Engineering Journal* 157 (2010) 551–557
- Babel S. & Takizawa S. 2011. Chemical pretreatment for reduction of membrane fouling caused by algae. *Desalination* 274 (2011) 171–176
- Barros A. I., Gonçalves A. L., Simões M., Pires J. C. M., 2015. Harvesting techniques applied to microalgae: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 41(2015)1489–1500
- Beltrán F. J., Garcia-Araya J. F. & Álvarez P. M. (2001) Domestic Wastewater Ozonation: A Kinetic Model Approach, *Ozone: Science & Engineering*, 23:3, 219-228.
- Beneventi D., Almeida F., Marlin N., Curtil D., Salgueiro L. & Aurousseau M.. 2009. Hydrodynamics and recovered papers deinking in an ozone flotation column. *Chemical Engineering and Processing* 48 (2009) 1517–1526
- Betzer N., Argaman Y., Kott Y., 1980. Effluent treatment and algae recovery by ozone-induced flotation, *Water Res.* 14, 1003-1009.
- Brennan L & Owende P. 2010. Biofuels from microalgae—A review of technologies for production, processing, and extractions of biofuels and co-products. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14, 557-577

- Brozek M. & Mlynarczykowska A., 2007. Analysis of kinetics models of batch flotation. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 41 (2007), 51-65.
- Camp, T.R., Stein, P., 1943. Velocity gradients and internal work in fluid motion. *Boston Society of Civil Engineers* 30, 219–237.
- Cardeña R., Moreno G., Bakonyi P., Buitron G. 2017. Enhancement of methane production from various microalgae cultures via novel ozonation pretreatment. *Chemical Engineering Journal* 307 (2017) 948–954.
- Casablanca F. G., Santín J. L., Alvero C. C., Anadón G. G., Sancho F. J. L., Seguí J. L. M., Ferrando C. S., Barranco F. V., Rodicio J. M. L. & Bordello E. R. 2005. *Ingeniería Bioquímica*. Editorial Síntesis.
- Cheah W.Y., Ling T. C., Show P. L., Juan J. C., Chang J., Lee D., 2016. Cultivation in wastewaters for energy: A microalgae platform. *Applied Energy* 179 (2016) 609–625
- Chen CY, Yeh KL, Aisyah R, Lee DJ, Chang JS. Cultivation, photobioreactor design and harvesting of microalgae for biodiesel production: a critical review. *Bioresour Technol* 2011; 102:71–81.
- Chen S., 1994. Modeling Surfactant Removal in Foam Fractionation: II- Experimental Investigations. *Aquacultural Engineering* 13 (1994) 183-200
- Cheng Y. L., Juang Y. C., Liao G. Y. , Tsai P. W., Ho S. H., Yeh K. L., Chen C. Y., Chang J. S., Liu J. C., Chen W. M., Lee D. J.. 2011. Harvesting of *Scenedesmus obliquus* FSP-3 using dispersed ozone flotation, *Bioresour. Technol.* 102, 82-87.
- Cheng Y., Juang Y., Liao G., Ho S., Yeh K., Chen C., Chang J., Liu J., Lee D. 2010. Dispersed ozone flotation of *Chlorella vulgaris*. *Bioresource Technology* 101, pp. 9092–9096
- Christenson L., Sims R.. 2011. Production and harvesting of microalgae for wastewater treatment, biofuels, and bioproducts. *Biotechnology Advances*, 29, 686-702
- Clark, M.M., 1985. Critique of Camp and Stein's RMS velocity gradient. *Journal of Environmental Engineering* 111 (3), 741–754.
- Dávila Cardona B., 2016. Obtención de bioetanol a partir de biomasa microalgal cultivada en agua residual empleando ozoflotación como método de cosecha. Universidad Nacional Autónoma de México. Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería Ambiental-Agua. Tesis de maestría
- Demirbas A., Demirbas M. F.. 2011. Importance of algae oil as a source of biodiesel. *Energy Conversion and Management*, 52, 163-170
- Dockko S., Kim J. & Lee H. (2015) Modeling and experiment for removal of algae and nutrient using a DAF system installed on a ferryboat, *Desalination and Water Treatment*, 55:2, 325-330,
- Douillard R. & Lefebvre J.. 1990. Adsorption of Proteins at the Gas-Liquid Interface: Models for Concentration and Pressure Isotherms. *Journal of Colloid and Interface Science*. Vol. 139, No. 2, October 15, 1990, 488-499.
- Dragone G., Fernandes B., Vicente A. A., Teixeira J. A. 2010. Third generation biofuels from microalgae. *Current Research, Technology and Education Topics in Applied Microbiology and Microbial Biotechnology*, A. Mendez-Vilas (Ed), 1355-1366.

