



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

UNIDAD PROFESIONAL INTERDISCIPLINARIA DE BIOTECNOLOGÍA

TESIS

Presentada para obtener el grado de:

DOCTOR EN CIENCIAS EN BIOPROCESOS

Por:

Evelyn Zamudio Pérez

Maestra en Ciencias en Bioprocesos

**ACOPLAMIENTO DEL PROCESO DE COAGULACIÓN- FLOCULACIÓN POR
BIOPOLIMEROS Y DESINFECCIÓN POR OZONO DE AGUAS RESIDUALES
MUNICIPALES**

Dirigida por:

Director: Dr. Luis G. Torres Bustillos

Codirector: Dr. Jorge Isaac Chairez Oria



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

SIP-14-BIS

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México, DF siendo las 12:00 horas del día 11 del mes de Diciembre del 2013 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de UPIBI para examinar la tesis titulada:

Acoplamiento del proceso de coagulación-floculación por biopolímeros y desinfección por ozono de aguas residuales municipales

Presentada por el alumno:

<u>Zamudio</u> <small>Apellido paterno</small>	<u>Pérez</u> <small>Apellido materno</small>	<u>Evelyn</u> <small>Nombre(s)</small>							
		Con registro: <table border="1" style="display: inline-table;"> <tr> <td>A</td><td>1</td><td>1</td><td>0</td><td>3</td><td>6</td><td>6</td> </tr> </table>	A	1	1	0	3	6	6
A	1	1	0	3	6	6			

aspirante de:

Doctorado en Ciencias en Bioprocesos

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISIÓN REVISORA

Directores de tesis

Dr. Luis Gilberto Torres Bustillos



Dr. Jorge Isaac Chairez Oria

Dra. Elvia Inés García Peña

Dra. Neftalí Rojas Valencia

INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
 UNIDAD PROFESIONAL
 INTERDISCIPLINARIA DE BIOTECNOLOGÍA
 SECCIÓN DE ESTUDIOS DE
 POSGRADO E INVESTIGACIÓN

Dra. Claudia Guerrero Barajas

PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES

Dra. Guadalupe Ramírez Sotelo

DECLARACIÓN DE ORIGINALIDAD

"Yo declaro que esta tesis, así como los resultados en ella reportados, son producto de mi trabajo y que hasta donde yo sé, no contiene material previamente publicado o escrito por otra persona, ni tampoco contiene material que haya sido utilizado para obtener algún grado o diploma en alguna otra institución educativa excepto donde se reconoce como tal. Declaro igualmente que hago justo reconocimiento en la tesis a las personas que contribuyeron con su trabajo y, finalmente, declaro que esta tesis es producto de mi propio trabajo con el apoyo permitido de terceros en cuanto a la concepción del proyecto, al estilo de la presentación o a la expresión escrita."



Evelyn Zamudio Pérez



Dr. Luis Gilberto Torres Bustillos

Vp. Bo.



Dr. Jorge Isaac Chairez Oria

Autorización de uso de obra

Instituto Politécnico Nacional

Presente

Bajo protesta de decir verdad el que suscribe Evelyn Zamudio Pérez (se anexa copia simple de identificación oficial), manifiesto ser autora y titular de los derechos morales y patrimoniales de la obra titulada "Acoplamiento del proceso de coagulación-floculación por biopolímeros y desinfección por ozono de aguas residuales municipales", en adelante "La Tesis" y de cual se adjunta copia, por lo que por medio del presente y con fundamento en el artículo 27 fracción II, inciso b) de la Ley Federal del Derecho de Autor, otorgo a el Instituto Politécnico Nacional, en adelante El IPN, autorización no exclusiva para comunicar y exhibir públicamente total o parcialmente en medios digitales para su uso en reservorio virtual del IPN "La Tesis" por un período de dos años contado a partir de la fecha de la presente autorización, dicho período se renovara automáticamente en caso de no dar aviso expreso a "El IPN" de su terminación.

En virtud de lo anterior, "El IPN" deberá reconocer en todo momento mi calidad de autor de "La Tesis".

Adicionalmente, y en mi calidad de autor y titular de los derechos morales y patrimoniales de "La Tesis", manifiesto que la misma es original y que la presente autorización no contraviene ninguna otorgada por el suscrito respecto de "La Tesis", por lo que deslindo de toda responsabilidad a El IPN en caso de que el contenido de "La Tesis" o la autorización concedida afecte o viole derechos autorales, industriales, secretos industriales, convenios o contratos de confidencialidad o en general cualquier derecho de propiedad intelectual de terceros y asumo las consecuencias legales y económicas de cualquier demanda o reclamación que puedan derivarse del caso.

México D.F., 11 de Diciembre de 2013

Atentamente



Evelyn Zamudio Pérez

RESUMEN

En la actualidad, el mundo enfrenta una problemática con respecto a la disponibilidad del agua, por lo que el reconocimiento del valor del agua residual como recurso, ha propiciado el incremento en el reúso de efluentes tratados. La mayoría de parámetros como demanda química de oxígeno, pH, color y sólidos suspendidos son removidos satisfactoriamente en las aguas residuales municipales por métodos convencionales como la coagulación–floculación y cierta parte de la carga microbiológica. Sin embargo, para cumplir con los valores establecidos de estos parámetros en las normas mexicanas, es necesario aplicar un método de desinfección.

En particular, en este trabajo el agua municipal de la planta de tratamiento de San Juan Ixhuatepec fue tratada mediante coagulación–floculación (empleando HPTAC-guar), para la desinfección se empleó la ozonación y también se probó el acoplamiento de ambos procesos. El agua residual fue caracterizada en términos de carga orgánica y contaminantes biológicos como coliformes totales, coliformes fecales y huevos de helmintos (HH).

Los valores obtenidos dependieron de la fecha y hora de muestreo, presentándose valores de 825 a 970 mg/L de DQO, 7.2×10^6 a 2.8×10^7 UFC/mL y 5.5×10^4 a 8.48×10^6 UFC/mL para coliformes totales (CT) y coliformes fecales (CF) respectivamente. Los valores encontrados para los HH fueron desde 12 hasta 470 /mL. Los géneros de HH encontrados en el agua residual municipal fueron *Diphyllobothrium latum*, *Ascaris lumbricoides*, *Hymenolepis nana* y *Toxocara canis*.

Para el proceso de floculación-coagulación se emplearon diferentes gomas naturales con la finalidad de elegir aquella con la cual se obtuvieran los mejores resultados de remociones de parámetros para el agua residual tratada. Las gomas empleadas en el tratamiento fueron la goma guar, algarrobo, goma de semilla de mezquite, goma de semilla de flamboyán y cosmedia guar o HPTAC-guar. Después de realizar una evaluación de eficiencia, la goma HPTAC-guar fue

seleccionada como el coagulante–floculante adecuado en el proceso de coagulación–floculación para el agua residual. Las remociones obtenidas al emplear dicha goma fueron del 82 % para coliformes totales, 94 % para coliformes fecales y 99 % para huevos de helmintos. Por otro lado, la remoción de la DQO fue del 46 % y del 39 % para la turbiedad. Por estos resultados se eligió solo la HPTAC-guar para el resto de los experimentos.

En un segundo experimento, se empleó una combinación de sustancias, incluyendo $\text{Ca}(\text{OH})_2$, el cual es conocido como un agente coagulante y a la vez alcaliniza el pH del agua residual (favoreciendo la eliminación de los organismos patógenos presentes en el agua residual) y HPTAC-guar como agente floculante. Las remociones obtenidas fueron del 52 % para CT, 100 % para HH, 47 % para DQO y 30 % para turbiedad. Esto es relevante porque el cambio de pH favoreció la remoción de los contaminantes en general en las aguas residuales.

Mediante la ozonación de las aguas residuales se lograron remociones de 72 % para DQO, mientras que en el caso de los coliformes tanto totales como fecales se logró una remoción del 100 % empleando una concentración de ozono de 15 mg/L.

El acoplamiento de ambos procesos resultó tener efectos favorables en el tratamiento del agua residual. Las eficiencias de remoción en el caso de los organismos patógenos, se logró en un menor tiempo y a unas concentración de ozono media (15 mg/L). Por otro lado, las remociones de turbiedad y DQO obtenidas en el proceso de acoplamiento fueron mayores que cuando se trataron las aguas residuales con cada proceso por separado.

ABSTRACT

At present, the world is facing a problem regarding the availability of water, so the recognition of the value of wastewater as a resource, leading to an increase in the reuse of treated effluent. Most parameters such as chemical oxygen demand, pH, color and Suspended Solid are successfully removed in Municipal Wastewater by conventional methods such as coagulation-flocculation and some of the microbiological load. However, to meet the established values of these parameters in the Mexican standards, it is necessary to apply a method of disinfection. In particular.

This paper considers the municipal water treatment plant San Juan Ixhuatepec was treated by coagulation-flocculation (using HPTAC-guar), ozonation and coupling of both processes. The wastewater was characterized in terms of organic and biological contaminants load as total coliforms, fecal coliforms and helminth eggs (HE).

The values obtained were dependent on the date and time of sampling, presenting values of 825-970 mg/L of COD, 7.2×10^6 to 2.8×10^7 CFU/mL and 5.5×10^4 to 8.48×10^6 CFU/ mL for total coliforms (TC) and fecal coliforms (CF) respectively. The values found for helminth eggs (HE) were from 12 to 470 / mL. HE genres found in municipal wastewater were *Diphyllobothrium latum*, *Ascaris lumbricoides*, *Hymenolepis nana* and *Toxocara canis*.

For the coagulation-flocculation process different natural rubbers were used in order to choose the one with which the best results from removal of parameters for the treated wastewater is obtained. The rubber used in the treatment were guar gum, carob bean gum mesquite seed gum or guar flamboyant and Cosmedia (HPTAC guar). After an evaluation of efficiency, HPTAC-guar gum was selected as the coagulant-flocculant suitable in the coagulation-flocculation process for wastewater. The removals obtained by using this rubber were 82 % for total coliforms, fecal coliforms for 94 % and 99 % for helminth eggs. Furthermore, the

COD removal was 46% and 39% for the turbidity. From these results it was chosen only guar HPTAC for other experiments.

In a second experiment, a combination of substances is used, including $\text{Ca}(\text{OH})_2$, which is known as a coagulant while alkaline pH of the wastewater (favoring the elimination of pathogens present in the waste water) HPTAC and guar as a flocculating agent. The removals obtained were 52 % for CT, 100 % for HH, 47 % to 30 % for COD and turbidity. This is relevant because the change of pH favoring the removal of pollutants in general wastewater.

By ozonation of wastewater for removal of 72% COD was achieved, while in the case of both total coliforms and fecal. The 100% removal was achieved using an ozone concentration of 15 mg / L.

The coupling of both processes was found to have beneficial effects in the treatment of wastewater. Removal efficiencies in the case of pathogens, was achieved in less time and at a mean concentration of ozone (15 mg / L). Furthermore, the removal of turbidity and COD obtained in the coupling process was higher than when the waste water is treated with each process separately.

El desarrollo experimental de este trabajo se llevó a cabo en el Laboratorio de Bioprocesos-Posgrado de la Unidad Profesional Interdisciplinaria de Biotecnología del IPN.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), al Programa Institucional de Formación de Investigadores y a la Fundación Telmex por las becas otorgadas para el desarrollo de este trabajo.

Este trabajo ha sido presentado:

- E. Zamudio, L. G. Torres, I. Chairez (2013). Pathogens degradation from municipal wastewaters by different ozone dosification strategies. National Congress of Biotechnology and Bioengineering. Cancún, Quintana Roo.
- E. Zamudio, I. Chairez, L. G. Torres (2012). Evaluación del Proceso de coagulación-floculación por biopolímeros y ozonización en el tratamiento de aguas residuales municipales. XXXIII Encuentro Nacional y II Congreso Internacional de la AMIDIQ. San José del Cabo, BCS.
- E. Zamudio, N. Rojas, M. Vaca, L. G. Torres (2012). Pathogen contaminant's removal by coagulation-flocculation using a galactomanan-type polymer. ECO STP IWA. Santiago de Compostela, España.
- E. Zamudio, N. Rojas, L. G. Torres (2012). Disinfection of municipal wastewaters by coagulation-flocculation using natural gum and lime. Disinfection of Water, Wastewater and Biosolids Conference. México, D.F.
- E. Zamudio, I. Chairez, L. G. Torres (2012). Municipal wastewater disinfection by coupling coagulation-flocculation and ozonation. Disinfection of Water, Wastewater and Biosolids Conference. México, D.F.

DEDICATORIA

Esta tesis está dirigida a mi pequeño Ian, al cual amo con todo mi corazón. Te agradezco por todo este tiempo que me donaste para poder cumplir este sueño y por todos esos momentos en los que trabajaste conmigo. Gracias por todas esas ocurrencias que me hacen reír tanto y ser tan feliz. Gracias por ser mi motor de todos los días. Eres un niño único. Te amo hijo.

A mi hermana, mis sobrinos y mi papá por ayudarme siempre que los necesité y darme ánimo cada que ya no lo tenía para seguir con este proyecto. A mi mamá, que sé que me sigues cuidando desde allá arriba. Gracias por ser mi familia. Los amo.

A JPR por ayudarme y guiarme en este terreno tan desconocido para mí, gracias por todo.

A Dios por haberme permitido llegar al término de una etapa más de mi vida y por abrirme la oportunidad de una nueva etapa. Gracias Dios por darme a toda la gente hermosa que me rodea y que ha sido un gran apoyo y ejemplo para mí.

“La satisfacción comienza con el esfuerzo: uno termina por sentirse mejor, en la medida en que lo intenta”

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer a mi director Luis Torres por haber creído en mí y por darme la oportunidad de llevar a cabo este gran proyecto.

A Isaac Chairez por ser un gran director, un amigo y gran apoyo a lo largo de este camino, gracias por todo.

A Inés García por las largas charlas en las cuales me enseñaste mucho sobre la profesión de ser Doctora y mamá.

A mis amigos de siempre Heidi, Ale, Jose, Pili y Michel por ir en la misma línea siempre y por estar al pendiente en todos los sentidos. Los quiero.

A mis amigos de todo el doctorado, Montse, Citla, Julio, Jess, Montse vecina, y a Marcos por todo el apoyo que me brindaron y por soportarme estos tres años.

A todos los integrantes del laboratorio, que han sido muchos pero todos un gran apoyo.

A mi comité tutorial, Dra. Claudia Guerrero, Dra. Ma. Neftalí Rojas, Dra. Inés García, Dr. Isaac Chairez y Dr. Luis Torres por todas sus enseñanzas y por ser una gran guía en mi camino.

“En la vida triunfan aquellos que no se dejan abrumar por el fracaso, aquellos que se levantan cada vez que se caen, aquellos que no se cansan nunca de perseguir sus sueños”

CONTENIDO

RESUMEN.....	5
ABSTRACT	7
I. INTRODUCCIÓN.....	18
1.1. Agua residual	18
1.2. Composición de los caudales de aguas residuales	18
1.3 Constituyentes de las aguas residuales.....	19
1.4. Contaminantes de importancia en el tratamiento de las aguas residuales.....	20
1.5. Situación actual del tratamiento de aguas residuales en México	22
1.6. Contaminantes patógenos y parasitarios en las aguas residuales	23
1.6.1. Coliformes fecales	24
1.6.2. Helmintos	24
1.7. Tratamiento de aguas residuales.....	26
1.7.1. Coagulación – floculación	28
1.7.2. Coagulación-floculación basada en Biopolimeros.....	32
1.7.3. Desinfección	35
1.8. Mecanismos de acción de los desinfectantes.....	39
1.9. Ozono	39
1.9.1. Generación de ozono.....	39
1.9.2. Desinfección con ozono	40
1.9.3. Efectividad del ozono.....	41
1.9.4. Cinética de las reacciones del ozono.....	45
1.10. Coagulación-floculación y ozonación	47
II. JUSTIFICACIÓN.....	49
III. OBJETIVOS	50
3.1. Objetivo general.....	50
3.2. Objetivos particulares	50
IV. MATERIALES Y MÉTODOS	51
4.1. Área de estudio y muestreo	51

4.1.1.	Muestreo del agua residual.....	51
4.1.2.	Caracterización fisicoquímica y microbiológica del agua residual.....	52
4.1.3.	Caracterización del contenido de materia orgánica presente en el agua residual	54
4.1.4.	Caracterización microbiológica del agua residual	54
4.1.5.	Efecto del pH en la sedimentación del agua residual.....	56
4.2.	Coagulación y floculación.....	56
4.2.1.	Prueba de jarras: condiciones de operación.....	56
4.2.2.	Coagulación floculación con diferentes agentes coagulantes floculantes y dosis	57
4.2.3.	Selección del agente coagulante floculante	58
4.2.4.	Modificación del pH en el proceso de coagulación floculación	59
4.3.	Oxidación por ozono	59
4.3.1.	Saturación del medio líquido sin materia orgánica.....	60
4.3.2.	Caracterización de la eficiencia de la aplicación de ozono sobre las ARM ..	61
4.4.	Acoplamiento del proceso de coagulación floculación y ozonación.....	63
4.4.1.	Coagulación floculación (prueba de jarras).....	63
4.4.2.	Acoplamiento de los procesos.....	63
4.4.3.	Modelado por la técnica de superficie de respuesta.....	65
	RESULTADOS.....	67
4.5.	Agua residual	67
4.5.1.	Muestreo del agua residual.....	67
4.5.2.	Caracterización del agua residual.....	67
4.5.3.	Evaluación del contenido de materia orgánica presente en el agua residual	68
4.5.4.	Caracterización microbiológica del agua residual	69
4.5.5.	Efecto del pH en la sedimentación del agua residual.....	72
4.6.	Coagulación y floculación.....	73
4.6.1.	Coagulación-floculación con diferentes agentes coagulantes floculantes y Dosis	73
4.6.2.	Selección del agente coagulante floculante y su dosis	76
4.6.3.	Modificación del pH en el proceso de coagulación floculación	78
4.7.	Oxidación por ozono	82

4.7.1.	Saturación del medio líquido sin materia orgánica.....	82
4.7.2.	Caracterización de la eficiencia de la aplicación de ozono sobre las ARM ..	83
	Primera etapa: Estudio preliminar para seleccionar las condiciones de ozonación basadas en el algoritmo de superficie de respuesta.....	83
	Segunda etapa: Selección de las condiciones óptimas de ozonación	90
4.8.	Acoplamiento de los procesos de coagulación floculación y ozonación	99
4.8.1.	Acoplamiento.....	99
	<i>Remoción de DQO</i>	103
	<i>Remoción de turbiedad</i>	108
	<i>Remoción de CT y CF</i>	111
	<i>Remoción de huevos de helmintos</i>	113
4.9.	Estudio preliminar técnico económico del proceso	116
V.	CONCLUSIONES.....	118
VI.	REFERENCIAS	120
	ANEXO I.....	130

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Clasificación de métodos para el tratamiento de aguas. (a) mecánicos, (b) químicos y (c) biológicos	27
Figura 2. Estructura de gomas de uso industrial. Molécula de pectina (a), goma guar y goma de algarrobo (b), HPTAC-guar (c)	33
Figura 3. Diagrama de flujo de la técnica para la determinación de HH, según la NMX-AA-113-SCFI-1999	55
Figura 4. Equipo de jarras	57
Figura 5. Sistema de ozonación: Tanque de oxígeno, generador de ozono, regulador de flujo, analizador de ozono, tarjeta de adquisición y computadora	59
Figura 6. Absorbancia en el espectro UV/Vis de las ARM como fueron obtenidas de la planta de tratamiento de aguas	69
Figura 7. Micrografías de HH encontradas en las muestras de ARM.....	71
Figura 8. Efecto del pH en la sedimentación del ARM	73
Figura 9. Remoción de parámetros fisicoquímicos (a) y microbiológicos (b) en el ARM después del proceso de coagulación – floculación usando HPTAC-guar.....	77
Figura 10. Remoción de parámetros fisicoquímicos (a) y microbiológicos (b) en el ARM usando Ca(OH) ₂ como coagulante y HPTAC-guar como floculante	81
Figura 11. Muestra de una ozonograma utilizado para realizar la determinación del régimen de reacción para las pruebas de ozonación	82
Figura 12. Superficie de respuesta. Porcentaje de remoción de DQO con relación a la variación del pH y concentración de ozono.....	85
Figura 13. Superficie de respuesta del porcentaje de remoción de DQO con relación al tiempo de contacto con ozono y el pH	86
Figura 14. Superficie de respuesta. Porcentaje de remoción de Turbiedad con relación al pH y concentración de ozono	88
Figura 15. Superficie de respuesta. Porcentaje de remoción de Coliformes totales con relación al pH y a la concentración de ozono	89
Figura 16. Remoción de DQO a diferentes pH mediante la oxidación por ozono, (a) pH 4, (b) pH 7, (c) pH 11	91
Figura 17. Remoción de DQ a diferentes concentraciones de ozono mediante la oxidación por ozono, (a) 6, (b) 15 y (c) 30 mg/L respectivamente	93
Figura 18. Descomposición de la materia orgánica a diferentes concentraciones de ozono. Absorción UV/Vis.....	94
Figura 19. Micrografías de la membrana de los HH después de la ozonación	98
Figura 20. Generación de lodos al emplear distintos agentes coagulante –floculante, concentraciones y pH	101
Figura 21. Remoción de DQO en el proceso de coagulación-floculación.....	103

Figura 22. Efecto de la concentración de ozono y goma o sal en la remoción de la DQO a pH 7. () HPTAC-guar, (-----) FeCl ₃	105
Figura 23. Efecto de la concentración de ozono y goma o sal en la remoción de la DQO a pH 11. () HPTAC-guar, (-----) FeCl ₃	106
Figura 24. Efecto de la concentración de ozono y goma o sal en la remoción de la DQO a pH 7. () HPTAC-guar, (-----) FeCl ₃	107
Figura 25. Efecto de la concentración de ozono y goma o sal en la remoción de la DQO a pH 11. () HPTAC-guar, (-----) FeCl ₃	108
Figura 26. Efecto de la concentración de ozono y goma o sal en la remoción de la Turbiedad a pH 7. () HPTAC-guar, (-----) FeCl ₃	109
Figura 27. Efecto de la concentración de ozono y goma o sal en la remoción de la Turbiedad a pH 11. () HPTAC-guar, (-----) FeCl ₃	110
Figura 28. Efecto de la concentración de ozono y goma o sal en la remoción de la CT a pH 7. () HPTAC-guar, (-----) FeCl ₃	111
Figura 29. Efecto de la concentración de ozono y goma o sal en la remoción de la CT a pH 11. () HPTAC-guar, (-----) FeCl ₃	112
Figura 30. Estructura de <i>Ascaris suum</i> recién obtenido (a) y después del tratamiento mediante el acoplamiento (b, c y d).....	113

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Características físicas, químicas y biológicas de las aguas residuales y sus procedencias	19
Tabla 2. Contaminantes de importancia en el tratamiento del agua residual	21
Tabla 3. Comparación de las características ideales y prácticas de los desinfectantes químicos normalmente utilizados.....	36
Tabla 4. Propiedades fisicoquímicas del ozono	42
Tabla 5. Potencial óxido reducción estándar	43
Tabla 6. Parámetros fisicoquímicos medidos en las ARM.....	53
Tabla 7. Serie de experimentos a realizar con el diseño experimental Box Behnken	61
Tabla 8. Combinaciones de tratamientos en el acoplamiento de los procesos para la eliminación de HH	65
Tabla 9. Caracterización de las ARM.....	67
Tabla 10. Porcentaje de remoción de contaminantes en las ARM mediante el proceso de Coagulación floculación con diferentes gomas naturales	74
Tabla 11. Eficiencias de remoción de parámetros fisicoquímicos después del proceso de ozonación.....	84
Tabla 12. Remoción de CT y CF al trabajar a pH 7 y diferentes concentraciones de Ozono	97

I. INTRODUCCIÓN

El agua es esencial para la vida humana tanto para la salud básica y la supervivencia como para la producción de alimentos y las actividades económicas. No obstante, actualmente encaramos una emergencia mundial en que 1,000 millones de personas carecen de acceso a un suministro básico de agua potable y más de 2,000 millones de personas no tienen acceso a un saneamiento adecuado, la principal causa de enfermedades vinculadas al agua (ONU, 2010).

El reconocimiento del valor del agua residual como recurso ha propiciado el incremento en el reúso de efluentes tratados, particularmente en las regiones donde el agua es escasa.

1.1. Agua residual

Toda comunidad genera residuos tanto sólidos como líquidos. La fracción líquida de los mismos es esencialmente el agua de que produce la comunidad, una vez que ha sido contaminada durante los diferentes usos para los cuales ha sido empleada (Metcalf y Eddy, 1996). El agua residual se define como el agua de composición variada proveniente de las descargas de uso municipal, industrial, comercial, agrícola y pecuario, así como la mezcla de algunas de ellas y que por tal motivo haya sufrido degradación o alteración en su calidad original (NOM-001-SEMARNAT-1996).

1.2. Composición de los caudales de aguas residuales

La composición de los caudales de aguas residuales de una comunidad depende del tipo de sistema de recolección que se emplee, y puede incluir los siguientes componentes:

- 1) Agua residual doméstica: Procedente de zonas residenciales o instalaciones comerciales, públicas y similares. Las zonas residenciales y los centros comerciales constituyen las principales fuentes de generación de aguas residuales domésticas. También, debe tenerse en cuenta la

importante contribución que representan los edificios institucionales y los espacios recreacionales.

- 2) Agua residual industrial: Agua residual en la cual predominan vertidos industriales. Los caudales de aguas residuales no domésticas generadas en las diferentes industrias dependen del tipo y tamaño del centro industrial, el grado de reutilización que se dé al agua (en el caso de que exista pretratamiento alguno).
- 3) Infiltración y aportaciones incontroladas: Agua que entra tanto de manera directa como indirecta en la red de alcantarillado. La infiltración hace referencia al agua que penetra en el sistema a través de juntas defectuosas, fracturas y grietas, o paredes porosas. Las aportaciones incontroladas corresponden a aguas pluviales que se descargan a la red por medio de alcantarillas pluviales, drenes de cimentaciones, bajantes de edificios y tapas de pozos de registro.
- 4) Aguas pluviales: Agua resultante de la escorrentía superficial (Metcalf y Eddy, 1996).

1.3 Constituyentes de las aguas residuales

Las aguas residuales se caracterizan por su composición física, química y biológica. En el Tabla 1 se muestran las principales propiedades físicas de agua residual, así como sus principales constituyentes químicos y biológicos, y su procedencia (Metcalf y Eddy, 1996).

Tabla 1. Características físicas, químicas y biológicas de las aguas residuales y sus procedencias

Características	Procedencia
<i>Propiedades físicas</i>	
Color	Aguas residuales domésticas e industriales, degradación natural de materia orgánica.
Olor	Agua residual en descomposición, residuos industriales.
Sólidos	Agua de suministro, aguas residuales domésticas e industriales.
Temperatura	Aguas residuales domésticas e industriales.
<i>Constituyentes químicos</i>	

1) Orgánicos

Carbohidratos	Aguas residuales domésticas, industriales y comerciales.
Grasas animales, aceites y grasa	Aguas residuales domésticas, industriales y comerciales.
Pesticidas	Residuos agrícolas.
Fenoles	Vertidos industriales.
Proteínas	Aguas residuales domésticas, industriales y comerciales.
Contaminantes prioritarios	Aguas residuales domésticas, industriales y comerciales.
Agentes tensoactivos	Aguas residuales domésticas, industriales y comerciales.
Compuestos orgánicos volátiles	Aguas residuales domésticas, industriales y comerciales.
Otros	Degradación natural de materia orgánica.

2) Inorgánicos

Alcalinidad	Agua residuales domésticas, agua de suministro, infiltración de agua subterránea.
Cloruros	Agua residuales domésticas, agua de suministro, infiltración de agua subterránea.
Metales pesados	Vertidos industriales.
Nitrógeno	Residuos agrícolas y aguas residuales domésticas.
pH	Aguas residuales domésticas, industriales y comerciales.
Fósforo	Aguas residuales domésticas, industriales comerciales, aguas de escorrentía.
Contaminantes prioritarios	Aguas residuales domésticas, industriales y comerciales.
Azufre	Agua de suministro, aguas domésticas comerciales e industriales.
Gases (sulfuro de hidrógeno, metano, oxígeno)	Descomposición de residuos domésticos.

Constituyentes biológicos

Animales	Cursos de agua y plantas de tratamiento.
Plantas	Cursos de agua y plantas de tratamiento.
Protistas (eubacterias y arqueobacterias)	Aguas residuales domésticas, infiltración de agua superficial, plantas de tratamiento.
Virus	Aguas residuales domésticas.

1.4. Contaminantes de importancia en el tratamiento de las aguas residuales

Las normas que regulan los tratamientos secundarios están basadas en las tasas de eliminación de materia orgánica, sólidos en suspensión y patógenos presentes

en el agua residual. Gran parte de las normas incluyen el control de la eliminación de nutrientes y de los contaminantes prioritarios. Cuando se pretende reutilizar el agua residual, las exigencias normativas incluyen además la eliminación de compuestos orgánicos refractarios, metales pesados y sólidos inorgánicos disueltos. En el Tabla 2 se describen los contaminantes de interés en el tratamiento del agua residual (Metcalf y Eddy, 1996).

Tabla 2. Contaminantes de importancia en el tratamiento del agua residual

Contaminantes	Razón de la importancia
Sólidos en suspensión	Los sólidos en suspensión pueden dar lugar al desarrollo de depósitos de fango y de condiciones anaerobias cuando se vierte agua residual sin tratar al entorno acuático.
Materia orgánica biodegradable	Compuesta principalmente por proteínas, carbohidratos, grasas animales, la materia orgánica biodegradable se mide, en la mayoría de las ocasiones, en función de la demanda bioquímica de oxígeno (DBO) y de la demanda química de oxígeno (DQO). Si se descargan al entorno sin tratar su estabilización biológica puede llevar al agotamiento de los recursos naturales de oxígeno y al desarrollo de condiciones sépticas.
Patógenos	Pueden transmitirse enfermedades contagiosas por medio de los organismos patógenos presentes en el agua residual.
Nutrientes	Tanto el nitrógeno como el fósforo, junto con el carbono, son nutrientes esenciales para el crecimiento. Cuando se vierten al entorno acuático, estos nutrientes pueden favorecer el crecimiento de una vida acuática no deseada. Cuando se vierten al terreno en cantidades excesivas, también pueden provocar la contaminación del agua subterránea.
Contaminantes prioritarios	Son compuestos orgánicos o inorgánicos determinados en base a su carcinogenicidad, mutagenicidad, teratogenicidad o toxicidad aguda conocida o sospechada. Muchos de estos compuestos se hallan presentes en el agua residual.
Materia orgánica refractaria	Esta materia orgánica tiende a resistir los métodos convencionales de tratamiento. Ejemplos típicos son los agentes tensoactivos, los fenoles y los pesticidas agrícolas.
Metales pesados	Los metales pesados son, frecuentemente, añadidos al agua residual en el curso de ciertas actividades comerciales e industriales, y puede ser necesario eliminarlos si se pretende reutilizar el agua residual.
Sólidos inorgánicos disueltos	Los constituyentes inorgánicos como el calcio, sodio y sulfatos se añaden al agua de suministro como consecuencia del uso del agua y se deben eliminar si se va a reutilizar el agua residual.

La Normatividad Mexicana establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales, con el objeto de proteger su calidad y posibilitar sus usos (NOM-001-ECO/L996).

1.5. Situación actual del tratamiento de aguas residuales en México

La superficie dedicada a la agricultura en México es de aproximadamente 20 millones de hectáreas, de las cuales 6.4 millones son de riego. Para cubrir esta demanda se emplea el 78% del agua disponible en el país (García *et al.*, 2008). Esta necesidad hace relevante la utilización del agua residual sobre todo en los estados áridos y semiáridos del país como alternativa importante para riego. En la actualidad en el país se descarga un total de 200 m³/s (6.3 km³ por año) de agua residual, de los cuales únicamente se aprovechan 108 m³/s (3.4 km³ por año) en riego agrícola (Jaime, 2005). En relación a los países que ya usan aguas residuales para riego, México ocupa el segundo lugar, el primer y tercer lugar lo ocupan respectivamente, China con 1 330 000 Ha e India con 73 000 Ha. (Rodríguez *et. al*, 1994).

La Comisión Nacional del Agua (CONAGUA), reporta que en el año 2008, se trataban alrededor del 35% de las aguas residuales municipales y el 18% de las aguas residuales industriales (CONAGUA, 2010). Como referencia, en América Latina, se tratan alrededor del 40% de sus aguas residuales colectadas (Reynolds, 2002) mientras que en el continente europeo el caudal tratado varía entre 20 y 98% (Eureau, 2008). Los países del sureste europeo, como Turquía, Rumania y Bulgaria, tratan alrededor del 40% de sus aguas residuales mientras que los de occidente como Alemania, Holanda e Inglaterra, tratan más del 90% de sus aguas residuales (EEA, 2009).

Una gran proporción de las aguas residuales no tratadas se vierten directamente en cuerpos de agua provocando su contaminación. Adicionalmente, las descargas no controladas pueden provocar la acumulación de organismos patógenos que

pueden ser la causa de un gran número de enfermedades como las de origen intestinal.

En México, las infecciones intestinales –además de las respiratorias- son la principal causa de muerte en niños menores de 5 años. Se estima que el controlar el saneamiento de un territorio podría disminuir en 32% la frecuencia de enfermedades diarreicas (CONAGUA, 2008).

Los estudios mundiales epidemiológicos sobre la utilización de aguas residuales para fines agrícolas, en particular en los países de América Latina, han evidenciado un gran riesgo de salud pública por enfermedades gastrointestinales como diarrea, causada por la presencia de virus, bacterias, protozoos y huevos de helmintos (Orta *et al.*, 2004).

En particular, la carga de las aguas residuales de la Ciudad de México puede clasificarse como una carga débil a media, con fuertes características bacteriológicas, alta alcalinidad y contenido mineral (Mijaylova *et al.*, 1996).

Los patógenos en el agua infectan aproximadamente a 250 millones de personas cada año, resultando en 10 ± 20 millones de muertes. Diferentes patógenos microbianos tienen diferentes dosis infecciosas. Por lo tanto, la determinación del número de diferentes patógenos microbianos en una muestra de agua o aguas residuales es imprescindible (Toze, 1999) tal y como los establecen la mayor parte de las normatividades alrededor del mundo referentes al manejo de aguas residuales.

1.6. Contaminantes patógenos y parasitarios en las aguas residuales

Los contaminantes patógenos son aquellos microorganismos, quistes y huevos de parásitos que pueden estar presentes en las aguas residuales y que representan un riesgo a la salud humana, flora o fauna. En la Normatividad Mexicana sólo se consideran los coliformes fecales (CF) y los huevos de helminto (HH) (NOM-001-ECO/L996).

1.6.1. Coliformes fecales

Los CF son los indicadores de contaminación bacteriana más utilizados, y es con frecuencia (y equivocadamente), que se supone que son indicadores de cualquier tipo de contaminación biológica.

A pesar de que los CF son indicadores útiles de contaminación fecal en los países desarrollados, esto no debería ser así en los países subdesarrollados debido a la presencia de una gran cantidad y variedad de microorganismos. Esto no indica que los CF no son útiles, simplemente indica que se debe tener cuidado para seleccionar los indicadores adicionales para fines específicos, tales como la agricultura y la acuicultura con aguas residuales y la reutilización de lodos, como pueden ser los huevos de helmintos, ya que son más resistentes a las condiciones ambientales que las bacterias (Jiménez, 2009).

1.6.2. Helmintos

Las helmintiasis son comunes particularmente en regiones donde la pobreza y las condiciones sanitarias son dominantes, alcanzando tasas de incidencia de hasta un 90%. Hay varios tipos de helmintiasis de las cuáles, la ascariasis es la más común y es endémica en África, América Latina y Lejano Oriente. A pesar de que la tasa de mortalidad es baja, la mayoría de las personas infectadas son niños menores de 15 años con problemas de retraso de crecimiento y/o disminución de aptitud física (Jiménez, 2009). Alrededor de 1.5 millones de estos niños probablemente nunca tendrán un desarrollo de crecimiento (Silva *et al.*, 1997).

La helmintiasis es transmitida a través de: (a) la ingestión de cultivos contaminados, (b) contacto con heces contaminadas o aguas residuales contaminadas, y (c) la ingestión de alimentos contaminados. Los agentes contaminantes de la helmintiasis son los huevos, no las lombrices. Las lombrices no pueden sobrevivir en aguas residuales o en lodos, ya que necesitan un huésped. Por lo tanto, parte de la estrategia para el control de la helmintiasis es remover los huevos para posteriormente inactivarlos. Los helmintos son lombrices pluricelulares, aunque sus huevos son microscópicos. Los helmintos son de

diferentes tipos y tamaños, desde 1 mm hasta varios metros de longitud, tienen ciclos de vida diferentes y ambientes ideales de vida. Hay tres diferentes tipos de helmintos: (a) Platelminos o lombrices planas, (b) Nematelminos o lombrices redondas y (c) Anélidos. En el campo de la ingeniería sanitaria, solo los dos primeros son de importancia. Una característica común de los helmintos es que se reproducen a través de los huevos. En términos del ciclo de vida de los helmintos, los huevos representan el estado de desarrollo en el cual la diseminación al medio ambiente se lleva a cabo. Es precisamente en este estado en el que estos organismos se encuentran en las aguas residuales. En particular los huevos de *Ascaris lumbricoides* (parásito de humano) y *A. suum* (parásito de los cerdos), son altamente resistentes a los cambios drásticos de temperatura desde -12 hasta 40 °C (Orta *et al.*, 2004).

Los huevos contenidos en las aguas residuales no siempre son infecciosos. Para ser infecciosos necesitan desarrollar la larva, para lo cual se necesita de una cierta temperatura y humedad (26 °C y un mes en condiciones de laboratorio). Estas condiciones usualmente se encuentran en el suelo o en cultivos contaminados. Una vez depositados los huevos a través del riego con agua residual o con lodos, la larva se puede desarrollar en 10 días. Los huevos de helminto pueden vivir en el agua, suelo y los cultivos durante varios meses hasta años (Feachem, *et al.*, 1983). Se ha reportado que sobreviven por meses o años en los suelos, sin perder su virulencia (Orta, *et al.*, 2004) y por varios días o años en aguas residuales, lodos o suelo sin perder su toxicidad (Ayres, *et al.*, 1992, Stein y Schwartzbrod, 1990).

Las técnicas de desinfección tales como la radiación UV y la ozonación se han estudiado para la inactivación de los huevos de *Ascaris*. Estos se han aplicado principalmente en los efluentes de tratamiento de las aguas residuales, lo que resultó en un éxito limitado (Mun *et al.*, 2009).

1.7. Tratamiento de aguas residuales

Las aguas residuales recogidas de comunidades y municipios deben ser conducidas, en última instancia, a cuerpos de agua receptores o al mismo terreno. La compleja pregunta acerca de qué contaminantes contenidos en el agua residual y a qué nivel deben ser eliminados de cara a la protección del entorno, requiere una respuesta específica en cada caso concreto. Para establecer dicha respuesta, es preciso analizar las condiciones y necesidades locales en cada caso (Metcalf y Eddy, 1996).

El tratamiento de aguas residuales consiste en una serie de procesos químicos, físicos y biológicos que tienen como fin eliminar los contaminantes presentes en el agua efluente del uso humano con el objetivo de producir agua limpia o reutilizable en el ambiente (Metcalf y Eddy, 1996). Se puede clasificar en diferentes métodos, como son los mecánicos (Figura 1a), químicos (Figura 1b) y biológicos (Figura 1c).



(a)

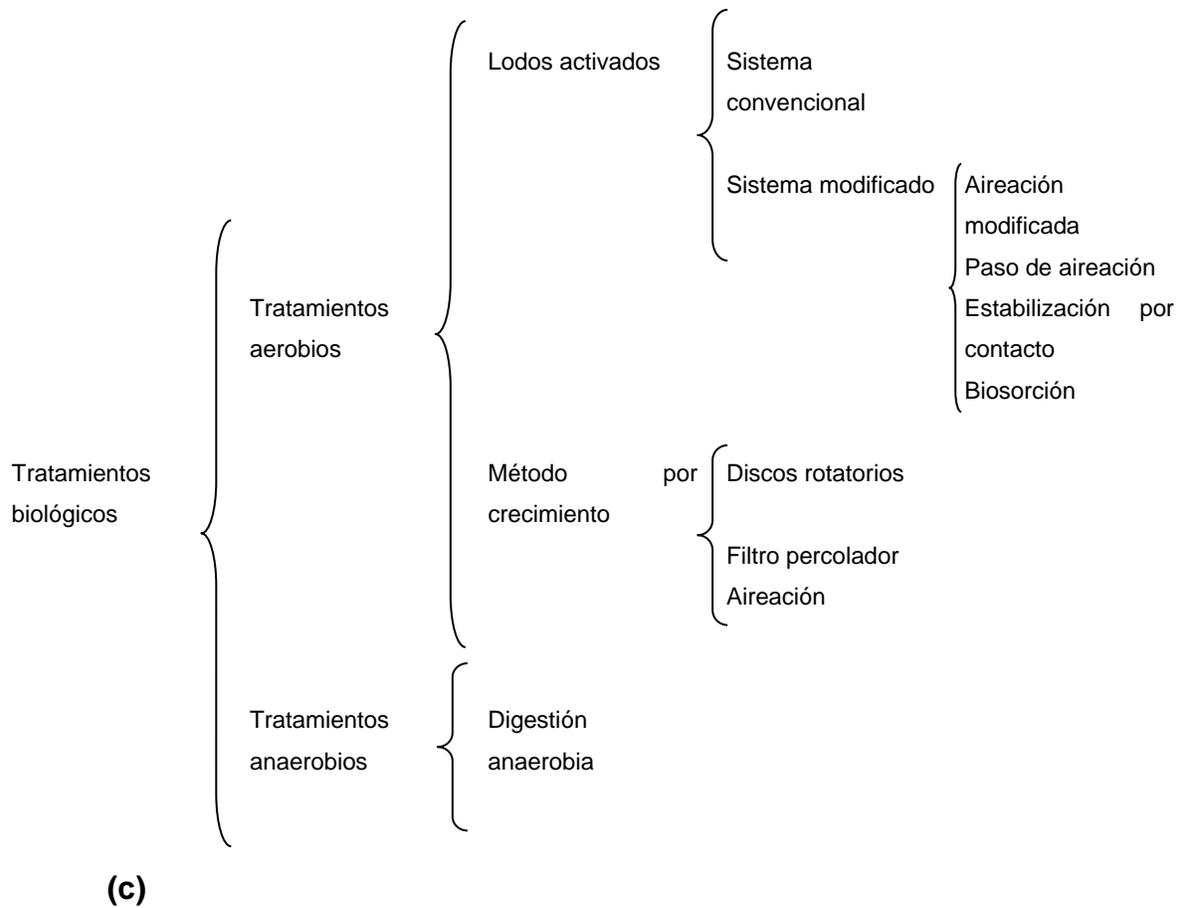
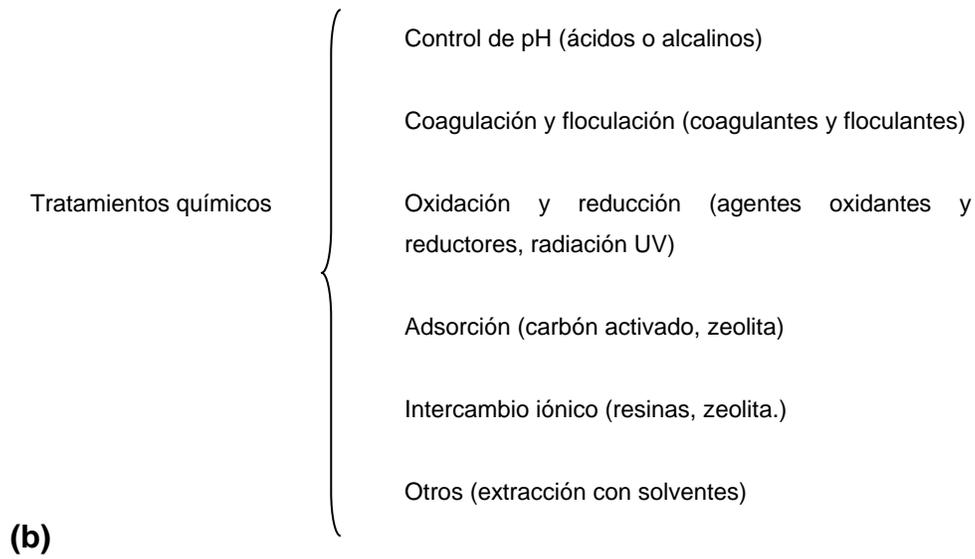


Figura 1. Clasificación de métodos para el tratamiento de aguas. (a) mecánicos, (b) químicos y (c) biológicos

Los objetivos del tratamiento de las aguas residuales y las especificaciones del diseño son generalmente definidos en términos de parámetros específicos como demanda química de oxígeno (DQO) y sólidos suspendidos (SS). Sin embargo, los contaminantes que deben ser retirados de las aguas residuales son mezclas complejas de los componentes particulados y solubles. Se sabe que la posibilidad de tratamiento de las aguas residuales depende en gran medida de la distribución del tamaño de los contaminantes. Las tasas de sedimentación, la transferencia de masa, la adsorción, la difusión y las reacciones bioquímicas son influenciadas por el tamaño de la partícula (Levine *et al.*, 1985).

Las plantas de tratamiento de aguas residuales no son económicamente viables debido al alto consumo de energía y alto costo de mantenimiento. Hoy en día muchas fábricas están tratando de reducir los costos operativos y la conservación del agua está recibiendo cuidadosa valoración (Ahmad *et al.*, 2007).

Muchos trabajos se han enfocado a la remoción de bacterias (coliformes) y parásitos (huevos de helmintos) como indicadores biológicos de la calidad microbiológica del agua. La mayoría de los trabajos pueden ser divididos en dos grandes áreas: La primera orientada específicamente a la desinfección de las ARM con ácidos (Barrios *et al.*, 2000), álcalis, calor, radiación, ozono, etc. El segundo grupo enfocado a las eficiencias de remoción mediante sistemas físicos, químicos y/o biológicos, los cuales fueron diseñados para remover sólidos, material nitrogenado o carbonatado, pero presentan cierta eficiencia para remover bacterias y/o organismos patógenos. En realidad, muy pocos estudios consideran ambos grupos de criterios simultáneamente.