- Edzwald J. K., 2010. Dissolved air flotation and me. *Water Research* 44, 2077 – 2106
- Edzwald J.K., Paralkar A. (1992) *Algae, Coagulation, and Ozonation*. In: Klute R., Hahn H. (eds) *Chemical Water and Wastewater Treatment II*. Springer, Berlin, Heidelberg
- FAO. 2013. *La bioenergía y los biocombustibles. Vías de la sustentabilidad*. (<http://www.fao.org/3/a-ar589s.pdf>)
- Farooq S. & Ahmed M. 1989. Modeling of an ozone-wastewater system's kinetics. *Water Research* Vol. 23, Issue 7, July 1989, pp 809-815
- Fournier González P. A., 2015. *Obtención de biomasa microalgal y remoción de nutrientes de aguas residuales mediante el cultivo de microalgas (Desmodesmus sp. y Scenedesmus sp.) con potencial uso en la producción de biocombustibles*. Universidad Nacional Autónoma de México. Tesis de licenciatura.
- Fukushi, K., Tambo, N., Matsui, Y., 1995. A kinetic model for dissolved air flotation in water and wastewater treatment. *Water Science and Technology* 31 (3–4), 37–47.
- Galaz-Ávalos R. M., Avilez-Montalvo R. N., Ucan-Uc C. M., Chan-López J. A., Loyola-Vargas V. M., 2012. *Jatropha curcas* una alternativa para la producción de biodiesel sin afectar al sector alimentario. *BioTecnología*. Vol. 16. No. 2, 94-114.
- Gerardo M. L., Hende S. V. D., Vervaeren H., Coward T., Skill S. C., 2015. Harvesting of microalgae within a biorefinery approach: A review of the developments and case studies from pilot-plants. *Algal Research* 11 (2015) ,248–262
- Gharai M. & Venugopal R. ,(2016) *Modeling of Flotation Process—An Overview of Different Approaches*, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 37:2, 120-133.
- Guzman R. Z., Carbonell R. G. & Kilpatrick P. K.. 1986. The Adsorption of Proteins to Gas-Liquid Interfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 114, No. 2, December 1986, 536-547.
- Haarhoff J. & Edzwald J. K.. 2004. Dissolved air flotation modelling: insights and shortcomings. IWA Publishing 2004 *Journal of Water Supply: Research and Technology—AQUA* | 53.3 | 2004
- Hernáinz F., Calero M.,(2001). Froth flotation: kinetic models based on chemical analogy. *Chemical Engineering and Processing* 40, 269–275
- Huntley M. E., Johnson Z. I., Brown S. L., Sills D. L., Gerber L., Archibald I., Machesky S. C., Granados J., Beal C., Greene C. H.. 2015. Demonstrated large-scale production of marine microalgae for fuels and feed. *Algal Research*, 10, 249-265.
- Jambo S. A., Abdulla R., Azhar S. H. M., Marbawi H., Gansau J. A., Ravindra P. 2016. A review on third generation bioethanol feedstock. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 65, 756–769.
- Ji F., Liu Y., Hao R., Li G., Zhou Y., Dong R., 2014. Biomass production and nutrients removal by a new microalgae strain *Desmodesmus* sp. in

- anaerobic digestion wastewater. *Bioresource Technology* 161 (2014) 200–207.
- Jovanovic I. & Miljanovic I. 2015. Modelling of flotation processes by classical mathematic methods- A review. *Arch. Min. Sci.*, Vol. 60 (2015), No 4, p. 905–919
 - Keris-Sen U. D. & Gurol M. D. 2017. Using ozone for microalgal cell disruption to improve enzymatic saccharification of cellular carbohydrates. *Biomass and Bioenergy* 105, pp 59-65.
 - Laamanen C. A., Ross G. M., Scott J. A., 2016. Flotation harvesting of microalgae. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 58(2016)75–86
 - Lam M. K., Lee K. T.. 2012. Microalgae Biofuels: A critical review of issues, problems and the way forward. *Biotechnology Advances*, 30, 673-690
 - Langlais B., Reckhow D. & Brink D. 1991. Ozone in wastewater treatment: Application and engineering. Francia: AWWA research foundation. 1991
 - Le Sause N., Laplanche A., Martin N. & Martin G. 1993. Modelling of ozone transfer in a bubble column. *Wat. Res.* Vol. 27, No. 6, pp. 1071-1083, 1993
 - Levin G. B., Clendenning J. R., Gibor A. & Bogar F. D.. 1961. Harvesting of microalgae by froth flotation. Resources Research, Inc., Washington, D. C. October 19, 1961
 - López Cerino R., 2016. La promoción global de los biocombustibles: La alianza entre Estados y Corporaciones. Programa de Posgrado en Ciencias Políticas y Sociales. Universidad Nacional Autónoma de México. Tesis de doctorado.
 - Lovato M. E., Martín C. A., Cassano A. E. 2009. A reaction kinetic model for ozone decomposition in aqueous media valid for neutral and acidic pH. *Chemical Engineering Journal*, 146,486–497
 - Maity J. P., Bundschuh J., Chen C. Y., Bhattacharya P., 2014. Microalgae for third generation biofuel production, mitigation of greenhouse gas emissions and wastewater treatment: Present and future perspectives-A mini review. *Energy*, 78, 104-113.
 - Marce M., Domenjoud B. , Esplugas S. & Baig S. 2016. Ozonation treatment of urban primary and biotreated wastewaters: Impacts and modeling. *Chemical Engineering Journal* 283 (2016) 768–777.
 - Mathworks, 2017. Matlab (R 2017 a) [Software]. Recuperado de <https://la.mathworks.com/>
 - Metcalf & Eddy. 2004. *Wastewater Engineering Treatment and Reuse*. Fourth Edition ed. New York: Mc Graw Hill.
 - Meyer ,C. J., Deglon D. A. , 2011. Particle collision modeling – A review. *Minerals Engineering* 24 ,(2011), 719–730
 - Milledge J.J., Heaven S., 2013. A review of the harvesting of micro-algae for biofuel production. *Rev Environ Sci Biotechnol* (2013) 12:165–178
 - Mzoughi Z., Chakroun I., Hamida S. B., Rihouey C., Mansour H. B., Cerf D. L., Majdoub H.. 2017. Ozone treatment of polysaccharides from *Arthrocnemum indicum*: Physico-chemical characterization and antiproliferative activity. *International Journal of Biological Macromolecules*, Volume 105, Part 1, December 2017, 1315-1323