1.7.1. Coagulación – floculación

El tratamiento de aguas residuales químicamente mejorado, se está considerando atractivamente interesante, especialmente para las aguas residuales que no son susceptibles al tratamiento convencional de las diferentes estrategias de tratamiento biológico. Entre los procesos químicos actualmente utilizados en los

procesos de tratamiento de las aguas residuales, la coagulación–floculación ha recibido considerable atención para la obtención de una alta eficiencia de remoción de contaminantes (Semerjian *et al.*, 2003).

En general, las suspensiones coloidales de las aguas residuales consisten en partículas cargadas negativamente. Cuando las partículas están cargadas similarmente, las fuerzas repulsivas resultantes tienden a estabilizar la suspensión y a evitar la aglomeración de las partículas. El proceso de la coagulación es complejo y puede involucrar varios mecanismos para lograr la desestabilización, lo que permite la aglomeración de las partículas y aumenta la eliminación posterior de las mismas. La coagulación se consigue normalmente mediante la adición química y la mezcla. El proceso se utiliza para mejorar el grado de eliminación de sólidos suspendidos totales (SST), la DBO, DQO y la población bacteriana en las instalaciones de sedimentación primaria, así como para mejorar el rendimiento de los procesos de tratamientos secundarios (Metcalf y Eddy, 1991).

La floculación es el proceso físico para lograr la desestabilización de partículas en contacto para formar largos flóculos que puedan ser más fácilmente removidas de las suspensiones. La floculación se utiliza casi siempre en relación y precedida de la coagulación. El proceso se lleva a cabo generalmente mediante una mezcla lenta para poder desestabilizar la suspensión y proporcionar oportunidad para que las partículas entren en contacto unas con otras y posteriormente formar un puente. Por lo tanto, la floculación mejora la sedimentación posterior o el desempeño de los sistemas de filtración mediante el aumento del tamaño de las partículas, lo que resulta en un aumento de la tasa de sedimentación y captura en los filtros. Los coagulantes-floculantes más ampliamente utilizados en el tratamiento de las aguas residuales son: las sales de hierro trivalentes [FeCl_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$] y el aluminio [$\text{Al}(\text{SO}_4)_3$]; sulfato ferroso (FeSO_4) y el hidróxido de calcio [$\text{Ca}(\text{OH})_2$] (Semerjian *et al.*, 2003).

El tratamiento de coagulación-floculación se aplica para la eliminación de sólidos suspendidos inorgánicos en el agua u aguas residuales. Es un proceso para separar los sólidos suspendidos, los cuales son establemente dispersados como

partículas coloidales en el agua. Para separar los flóculos del agua, se aplican procesos de sedimentación (clarificación), flotación o filtración. Las partículas coloidales en el agua tienen cargas eléctricas en su superficie o son cubiertas con sustancias hidrofílicas. Por lo tanto, se dispersan de forma estable debido a sus fuerzas repelentes. Los coagulantes absorben o reaccionan con estas partículas y neutralizan sus cargas eléctricas en las superficies. Como resultado, las fuerzas se debilitan y las partículas se reúnen. Por otra parte, los floculantes recogen las partículas coaguladas para formar flóculos de gran tamaño, esta acción se denomina floculación o puente. En general, se utilizan polímeros orgánicos de alto peso molecular como floculantes (Kurita, 1999).

Durante los últimos 20 años nuevos coagulantes, tanto orgánicos como inorgánicos, han sido utilizados en un intento de mejorar la eliminación de materia orgánica y SST durante el tratamiento de ARM y efluentes industriales (Aguilar *et al.*, 2005). *La determinación adecuada del tipo de coagulante y la dosis no solo mejorará las características del agua resultante sino también disminuirá el costo del tratamiento.*

Por ejemplo, el uso de poliacrilamida aniónica tuvo poco efecto en la disminución del costo, pero mejoró el proceso de coagulación-floculación, dando lugar a un aumento significativo en la velocidad de sedimentación y en la reducción en el volumen de los lodos producidos. Es importante señalar que la dosis óptima de coagulante puede ser reducida cuando la poliacrilamida aniónica es ayudada con un coagulante como el sulfato férrico y cloruro de polialuminio, disminuyendo así los costos de tratamiento (Aguilar *et al.*, 2005).

El proceso de coagulación no siempre es eficiente, ya que puede dar lugar a pequeños flóculos frágiles que se rompen cuando son sometidas a fuerzas físicas. Existen productos denominados “auxiliares de coagulantes”, los cuales se pueden utilizar para reunir y aglutinar a los flóculos formados con la finalidad de aumentar la densidad de floculación y por lo tanto mejorar la sedimentación (Aboulhassan *et al.*, 2006). Los floculantes utilizados son Polysep 3000 (PO) floculante catiónico natural, Superfloc A-1820 (SU) polímero aniónico y Praestol 2515 TR (PR),

polielectrolitos aniónicos. Los polímeros generalmente se utilizan en combinación con cloruro férrico. Aboulhassan sugiere el término de coagulación-monofloculación, y cuando se hace el uso adicional secuencial de coagulante y dos polímeros sugiere el término de coagulación-biofloculación. El estudio del efecto de la adición secuencial del coagulante (FeCl_3) y floculantes en la disminución de turbiedad y DQO indica que los aditivos poliméricos mejoran claramente la eliminación de la contaminación más que cuando el coagulante se utiliza solo. Además la adición secuencial del coagulante y dos polímeros (coagulación-biofloculación) aumenta la eficiencia de remoción de la turbiedad y DQO en mayor proporción que la coagulación-monofloculación. En este estudio, el uso del floculante natural Polysep 3000 actuando junto con el cloruro de hierro, mejora la remoción de la DQO y el color.

Los mecanismos de las sales de Fe_3 y Al_3 son muy complejas y dependen de un gran número de variables, entre las cuales se encuentran la concentración de cationes y el pH en el cuál el coagulante funciona (Bazer-Bachi *et al.*, 1990).

El efecto de las interacciones entre la dosis del coagulante y el pH sobre la remoción de los SST y los SVI son significativas, mientras que no se ha visto tanta interacción entre la dosis del coagulante y la recuperación del agua (Ahmad *et al.*, 2007). Las condiciones óptimas de floculación se determinan con base en la eficiencia de remoción de los diferentes tamaños de partículas y sobre la turbiedad como una función de la dosis del coagulante. Adin *et al.*, (1999) mostraron que la mejor remoción empleando cloruro férrico se produce a un pH de 4.5 y a una dosis de 20 a 30 mg /L. El recuento de las partículas de tamaño menor a 2 μm se redujo en más del 99%, mientras que la remoción de turbiedad alcanzó el 86%. Cuando emplearon aluminio, la mejor eliminación de contaminantes ocurrió a un pH de 6.7, a una dosis de 30 mg /L.

Mijaylova *et al.* (1996), estudiaron la posibilidad del tratamiento de aguas residuales por coagulación-floculación con FeCl_3 y polímeros. Los resultados obtenidos en el trabajo mostraron que al emplear únicamente el FeCl_3 se pudo alcanzar entre el 60 y 68% de remoción de algunos contaminantes. Al emplear el

FeCl₃ con polímeros aniónicos, las tasas de extracción alcanzaron del 74 al 84% de remoción. La contribución del polímero depende de la naturaleza del polímero y la dosis. El tratamiento de las AR mediante coagulación-floculación puede proveer la eliminación total de los HH, pero no de CT Y CF; por lo cual un tratamiento adicional debe ser considerado.

Algunos problemas en el proceso de coagulación-floculación son:

- 1) Al usar las sales de Fe o Al puede ser muy difícil el tratamiento del agua resultante mediante métodos biológicos (Sincero y Sincero, 2003)
- 2) Lo mismo se puede decir de la producción de los lodos que acumulan compuestos derivados del cloro y de los mismos metales
- 3) El uso de sales de Fe o Al implica que para optimizar el proceso, el pH de las aguas residuales debe ser ajustado a valores de 4.0 a 6.0, lo cual favorece el crecimiento de los CF y los CT.

1.7.2. Coagulación-floculación basada en Biopolímeros.

En los últimos años, los materiales poliméricos han pasado a ser considerados una alternativa viable y natural. Se ha encontrado que los biopolímeros presentan varias ventajas respecto a los materiales tradicionales, entre las cuales se encuentra su impacto ambiental, el bajo consumo energético involucrado en su producción, su estatus de recurso renovable, su biodegradabilidad, entre otras (Virtualpro).

El uso de biopolímeros en el proceso de coagulación-floculación puede producir lodos más biodegradables, por otro lado no es necesario ajustar el pH en las aguas residuales. Entre las gomas de uso industrial, se encuentran los almidones, pectinas (Figura 2a), galactomananas (Figura 2b y 2c) y los exudados como la goma arábica y la goma de mezquite, que son sustancias de origen vegetal de amplia utilización en las industrias alimentaria, farmacéutica, textil, cosmética y vinícola (López-Franco *et al.*, 2006).

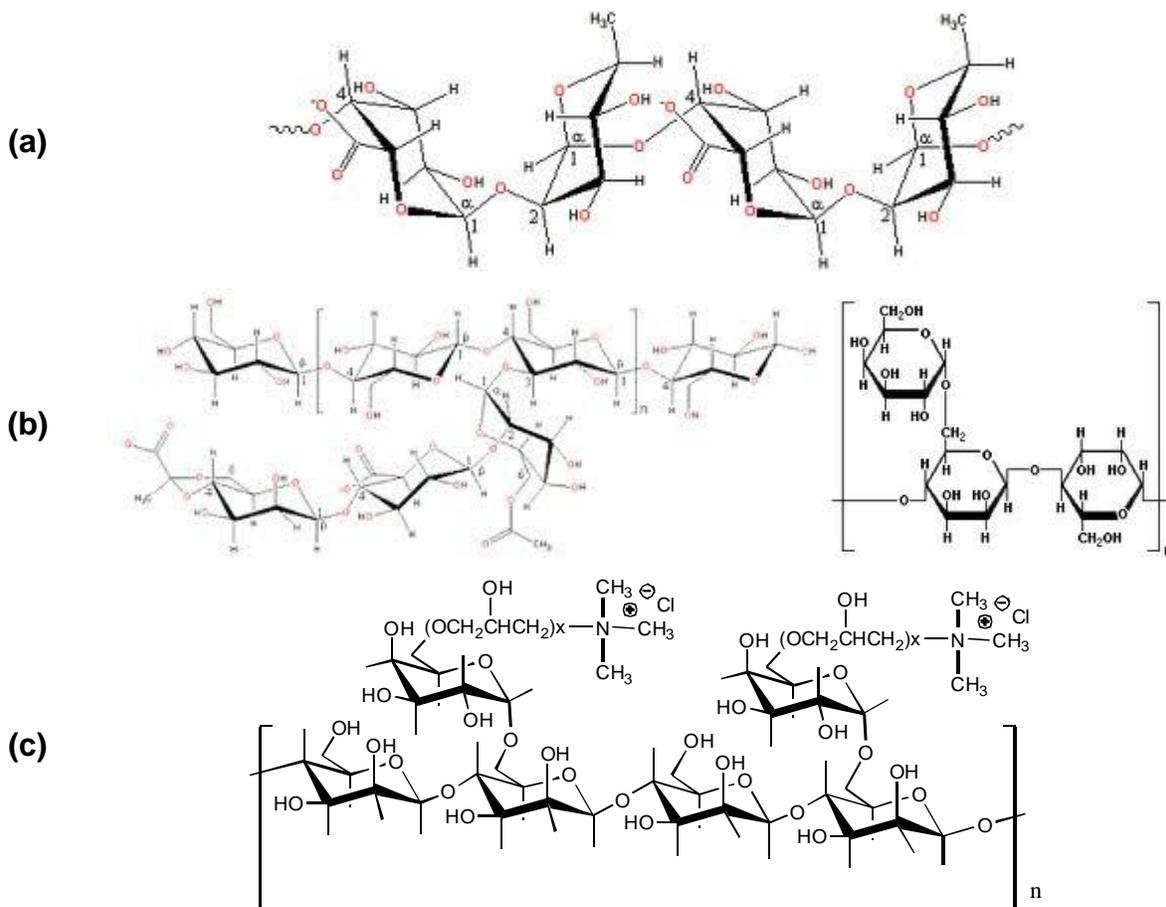


Figura 2. Estructura de gomas de uso industrial. Molécula de pectina (a), goma guar y goma de algarrobo (b), HPTAC-guar (c)

Las galactomananas son polisacáridos neutros solubles en agua, extraídos de las semillas de plantas leguminosas, sus estructuras se caracterizan por tener unidades de manosa (Man) β -(1-4) y galactosas (Gal) α -(1-6) principalmente. Son identificadas por su relación de radio Man/Gal y por la distribución de la sustitución galactosil a lo largo de la cadena principal de, Man; la solubilidad en el agua aumenta cuando el rendimiento en Gal aumenta (Petkowicz *et al.*, 1999).

Algunos biopolímeros ya han sido estudiados en el tratamiento de las aguas residuales como son la goma de algarrobo y la goma guar (Torres *et al.*, 2009), el mucílago de nopal (Zhang *et al.*, 2006), etc.

El mezquite ya ha sido reportado con un alto potencial de coagulante (López-Franco *et al.*, 2006) y ha sido aplicado en el tratamiento de agua para consumo humano y para el tratamiento de ARM (Carpinteyro-Urban *et al.*, 2010).

Sanghi *et al.* (2006) emplearon goma de guar e *Ipomea dasysperma* como un efectivo coagulante para la decolorización de soluciones con colorantes textiles.

Díaz *et al.* (1999) reportaron una evaluación preliminar de la remoción de turbiedad mediante el uso de coagulantes naturales como son *Cactus latifartia* y *Prosopis juliflora*. Otro ejemplo de la aplicación de biopolímeros es el uso de goma guar como floculantes en el proceso del tratamiento de agua potable y el proceso de los alimentos estudiada por Gupta y Ako (2005).

Beltran *et al.* (2011) emplearon *Moringa oleífera* como agente para el tratamiento de agua la cual contenía diversos contaminantes, como colorantes o tensoactivos, obteniendo importantes remociones en la turbiedad y reducción en las colonias de microorganismos patógenos (mayor al 96 % en el caso de coliformes totales y 94% en coliformes fecales, además de un 100 % en el caso de *Streptococcus faecalis*).

Carpinteyro-Urban *et al.* (2010) han reportado el uso de goma guar, goma de algarrobo y mezquite, así como mucílago de *Opuntia indica* como eficientes agentes en la coagulación-floculación en el tratamiento de ARM; las cuales contenían una de DQO de 820 mg /L y una DBO de 444 mg /L. usando diferentes dosis de 4 biopolímeros y FeCl₃ (con propósitos comparativos). La remoción de DQO y conductividad fueron favorecidos. Los mejores resultados se obtuvieron cuando se empleó goma de algarrobo en una dosis de 50 mg /L. La mejor remoción de conductividad se obtuvo al usar 150 mg /L de goma guar al 5 %, mientras que la mejor remoción de turbiedad se observó al emplear 150 mg /L de goma guar.

1.7.3. Desinfección

La desinfección es una consecuencia del tratamiento de ARM, la cual consiste en la destrucción selectiva de los organismos que causan enfermedades. No todos los organismos se destruyen durante el proceso, punto en el que radica la principal diferencia entre la desinfección y la esterilización, proceso que conduce a la destrucción de la totalidad de los organismos. En el campo de las aguas residuales, las tres categorías de organismos entéricos de origen humano de mayores consecuencias en la producción de enfermedades son las bacterias, los virus y los quistes amebianos. Las enfermedades bacterianas típicas transmitidas por el agua son; el tífus, el cólera, el paratífus y la disentería bacilar, mientras que las enfermedades causadas por los virus incluyen, entre otras, la poliomielitis y la hepatitis infecciosa (Metcalf y Eddy, 1996).

Los requisitos que debe cumplir un desinfectante químico ideal se muestran en el Tabla 5, en la que se puede apreciar que un desinfectante ideal debería tener una gran variedad de características. También es importante que los desinfectantes sean seguros en su aplicación y manejo y que su fuerza o concentración en las aguas tratadas sea medible y cuantificable. Los métodos más empleados para llevar a cabo la desinfección son: agentes químicos; agentes físicos; medios mecánicos y radiación (Metcalf y Eddy, 1996).

Comparación de las características ideales y prácticas de los desinfectantes químicos normalmente utilizados (continuación)

Característica	Propiedad/ respuesta	Cloro	Hipoclorito de sodio	Hipoclorito de calcio	Dióxido de cloro	Cloruro de bromuro	Ozono	Luz UV
Interacción con materias extrañas.	No debe ser absorbido por otra materia orgánica que las células bacterianas.	Oxida la materia orgánica,	Oxidante activo.	Oxidante activo.	Alta.	Oxida la materia orgánica.	Oxida la materia orgánica.	
Toxicidad a temperatura ambiente,	Efectivo en el intervalo de temperaturas ambiente.	Alta.	Alta.	Alta.	Alta.	Alta.	Alta.	Alta.
Penetración.	Tener la capacidad de penetrar a través de las superficies.	Alta.	Alta.	Alta.	Alta.	Alta.	Alta.	Moderada.
No corrosivo y no colorante.	No debe atacar los metales ni teñir la ropa.	Muy corrosivo.	Corrosivo.	Corrosivo.	Muy corrosivo.	Corrosivo.	Muy corrosivo.	N/A.
Capacidad desodorante.	Desodorizar a la vez que desinfectar.	Alta.	Moderado.	Moderado.	Alta.	Moderado.	Alta.	
Disponibilidad.	Disponible en grandes cantidades y a precio razonable	Coste bajo.	Coste moderadamente bajo.	Coste moderadamente bajo.	Coste moderadamente bajo.	Coste moderadamente bajo.	Coste moderadamente elevado.	Coste moderadamente elevado.

Agentes químicos. Los agentes químicos utilizados para la desinfección incluyen el cloro y sus compuestos; el bromo; el yodo; el ozono; el fenol y sus compuestos fenólicos; los alcoholes; los metales pesados y compuestos afines; los colorantes; los jabones; los compuestos amoniacales cuaternarios; el agua oxigenada; ácidos y álcalis diversos. El ozono y el dióxido de cloro han recibido gran atención como desinfectantes primarios (Nemerow *et al.*, 2009). Sin embargo el mayor inconveniente asociado con el uso del cloro como desinfectante es su potencial de reaccionar con la materia orgánica de origen natural, presentes en fuentes de agua potable para formar un número de subproductos de la desinfección que pueden ser altamente tóxicos. El cloro residual proporciona protección contra la contaminación durante el transporte de líquidos, pero solo es eficaz en la eliminación de los organismos más sensibles, incluidos los organismos tales como *Escherichia coli*, y en gran medida ineficaz para muchos organismos patógenos (Bustos *et al.*, 2010).

Agentes físicos. Los desinfectantes físicos que pueden emplear son la luz y el calor. El agua caliente a la temperatura de ebullición por ejemplo, destruye las principales bacterias causantes de enfermedades y no formadoras de esporas. La luz solar es también un buen desinfectante, la radiación ultravioleta. En la esterilización de pequeñas cantidades de agua, el empleo de lámparas especiales ha resultado exitoso. La eficacia de este proceso depende de la penetración de los rayos en el agua. La geometría de contacto entre la fuente emisora de luz ultravioleta y el agua es de gran importancia debido a que la materia en suspensión, las moléculas orgánicas disueltas y la propia agua, además de los microorganismos, absorberán la radiación. Por lo tanto, la aplicación de la radiación ultravioleta como mecanismo de desinfección no resulta sencilla en sistemas acuosos, especialmente por la presencia de materia particulada.

Métodos mecánicos. Las bacterias también se pueden eliminar, durante el tratamiento del agua residual, empleando medios mecánicos, incluyen tamices de malla gruesa; tamices de malla fina; desarenadores; sedimentación primaria; sedimentación química; filtros percoladores; fangos activados; cloración del agua residual tratada.

Radiación. Los principales tipos de radiación son la radiación electromagnética, la acústica y la radiación de partículas. Los rayos gamma se emiten a partir de elementos

radioisótopos, como el cobalto 60. Dado su poder de penetración, los rayos gamma se han utilizado tanto para la desinfección del agua potable como el agua residual.

1.8. Mecanismos de acción de los desinfectantes

La acción de los desinfectantes se ha pretendido explicar por cuatro mecanismos:

- 1) Daño o destrucción a la pared celular.
- 2) Alteración a la permeabilidad de las células.
- 3) Alteración de la naturaleza coloidal del protoplasma.
- 4) Inhibición de la actividad enzimática.
- 5) Alteración del código genético del gen afectado o mutación.

El daño o destrucción de la pared celular da lugar a la lisis celular y a la muerte de la célula. Los agentes tales como los compuestos fenólicos y los detergentes alteran la permeabilidad de la membrana citoplasmática. Estas sustancias destruyen la permeabilidad selectiva de la membrana y permiten que se escapen algunos nutrientes vitales como el nitrógeno y el fósforo.

El calor, la radiación y los agentes fuertemente ácidos o alcalinos alteran la naturaleza coloidal del protoplasma. El calor coagula la proteína celular y los ácidos o bases desnaturalizan las proteínas, produciendo un efecto letal.

Otro modo de desinfección consiste en la inhibición de la actividad enzimática. Los agentes oxidantes, tales como el cloro, pueden alterar la estructura química de las enzimas dando lugar a su desactivación (Metcalf y Eddy, 1996). Sin embargo, ha demostrado tener efectos secundarios como la formación de productos clorados que resultan en ocasiones más tóxicos que los elementos originales a ser desinfectados.

Una alternativa a la desinfección que se ha explorado hace algunos años es el ozono.

1.9. Ozono

1.9.1. Generación de ozono

Debido a que el ozono es químicamente inestable, se descompone a oxígeno muy rápidamente después de su generación, lo cual obliga a un proceso de generación *in*

situ. El método de generación de ozono más eficaz del que se dispone en la actualidad es la generación por descarga eléctrica. El ozono se genera a partir del aire, o de oxígeno puro, al hacer circular una corriente de alto voltaje entre dos electrodos separados por un espacio muy pequeño. La corona de alta energía que se produce con este sistema permite disociar una molécula de oxígeno para, al juntarse con otras dos, producir dos moléculas de ozono. La corriente de gas que se produce en el proceso puede contener entre 0.5 y 3 % de ozono si se trabaja con aire, y aproximadamente el doble si se trabaja con oxígeno puro, entre 1 y 6% (Metcalf y Eddy, 1996).

El ozono es un gas incoloro en todas las concentraciones experimentadas en la industria. Tiene un olor ocre característico asociado generalmente a las chispas y a las tormentas eléctricas. El olor es generalmente perceptible por la nariz humana en concentraciones entre 0.02 y 0.05 ppm. Debido a su inestabilidad se descompone en oxígeno diatómico (O_2) a las temperaturas normales. La descomposición es acelerada por el contacto con las superficies sólidas, por el contacto con las sustancias químicas y por el efecto del calor (Lentech, 2010).