- Nguyen T. L., Lee D. J., Chang J. S., Liu J. C.. 2013. Effects of ozone and peroxone on algal separation via dispersed air flotation. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 105, 246– 250
- Oliveira G. A., Carissimi E., Monje-Ramírez I., Velásquez-Orta S. B., Rodrigues R.T. & Orta Ledesma M. T.. 2018. Comparison between coagulation-flocculation and ozone-flotation for *Scenedesmus* microalgal biomolecule recovery and nutrient removal from wastewater in a high-rate algal pond. *Bioresource Technology* 259 (2018) 334–342
- Orta Ledesma de Velasquez M.T., Monje-Ramirez I., Velasquez-Orta S., Rodriguez-Muñiz V., Yañez-Noguez I. 2017. Ozone for Microalgae Harvesting from wastewater. *Ozone: Science & Engineering*.
- Pandey A, Jong L. D., Chisti Y., Socool C. R. 2014. *Biofuels from algae*. Great Britain: Elsevier.
- Park J.B.K., Craggs R. J., Shilton A.N., 2011. Wastewater treatment high rate algal ponds for biofuel production. *Bioresource Technology* 102 (2011) 35–42.
- Phoochinda W., White D. A. & Briscoe B. J.. 2005. Comparison between the removal of live and dead algae using froth flotation. IWA Publishing 2005, *Journal of Water Supply: Research and Technology—AQUA* | 54.2 | 2005.
- Polat M. & Chander S. 2000. “First-order flotation kinetics models and methods for estimation of true distribution of flotation rate constants.” *International Journal of Mineral Processing*, 58, pp. 145–166.
- Puget F. P., Melo M. V. & Massarani G. 2004. Modelling of the dispersed air flotation process applied to dairy wastewater treatment. *Brazilian Journal of Chemical Engineering* Vol. 21, No. 02, pp 229-237, April 2004.
- Ramachandra T. V., Madhab M. D., Shilpi S., Joshi N. V.. 2013. Algal biofuel from urban wastewater in India: Scope and challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 21, 767-777.
- Rawat I., Kumar R. R., Mutanda T., Bux F., 2013. Biodiesel from microalgae: A critical evaluation from laboratory to large scale production. *Applied Energy* 103, 444–467.
- REN 21. 2016. *Energías Renovables 2016, Reporte de la situación mundial, Hallazgos clave 2016*. Renewable Energy Policy Network for the 21st Century. (http://www.ren21.net/wp-content/uploads/2016/06/GSR_2016_KeyFindings_SPANISH.pdf)
- Rodríguez Muñiz V., 2015. Separación de microalgas por ozoflotación en un reactor tipo espumador para la producción de biodiesel. Universidad Nacional Autónoma de México. Tesis de licenciatura.
- Rojas Romero L., 2016. Proceso bioelectroquímico para la producción de biocombustibles a partir de aguas residuales municipales. Universidad Nacional Autónoma de México. Tesis de licenciatura.