1.9.2. Desinfección con ozono

El ozono fue empleado por primera vez para la desinfección de aguas de abastecimiento en Francia, a principios del siglo pasado. Su uso aumentó y posteriormente se expandió a diversos países europeos occidentales. A pesar de que, históricamente, su uso estaba limitado a la desinfección de aguas de abastecimiento, los recientes avances en materia de generación de ozono se han convertido en una posibilidad económicamente competitiva para la desinfección de las aguas residuales. En el tratamiento de las aguas residuales, el ozono también se puede emplear para el control de olores y para la eliminación de materia orgánica soluble refractaria, sustituyendo al proceso de adsorción con carbón activado (Metcalf y Eddy, 1996).

La molécula del ozono puede reaccionar con varios componentes orgánicos, particularmente con aquellos insaturados o que contienen anillos aromáticos o heteroátomos, además es capaz de descomponerse en agua para formar radicales hidroxilo (Rosal *et al.*, 2010).

En los últimos años, las estrategias de mitigación para reducir las cargas de los microcontaminantes de las plantas de tratamiento de aguas residuales han sido discutidas intensamente. La ozonación es una técnica prometedora para mejorar la calidad de los efluentes con una etapa de tratamiento terciario, ya que ha demostrado ser eficaz para la oxidación de productos contaminantes en el agua (Zimmerman *et al.*, 2011).

1.9.3. Efectividad del ozono

El ozono es un oxidante extremadamente reactivo, y está ampliamente aceptado que la destrucción de las bacterias por ozonación se produce directamente debido a la desintegración de la pared celular. El ozono también es un virucida muy efectivo y, asimismo, se entiende que su efectividad es superior a la del cloro. La ozonación no produce sólidos disueltos ni se ve afectada por la presencia del ion amonio ni por el pH del agua que entra en el proceso de desinfección (Metcalf y Eddy, 1996).

El ozono es un potente agente con numerosas aplicaciones en la industria como alta reactividad, penetrabilidad y la descomposición espontánea a un producto no tóxico (O_2). En la fase acuosa es eficaz contra la mayoría de los microorganismos probados por numerosos grupos de investigación. Concentraciones relativamente bajas de ozono y cortos tiempos de contacto son suficientes para inactivar bacterias, hongos, levaduras, parásitos y virus. Sin embargo, las tasas de inactivación son mayores en los sistemas libres de ozono que cuando el medio contiene sustancias orgánicas oxidables (Gin-Jab *et al.*, 1999). La alta reactividad del ozono puede ser atribuida a la configuración electrónica de la molécula. Por lo tanto, la ausencia de electrones en uno de los átomos terminales de oxígeno de las partículas da carácter electrofílico a la molécula. Por el contrario, el exceso de carga negativa presente en algunos otros átomos de oxígeno da un carácter nucleofílico. Estas propiedades hacen al ozono un compuesto altamente reactivo; en el Tabla 4 se muestran algunas propiedades fisicoquímicas del ozono.

Tabla 4. Propiedades fisicoquímicas del ozono

	Propiedad
Fórmula molecular	O ₃
Característica principal	Gas oxidante
Peso molecular	48
Concentración	De hasta 18% por el peso en oxígeno
Punto de ebullición	-111.9 °C
Punto de fusión	-192.7 °C
Temperatura crítica	-12.1 °C
Presión crítica	54.6 atmosferas
Densidad	2,14 kg O ₃ /m ³ a 0°C y 1013 mbar
Densidad relativa (al aire)	1.7
Solubilidad en agua	3 ppm a 20 °C
Calor de formación	144.7 kJ/mol
Potencial electroquímico	-2.07 V
Inflamabilidad	Inflamable
Productos peligrosos de la descomposición	Ninguno

Las reacciones redox se caracterizan por la transferencia de electrones de una especie (reductor) a otra (oxidante). El carácter oxidante o reductor de una especie química está dada por el potencia redox estándar. El ozono tiene uno de los potenciales redox más altos, solo por debajo del átomo del flúor, del oxígeno y de los radicales hidroxilos (Tabla 5). Debido a su alto potencial redox, la molécula del ozono tiene una gran capacidad de reaccionar con numerosos compuestos por medio de estas reacciones (Beltrán, 2004).

Tabla 5. Potencial óxido reducción estándar

Especie oxidante	E^o, volts
Fluor	3.06
Radical Hidroxilo	2.80
Oxígeno atómico	2.42
Ozono	2.07
Peroxido de Hidrógeno	1.77
Radical Hidroperóxido	1.70
Permanganato	1.67
Dióxido de Cloro	1.50
Ácido Hipocloroso	1.49
Cloro	1.36
Bromo	1.09
Peróxido de Hidrógeno	0.87
Iodo	0.54
Oxígeno	0.40

Por otro lado, la eficacia del ozono en las bacterias y la inactivación de los virus en los efluentes primarios y secundarios ha sido demostrada, obteniéndose reducciones de bacterias fecales arriba de 2 -3 log. La eficiencia del proceso de desinfección depende del microorganismo específico, así como del tiempo de contacto (Tc). El ozono destruye las unidades virales y las membranas celulares de las bacterias y los protozoos (Orta *et al.*, 2004), ataca las proteínas que protegen a los microorganismos, inactivando así los ácidos nucleicos, lo cual conduce a los microorganismos a su destrucción (Nemerow, 2009).

En contraste con el cloro, el ozono es un poderoso agente oxidante a más de un pH y temperatura. Es un excelente virucida, es eficaz contra los quistes amebianos y de *Giardia*, destruye las bacterias, ácidos húmicos y fenoles. El potencial para la formación de compuestos orgánicos clorados como los trihalometanos (THM) se reduce considerablemente con preozonación, se ha reportado también que la eliminación de compuestos orgánicos solubles mediante coagulación ha mejorado. Se ha reportado

que el ozono es 3,100 veces más rápido y más efectivo que el cloro en la desinfección (Nemerow, 2009).

García (2008), presentó una alternativa para la remoción de HH presentes en el agua residual mediante un proceso de oxidación avanzada con dos agentes catalíticos CO_2^+ y Fe_2^+ . La fotocatalisis homogénea para la eliminación de huevos de *Ascaris spp.* se puede emplear como una alternativa de tratamiento secundario para el uso de aguas residuales en el riego agrícola, con una reducción significativa en el riegos para la salud humana.

El ozono en concentraciones de 1.0 a 1.5 mg /L ha sido usado durante años como un desinfectante y como un agente para remover color, sabor y olor del agua potable. El olor, color y sabor se eliminan efectivamente, el control de la formación de subproductos se controla y mejora la floculación de las aguas en concentraciones bajas. Se ha reportado que las dosis de 5 mg /L interfieren con la floculación y apoya el crecimiento bacteriano. El ozono también oxida y permite al hierro y manganeso mediante filtración y sedimentación aumentar la remoción de turbiedad, aproximadamente se requieren 2mg /L como mínimo (Nemerow, 2009).

La aplicación del ozono ha demostrado ser una tecnología adecuada para la eliminación de los microcontaminantes a nivel de laboratorio, piloto y a escala (Schaar *et al.*, 2010). La ozonación es muy eficaz en la eliminación de contaminantes que reaccionan rápidamente con el ozono ($k > 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$), pero también hay contaminantes ozono refractarios ($k < 10 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) como los fosfatos orgánicos. Sin embargo, son degradados por la ozonación en cierta medida, esto es debido a los radicales OH generados en la reacción del ozono con la materia orgánica presente en las aguas residuales (Pocostales *et al.*, 2010).

El ozono puede actuar de forma directa (molecular) o de forma indirecta (radicales). La ruta directa se da cuando las moléculas de ozono atacan en ambos sitios nucleofílicos y enlaces insaturados. La ruta indirecta consiste en la generación de radicales hidroxilo los cuales son altamente oxidantes permitiendo la degradación de un gran número de contaminantes (Dehouli *et al.*, 2010).

Los radicales $\text{OH}\cdot$ producidos por el ozono se generan a partir de diferentes vías, tales como la descomposición del ozono a pH alcalino, la reacción del ozono con peróxido de hidrógeno y la fotólisis del ozono en medio acuoso. Se ha reportado que cuando hay ozonación hay una ligera disminución del pH, lo cual se atribuye a la formación de ácidos dicarboxílicos y a ácidos orgánicos de moléculas pequeñas, así como al ácido carbónico, al bióxido de carbono formado en mineralización completa (Lucas *et al.*, 2009).

1.9.4. Cinética de las reacciones del ozono

Las cinéticas de las reacciones de ozono han recibido la atención de muchos investigadores. La cinética es compleja debido a las diferentes velocidades de reacción, con las diferentes sustancias químicas en solución, la especiación del ozono y los productos de descomposición, así como la interacción de estos con los microorganismos. El tipo y la cinética de la descomposición del ozono tienen consecuencias sobre el mecanismo de desinfección. Si la descomposición del ozono es lenta, los contaminantes y microorganismos se someterán a un ataque directo del ozono (estas reacciones son selectivas y lentas). Por otro lado, si la descomposición del ozono es rápida (ocurre cuando la alcalinidad es baja y la concentración de materia orgánica es alta) entonces se producirá la oxidación por medio del radical $\text{OH}\cdot$ libre, el cual es muy reactivo y poco selectivo. Los estudios en bacterias como *E. coli* y *G. muris*, han sugerido que estos organismos presentan mayor inactivación cuando persiste ozono residual, y no cuando el ozono se descompone rápidamente (Gehr *et al.*, 2003).

Las cinéticas de la ozonación de compuestos orgánicos básicos y ácidos, como los fenoles y aminas o aminoácidos que se disuelven en agua son de importancia para la comprensión de los efectos biológicos del ozono y para el diseño de los procesos de tratamiento de agua. El pH de los sistemas biológicos o aguas las velocidades de reacción observadas para las reacciones de los solutos son a menudo reguladas por la pequeña fracción de las especies desprotonadas presentes (Hoigné *et al.*, 1983).

El ozono ha demostrado ser altamente reactivo a los compuestos químicos que se encuentran en las capas internas y externas de los HH fértiles y a las quinonas vinculadas a los aminoácidos, tales como bifenilos, tirosilcisteína y cistina. Los bifenilos y las quinonas se caracterizan por la presencia de grupos OH donantes en el anillo aromático, los cuales son altamente reactivos al ozono. En cuanto a la cisteína y la cistina, el ozono presenta una mayor reactividad a pH 2. Los aminoácidos son producidos por la hidrólisis en medio ácido de las proteínas contenidas en la primera capa de los HH (Orta *et al.*, 2004).

La desinfección de aguas residuales por ozonación fue investigada a escala piloto en diferentes efluentes de aguas residuales. Las variaciones en las condiciones de operación mostró que tiempos de retención hidráulicos muy bajos (2 min) fueron suficientes para la inactivación de coliformes fecales, proveyendo una dosis suficiente de ozono al efluente (Wu *et al.*, 2001).

Varios sistemas de oxidación avanzada se han descrito: ozono con iones OH (a alto pH), ozono con peróxido de hidrógeno, ozono con luz UV, y peróxido de hidrógeno con luz UV. Todos estos procesos envuelven la generación de iones hidroxilo. De los 4 procesos, el ozono con peróxido de hidrógeno ha mostrado tener alta producción de radicales OH, es más factible la adaptación a los diseños existente en las plantas de tratamiento de aguas residuales, y puede ser relacionado es costo-efectividad. El proceso de ozono-UV es difícil de usar a grandes escalas pero puede usarse en plantas pequeñas (Glaze *et al.*, 1987)

Se ha observado que al combinar los procesos de ozono-UV, los radicales OH formados por la descomposición fotolítica del ozono se incrementa la inactivación de los microorganismos, logrando una disminución de 0.8 log, lo cual corresponde al 33% del total de la reducción (Jung *et al.*, 2008).

Torres *et al.*, (2011) evaluaron la desinfección en aguas residuales de efluentes continuos de la planta de tratamiento de aguas residuales de la UAM-A mediante radiación UV, ozono y su combinación, así como el potencial de oxidación. Se emplearon 3 diferentes dosis de ozono ($6 - 12 \text{ mg min}^{-1}$) y 3 diferentes intensidades de

radiación UV ($6.7 - 20.12 \text{ mJ (cm}^2\text{)}^{-1}$). La máxima reducción de DQO (46 %) se obtuvo cuando se aplicó un flujo de 10 L min^{-1} en un proceso combinado, se llevó a cabo un proceso adicional de microfiltración con lo cual se remueve el 10 % de la materia orgánica original.

La combinación de coagulación con oxidación húmeda (Verenich *et al.*, 2001), de ozonación y reactores con biopelícula (Helble *et al.*, 1999), biodegradación, etc., han mostrado altas remociones de DQO y carbono orgánico total (TOC) y una extrema reducción de la toxicidad.

1.10. Coagulación-floculación y ozonación

Los efectos de la pre-ozonación y la concentración de ácidos húmicos en la formación, ruptura y reformación de flóculos generados usando sulfato de aluminio y polialuminio se investigó usando la prueba de jarras. Usando un rango de diferentes ácidos húmicos y diferentes concentraciones de ozono, se encontró que el incremento de cualquiera de las concentraciones fue perjudicial para la formación del flóculo, destacando la reducción en la remoción de la turbiedad. Lo encontrado muestra que el uso de pre-ozonación no dio resultados benéficos para mejorar la remoción de turbiedad. Sin embargo, mejora la remoción del carbono orgánico disuelto (Sam *et al.*, 2010).

La aplicación de ozono antes de la coagulación en el tratamiento de agua para la desinfección primaria, tiene un impacto sobre la coagulación y la floculación, y necesita ser evaluado a temperatura de agua fría, especialmente cuando se acompaña de episodios de alta alcalinidad y carbono orgánico disuelto (COD). La aplicación de ozono al agua cruda, antes de la adición de coagulantes y auxiliares de coagulante, y la disminución de la dosis del coagulante y auxiliar de coagulante, reduce la turbiedad del agua (Jasim *et al.*, 2008).

Ntampou *et al.* (2005), estudió una técnica integrada que consistió en ozonación y coagulación-floculación con el objetivo de proporcionar un método eficaz para el tratamiento de estabilización de lixiviados tratados previamente biológicamente, con el fin de reducir el contenido de contaminantes. Lixiviados de un vertedero municipal fueron recogidos, las muestras contenían alrededor de 1000 mg /L y una relación

DBO/DQO de 0.17, las muestras se trataron usando los dos diferentes procesos y su combinación, es decir, la ozonación, coagulación-floculación, ozonación seguida de coagulación-floculación y coagulación-floculación seguida de ozonación. La aplicación de ozonación dio como resultado la eliminación eficiente de color y carga orgánica, debido a la oxidación respectiva inducida por la ozonación. Sin embargo, los valores de DQO inferiores a 200 mg /L se alcanzaron después de tiempos de reacción prolongados y con altas tasas de producción de ozono. La coagulación de las muestras se realizó empleando cloruro férrico y policloruro de aluminio en diferentes dosis; las máximas tasas de remoción de DQO de hasta el 72 % se obtuvieron mediante la adición de 7 mm de Fe o 11 mm de Al. La ozonación seguida de coagulación-floculación no resultó ser un método de tratamiento eficaz para este fin. La coagulación-floculación seguida de ozonación demostró ser un proceso eficiente para la reducción de DQO a valores menores de 180 mg /L.

Meric *et al.* (2004) evaluaron la efectividad del proceso de oxidación Fenton (FO) y oxidación por ozono comparado con el proceso de coagulación-floculación, para remover la toxicidad de efluentes como color y DQO de las ARM de una industria textil. Ambos procesos de oxidación fueron efectivos en la remoción del color y la DQO removiendo altas concentraciones comparado con el proceso de coagulación-floculación, el cual es comúnmente usado en la industria textil. La aplicación del proceso FO es todavía bastante difícil con respecto a la oxidación con ozono en términos de la producción de lodos y los químicos empleados.

Selcuk (2004) evaluó y comparó el desempeño de las técnicas de coagulación con sulfato de hierro/aluminio y ozonación. La evaluación de la eficiencia del tratamiento se realizó mediante los parámetros de DQO, color y toxicidad. Aproximadamente el 50-60 % de color, el 60 % de DQO y el 70-80 % de toxicidad se eliminaron empleando 1000 mg de sulfato de hierro y 1500 mg de aluminio. Sin embargo, estas dosis requeridas para la reducción de los parámetros no son económicamente óptimas, además de la producción de lodos. La ozonación resultó relativamente eficaz en la reducción del color (más del 98 %) y los efluentes tóxicos, en un periodo de 20 min, mientras que la remoción de DQO fue muy baja (37 %) y estable en el periodo de 30 min de ozonación.

II. JUSTIFICACIÓN

Ante la escasez de recursos hídricos, la explosión demográfica y el desarrollo industrial, la utilización de ARM es una importante alternativa como fuente adicional de suministro de agua para actividades de uso humano y animal que no requiera potabilización. Sin embargo, el posible reúso de aguas residuales tiene implicaciones negativas desde el punto de vista sanitario, ya que representa un riesgo a la salud de la gente considerando que muchos de los métodos existentes no son eficientes en el proceso de desinfección de ARM. Las aguas residuales pueden ser tratadas mediante procesos primarios, secundarios y terciarios, entre los cuales se encuentran la coagulación-floculación y la ozonación, ambos procesos han demostrado ser eficientes en la remoción de contaminantes, sin embargo no se ha evaluado de manera detallada la eficiencia obtenida en la eliminación de contaminantes al combinar ambos procesos.

El acoplamiento de ambos procesos tendrá beneficios en la calidad final del agua tratada con una reducción en los costos de operación. En este sistema combinado secuencialmente, el proceso de coagulación-floculación pretende disminuir parte de la carga orgánica de las ARM no disuelta y cierta fracción de la carga biológica representada por los CF, CT y HH. La desinfección de las aguas residuales será completada mediante el proceso de ozonación así como que la carga de materia orgánica sea menor. De esta forma se obtendrá una reducción de la concentración de ozono a utilizar para obtener los mismos resultados finales con una consecuente e importante reducción de los tiempos de contacto en el reactor.

El uso de gomas naturales como elemento fundamental en el proceso de coagulación-floculación, tiene la ventaja de no inducir la formación de compuestos tóxicos en los lodos activados y en forma disuelta. Esta ventaja permite disminuir la carga orgánica que se transfiere de un proceso a otro. Por lo anterior, el tratamiento de agua residual a través de la combinación de coagulación-floculación con gomas naturales seguida de ozono podría ofrecer mejores resultados en términos de desinfección, remoción de carga orgánica y factibilidad técnica-económica.

III. OBJETIVOS

3.1. Objetivo general

Establecer el efecto del acoplamiento de los procesos de coagulación-floculación mediante un biopolímero y ozonación, en la disminución de carga orgánica y de organismos patógenos en aguas residuales municipales (ARM) de acuerdo a la normatividad mexicana.

3.2. Objetivos particulares

- Determinar dosis óptima y tipo de goma para el proceso de floculación-coagulación.
- Evaluar la disminución de la carga orgánica y de microorganismos patógenos indicadores de contaminación en aguas residuales municipales en los procesos de coagulación-floculación y de ozonación ejecutados individualmente.
- Establecer el efecto del acoplamiento de la coagulación-floculación y ozonación en la disminución de la carga y organismos patógenos en aguas residuales municipales.
- Desarrollar una solución basada en superficies de respuesta para obtener condiciones óptimas de tratamiento tanto en el proceso de coagulación-floculación como en la ozonación y su acoplamiento.

IV. MATERIALES Y MÉTODOS

El procedimiento experimental de esta tesis se desarrolló en tres etapas principales: la primera etapa consistió en definir las condiciones del proceso de floculación coagulación (tipo de floculante coagulante, concentración del mismo y pH de operación) sin considerar la presencia de ningún esquema de ozonación complementario. En la segunda etapa, se definieron las condiciones de operación para la aplicación de ozono (flujo y concentración del gas así como el tiempo de reacción) sobre las ARM sin incluir ningún tratamiento preliminar de coagulación floculación. Finalmente, la tercera etapa empleó el proceso de ozonación en secuencia al tratamiento por floculación coagulación considerando como punto de partida las condiciones de operación encontradas en las dos etapas anteriores. Los resultados de las tres etapas fueron optimizados de acuerdo a los resultados obtenidos por el método de superficie de respuesta y comparados entre ellos para evidenciar si el proceso combinado resultó ser más eficiente que los tratamientos individuales.

4.1. Área de estudio y muestreo

4.1.1. Muestreo del agua residual

El muestreo de las ARM se llevó a cabo en la planta de San Juan Ixhuatepec, Estado de México. Esta planta de tratamiento pertenece al sistema de prevención y cuidado al ambiente del Estado de México. Se encuentra localizada en Av. La Presa, Tlalnepantla, Estado de México.

El suministro de agua en dicha planta proviene del Río de Los Remedios, con un nivel de tratamiento secundario. El uso del agua tratada es principalmente en la industria química, manufacturera y metal-mecánica. Los principales influentes de la planta de tratamiento son desechos de uso doméstico.

La planta opera en un horario corrido de 24 horas con variación en los influentes debido a condiciones del horario y la estación en el año. La planta está diseñada para tratar una cantidad de agua de 150 L /min.

Las instalaciones de la planta constan de una **Interconexión de entrada** conectada a un **cárcamo de bombeo**, mediante el cual el ARM pasa al **desarenador** el cual tiene como función remover las partículas de cierto tamaño que la captación de una fuente superficial permite pasar. Posteriormente el agua pasa a un **sedimentador primario**, en el cual mediante las fuerza de gravedad se separan las partículas con densidad mayor a la del líquido hasta un superficie o zona de almacenamiento. El agua resultante llega al **reactor biológico**, en donde se mantiene al agua en contacto con un cultivo biológico con la finalidad de que los microorganismos transformen la materia orgánica. La siguiente etapa es un **clarificador secundario**, en donde se separa el agua residual tratada de la población de microorganismos, en este punto el agua residual tratada es libre de material particulado. Finalmente, se encuentra el **tanque de almacenamiento**, en donde el agua residual tratada es retenida.

El muestreo de las ARM se realizó en el desarenador ya que en este punto del tratamiento no hay interferencia por ningún proceso de origen químico o biológico. Los muestreos fueron en días y horarios aleatorios (Agosto 2011, 10:00 h; Septiembre 2011, 12:00 h).

El agua se muestreó en garrafones de polietileno de alta densidad de 20 L y se almacenó en contenedores de polietileno de alta densidad de 80 L de capacidad. Todos los contenedores se mantuvieron a 16 °C a lo largo de la experimentación.

4.1.2. Caracterización fisicoquímica y microbiológica del agua residual

La caracterización de las muestras de ARM antes de su tratamiento es importante, para conocer sus constituyentes físicos, químicos y microbiológicos de los cuáles parte el tratamiento. Esta información fue utilizada para definir los valores de partida o iniciales que fueron considerados en el diseño de experimentos de las tres etapas planteadas en esta tesis.

A las muestras de ARM se les determinaron parámetros establecidos en las Normas Oficiales Mexicanas. Los parámetros considerados en el estudio se describen en la siguiente lista de normatividades (Tabla 6).

- NOM-001 ECO/1996 que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en agua y bienes nacionales.
- NOM-003 SEMARNAT-1997, que establece los límites máximos permisibles de contaminantes para las aguas residuales tratadas que se reúsen en servicios al público.

Tabla 6. Parámetros fisicoquímicos medidos en las ARM

Parámetro	Referencia
pH	NMX-AA-008-SCFI-2001
Turbiedad	-
Conductividad	NMX-AA-093-SCFI-2001
Demanda Química de Oxígeno	NMX-AA-030-SCFI-2001
Sustancia Activas Azul Metileno	NMX-AA-039-1980
Color	NMX-AA-017-1980
Sólidos Totales	NMX-AA-034-SCFI-2001
Demanda Biológica de Oxígeno	NMX-AA-028-SCFI-2001
Dureza	NMX-AA-072-SCFI-2001
Aluminio	NMX-AA-051-SCFI-2001
Cromo	NMX-AA-051-SCFI-2001
Fierro	NMX-AA-051-SCFI-2001
Plomo	NMX-AA-051-SCFI-2001

Los parámetros antes descritos son los establecidos en las NOM para determinar la calidad del agua para reúso. Las técnicas de análisis no son mencionadas en el presente trabajo ya que son las establecidas en las NOM referenciadas en el Tabla 6. Los estudios y/o determinaciones fueron realizados en un laboratorio certificado de la Universidad Autónoma Metropolitana campus Azcapotzalco bajo los criterios de calidad que la misma normatividad mexicana impone.

En particular, los estudios de caracterización realizados consideraron la determinación de la DQO por métodos estándares (APHA, AWWA, WPFC). Esta misma metodología fue utilizada para realizar el seguimiento de la evolución de la DQO a través del proceso de tratamiento de las mismas.

4.1.3. Caracterización del contenido de materia orgánica presente en el agua residual

La caracterización del contenido de materia orgánica se analizó mediante un método espectrofotométrico en la región del ultravioleta cercano y el espectro visible (UV-Vis) utilizando un espectrofotómetro Lambda 2B, Perkin Elmer. A través de este estudio se pudo establecer indirectamente la cantidad de materia orgánica presente en el ARM.

El rango de longitudes de onda para el barrido de la muestra fue de 200 a 700 nm. Este rango se definió dado que es el estándar elegido para realizar el barrido para caracterización general de la materia orgánica ya que una medición mediante el UV/Vis puede mostrar la disminución de la cantidad de contaminantes y la formación de productos de degradación (Harrison *et al.*, 2013). Se determinó el área definida por el espectro obtenido en este método, la cual sirvió para definir de forma aproximada la manera en la que la materia orgánica fue transformada a lo largo del proceso así como la eficiencia en la remoción de materia orgánica total en la muestra tratada por coagulación-floculación, ozonación y su combinación.

4.1.4. Caracterización microbiológica del agua residual

La Norma Oficial Mexicana NOM-001-ECO/L996 define los parámetros bioquímicos a ser considerados para el tratamiento de aguas residuales. En particular, para evaluar la contaminación por patógenos en este estudio, se tomó como indicador a los coliformes fecales. Para determinar la contaminación por parásitos se tomó como indicador los huevos de helmintos, el cual es un criterio aceptado internacionalmente (WHO).

A pesar de que no existe un criterio establecido para los coliformes totales, se decidió incluir su medición como parámetro de control de la efectividad de los tratamientos, porque este indicador define una medida más general que puede incluir la presencia de otros microorganismos que también sea tóxicos o potencialmente riesgosos.

Determinación de CF y CT

El método para la cuantificación de los organismos coliformes se basó en la filtración de una alícuota de la muestra (1 mL) a través de una membrana de celulosa que

retiene los organismos. La membrana se colocó en un medio de cultivo selectivo de agar m Endo LES (para el crecimiento de CT) y en agar m FC (para el crecimiento de CF). Las membranas se incubaron durante 24 h a una temperatura de 35°C a 37°C para la detección de organismos coliformes, y a 44 °C ± 1°C para la presencia de organismos coliformes termotolerantes. Posteriormente, se llevó a cabo la cuenta directa de las colonias características desarrolladas sobre la membrana en el medio de cultivo selectivo correspondiente. Este método se basa en la NMX-AA-102-SCFI-2006.

Determinación de HH

Para el aislamiento y cuantificación de los HH presentes en las ARM se siguió el procedimiento marcado en la Norma Mexicana NMX-AA-113-SCFI-1999 (ver figura 3).

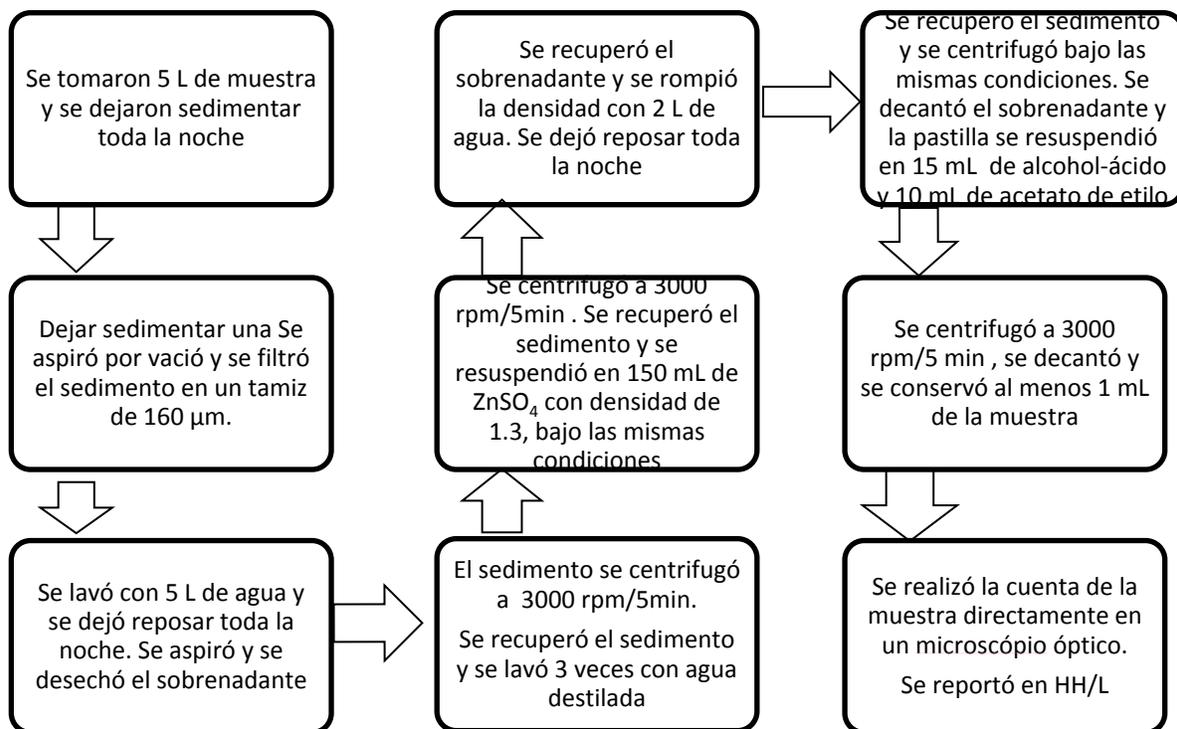


Figura 3. Diagrama de flujo de la técnica para la determinación de HH, según la NMX-AA-113-SCFI-1999

4.1.5. Efecto del pH en la sedimentación del agua residual

La sedimentación tiene la finalidad de remover partículas sedimentables sin la necesidad de adicionar sales inorgánicas o polímeros. Para determinar la sedimentación a distintos valores de pH, éste se ajustó en las ARM de 7 a 12. El ajuste del pH se realizó con hidróxido de calcio únicamente considerando que el pH regular de las ARM fue de 7.0 aproximadamente.

El volumen de los sedimentos se midió en conos Imhoff a partir de 1 L de agua residual. Durante el procedimiento, se cuantificó la cantidad de lodo sedimentada cada 5 min hasta completar un periodo de 1 h.

4.2. Coagulación y floculación

4.2.1. Prueba de jarras: condiciones de operación

La prueba de jarras es uno de los métodos más utilizados para determinar la dosis de coagulante y los parámetros del proceso adecuados para optimizar el proceso de floculación coagulación. Estos parámetros incluyen, el tiempo de floculación, el de coagulación, el de sedimentación y el volumen y concentración del floculante coagulante.

Esta prueba se realizó en jarras de acrílico cuadradas (Figura 4), empleando un volumen de 2 L de ARM. El agente coagulante floculante se agregó al mismo tiempo en las diferentes jarras y se comenzó con una agitación rápida (100 rpm) durante tres min para llevar a cabo el proceso de coagulación. Para este proceso, el resultante de la técnica anterior se dejó flocular con una agitación lenta de 20 rpm durante 15 min. Posteriormente, el volumen de agua se dejó sedimentar durante 20 min sin agitación y con las paletas levantadas. Todas estas condiciones son similares a las reportadas en (Torres *et al.*, 2009), donde se validaron y optimizaron tales condiciones.



Figura 4. Equipo de jarras

4.2.2. Coagulación floculación con diferentes agentes coagulantes floculantes y dosis

Para realizar el proceso de coagulación-floculación, se propuso una secuencia de experimentos para elegir la sustancia que permitiera tener los mejores resultados con relación a la remoción de DQO y la formación de lodos derivados del mismo procedimiento.

Se analizaron cinco biopolímeros (goma de semilla de flamboyán, goma de semilla de mezquite, goma guar, goma de algarrobo y HPTAC-guar) y un agente químico (FeCl_3) como control o sustancia de comparación. En la propuesta experimental, se propuso modificar las dosis (25 mg /L, 50 mg /L, 75 mg /L y 100 mg /L) de cada uno de los agentes coagulantes-floculantes. Este rango de dosis fue elegido de acuerdo a los resultados mostrados en un trabajo especializado en coagulación-floculación (Carpenteiro-Urban *et al.*, 2010) con gomas naturales y un estudio preliminar con concentraciones desde 100 mg/L hasta 400 mg/L.

En todos los experimentos de coagulación-floculación se monitorearon parámetros fisicoquímicos (pH, turbiedad, conductividad y DQO) y parámetros microbiológicos (organismos coliformes totales y fecales) por los métodos reportados en las normas (NMX-AA-102-SCFI-2006, NMX-AA-113-SCFI-1999).

La determinación de estos parámetros solo se realizó con muestras tomadas al final de cada experimento que tuvo una duración total de 40 minutos que es el tiempo total del proceso antes descrito. Para realizar el análisis de las muestras se tomó un volumen de 10.0 mL desde el vaso del sistema de jarras.

4.2.3. Selección del agente coagulante floculante

El mejor agente se determinó a partir de los resultados de remoción de DQO. Esta selección fue realizada tomando en cuenta que este parámetro define una medición indirecta de la cantidad de materia orgánica presente en la muestra. Este factor ha sido utilizado ampliamente en muchos estudios similar para evaluar la eficiencia del tratamiento de ARM (Semerjian *et al.*, 2001; Bustos *et al.*, 2010; Beltán *et al.*, 2011; Carpinteyro-Urbán S. *et al.*, 2010). Cabe mencionar que solo se considero la remoción de DQO como factor fundamental para la determinación del mejor debido a que se pretende que en el proceso secuencial, sea este el parámetro que se vea mayormente disminuido por la coagulación-floculación.

Para la sustancia (tipo) que demostró tener los mejores porcentajes de remoción de DQO, se diseñó una nueva estrategia experimental para determinar el efecto de su concentración sobre el mismo parámetro (DQO). Cabe mencionar que se agregaron los porcentajes de eliminación de CF, CT y HH como factores adicionales a considerar en la elección de la concentración adecuada considerando los resultados mostrados en el primer procedimiento de selección de la sustancia.

Se evaluaron diferentes concentraciones del floculante coagulante en el proceso (25, 30, 40, 50 y 60 mg /L). Estas concentraciones corresponden a un intervalo centrado en la concentración probada en el experimento anterior (40 mg/L) que demostró tener mejores resultados de remoción de DQO. Los parámetros fisicoquímicos evaluados fueron los mismos que ya habían sido estudiados en el caso anterior: pH, conductividad, turbiedad y DQO; mientras que los parámetros microbiológicos fueron CT, CF y HH. Las variables que se mantuvieron constantes durante el proceso de coagulación-floculación fueron la agitación (120 rpm para coagulación y 15 rpm para floculación), temperatura (25 °C) y volumen (2.0 L).

Como en el caso anterior, la determinación de los parámetros a monitorear se realizó al final de cada experimento (40 minutos) con un volumen de muestra de 10.0 mL.

4.2.4. Modificación del pH en el proceso de coagulación floculación

El estudio del efecto del pH sobre la floculación coagulación se logro a través de la modificación del mismo, la cual se realizó empleando una lechada ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ al 4%). Los pH fijados en la muestra fueron 7, 8, 9, 10, 11 y 11.7. El ajuste de pH requirió agregar 0, 11.5, 36, 75, 130 y 180 mL de la lechada a las ARM para obtener los ajustes antes mencionados. Se realizó la prueba de jarras bajo las mismas condiciones de operación mencionadas en el punto 4.2.1.

4.3. Oxidación por ozono

El ozono aplicado se obtuvo usando un generador de ozono (de tipo corona) HTU500G (AZCO Industries Limited-Canada). La mezcla de oxígeno/ozono fue distribuida en el reactor mediante una cerámica poroso en la parte inferior del reactor. En la figura 5 se muestra una imagen del sistema de ozonación. El flujo empleado en dicha experimentación fue de 0.5 L/ min, las concentraciones aplicadas fueron alta (30 mg /L), media (15 mg /L) y baja (6 mg /L). Se uso un reactor de vidrio con una capacidad de volumen de 2 L, el cual contaba en la parte inferior con un disco poroso y válvulas de muestreo.

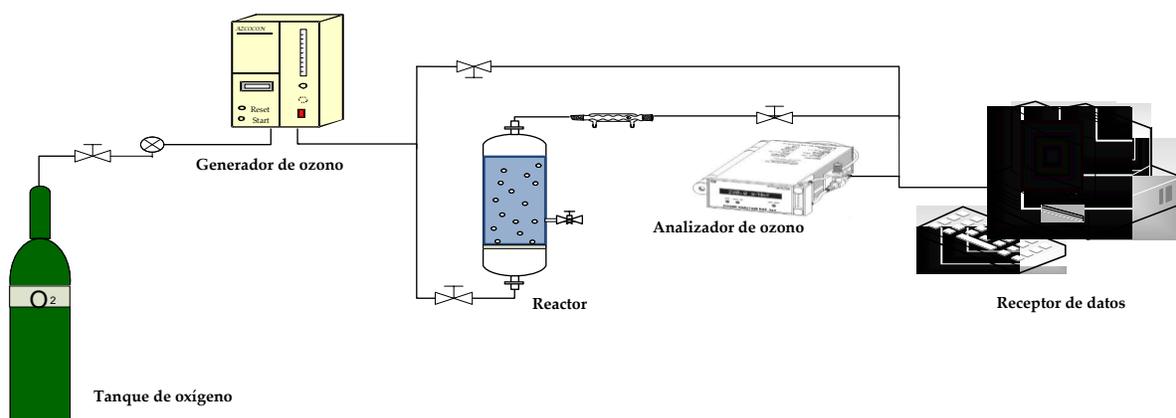


Figura 5. Sistema de ozonación: Tanque de oxígeno, generador de ozono, regulador de flujo, analizador de ozono, tarjeta de adquisición y computadora

4.3.1. Saturación del medio líquido sin materia orgánica

La determinación del régimen de operación del proceso de ozonación se lleva a cabo a través de un experimento de saturación de medio líquido. Para asegurar que no existan restricciones de transferencia de masa, se realizó la preparación del medio líquido (volumen de 1.0 L a pH neutro) al cual se le inyectó una corriente de ozono con una concentración que fue ajustada dependiendo de las condiciones del experimento. El proceso de oxidación se estudió en un medio líquido sin materia orgánica (agua destilada). Esto fue necesario para determinar el tiempo de saturación de ozono en la fase líquida con las condiciones de operación que se utilizaron para las pruebas con el ARM.

Se caracterizó la estabilidad del generador de ozono realizando una prueba de línea nula (medición de la concentración de ozono sin que el generador esté produciendo) y varias pruebas de estabilidad de producción (se midió la concentración de ozono a un valor fijo de producción). El ozono se generó a partir de oxígeno extra-seco al 99% de pureza con la finalidad de evitar la interferencia de los componentes producidos cuando se utiliza aire (principalmente óxidos de nitrógeno).

La reacción de saturación de ozono se realizó en el agua destilada para caracterizar la transferencia de ozono de la fase gaseosa a la fase líquida. Se realizaron las mediciones de la concentración de ozono tanto en la fase líquida como en la fase gaseosa. En la salida del reactor se instaló un sensor de ozono para tener control del grado de ozonación, consumo y descomposición del mismo. Las concentraciones de ozono utilizadas fueron 6, 15 y 30 mg /L por condiciones de seguridad de los usuarios. El sensor de ozono colocado a la salida del reactor contenía una interfaz a un equipo de cómputo donde se registró la concentración de ozono remanente a la reacción en el agua.

A partir de estos datos, se hizo un estudio de correlación entre el tiempo de saturación y la concentración de ozono, el cual permitió definir si el régimen de operación fijado por las condiciones de operación es cinético o difusivo.

4.3.2. Caracterización de la eficiencia de la aplicación de ozono sobre las ARM

El esquema de optimización propuesto se basó en el método de superficie de respuesta. Para lograr lo anterior y considerando el elevado número de variables involucradas en el proceso, se consideraron dos etapas de experimentación.

Primera etapa: Estudio preliminar para seleccionar las condiciones de ozonación basadas en el algoritmo de superficie de respuesta

Tabla 7. Serie de experimentos a realizar con el diseño experimental Box Behnken

Experimento	Factor 1: Concentración de ozono	Factor 2: pH	Factor 3: Tiempo de contacto con el ozono
1	6	4	20
2	6	7	20
3	6	7	30
4	6	10	20
5	30	4	20
6	30	7	10
7	30	7	30
8	30	10	20
9	15	4	10
10	15	4	30
11	15	7	20
12	15	7	20
13	15	7	20
14	15	10	10
15	15	10	30

El primer paso en la optimización de las condiciones de operación utilizó un diseño experimental con rangos amplios de distribución en las variables independientes. Se usó un diseño experimental Box Benken: este diseño se forma combinando factoriales 2^k con diseños de bloques incompletos, con lo cual se obtuvo la siguiente serie de

experimentos descrito en el Tabla 7. Las variables independientes fueron el pH (4, 7 y 11) que fue ajustado con HCl y Ca(OH)_2 2.0 N; la concentración de ozono (6, 15 y 30 mg/L) y el tiempo de contacto (10, 20 y 30 min). Las variables de respuesta en el alcance fisicoquímico fueron la remoción de DQO, turbiedad y el pH final. Además fueron medidas las remociones de CT, CF y HH al final de la reacción.

Segunda etapa: Selección de las condiciones óptimas de ozonación

En la segunda etapa experimental en la ozonación de las ARM, las variables consideradas fueron el pH (4, 7 y 11) el cual fue ajustado con HCl y Ca(OH)_2 2N y concentración de ozono (6, 15 y 30 mg/L). Estos parámetros se determinaron a partir de los resultados de la primera etapa experimental. Por otro lado, se consideró la toma de muestras del reactor de ozonación (10.0 mL) a tiempos determinados (5, 10, 15, 20, 25 y 30 min) para realizar el estudio de las dinámicas de descomposición de los parámetros fisicoquímicos y microbiológicos ya mencionados. Este estudio constituyó la base experimental para completar el estudio cinético y la correspondiente determinación de las constantes de velocidad generales del proceso de ozonación.

Se empleó el método de espectrofotometría UV-Vis con la finalidad de establecer indirectamente la cantidad de materia orgánica presente en el ARM y observar al menos de forma cualitativa la evolución de la naturaleza de la materia orgánica presente en la reacción.

El esquema anterior sirvió para definir la eficiencia en la remoción de materia orgánica total en la muestra tratada por coagulación-floculación. La muestra se centrifugó previamente a 1500 rpm durante 10 min para eliminar materia orgánica suspendida o no disuelta y poder utilizar el espectrofotómetro en su región lineal. Se compararon las áreas obtenidas en cada uno de los espectros. Se realizó un análisis de la variación de la DQO, turbiedad y conductividad de acuerdo a los métodos estándar.

Por otro lado, se evaluó la disminución de la carga microbiana, medida en términos de las concentraciones de los microorganismos patógenos (CT, CF y HH). En particular se hizo énfasis en la determinación de la concentración de los HH. Sin embargo por el volumen elevado de ARM que se requiere para su análisis, solo se realizó este estudio

en muestras obtenidas al principio y al final de la reacción de ozonación. Para la determinación de CT y CF se realizaron cinéticas microbianas a lo largo de la aplicación de la prueba de ozonación siguiendo el mismo esquema de muestreo ya descrito para la determinación de los parámetros fisicoquímicos.

Las técnicas de análisis son las establecidas en las NOM referenciadas en el Tabla 6. Las variables que se mantuvieron constantes en el proceso de ozonación fueron la temperatura (25 °C), el volumen (5.0 L) y el flujo del gas (0.5 L/min) que fue determinado del estudio del tipo de régimen fijado para el reactor.

4.4. Acoplamiento del proceso de coagulación floculación y ozonación

En esta etapa experimental se realizó el acoplamiento de los procesos, tomando en cuenta las condiciones de trabajo con las cuales se obtuvieron los mejores resultados en cada proceso estudiado previamente por separado.

4.4.1. Coagulación floculación (prueba de jarras)

Esta prueba se realizó siguiendo la metodología mencionada en el punto 4.2.1. El agente empleado fue el HPTAC-guar a una concentración de 25 mg/L y 30 mg/L. Dichas concentraciones fueron con las cuales se obtuvieron las mayores remociones de parámetros fisicoquímicos (DQO principalmente) y microbiológicos (CT y CF) previamente.

4.4.2. Acoplamiento de los procesos

Una vez que el ARM fue tratada mediante la coagulación floculación, se trabajó con un volumen de 1 L de agua (el cual había sido establecido en la fase de ozonación), esta agua fue inyectada con ozono, manejando como variables la concentración de ozono (15 y 30 mg/L), el pH (7 y 11) el cual fue ajustado con NaOH 2 N. El flujo se mantuvo constante a 0.5 L/min. Se decidió cambiar el agente para modificar el pH debido a la interferencia que el Ca(OH)_2 produjo en la determinación de la DQO. Debido a que los efectos adicionales en el proceso de coagulación-floculación por la presencia de este hidróxido no fueron realmente relevantes, se decidió sustituirlo por un hidróxido que no provocará el aumento de turbiedad artificial que si tiene el Ca(OH)_2 .

Análisis físicoquímicos. Se empleó un método de espectrofotometría UV-Vis con la finalidad de establecer indirectamente la cantidad de materia orgánica presente en el ARM. Este esquema sirvió para definir la eficiencia en la remoción de materia orgánica total en la muestra tratada mediante el acoplamiento de los procesos. La muestra se centrifugó previamente a 1500 rpm durante 10 min para utilizar el espectrofotómetro en su región lineal. Se compararon las áreas obtenidas en cada uno de los espectros y se utilizaron como medición indirecta de la cantidad de materia orgánica.