- SAGARPA, 2017
(http://sagarpa.gob.mx/Delegaciones/distritofederal/boletines/Paginas/JA_C_0057_11.aspx)
- Sakai K. & Uprichard J. M. 1991 .Ozone Degradation of Cellulose Model Compounds. *J. Fat. Agr., Kyushu Univ.*, 36 (I-2), 45-53 (1991)
- Salim S., Gilissen L., Rinzema A., Vermuë M. H., Wijffels R. H.. 2013. Modeling microalgal flocculation and sedimentation. *Bioresource Technology* 144, 602–607
- Santamaría J., Herguido J., Menéndez M. A. & Monzón A. 2002. *Ingeniería de Reactores*. Editorial Síntesis
- Shimada R. N. & Watson G. E. O. 2011. Desinfección del agua de abastecimiento de Ciudad Universitaria mediante la tecnología de ozono; Aspectos de transferencia de masa y diseño de una cámara de contacto. Universidad Nacional Autónoma de México. Facultad de Química. Tesis de licenciatura.
- Singh A., Singh Nigam P., Murphy J. D.. 2011. Renewable fuels from algae: An answer to debatable land based fuels. *Bioresource Technology*, 102, 10-16.
- Singh J., Gu S.. 2010. Commercialization potential of microalgae for biofuels production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14, 2596–2610
- Smith J. M. 1991. *Ingeniería de la cinética química*. Editorial Mc Graw Hill
- Smoczynski L. , Bukowski Z. , Wardzynska R., Zaleska-Chrost B. & Dluzynska K.. 2009. Simulation of Coagulation, Flocculation, and Sedimentation. *Water Environment Research*, Volume 81, 348-356.
- Smoluchowski, M., 1917. Versuch einer mathematischen Theorie der Koagulationskinetik kolloider Lösungen. *Zeitschrift für Physikalische Chemie (Leipzig)* 92, 124–168
- Tambo, N., Matsui, Y., Fukushi, K., 1986. A Kinetic Study of Dissolved Air Flotation. *World Congress of Chemical Engineering*, Tokyo, pp. 200–203.
- Tecuapa Flores E. D. 2017. Evaluación de la actividad estrogénica de disruptores endocrinos presentes en el agua y su remoción mediante ozono, utilizando la metodología de Blyes. Universidad Nacional Autónoma de México. Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería Ambiental-Agua. Tesis de maestría
- Thomas D. N., Judd S. J., Fawcett N.. 1999. *Wat. Res.* Vol. 33, No. 7, pp. 1579-1592,
- Tomiyasu H., Fukutomi H. & Gordon G.. 1985. Kinetics and Mechanism of Ozone Decomposition in Basic Aqueous Solution. *Inorganic Chemistry*, Vol. 24, No. 19, 2962-2966.
- Torre Bustillos T. B., 2015. *Microalgae and Other Phototrophic Bacteria. Culture, Processing, Recovery and New Products*. Nova Science Publishers Inc.
- UNESCO. 2014. Informe de las Naciones Unidas sobre el desarrollo de los recursos hídricos en el mundo 2014 Agua y energía. Resumen ejecutivo. Programa mundial de evaluación de los recursos hídricos. UNWATER.

- Valeriano González M. T., 2013. Efecto del ozono en la liberación de proteínas surfactantes y en ácidos grasos precursores de biodiesel durante la separación de microalgas mediante ozoflotación. Universidad Nacional Autónoma de México. Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería Ambiental-Agua. Tesis de maestría
- Valeriano González M. T., 2018. Cosecha de microalgas mediante flotación por ozono-aire para la producción potencial de biodiesel. Universidad Nacional Autónoma de México. Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería Ambiental-Agua. Tesis de doctorado
- Valeriano González M. T., Monje-Ramírez I., Orta Ledesma M. T., Gracia Fadrique J., Velásquez-Orta S. B., 2016. Harvesting microalgae using ozoflotation releases surfactant proteins, facilitates biomass recovery and lipid extraction. *Biomass and Bioenergy* 95 (2016) ,109-115.
- Vandamme D., Foubert I., Muylaert K., 2013. Flocculation as a low-cost method for harvesting microalgae for bulk biomass production. *Trends in Biotechnology*. Vol. 13, No. 4, 233-239.
- Velásquez-Orta S. B., García-Estrada R., Monje-Ramírez I., Harvey A., Orta Ledesma M. T., 2014. Microalgae harvesting using ozoflotation: Effect on lipid and FAME recoveries. *biomass and bioenergy* 70 (2014) 356-363.
- Wang H. , Gao L., Chen L., Guo F. & Liu T.. 2013. Integration process of biodiesel production from filamentous oleaginous microalgae *Tribonema minus*. *Bioresource Technology* 142, 39–44.
- Wardzynska R. & Załęska-Chróst B.. 2016. Computer simulation of the coagulation of suspended solids — The applicability of the Müller–Smoluchowski theory. *JOURNAL OF ENVIRONMENTAL SCIENCE* 44 (2016) 197 – 203
- Westerhoff P., Song R., Amy G. & Minear R. (1997) Applications of Ozone Decomposition Models, *Ozone: Science & Engineering*, 19:1, 55-73
- *Willmott, C. J. 1981. On the validation of models. Physical Geography, 2, 184–194*
- Yoon R, Soni G., Huang K., Park S., Pan L. 2016. Development of a turbulent flotation model from first principles and its validation.
- Zhang H. & Zhang X. 2019. Microalgal harvesting using foam flotation: A critical review. *Biomass and Bioenergy* 120 (2019) 176–188.
- Zhang X., Hewson J. C., Amendola P., Reynoso M., Sommerfeld M., Chen Y. & Hu Q.. 2014. Critical Evaluation and Modeling of Algal Harvesting Using Dissolved Air Flotation. *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. 111, No. 12, December, 2014
- Zhou H., Smith D. W., Member, ACSE & Stanley S. J. 1994. Modeling of dissolved ozone concentration profiles in bubble columns. *J. Environ. Eng.*, 1994, 120(4): 821-840
- Zuñiga H.G., (1935), *Flotation recovery is an exponential function of its rate*. *Bol. Soc. Nac. Min.*, Santiago 47, 83 – 86.