Se realizaron análisis de la variación de DQO, turbiedad y conductividad de acuerdo a los métodos estándar, se evaluaron los valores obteniendo muestra cada 5 min durante la cinética hasta completar una hora de tratamiento.

Análisis microbiológicos. Se evaluó la disminución de la carga microbiana, considerando principalmente los microorganismos patógenos (CT y CF). Se realizaron cinéticas microbianas a lo largo de la aplicación de la prueba de ozonación, tomando muestras cada 5 minutos hasta completar la hora de tratamiento.

Las técnicas de análisis son las establecidas en las Normas Mexicanas. Las variables que se mantuvieron constantes en el proceso fueron la temperatura, el volumen y el flujo del gas.

Análisis de Huevos de helmintos. En esta fase se utilizaron aguas sintéticas, la cuales se generaron realizando la cuenta de los HH contenidos en una muestra obtenida directamente del intestino de un cerdo y ajustando concentración a 450 HH/L. Posteriormente se realizó el proceso de coagulación floculación empleando el HPTAC-guar manteniendo constante la concentración del coagulante – floculante a 30 mg/L y variando el pH del agua a 7 y 11 (el pH 11 fue ajustado empleando NaOH 2 N).

La ozonación se realizó empleando un flujo de 0.5 L/min, teniendo la concentración de ozono como variable (15 y 30 mg/L), con un tiempo de contacto de 1 hora. Al término del acoplamiento se realizó la cuenta de HH mediante el método establecido en norma (NMX-AA-113-SCFI-1999). Las combinaciones con las que se trabajaron se muestran en la tabla 8.

Tabla 8. Combinaciones de tratamientos en el acoplamiento de los procesos para la eliminación de HH

Agente	pH	Concentración de Ozono (mg/L)
HPTAC-guar	7	15
HPTAC-guar	7	30
HPTAC-guar	11	15
HPTAC-guar	11	30
FeCl ₃	7	15
FeCl ₃	7	30
FeCl ₃	11	15
FeCl ₃	11	30

Este diseño experimental se puede considerar un estudio de tipo factorial de dos variables con dos niveles. Si bien este estudio es más detallado que los anteriores, se debe notar que solo se realizó esta clase de composición debido a la bajo número de variables y niveles definidos en esta parte de la experimentación.

4.4.3. Modelado por la técnica de superficie de respuesta

La técnica de superficie de respuesta ha sido utilizada recientemente para obtener aproximaciones por modelos cuadráticos de las variables monitoreadas de muchos procesos. Este método consiste en tomar en cuenta la contribución de las variables independientes de un modelo en particular, para poder generar una aproximación por un modelado basado en el concepto de mínimos cuadrados no lineales. El modelo generalmente tiene una estructura que genera una respuesta cóncava o convexa que puede dar lugar a una segunda etapa de optimización, la cual se puede obtener por algoritmos sencillos como el gradiente descendente.

En general, si el experimento asociado a un estudio depende de dos variables, una propuesta de modelo completamente determinado esta dado por:

$$y = a_1 + a_2x_1 + a_3x_2 + a_4x_1x_2 + a_5x_1^2 + a_6x_2^2$$

Donde x_1 y x_2 son las variables independientes e y es la variable a monitorear. Las constantes a_i son los parámetros a determinar por el principio de mínimos cuadrados ya comentado.

Cuando el número de variables independiente se incrementa, también es posible generar un modelo aproximado, aunque se agranda también la complejidad del cálculo correspondiente dado que ahora el modelo tiene la siguiente estructura

$$y = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 + a_4x_1x_2 + a_5x_1x_3 + a_6x_2x_3 + a_7x_1^2 + a_8x_2^2 + a_9x_3^2$$

Donde las variables consideradas tienen significado similar al presentado anteriormente.

Una vez que se han calculado los parámetros asociados al modelo, es posible aplicar algún posible método de optimización estática para obtener las condiciones de operación óptimas en el experimento del cual provienen los datos. Así por ejemplo, la siguiente ecuación algebraica describe las condiciones óptimas de reacción (al menos bajo el método de superficie de respuesta) obtenidas por el método descrito de gradiente descendente:

$$\begin{bmatrix} pH^{opt} \\ O_3^{opt} \\ T^{opt} \end{bmatrix} = - \begin{bmatrix} 2a_7 & a_4 & a_5 \\ a_4 & 2a_8 & a_6 \\ a_5 & a_6 & 2a_9 \end{bmatrix}^{-1} \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{bmatrix}$$

Donde pH^{opt} representa el pH óptimo, O_3^{opt} sería la concentración de ozono correspondiente y así para el tiempo de reacción en el proceso de ozonación, solo por mencionar un ejemplo. Este método fue aplicado en varias etapas del proceso con la intención de obtener las mejores condiciones de operación posibles en el proceso combinado utilizado en esta tesis.

RESULTADOS

4.5. Agua residual

4.5.1. Muestreo del agua residual

La toma de muestra se llevó a cabo en el tanque desarenador de la planta de tratamiento de aguas residuales de San Juan Ixhuatepec. Se realizaron dos diferentes muestreos para llevar a cabo esta parte experimental. Los muestreos fueron en días y horarios aleatorios (Agosto 2011, 10:00 h; Septiembre 2011, 12:00 h).

4.5.2. Caracterización del agua residual

Los resultados de la caracterización del ARM realizada por el laboratorio certificado de la Universidad Autónoma Metropolitana se muestran en la Tabla 9.

Tabla 9. Caracterización de las ARM

Parámetro (Unidades)	Valores	
	Lote 1	Lote 2
pH (unidades)	6.76	7.49
Turbiedad (FAU)	141	107
Sólidos totales (mg/L)	890.90	N/A
Conductividad (μ s)	1,335	1,982
Color (Pt/Co)	1,450	N/A
DBO ₅ (mg/L)	403.76	N/A
Dureza (mg/L)	258.21	N/A
DQO (mg/L)	970.0	825.00
SAAM (mg/L)	11.61	N/A
Al (mg/L)	-	-
Cr (mg/L)	<0.01	N/A
Fe (mg/L)	0.247	N/A
Pb (mg/L)	0.078	N/A
Potencial Z (mV)	15.73*	N/A
Coliformes totales (NMP/100mL)	2.8×10^7	7.2×10^6
Coliformes fecales (NMP/100mL)	8.48×10^6	5.5×10^4
Huevos de helmintos (HH/L)	470	12

Los parámetros analizados en el segundo lote de ARM fueron los considerados de mayor importancia y monitoreados a lo largo de la experimentación de este trabajo.

En este análisis, las concentraciones de DQO fueron 2 veces mayor a los valores reportados para otras ARM de efluentes de la Ciudad de México (Mijaylova *et al.*, 1996). Cabe mencionar que las concentraciones de los HH fueron 10 veces mayores en el mismo estudio. En este sentido, las muestras de ARM de este estudio se consideraron altamente contaminadas.

La elección de la sustancia elegida como depende de varios parámetros. Una de las técnicas mayormente utilizadas para elegirlo es el potencial Z. El potencial Z se midió para el diseño de sistemas de coagulación-floculación. La medición de este parámetro es una manera efectiva de controlar el comportamiento del coloide puesto que indica cambios en el potencial de la superficie y las fuerzas de repulsión entre las partículas coloidales (Sincero y Sincero, 2003). El valor del potencial Z fue positivo (15.73) al pH original del ARM, lo cual indica que la carga neta del ARM es positiva por lo que los contaminantes podrían ser precipitados con floculantes aniónicos. Esta característica es adecuada para llevar a cabo la coagulación-floculación empleando gomas naturales.

4.5.3. Evaluación del contenido de materia orgánica presente en el agua residual

Generalmente el tratamiento de AR son diseñados para remover eficientemente materia orgánica, nutrientes y la remoción de microorganismos patógenos específicos (Jamwal y Mittal, 2010).

La determinación de la DQO de una muestra del agua residual dio como resultado una concentración promedio de 850 mg /L. Si bien este valor de carga orgánica no está considerado como alto, para el tipo de AR, este valor no es común.

Por otro lado, las determinaciones del espectro de UV/Vis mostraron una composición mixta (Figura 6) dado que existen compuestos que absorben en el rango visible del espectro, lo que le confiere a las ARM un color característico. Por otro lado, se evidencia la presencia de un grupo amplio de compuestos que absorben en el rango del UV, lo que demuestra además la presencia de grupos contaminantes de origen orgánico que no son regularmente encontrados en las ARM. Tales condiciones motivan

aún más el uso de esquemas secuencial combinados de métodos físicos y químicos principalmente.

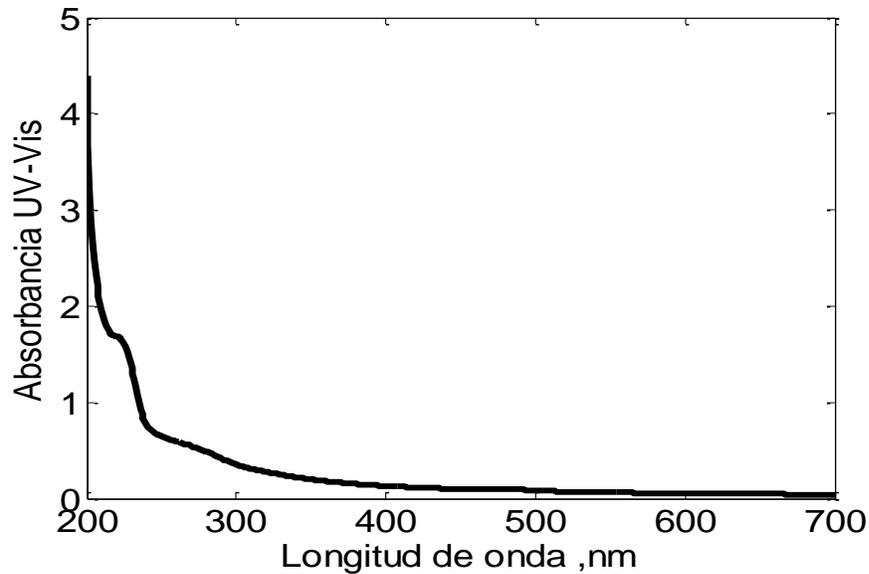


Figura 6. Absorbancia en el espectro UV/Vis de las ARM como fueron obtenidas de la planta de tratamiento de aguas

4.5.4. Caracterización microbiológica del agua residual

Generalmente la concentración de CF en aguas municipales se encuentra en un rango de 10^{-7} – 10^{-8} UFC/ 100mL, lo cual se reduce aproximadamente 2 log durante los tratamientos convencionales (Mara, 2001; Abdel-Shafy *et al.*, 2004; Foppen y Schijven, 2005).

La cuenta microbiana del ARM mostró un valor elevado de CT y CF. Los CT en la muestra fueron de 2.8×10^7 NMP /100 mL y 8.4×10^6 para CF, lo cual fue significativamente mayor a lo obtenido en estudios realizados por otros investigadores (Milaylova *et al.*, 1996; Beltrán *et al.*, 2011; Bustos *et al.*, 2010). Estos valores fueron obtenidos por mediciones promedio de las muestras obtenidas en los diferentes días de muestreo.

Por otro lado, el número de HH que se encontró en uno de los lotes (470 HH /L) debe ser destacado. Esta concentración no corresponde a lo reportado para México en

zonas rurales que es de 330 en zonas peri-urbanas (Jiménez, 2007) y es mucho mayor a lo encontrado en zonas urbanas que se define por un rango de 6 a 98 HH /L en ciudades. Adicionalmente, el valor obtenido de concentración de HH en este estudio fue superior a lo obtenido en otros estudios (García *et al.*, 2008; Campos-Reales-Pineda *et al.*, 2008).

Lo anterior sugiere que a la planta de tratamiento de aguas residuales podrían estar llegando efluentes clandestinos o anónimos de instalaciones hospitalarias o mataderos (incluso cuando se supone se reciben aguas residuales municipales exclusivamente).

Es conocido que los HH así como otros contaminantes biológicos presentan variaciones a lo largo de las estaciones o temporadas del año así como la hora del día (Mijaylova *et al.*, 1996). Esto explica también que las muestras de ARM estudiadas mostraran concentraciones de HH desde 12 hasta 470 HH / L.

Las especies de HH encontradas en las muestras de ARM fueron *Diphyllobotrium latum*, *Ascaris lumbricoides*, *Hymenolepis nana* y *Toxocara canis*. Una breve descripción de cada tipo de especie encontrada se menciona a continuación:

Diphyllobotrium latum cuyo huevo mide de 67 a 71 micras de longitud y de 40 a 51 micras de ancho (Soulsby, 1987). Los peces de lagos están a menudo infectados por este gusano (Brown, 1985). En el ser humano, estos organismos pueden conducir a síntomas abdominales inespecíficos y un pequeño porcentaje de los casos desarrolla en anemia macrocítica hipocrómica (Figura 7a) (Soulsby, 1987).

Por otro lado, los huevos de *Ascaris lumbricoides* tienen un tamaño de 45 a 75 micras de largo y de 35 a 50 micras de ancho (OMS, 2004). El síntoma más común en los pacientes infectados es dolor abdominal vago; las larvas llegan a causar sensibilización en el huésped causando reacciones tales como infiltraciones pulmonares, ataques de asma y edema en los labio (Figura 7b) (Brown, 1985).

Los huevos de *Hymenolepis nana* tiene un tamaño de 30 a 44 micras (OMS, 2004), este parásito tiene un ciclo de autoinfección interna. Los casos leves suelen ser asintomáticos, las formas larvarias pueden irritar y hasta destruir las vellosidades de la

pared intestinal, causando enteritis leve, dolor abdominal, nauseas, vómito, pérdida de peso, diarrea, nerviosismo y dolor de cabeza entre otros (Figura 7c) (Romero, 1993).

Finalmente el huevo de *Toxocara canis* mide 90 micras de largo y 75 de ancho (Brown, 1985). La toxocariasis es un síndrome clínico que es causado por la invasión de vísceras humanas por larvas, estos parásitos son gusanos de perros y gatos. En el hombre las larvas liberadas penetran en la membrana de la mucosa intestinal y viajan hasta el hígado, pulmones y otros órganos. La enfermedad se presenta en niños menores de 4 años de edad (Figura 7d) (Brown, 1985).

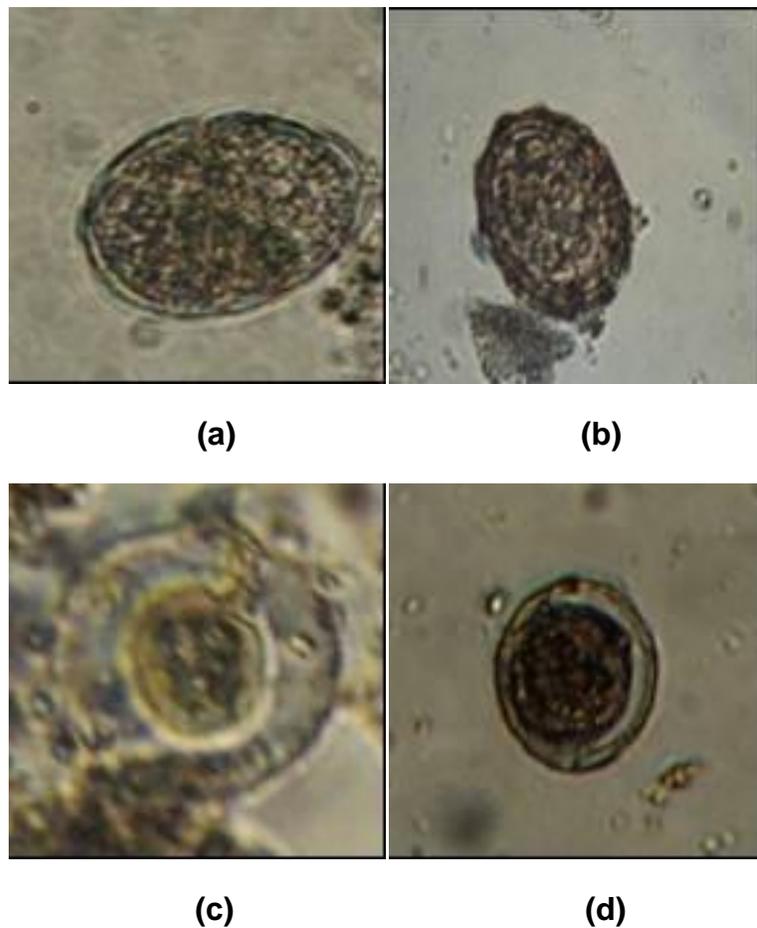


Figura 7. Micrografías de HH encontradas en las muestras de ARM

Mijaylova *et al.* (1996) reportaron predominancia de huevos de *Ascaris* en un rango de 20-52 HH /L, sin embargo *Enterobius spp*, *Hymenolepis nana*, *Taenia spp*, *Necator spp*, y *Trichuris sp* también fueron detectadas en concentraciones de 0-8 HH /L.

La causa por la que los HH son tan resistentes a condiciones ambientales extremas es por su composición química y física de su cubierta, la cual consta de tres o cuatro capas:

- Una Capa protéica externa
- Una capa quitinosa
- Una capa de lípidos interna (membrana vitelina)
- Capa uterina (presente solo en algunas formas)

4.5.5. Efecto del pH en la sedimentación del agua residual

El aumento del volumen de los lodos generados en el tratamiento de las aguas en su mayoría ha dificultado la adopción del proceso de coagulación-floculación como una estrategia de tratamiento de aguas residuales. El pH del agua residual también es un factor que ha limitado la aplicación extensiva de este método.

En este estudio se observó que la formación de lodos por sedimentación fue directamente proporcional al incremento del pH del agua. En los pH de 7, 8 y 9 la formación de lodos a los 5 min fue de 0.5 – 0.8 mL /L, mientras que a los 60 min se observó una producción de 6, 7 y 8.8 mL /L respectivamente. En los pH de 10, 11 y 12 la producción de lodos aumentó significativamente iniciando con 45, 150 y 300 mL /L respectivamente y al final de los 60 min hubo una compactación de los lodos terminando en 34, 90 y 170 mL /L (Figura 8). Después del minuto 15 en los pH más alcalinos se observó una etapa de compresión o compactación de los lodos.

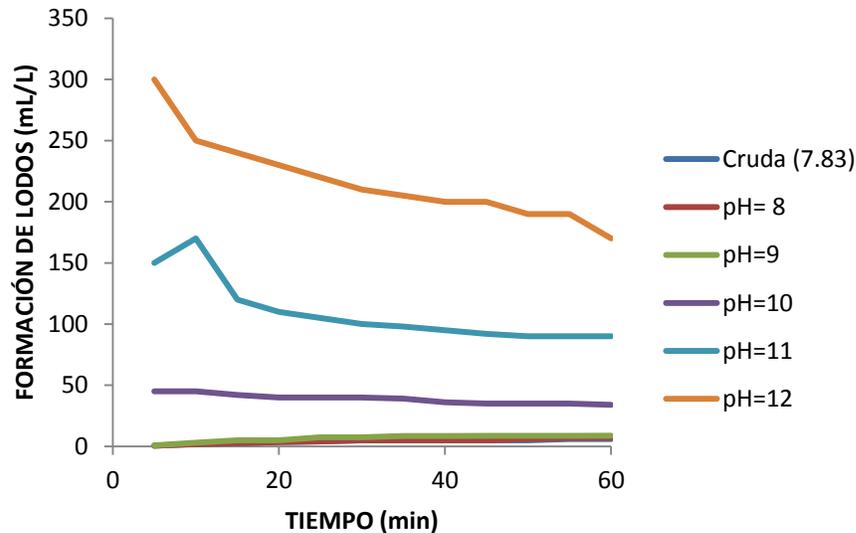


Figura 8. Efecto del pH en la sedimentación del ARM

A partir de los resultados anteriores, se puede concluir que cuando el pH de las ARM se alcaliniza existe un exceso de iones OH^- lo cual hace que los iones que se encuentran presentes en el agua se precipiten en forma de flocúlos, ocasionando que las partículas coloidales presentes sean atrapadas y sufran una co-precipitación (Wang *et al.*, 2005). Por ello cuando el pH se alcaliniza a pH 11 y 12 existe una mayor saturación de OH^- y se produce mayor cantidad de lodos.

4.6. Coagulación y floculación

4.6.1. Coagulación-floculación con diferentes agentes coagulantes floculantes y Dosis

Los parámetros analizados para la selección tanto de la goma natural como de la dosis fueron principalmente la DQO y la turbiedad. La goma natural con la cual se obtuvo una mayor remoción de DQO (45.6 %) y de turbiedad (19.3 %) fue la HPTAC-guar a una concentración de 50 mg /L; siendo estos valores de remoción mayores a los obtenidos al haber empleado FeCl_3 (0% y 39.7 % para turbiedad y DQO respectivamente). También se observó que la mayor remoción microbiológica se obtuvo al emplear goma de mezquite y HPTAC-guar a una concentración de 100 mg /L, llegándose a eliminar en su totalidad los CT y CF (Tabla 10).

Tabla 10. Porcentaje de remoción de contaminantes en las ARM mediante el proceso de Coagulación floculación con diferentes gomas naturales

Goma Natural o Sal	Concentración (mg L ⁻¹)	Remoción				Formación de Lodos (mL/ L)
		DQO	Turbiedad	CT	CF	
Flamboyán (<i>Delonix regia</i>)	25	1.92	11.32	0	0	0
	50	0	1.05	0	9.83	0
	75	0	0	65.69	0	0
	100	0	0	6.94	11.65	0.1
Mezquite (<i>Prosopis laevigata</i>)	25	0	20.75	0	0	0
	50	8.8	2.6	72.02	0	0
	75	0	0	90.24	83.87	0
	100	0	0.98	100	100	0.2
Goma guar	25	15.28	19.8	0	0	0
	50	4.4	3.47	67.52	37.18	0
	75	0	0	41.83	84.95	0
	100	0	0	81.84	100	0.3
Algarrobo (<i>Locust bean</i>)	25	0	10.38	0	0	0
	50	25	9.6	0	14.10	0
	75	0	1.37	51.22	0	0
	100	0	0	52.78	99.3	0.5
HPTAC-guar	25	5.77	19.8	0	0	0
	50	45.6	19.13	42.30	62.39	0
	75	0	0	66.83	100	0
	100	0	0	100	100	0.2
FeCl ₃	25	0	0	0	0	0
	50	39.7	0	93.46	8.83	3
	75	24.51	0	83.74	100	3
	100	42.2	0	61.11	20.39	1

Cuando la dosis óptima del agente es rebasada, el efecto en la remoción de parámetros fisicoquímicos es inversa, ya que en lugar de obtenerse remoción de estos parámetros, se observó un aumento de los mismos, Carpinteyro-Urbán (2010) reportó que se cree que los biopolímeros podrían aportar suficiente carga orgánica y en lugar de beneficiar éstos incrementarían la DQO de las aguas tratadas.

Los resultados obtenidos mostraron que la mayor remoción de la DQO y turbiedad se observa al utilizar HPTAC-guar a 50 mg /L y que la remoción de microorganismos a esta concentración es mayor al 40%. Por lo anterior, se consideró trabajar con esta goma con concentraciones cercanas a los 50 mg /L ya que este proceso será acoplado posteriormente a la ozonación, lo cual se espera contribuya a la eliminación de la DQO remanente y la desinfección de las ARM, incluyendo la eliminación de los CF, CT y HH.

Beltrán *et al.*, (2011) han reportado remoción de los organismos coliformes de entre el 96 y el 94 % empleando una goma natural extraída de *Moringa oleífera*. Sin embargo, la cantidad de organismos coliformes reportados en su trabajo fue de 400 – 800 UFC (100 mL)⁻¹, mientras que las encontradas en las ARM tratadas en este trabajo fueron de 2.7×10^7 y 8.48×10^6 UFC /100 mL.

Para explicar el efecto negativo que tiene el incrementar la concentración del coagulante, Wang *et al.* (2005) dividieron la relación que existe entre la dosis del coagulante y la desestabilización de los coloides:

- **Zona 1:** No existe suficiente coagulante para lograr la desestabilización de los coloides.
- **Zona 2:** Hay suficiente coagulante para permitir que se tenga lugar a la desestabilización de los coloides.
- **Zona 3.** El exceso de concentración del coagulante puede dar lugar a la revocación de la carga y estabilizar las partículas coloidales
- **Zona 4.** Es solo en el caso del uso de sales metálicas, en donde hay sobresaturación con OH⁻ y las partículas coloidales sufren co-precipitación

Así, se puede concluir que cuando se elige una concentración de HPTAC-guar entre 25 y 50 mg/L, el proceso se encuentra en la denominada zona 2. Se hace mención

especial solo de esta goma debido a que los resultados de remoción de DQO, de CT y CF fueron los más altos en comparación con todos los otros floculantes-coagulantes analizados.

4.6.2. Selección del agente coagulante floculante y su dosis

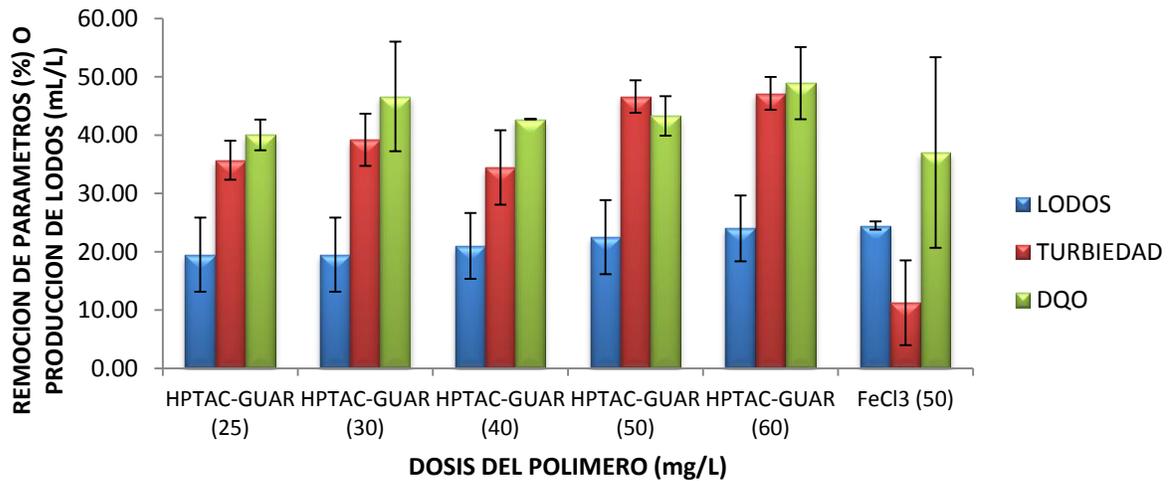
Los parámetros analizados para la selección tanto de la goma natural como de la dosis fueron principalmente la DQO y la turbiedad; la goma natural con la cual se obtuvo una mayor remoción de DQO (45.6 %) y de turbiedad (19.3 %) fue la HPTAC-guar a una concentración de 50 mg /L; siendo estos valores de remoción mayores a los obtenidos al haber empleado FeCl_3 . También se observó que la mayor remoción microbiológica se obtuvo al emplear goma de mezquite y HPTAC-guar a una concentración de 100mg /L, llegándose a eliminar en su totalidad los CT y CF

De las 5 dosis de HPTAC-guar a las cuales se trabajó, la mejor remoción de DQO, turbiedad y organismos coliformes se obtuvo al emplear la goma natural a una concentración de 50 y 60 mg /L. Sin embargo una de las mejores remociones de HH se obtuvo al emplear 30 mg /L de la goma natural, concentración a la cual los demás parámetros fisicoquímicos medidos fueron cercanos a los obtenidos en las concentraciones de 50 y 60 mg /L. Los resultados obtenidos muestran que las remociones obtenidas con la goma natural fueron mayores a las obtenidas con el FeCl_3 , Aguilar *et al.*, (2005) reportaron eficiencias de remoción de DQO del 86 % empleando sales de Hierro a una dosis de 100 mg /L.

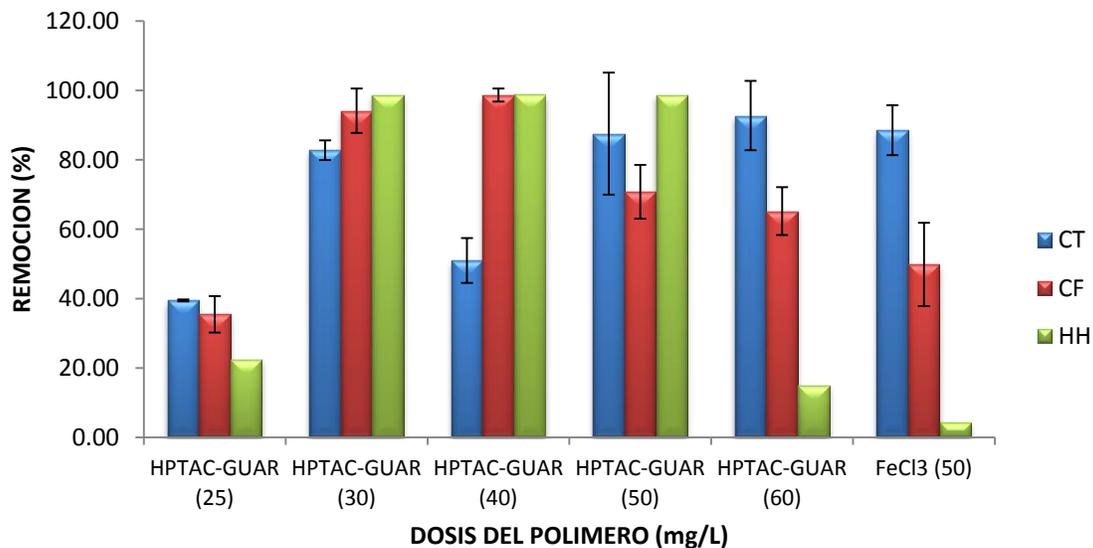
No se observaron diferencias significativas cuando la concentración de la goma HPTAC-guar varía entre 25 – 60 mg /L (Figura 9). Particularmente las remociones de DQO fueron similares en todos los casos considerados en esta experiencia (Figura 9a). Sin embargo todos los indicadores microbiológicos fueron removidos cuando se utilizó la goma entre 30 y 50 mg /L (Figura 9b). Los HH fueron eliminados en un 98 % en ambas concentraciones de la goma, mientras que los CT y CF fueron removidos en un 82 y 94 % cuando se trabajó a una concentración de 30 % la goma y 87 y 31 % cuando la concentración fue al 50 %.

La dosis seleccionada de la goma fue 30 mg /L bajo dos importantes criterios:

- Cuando se eleva la concentración de goma HPTAC-guar por encima de 50 mg/L, se añade DQO “artificial” al experimento.
- Cuando se incrementa la concentración de goma HPTAC-guar en la experimentación los costos del proceso se incrementan.



(a)



(b)

Figura 9. Remoción de parámetros fisicoquímicos (a) y microbiológicos (b) en el ARM después del proceso de coagulación – floculación usando HPTAC-guar

Cabe mencionar que los lodos generados en todos los experimentos reportados en esta sección no superaron los 30 mL/L de ARM. Este valor es menor que el mejor resultado obtenido con el $\text{Fe}(\text{Cl})_3$.

Aguilar *et al.* (2005) reportaron eficiencias de remoción de DQO del 86 %, 89 % y 77 % al emplear $\text{Fe}_2(\text{SO})_4$, $\text{Al}_2(\text{SO})_4$ y PAX-18 respectivamente como coagulantes, todos estos a concentraciones de 100 mg/L y combinados con poliacrilamida. Este estudio demostró que se pueden alcanzar remociones similares a las mencionadas por otros autores con un consumo menor del coagulante y sin el uso de materiales considerados como peligrosos o tóxicos (acrilamida).

4.6.3. Modificación del pH en el proceso de coagulación floculación

En el proceso de coagulación-floculación es muy importante el control del pH, ya que la coagulación se produce dentro de un rango específico para cada coagulante. Con la dosis y tipo de coagulante ya establecido previamente, el pH se varió de 7.7 a 9.4. Este rango se eligió dado que estudios previos demostraron que en ese rango se observar cambios relevantes en la formación de lodos y en el cambio de turbiedad del ARM.

Este estudio se desarrolló usando HPTAC-guar y $\text{Ca}(\text{OH})_2$. El $\text{Ca}(\text{OH})_2$ por una parte modifica el pH, además de ser utilizado como un coagulante. El $\text{Ca}(\text{OH})_2$ históricamente ha sido usado en el tratamiento de aguas por múltiples razones pero sobre todo, tiene la ventaja inherente de que no contribuye al aumento de la salinidad. Por otra parte, además de su impacto económico positivo en términos de costo, la cal actúa efectivamente como precipitante de fosfatos, metales traza y bacterias; además de ser coagulante para la eliminación de material coloidal suspendido en las aguas residuales municipales (Semerjian *et al.*, 2001).

Mientras que HPTAC-guar para esta experiencia fue usado como floculante, a una concentración fija de 25 mg/L. La remoción de DQO en el pH neutro (sin modificación del pH) fue del 11,7 %. Sin embargo, cuando se ajusta el pH a 9.4, dicha remoción se incrementó hasta un 50 %. Los resultados obtenidos en esta parte del estudio mostraron una relación directa entre el aumento de volumen del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y la remoción de DQO (Figura 10). Este resultado es significativo para el uso de la goma HPTAC-

guar debido a que el uso de un co-floculante enmascara o reduce la eficiencia debido a la presencia del producto natural.

La remoción en la turbiedad mostró un comportamiento similar al obtenido para la DQO (del 17 al 43 % cuando el pH se varió desde 7.7 hasta 9.4). La adición de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ aumentó la remoción de todos los parámetros controlados en comparación con los casos en los que se usó sólo el HPTAC-guar como coagulante – floculante (DQO 36 a 47 %, turbiedad del 37 al 42 %). Sin embargo, se observó el mismo efecto de forma negativa del uso de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en relación con el aumento de los lodos (15 a 50 mL /L cuando el pH se ajusta a su valor más bajo al más alto) (ver Figura 10a).

Otro aspecto importante del uso de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ es el apreciable grado de desinfección que ocurre en el proceso (Semerjian *et al.*, 2003). Se observó que la disminución de los indicadores microbiológicos se vio favorecida al emplear la goma natural y el $\text{Ca}(\text{OH})_2$, el pH mostró una relación directa en la eliminación de los CT (de 24 a 71.5 %) y HH (100 %) (ver Figura 10b).

En general, se mejoraron las remociones de todos los indicadores microbiológicos cuando ambos coagulantes (HPTAC-guar y $\text{Ca}(\text{OH})_2$) se usaron en la reacción. En efecto, la variación del pH mostró una relación directamente proporcional con la eliminación de los CT (24 a 71,5 %) y HH (100 %) (Figura 9b). Lo anterior se corroboró con un modelado simple por regresión de mínimos cuadrados donde se obtuvo un índice de correlación de $r=0.8$. Si bien este valor no es excepcionalmente bueno, se considera que la propagación de errores experimentales y las características de las determinaciones microbiológicas afectan el cálculo del modelo, lo que justifica este resultado.

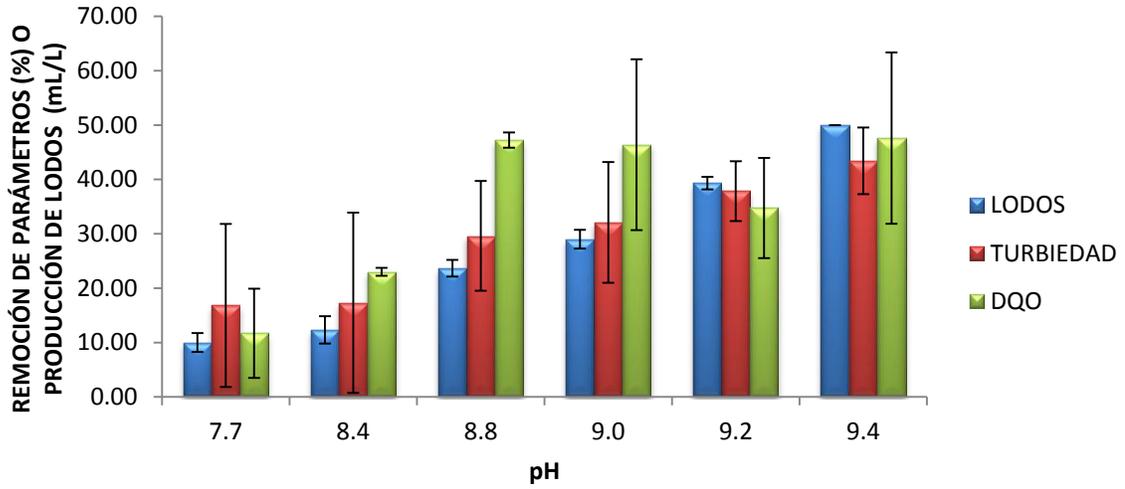
En (Semerjian *et al.*, 2003), se ha reportado que a pH 9.6 los organismos coliformes se reducen en un 62.63 %, cuando el pH es modificado a 11.2 éstos valores se incrementan a 99.98 %. Mientras que a pH 11.0 – 11.5 y a un tiempo de contacto de 4 h las bacterias se inactivan completamente. A pesar de que el modelo experimental utilizado en este estudio es diferente, los resultados concuerdan en general con los mostrados anteriormente en (Semerjian *et al.*, 2003).

En general la mayor eliminación términos de los parámetros medidos se obtuvo trabajando a un pH de 9.4. Aguilar *et al.* (2005) informaron que cuando se trabaja con sales de hierro y aluminio para modificar el pH se alcanza un pH máximo en el que el proceso es mejorado, el cual en el caso de dicho estudio se determinó a pH 7, a pH más altos la eliminación de la DQO fue disminuida. En este caso, el uso de la goma natural tiene un efecto similar sin la adición de compuestos inorgánicos que podrían dar lugar a la formación de compuestos tóxicos y solubles que no podrían ser removidos del ARM por técnicas de coagulación-floculación.

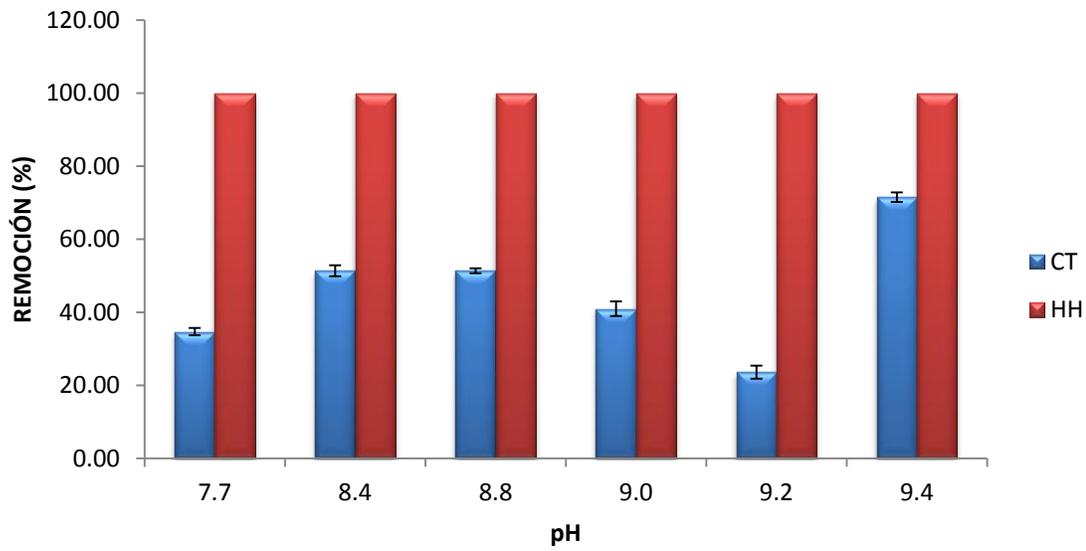
La naturaleza de la HPTAC-guar así como de la materia orgánica presente en las ARM es la característica que permite explicar porque se obtuvieron mejores resultados de remoción de la DQO. Particularmente, la naturaleza iónica de esta goma atrae los elementos no solubles de materia orgánica por efectos electrostáticos.

Más aún, la especificidad de la concentración de la HPTAC-guar que promovió el mejor porcentaje de remoción de DQO, permite confirmar que no solo la naturaleza del floculante-coagulante es relevante sino la relación entre las concentraciones iniciales de la misma y la DQO. En estudios preliminares como el de Carpinteyro-Urbán (2010), se demostró que los dos factores discutidos con anterioridad son dos aspectos claves en la eficiencia de remoción de DQO.

Cabe mencionar que a pesar de que se podría creer que, una mayor concentración de la goma podría aumentar la eficiencia de remoción de DQO, también se ha demostrado que la goma HPTAC-guar agrega DQO artificialmente que tiene el efecto de reducir esa misma eficiencia. Todas estas condiciones motivaron el estudio detallado presentado en esta sección de la tesis.



(a)



(b)

Figura 10. Remoción de parámetros fisicoquímicos (a) y microbiológicos (b) en el ARM usando $\text{Ca}(\text{OH})_2$ como coagulante y HPTAC-guar como floculante

4.7. Oxidación por ozono

4.7.1. Saturación del medio líquido sin materia orgánica

Para evaluar si el proceso de ozonación se llevaría a cabo sin considerar los procesos difusivos dentro del reactor, se realizó una prueba conocida como saturación del reactor. Para realizar este estudio, se monitoreo la concentración de ozono a la salida del reactor cuando solo se colocó agua destilada en él. Esta prueba se repitió una decena de ocasiones para calcular la pendiente sobre la curva generada por el monitoreo de la concentración, la cual comúnmente es conocido como ozonograma. Estas pendientes fueron muy similares entre ellas (0.05 s^{-1}) lo cual sirvió para evidenciar que no existe dependencia del tipo de difusor utilizado en la reacción. Uno de estos ozonogramas es mostrado en la figura 11. Al procedimiento antes descrito se le conoce como determinación del régimen de reacción, el cuál puede ser difusivo o cinético. En esta ocasión, el régimen fue del tipo cinético, lo cual resulta favorable para las condiciones del experimento ya que simplifica las argumentaciones en cuanto a repetitividad y confiabilidad de los resultados.

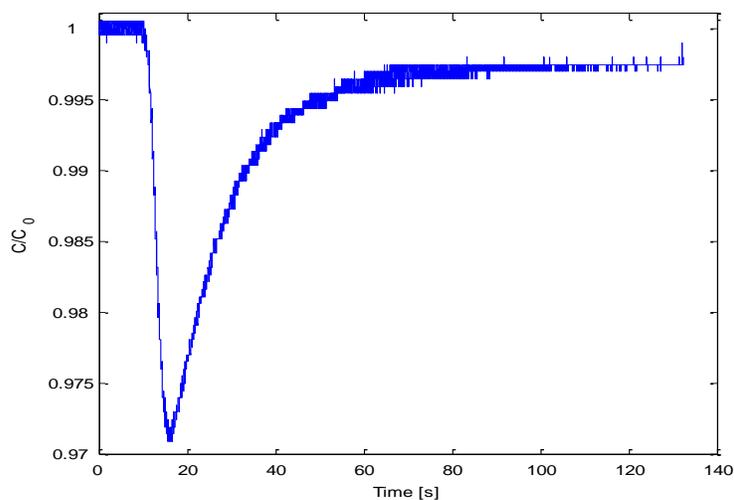


Figura 11. Muestra de una ozonograma utilizado para realizar la determinación del régimen de reacción para las pruebas de ozonación

4.7.2. Caracterización de la eficiencia de la aplicación de ozono sobre las ARM

En el proceso de ozonación, la naturaleza de los compuestos presentes en el agua residual puede determinar el grado de reactividad con el ozono. Los componentes con grupos funcionales específicos (anillos aromáticos) son propensos al ataque por ozonación, mientras que otros compuestos (alcoholes, aldehídos, etc.) pueden considerarse resistentes al ataque del ozono. Cuando la ozonación se aplica en agua residual, se pueden llevar a cabo numerosas series de reacciones paralelas y en serie dependiendo de la complejidad del agua (Beltrán, 2004).

La calidad del agua residual se evaluó al inicio del proceso, con la finalidad de conocer las condiciones iniciales para desarrollar el proceso de ozonación. De la misma forma, al término del tratamiento por ozono, se evaluó la eficiencia en la remoción de los contaminantes.

El agua residual empleada durante esta fase experimental contenía una cantidad inicial de material orgánica disuelta expresada como DQO de 663 mg /L y una concentración de microorganismos de 1.5×10^6 UFC/100 mL, pH de 7.96, una conductividad de 2.1 ms.

Primera etapa: Estudio preliminar para seleccionar las condiciones de ozonación basadas en el algoritmo de superficie de respuesta

La evaluación en la eficiencia del proceso se realizó mediante la determinación de la remoción de parámetros como la DQO y turbiedad. Durante la reacción, se le dio seguimiento a las variaciones de pH y conductividad.

El tratamiento por ozonación generó remociones de DQO que van desde el 6 al 93 %, y del 0 – 64 % en el caso de la turbiedad. Estos rangos se atribuyen a las modificaciones tanto del pH inicial de la muestra como de la concentración de ozono utilizada para llevar a cabo la reacción. Adicionalmente, dado que se varió el tiempo de reacción, se considera que se establecieron condiciones experimentales para evaluar el efecto de las tres variables independientes antes mencionadas. De la misma forma, las

variaciones en el pH también dependieron del pH inicial y el tiempo de contacto con el ozono principalmente (Tabla 11).

Tabla 11. Eficiencias de remoción de parámetros fisicoquímicos después del proceso de ozonación

Experimento	Concentración de Ozono (mg/L)	pHi	Tiempo de contacto (min)	Remoción (%)			
				Turbiedad	DQO	CT	CF
1	6	4	20	32.03	9.80	100	100
2	6	7	20	26.14	22.93	100	100
3	6	7	30	32.35	62.90	100	100
4	6	10	20	0.00	6.64	100	100
5	30	4	20	64.38	47.81	100	100
6	30	7	10	29.74	14.63	100	100
7	30	7	30	40.52	44.80	99.6	100
8	30	10	20	0.00	35.29	100	100
9	15	4	10	47.06	17.65	100	100
10	15	4	30	47.39	59.43	100	100
11	15	7	20	38.56	36.95	100	100
12	15	7	20	35.62	34.69	100	100
13	15	7	20	36.60	35.29	99.9	100
14	15	10	10	0.00	93.21	100	100
15	15	10	30	0.00	87.33	100	100

Remoción de DQO

Para evaluar de manera más eficiente el efecto de cada variable independiente sobre las diferentes remociones obtenidas, se propuso utilizar el método denominado superficie de respuesta. Este método produce un rango más selectivo para evaluar las variables independientes que serán empleadas en el proceso de optimización que se incluyó en la segunda etapa.