Anexos

Anexo I. Código de modelización en Matlab

```
% inicio del archivo ajusteDatosOptimizacion.m
% Leonel Rojas Romero & Martin Rivera-Toledo
% 01/02/2018
% -----
-----
% Se busca ajustar datos a puntos que son solución del sistema de
varias
```

```

% reacciones involucradas en una columna de ozono-flotación de
microalgas

%-----
%-----
function ajusteDatosOptimizacionozonoflotacionSST
%-----
%-----
%Formato de presentación de datos en el display
clc; clear all; format long; close all;
% Datos experimentales obtenidos de corrida de ozonoflotación con
Q=0.6 L/min y Cge=20
% mg/L
%-----
%-----
%          t          SST          Proteinas  DQOs          O3L          O3G
DQOtotal
%-----
%-----
Datos = [
1          0          456          862          29          0          0
504
2          2          299          837          52          0.013        6.3
363
3          4          100          863          47          0.016        7
151
4          6          50          821          63          0.02         9.6
115
5          8          28          971          69          0.027       11.1
98
6          10         20          1018         53          0.041       12.2
76 ];
% resignacion de los datos experimentales
tv = Datos(:,2); SSTv=Datos(:,3); Protv = Datos(:,4);DQOsv=Datos(:,5);
O3Lv=Datos(:,6); O3Gv=Datos(:,7); DQOTv=Datos(:,8);

%Estimado inicial de constantes del modelo K0
%K0=[0.0878    0.01651    0.048    0.005    0.0908    0.01    0.01
0.01
1.1545  0.002 0.12];sin poner DQOT
K0=[0.0878    0.01651    0.048    0.005    0.0908    0.01    0.01
1.1545  0.002 0.12];

%Asignación de los estimados iniciales

k10 = 1; k20 = 1; k30= 1; k40= 1; k50= 1; k60= 1; k70= 1; k80= 1;
k90=1; k100=1; % estimados iniciales para los coeficientes
cineticos
%opciones para el reporte de datos del proceso de resolución
matematica
%mostrando las iteraciones
options = optimset('display','iter','hessupdate','bfgs');
%Opciones requeridas para el uso de la subrutina fmincon para la
%minimización de una función multivariable con restricciones
A = [];b = []; Aeq=[];beq=[];lb(1:10)=0; ub(1:10)=inf; % A es una
matriz, b: un vector de escalares, beq: condición de igualdad,
%lb: es el limite inferior que para este caso es cero (se buscan
constantes

```

```

%positivas) y ub: es el limite superior (en este caso no hay por eso
se
%puso inf que significa infinito)
%Se introduce la instrucción fmincon para obtener los valores de las
%constantes del modelo y el valor minimo Zmin de la función objetivo Z
[K,Zmin,~] = fmincon(@Zobj,K0,A,b,Aeq,beq,lb,ub,[],options,...

tv,SSTv,Protv,DQOsv,O3Lv,O3Gv,DQOTv)
%Instrucción de doble optimización para el ajuste de la función
escalar
%I, cuyo valor corresponde a la eficiencia de flotación, calcula el
vector
%de constantes K considerando los valores de la primera minimización
[K,Imin,flag] =
fmincon(@Iobj,K,A,b,Aeq,beq,K*.95,K*1.05,[],options,...

tv,SSTv,Protv,DQOsv,O3Lv,O3Gv,DQOTv)
% Reasignacion de las constantes obtenidas por la optimizacion
k1=K(1); k2= K(2); k3=K(3);k4=K(4); k5=K(5); k6=K(6); k7=K(7);
k8=K(8); k9=K(9); k10=K(10);
% resolución del modelo diferencial empleando los coeficientes
cineticos
% de la optimizacion, introducción de opciones para el modelo de
% ecuaciones diferenciales
optionsOde = odeset([]);
% Empleo de la rutina ode15s para resolver ecuaciones diferenciales
% que presentan rigidez, se considera como valor inicial de los datos
experimentales
sol =
ode15s(@modelo1,[0,tv(end)], [SSTv(1),Protv(1),DQOsv(1),O3Lv(1),O3Gv(1)
,DQOTv(1)],optionsOde,k1,k2,k3,k4,k5,k6,k7,k8,k9,k10);%introducir
valores iniciales
% evaluación de la solución de las ecuaciones diferenciales en los
valores
% de tiempo experimentales reportados para el ajuste
%Instrucción para visualizar los valores calculados del modelos en los
%valores de tiempo que se obtuvieron los datos experimentales
sxint = deval(sol,tv); sxint = sxint'

Delta = sxint - Datos(:,3:end) %valores de la diferencia entre los
valores calculados del modelo y los datos espermentales

SSTm = sxint(:,1); Protm = sxint(:,2); DQOsm= sxint(:,3); O3Lm=
sxint(:,4); O3Gm= sxint(:,5); DQOTm= sxint(:,6); % asignacion de los
valores de las concentraciones de las especies
% variables obtenidas de las predicciones del modelo
%-----
%-----
%Códigos para la generación de gráficas
%-----
%-----

%Gráficas para la DQO soluble
figure(1)
subplot(1,2,1), plot(tv,DQOsv,'ro',tv,DQOsm,'k: o','linewidth',2),grid
xlabel('tiempo (min)'), ylabel('DQO (mg/L)')
legend('DQO disuelto^{exp}','DQO disuelto^{mod}')
subplot(1,2,2),
plot(DQOsv,DQOsm,'ro',[0,100],[0,100],'k','linewidth',2), grid
xlabel('concentraciones experimentales de DQOs')

```

```

        ylabel('concentraciones predichas por el modelo para
DQOs')
%Gráficas para los SST
figure(2)
subplot(1,2,1), plot(tv,SSTv,'ro',tv,SSTm,'k: o','linewidth',2),grid
        xlabel('tiempo (min)'), ylabel('SST (mg/L)')
        legend('SST^{exp}','SST^{mod}')

subplot(1,2,2),
plot(SSTv,SSTm,'ro',[0,500],[0,500],'k','linewidth',2), grid
        xlabel('concentraciones experimentales de SST')
        ylabel('concentraciones predichas por el modelo para
SST')
%Gráficas para las proteínas
figure(3)
subplot(1,2,1), plot(tv,Protv,'ro',tv,Protm,'k: o','linewidth',2),grid
        xlabel('tiempo (min)'), ylabel('Proteínas (mg/L)')
        legend('Proteínas^{exp}','Proteínas^{mod}')

subplot(1,2,2),
plot(Protv,Protm,'ro',[0,1100],[0,1100],'k','linewidth',2), grid
        xlabel('concentraciones experimentales de proteínas')
        ylabel('concentraciones predichas por el modelo para
proteínas')
%Gráficas para el ozono en fase liquida
figure(4)
subplot(1,2,1), plot(tv,O3Lv,'ro',tv,O3Lm,'k: o','linewidth',2),grid
        xlabel('tiempo (min)'), ylabel('Ozono disuelto
(mg/L)')
        legend('Ozono disuelto^{exp}','Ozono disuelto^{mod}')

subplot(1,2,2),
plot(O3Lv,O3Lm,'ro',[0,0.1],[0,0.1],'k','linewidth',2), grid
        xlabel('concentraciones experimentales de Ozono
disuelto')
        ylabel('concentraciones predichas por el modelo para
ozono disuelto')
%Gráficas para el ozono fase gas
figure(5)
subplot(1,2,1), plot(tv,O3Gv,'ro',tv,O3Gm,'k: o','linewidth',2),grid
        xlabel('tiempo (min)'), ylabel('Ozono gas (mg/L)')
        legend('Ozono gas^{exp}','Ozono gas^{mod}')

subplot(1,2,2), plot(O3Gv,O3Gm,'ro',[0,15],[0,15],'k','linewidth',2),
grid
        xlabel('concentraciones experimentales de Ozono gas')
        ylabel('concentraciones predichas por el modelo para
ozono gas')
%Gráficas para la DQO total
figure(6)
subplot(1,2,1), plot(tv,DQOTv,'ro',tv,DQOTm,'k: o','linewidth',2),grid
        xlabel('tiempo (min)'), ylabel('DQO total (mg/L)')
        legend('DQO total^{exp}','DQO total^{mod}')

subplot(1,2,2),
plot(DQOTv,DQOTm,'ro',[0,700],[0,700],'k','linewidth',2), grid
        xlabel('concentraciones experimentales de DQO total')
        ylabel('concentraciones predichas por el modelo para
DQO total')
end % ajusteDatosOptimizacion
%
%-----
%-----
function Z = Zobj(K,tv,SSTv,Protv,DQOsv,O3Lv,O3Gv,DQOTv)
%-----
%-----

```

```

% rutina que evalua a la funcion objetivo para el ajuste de minimos
% cuadrados no lineales
%
% Input:
%     K: coeficientes cineticos del modelo
%     tv: vector de valores para los tiempos de muestreo
%     Xnav: vector de las concentraciones experimentales de
celulas
%     microalgales
%     Protv: vector de las concentraciones experimentales de
proteinas
%     Xmahfv:vector de concentraciones experimentales de celulas
microalgales hidrofobicas
%     DQOsv:vector de concentraciones experimentales de la DQO
soluble
%     O3Lv:vector de concentraciones experimentales de ozono
disuelto
%     O3Gv:vector de concentraciones experimentales del ozono en
la
%     fase gaseosa
% Output:
%     Z: funcion objetivo para la suma de los cuadrados de las
diferencias entre los valores predichos por el modelo y los
experimentales
%
%
k1=K(1); k2= K(2);k3=K(3); k4=K(4); k5=K(5); k6=K(6); k7=K(7);
k8=K(8);k9=K(9);k10=K(10); % reasignacion de los parametros
cineticos de ajuste
%
optionsOde = odeset([]); % options para la rutina ode15s
% llamado de la rutina ode15s para resolver el sistema de ecuaciones
diferenciales ordinarias con las condiciones iniciales y las
constantes k del modelo
sol =
ode15s(@modelo1, [0, tv(end)], [SSTv(1), Protv(1), DQOsv(1), O3Lv(1), O3Gv(1)
, DQOTv(1)], optionsOde, k1, k2, k3, k4, k5, k6, k7, k8, k9, k10);
% evaluacion de la solucion de las ecuaciones diferenciales en los
valores
% de tiempo experimentales reportados para el ajuste
sxint = deval(sol, tv); sxint = sxint';
% asignacion de los valores de las concentraciones de las especies
SSTm = sxint(:,1); Protm = sxint(:,2); DQOsm= sxint(:,3); O3Lm=
sxint(:,4); O3Gm= sxint(:,5); DQOTm= sxint(:,6);
% calculo del cuadrado de la diferencia entre el modelo y los datos
experimentales
Ssst = (SSTm - SSTv).^2;
Sprt = (Protm - Protv).^2;
Sdgo= (DQOsm - DQOsv).^2;
So3l=(O3Lm - O3Lv).^2;
So3g=(O3Gm - O3Gv).^2;
Sdqot=(DQOTm-DQOTv).^2;
%
Z = sum(Ssst+Sprt+Sdgo+So3l+So3g+Sdqot); % funcion objetivo para la
suma de los cuadrados
end % function Zobj
%
%Definición de la función del modelo
%-----
-----
function dydt = modelo1(t, y, k1, k2, k3, k4, k5, k6, k7, k8, k9, k10)

```

```

%-----
%-----
% rutina para evaluar las ecuaciones diferenciales ordinarias
%
% Input:
%      t: tiempo de evaluacion para las ecuaciones diferencias
ordinarias
%      y: vector para las concentraciones en la columna de ozono-
flotación
%      k1: constante de reacción del ozono con las microalgas
%      k2: constante de flotación
%      k3: constante de descomposición del ozono
%      k4: constante de rapidez de reacción del ozono con la DQO
soluble
%      k5: coeficiente estequiometrico de liberación de DQO por
reacción
%      de la microalga y el ozono
%      k6: Constante de rapidez de reacción entre el ozono y las
proteínas
%      k7: coeficiente estequiométrico de liberación de proteínas
por
%      reacción del ozono con la microalga
%      k8: coeficiente estequiométrico del ozono en la reacción con
la
%      microalga
%      k9: coeficiente estequiométrico del ozono en la reacción con
la
%      DQO soluble
%      k10: constante de reacción de la DQO total con el ozono
%      k11: constante de flotación de proteínas
%      tv: vector de valores para los tiempos de muestreo
%      SSTv: vector de las concentraciones de SST
%      Yqv: vector de las fracciones de gasolina

%
% Output:
%      dydt: vector de funciones para las concentraciones en la
columna
%      de ozono-flotación
%
SST = y(1); Prot = y(2); DQOs= y(3); O3L= y(4); O3G= y(5); DQOT=
y(6); % reasignacion de las funciones de las ecuaciones diferenciales
% calculo de las expresiones de rapidez
%kLa=0.8772; %watson
kLa=1.12;%coeficiente volumetrico de transferencia de masa del ozono
Qg=0.6; %Gasto volumetrico de gas a la entrada del reactor
V=1; %Volumen de la columna
CO3s=2.65; %Concentración de saturación de ozono en la fase liquida
cO3g=19.2; %Concentración de ozono en la fase gas
%DO3=0.00000029; %Difusividad del ozono en el agua
%kL=0.2226; %Coeficiente de transferencia de masa en la pelicula de
liquido
DQOma=1.04; %DQO correspondiente a un mg de SST determinada
experimentalmente
%      k1: constante de reacción del ozono con las microalgas
%      k2: constante de flotación
%      k3: constante de descomposición del ozono
%      k4: constante de rapidez de reacción del ozono con la DQO
soluble

```

```

%      k5: coeficiente estequiometrico de liberación de DQO por
reacción
%      de la microalga y el ozono
%      k6: Constante de rapidez de reacción entre el ozono y las
%      proteínas
%      k7: coeficiente estequiométrico de liberación de proteínas
por
%      reacción del ozono con la microalga
%      k8: coeficiente estequiométrico del ozono en la reacción con
la
%      DQO soluble
%      k9: constante de reacción de la DQO total con el ozono
%      k10: constante de flotación de proteínas
%      tv: vector de valores para los tiempos de muestreo
%      SSTv: vector de las concentraciones de SST
%ecuaciones algebraicas del modelo
%Ha=(DO3*k10*DQOT/kL)^0.5; %numero de Hatta
%N=O3L/CO3s; %fracción de concentraciones
%E=(Ha/tanh(Ha))*(1-(N/cosh(Ha)))/(1-N); %factor de aceleración de la
reacción
rma=-k1*SST*O3L; %rapidez de reacción de las microalgas con el ozono
%rcoag=-k2*Xma*Prot;
%rapidez de coagulación de las microalgas con las proteínas
rflot=-k2*SST;%rapidez de flotación
rdO3=-k3*O3L;%rapidez de descomposición del ozono en el agua
rdqo=-k4*O3L*DQOs;%rapidez de reacción de la DQO soluble
rdqoma=-k5*rma;%producción de dqo por microalgas
rO3P=-k6*Prot*O3L;%rapidez de reaccion de las proteínas con el ozono
%rtmO3=kLa*E*(CO3s-O3L);
rtmO3=kLa*(CO3s-O3L);%rapidez de transferencia de masa del ozono
%rdqot=-k10*DQOT*O3L; %rapidez de reacción de la DQOtotal con el ozono
%balance de materia
rdqot=-k9*DQOT*O3L; %rapidez de reacción de la DQOtotal con el ozono
%balance de materia
rflotprot=-k10*Prot; %rapidez de flotación de proteínas
%ed1=rma+rcoag;%celulas microalgales
ed1=rma+rflot; %solidos suspendidos totales
ed2=rflotprot-k7*rma+rO3P;%proteinas
%ed3=-rcoag+rflot; %celulas hidrofobicas
ed3=rdqo+rdqoma; %dqo
%ed4=rtmO3+(k8*rma)+rdO3+(k9*rdqo);%ozono disuelto
ed4=rtmO3+rdO3+(k8*rdqot);%ozono disuelto
ed5=(Qg*cO3g/V)-(Qg*O3G/V)-rtmO3; %ozono fase gas
ed6=rdqot+(DQOma*rflot);%DQO total
dydt = [ed1,ed2,ed3,ed4,ed5,ed6]'; % vector de salida para las
ecuaciones diferenciales
end% function modelo1
% Función objetivo para ajustar la eficiencia de flotación de
microalgas
function Is = Iobj(K,tv,SSTv,Protv,DQOsv,O3Lv,O3Gv,DQOTv)
%-----
-----
%
%
k1=K(1); k2= K(2);k3=K(3); k4=K(4); k5=K(5); k6=K(6); k7=K(7);
k8=K(8);k9=K(9); k10=K(10); % reasignacion de los parametros
cineticos de ajuste
%
optionsOde = odeset([]); % options para la rutina ode15s
% llamado de la rutina ode15s para resolver el sistema de ecuaciones
% diferenciales ordinarias con las condiciones iniciales

```

```

sol =
ode15s(@modelo1, [0, tv(end)], [SSTv(1), Protv(1), DQOsv(1), O3Lv(1), O3Gv(1),
DQOTv(1)], optionsOde, k1, k2, k3, k4, k5, k6, k7, k8, k9, k10)

tv

% evaluacion de la solucion de las ecuaciones diferenciales en los
valores
% de tiempo experimentales reportados para el ajuste
sxint = deval(sol, tv); sxint = sxint';
% asignacion de los valores de las fracciones de las especies
SSTm = sxint(:,1); Protm = sxint(:,2); DQOsm= sxint(:,3); O3Lm=
sxint(:,4); O3Gm= sxint(:,5); DQOTm= sxint(:,6);
% calculo del cuadrado de la diferencia entre el modelo y los datos
% experimentales
Ssst = (SSTm - SSTv).^2;
Sprot = (Protm - Protv).^2;
Sdgo= (DQOsm - DQOsv).^2;
So3l=(O3Lm - O3Lv).^2;
So3g=(O3Gm - O3Gv).^2;
Sdqot=(DQOTm-DQOTv).^2;
SST=SSTm;
%Resolución de la integral con el método de trapecio dado por la
subrutina
%trapez
integral=trapez(-k2*SST, tv); %representa el acumulado de SST removido
por flotación
%variables requeridas para el calculo
k2;
SST;
k1;
O3Lm;

%integral que representa el acumulado de SST removido en la columna
integralSST=trapez(-k2*SST-k1*SST.*O3Lm, tv);
yflot=integral/integralSST;%fracción de recuperación por flotación
Iexp=0.7405;%valor experimental de la fracción de recuperación por
flotación

Is=(Iexp-yflot)^2;%función objetivo a minimizar Iobj

end % function Iobj

%-----
-----

% fin del archivo ajusteDatosOptimizacion ozonoflotaciónSST.m

```