Al analizar la remoción de la DQO con respecto al pH y la concentración de ozono se observó que las mayores remociones se encontraron en la región que corresponde a pH altos (10) y a una concentración de ozono media (15 mg/L). Sin embargo, al incrementar esta concentración de ozono, las remociones no mejoraron en general. Este resultado indica que ya no se remueve más DQO debido a que con 15 mg/L de concentración de ozono fue suficiente para remover la DQO oxidable en tiempos relativamente cortos de la reacción.

Por otro lado, el pH alto favorece la remoción de la DQO debido a que bajo estas condiciones se genera un ambiente propicio para que la reacción se lleve a cabo por dos mecanismos paralelos: la acción directa del ozono molecular y el mecanismo indirecto de la formación de radicales libres a partir de la reacción entre el ozono y los iones hidroxilo (Figura 12).

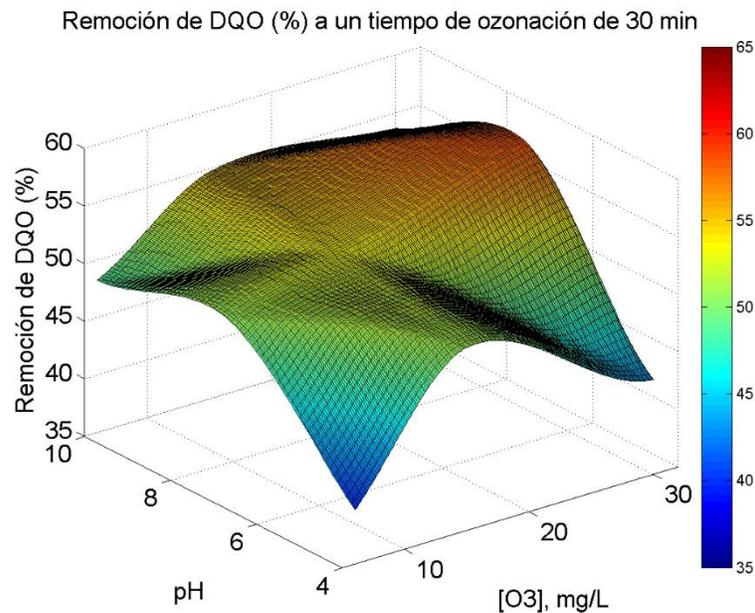


Figura 12. Superficie de respuesta. Porcentaje de remoción de DQO con relación a la variación del pH y concentración de ozono

Al ser considerada la remoción de la DQO como variable respuesta y tomando en cuenta a la concentración de ozono y el tiempo de contacto durante la reacción como las variables independientes, se observó que al desarrollar la reacción bajo condiciones de pH alto, con un tiempo de contacto de 10 min, se obtuvo una remoción mayor al 90 %. Sin embargo, cuando el pH se ajustó a 4, la remoción obtenida fue menor con un valor de 17.65 %.

Cuando el tiempo de reacción se incrementó a 30 min, bajo los tres diferentes pH se obtuvieron remociones mayores (59 %, 44.8 – 63 %, 87 %, para pH 4, 7 y 9

respectivamente) (Figura 13). En la figura se nota un ligero incremento en el porcentaje de remoción de DQO en la región localizada en la parte izquierda de la misma.

Estos resultados concuerdan con la planeación teórica del experimento, la cual considero la posibilidad de un aumento en la remoción de DQO a medida que el pH se incrementó; así como la existencia de una concentración límite de ozono (15 mg/L) a partir de la cual no se observó un efecto relevante sobre la remoción de DQO. Esto es un primer factor para optimizar la aplicación del ozono en la remoción de la materia orgánica desde las muestras de ARM.

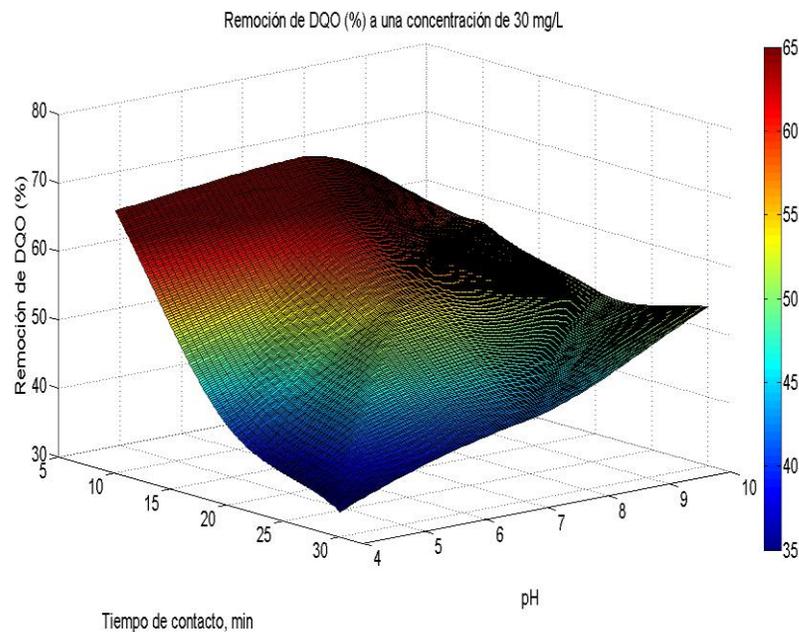


Figura 13. Superficie de respuesta del porcentaje de remoción de DQO con relación al tiempo de contacto con ozono y el pH

En los sistemas de ozonación, el incremento de pH usualmente ejerce un efecto positivo en las eficiencias de remoción de la DQO (Beltrán, 2004). Este efecto se debe a dos factores: la presencia de compuestos de disociación que reaccionan rápidamente con el ozono y el incremento en la descomposición del ozono para generar radicales hidroxilo a partir de los iones antes mencionados. Por lo cual, se puede deducir que un incremento en la remoción de la DQO en el agua residual durante la ozonación con un incremento de pH puede ser debido a reacciones directas o indirectas del ozono

(Beltrán, 2004). Sin embargo, en este estudio el esperado incremento no fue observado. Lo anterior se puede deber a la presencia de compuestos carbonatados, los cuáles sirven como secuestradores de radicales libres. Dichas condiciones provocan que el efecto positivo esperado por el incremento del pH sea eliminado. A pesar de lo encontrado en este estudio, cabe mencionar que Orta *et al.*, (2004) concluyeron que la tasa de remoción de la DQO después 4 h de ozonación fue de 83 a 93 %. Al realizar la ozonación a un pH de 5 y a 18.4 mg O₃/min, se obtuvo una destrucción total de los HH y una remoción de 75 % de DQO.

Bustos *et al.*, (2010) reportaron que al emplear una concentración de ozono de 17 mg /L la mayor remoción de DQO obtenida fue del 24 %. Por otro lado, la concentración de ozono no fue suficiente para lograr la remoción total de los CT y CF, aún cuando el pH de las AR fue modificado a pH con valores que iban desde 5 hasta 9.

Xu *et al.* (2002) mostraron que la concentración de ozono no tuvo influencia significativa en la remoción de la DQO.

GÜL *et al.* (1999) obtuvieron resultados en los cuales la remoción de la DQO si mostró cambios dependiendo de la concentración de ozono empleada y del tipo de compuesto analizado; dichas remociones fueron de 5 a 20 mg/L y la remoción de la DQO fue directamente proporcional a la concentración del ozono.

Remoción de Turbiedad

La turbiedad en el agua es una medida de la presencia de partículas en suspensión en el agua. Al analizar el efecto del pH y la concentración de ozono en la remoción de turbiedad se observó que la mayor eficiencia se obtuvo al desarrollar la reacción a la más alta concentración de ozono (30 mg /L). Contrario a lo que se esperaba, el pH al cual se obtuvo la mayor remoción fue a 4, los resultados se pueden ver en la Figura 14.

Como ya se había mencionado, en los sistemas de ozonación el pH básico usualmente ejerce un efecto positivo en las eficiencias de remoción de materia orgánica, sin embargo se sabe que el Ca(OH)₂ presenta el inconveniente de ser un secuestrador de ozono, por lo cual pudo haber interferido en la remoción de turbiedad. Adicionalmente

el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ tiene la propiedad de aumentar la turbiedad artificialmente, ya que al estar disuelto en el agua a altas concentraciones se promueve la formación de partículas que llegan a parecer gránulos, lo cual interfiere en la técnica analítica para determinación de este parámetro.

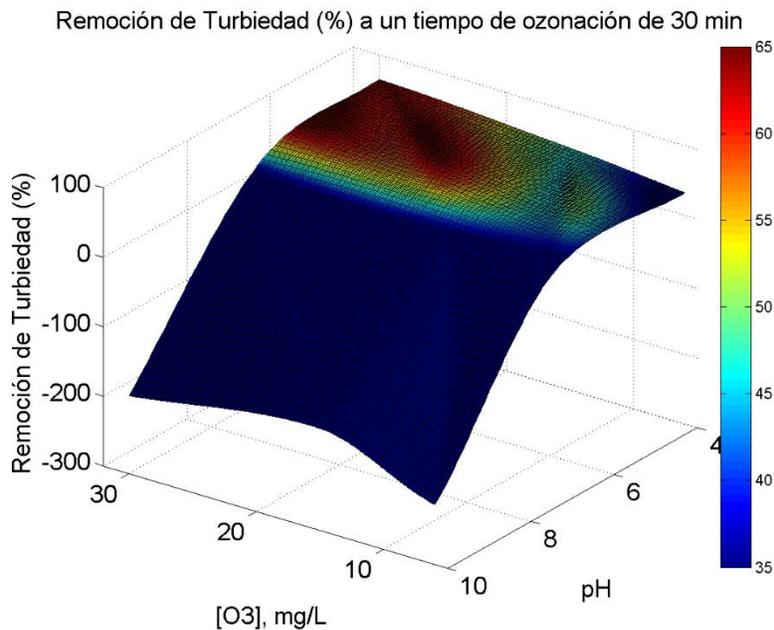


Figura 14. Superficie de respuesta. Porcentaje de remoción de Turbiedad con relación al pH y concentración de ozono

Remoción de coliformes

En la práctica se utilizan organismos indicadores para definir la calidad microbiológica del agua. El más ampliamente empleado es el grupo de organismos coliformes, los cuales son adecuados porque son habitantes comunes del tracto intestinal y son los generadores de muchas enfermedades. La remoción de los organismos coliformes mediante la ozonación se vio favorecida cuando el pH se alejó de 7. Cuando la reacción se desarrolló bajo un pH 4 o 10, la remoción total de los organismos coliformes totales se logró en el menor tiempo de contacto (10 min) y con la menor concentración de ozono (6 mg /L), mientras que cuando se trabajó a pH neutro, se obtuvieron los porcentajes de remoción más bajos, que fueron cercanos al 99 %

(Figura 15). Para el caso de los coliformes fecales, la remoción total en todos los casos se logró en todos los casos sin importar las condiciones de operación.

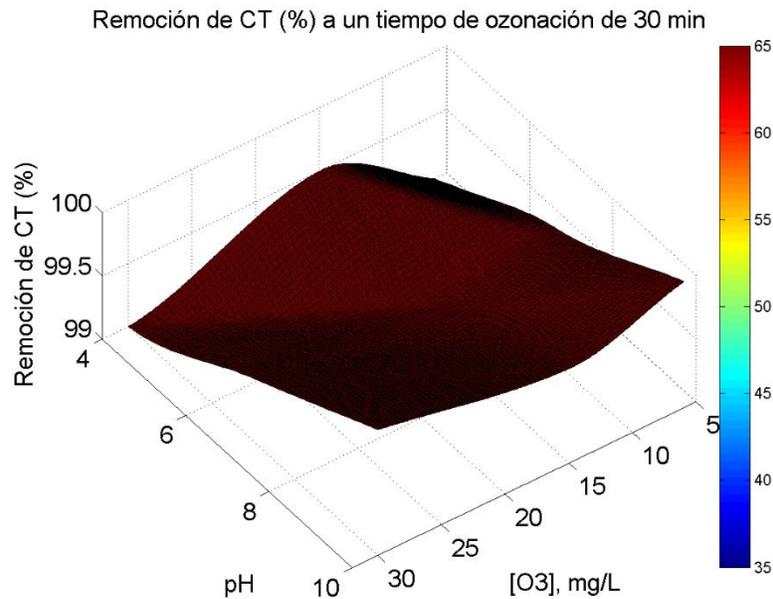


Figura 15. Superficie de respuesta. Porcentaje de remoción de Coliformes totales con relación al pH y a la concentración de ozono

A nivel interno los coliformes consisten en citoplasma, ADN y ARN, una envoltura celular rodea a las estructuras internas y consta de una membrana celular interna, una pared celular y una cápsula exterior. El pH intracelular y extracelular de estos organismos debe permanecer cercano a la neutralidad, con el objeto de impedir la destrucción de las macromoléculas hábiles en condiciones ácidas o alcalinas. Al ser modificado el pH óptimo de los organismos, la estabilidad membranal se reduce, generando que la membrana citoplasmática se disuelva y ocasione la muerte celular (Madigan, 1999). Aunado a este cambio de pH, los componentes de las bacterias con dobles enlaces son susceptibles al ataque del ozono, ya que éste fija la molécula completa de ozono sobre los átomos que poseen dobles enlaces actuando sobre proteínas, enzimas y otros (Kosmider *et al.*, 2010). Esta es la razón por la cual la remoción de los coliformes con la aplicación del ozono se ve favorecida con el cambio de pH en el sistema.

Segunda etapa: Selección de las condiciones óptimas de ozonación

La primera fase experimental ayudó a realizar una elección más específica y dirigida de las variables que debían ser estudiadas en esta segunda fase. Previamente, se observó que la concentración de ozono y el pH fueron las variables de mayor impacto en la remoción de la DQO y de los organismos coliformes, de acuerdo a los resultados obtenidos por el método de la superficie de respuesta.

Remoción de DQO: Efecto del pH

El siguiente conjunto de análisis de superficies de respuesta, mostró el efecto del pH en la remoción de la DQO. El cambio del pH en las ARM no mostró tener efecto positivo sobre la remoción de la DQO comparado con el pH original de las aguas (neutro). Figura 16 (a), (b) y (c).

En promedio, cuando se trabajó a pH 7 se eliminó el 72 % de la DQO (Figura 15b), siendo ésta la mayor remoción reportada en esta fase. Por otra parte cuando el pH fue ajustado a 4 y a 11 la eliminación de DQO se vio disminuida a un 40 y 53 % de remoción respectivamente.

Ratpukdi *et al.* (2010) estudiaron el efecto del pH y la dosis de ozono en la mineralización de materia orgánica, los resultados mostraron que a pH 7 la mineralización fue mayor, al igual a que un incremento en la biodegradabilidad de la materia.

Cuando el pH se ajustó a 4 (Figura 16a), el ozono fue menos eficiente para la remoción de la DQO, esto debido a que el mecanismo de reacción predominante fue la forma directa entre el ozono y la DQO que puede ser oxidada durante los 30 min de reacción. Esto implica el ataque de moléculas de ozono en los sitios nucleófilos y enlaces no saturados, haciendo que la acción sea selectiva y generalmente incompleta (Turham, *et al.*, 2008). Previamente se ha reportado también que el valor de la constante de velocidad a pH ácido es demasiado débil ($<0.001 \text{ min}^{-1}$) (Dehouli *et al.*, 2010).

Los radicales hidroxilo ($\text{OH}\cdot$) son especies altamente oxidantes, en su mayoría las especies responsables de la oxidación en las reacciones. La reacción entre estos

radicales y los contaminantes presentes en el agua constituyen las llamadas reacciones por mecanismo indirecto (Beltrán, 2003). Cuando el pH se ajustó a 11 (Figura 16c) se esperaba una mayor remoción de la DQO, ya que el pH alcalino favorece la coexistencia de los dos mecanismos comunes para la ozonación: molecular y por radicales libres. Sin embargo, se observó una falta de respuesta positiva por el efecto del pH alcalino. Esto permite inferir que existió una ausencia de reacciones indirectas en el proceso (Beltrán, 2003). Un posible explicación de esta falta de respuesta y relativa baja remoción de la DQO pudo deberse al uso del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ para ajustar el pH, ya que se ha reportado que éste funciona como secuestrador del ozono y de los radicales libres generados (Lee *et al.*, 2007). Por esta razón, los resultados obtenidos en pH alcalino son menos eficientes que los obtenidos en el pH neutro, lo cual resulta en un resultado novedoso en términos de los estudios de ozonación de ARM.

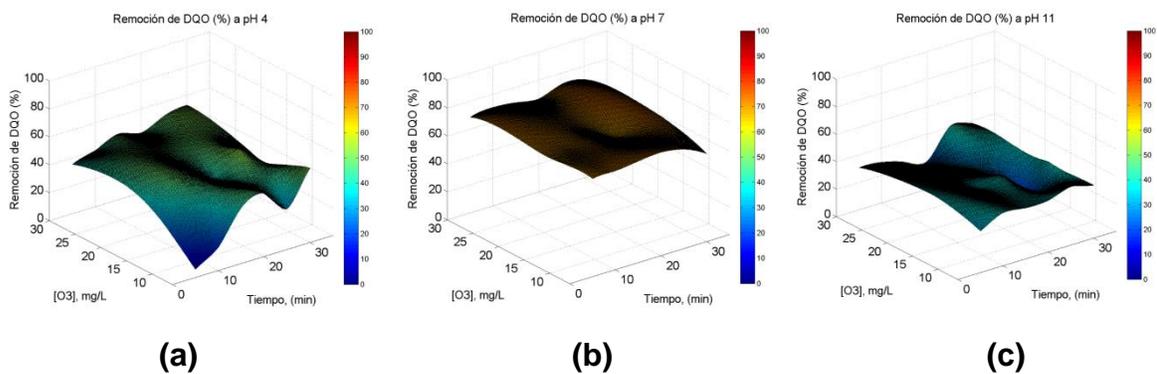


Figura 16. Remoción de DQO a diferentes pH mediante la oxidación por ozono, (a) pH 4, (b) pH 7, (c) pH 11

Aún cuando las superficies de respuesta no lograron dar información suficiente para definir la combinación óptima de la concentración de ozono y el tiempo de contacto para la mejor remoción de DQO, se encontró que el pH óptimo de reacción fue el pH al que se encuentran las ARM de forma normal. Esto representa una ventaja del método de tratamiento propuesto debido a que no se requiere de una modificación del pH al ARM, lo que reduce los costos del proceso.

Liu *et al.* (2010) reportaron que un incremento en la absorbancia inicial durante la oxidación sugiere que se están formando nuevos productos. Noethe *et al.* (2009) reportaron que el material altamente conjugado (como compuestos aromáticos) que absorben fuertemente a longitudes de onda de por ejemplo 436 nm, pueden ser transformados en compuestos que siguen mostrando absorción pero a longitudes de onda inferiores (por ejemplo a 254 nm) después de la ozonación.

Rivas *et al.* (2009) reportaron una mineralización de aproximadamente un 40 % de una muestra de agua residual que contenía 35 ppm de DQO mediante la aplicación del ozono como único agente oxidante a un flujo de 40 L /h, lo cual está por debajo de la remoción obtenida en este trabajo aún en las condiciones de pH 4, con lo cual se obtuvo una remoción del 42 %. Por lo anterior, las condiciones optimizadas obtenidas en este estudio demostraron tener un efecto positivo en la remoción de DQO comparado con trabajos similares donde no se utilizó el método de superficie de respuesta.

Remoción de DQO: Efecto de la concentración de ozono

En el proceso de ozonación la naturaleza de los componentes presentes en el agua determina el grado de reactividad con el ozono. Por lo anterior, es importante evaluar el efecto que la presencia de un mayor o menor número de moles de ozono tiene sobre las diferentes remociones evaluadas en este estudio. Una vez más, se utilizó un conjunto de tres superficies de respuesta para mostrar el efecto de la concentración de ozono en la remoción de la DQO (Figura 17). Las concentraciones de ozono no mostraron ser tan importante en la descomposición de la DQO. Las tres figuras se ven similares entre sí en la sección central, la cual corresponde al pH neutro (Figura 17 (a), (b) y (c)). Esto demuestra que desde una concentración relativamente pequeña de ozono (6 mg /L) se pueden obtener resultados considerados como positivos en relación a la remoción de DQO (45 % de remoción).

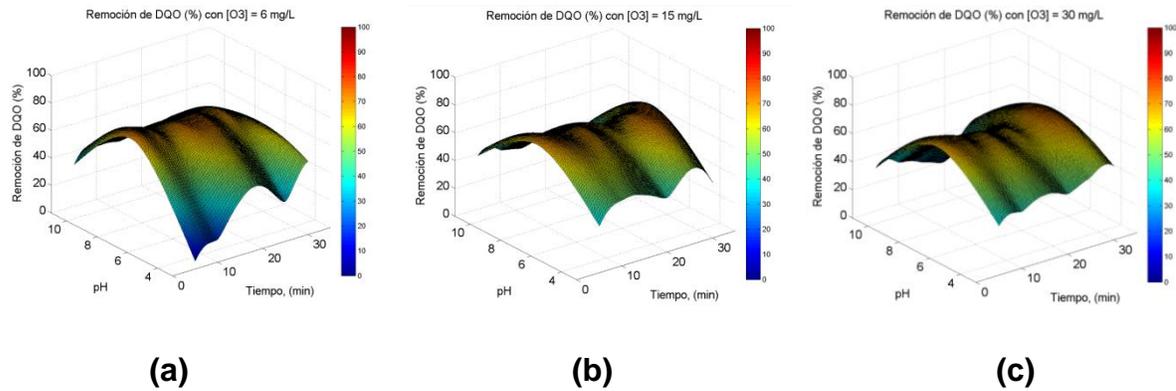


Figura 17. Remoción de DQO a diferentes concentraciones de ozono mediante la oxidación por ozono, (a) 6, (b) 15 y (c) 30 mg/L respectivamente

Por otra parte, en los tres casos se mostró una eliminación de DQO más alta cuando el pH fue de 7, tal como se demostró en la sección anterior. Las remociones obtenidas fueron desde el 63 % hasta el 74% sin importar la concentración de ozono a la cual se trabajó. Esto demuestra que en realidad se puede reducir la concentración de ozono sin tener una disminución significativa en la eficiencia de remoción de la DQO.

Una vez más, cuando el pH se ajustó a ácidos y alcalinos, las remociones de DQO no fueron tan eficientes. Bajo un pH de 4, las remociones variaron en un rango del 16 al 54 %. Por otro lado, cuando el pH se fijó a 11, las remociones de DQO se encontraron en un rango del 20 al 42 %. Una vez más, el tiempo de ozonación no tuvo un efecto significativo, por las mismas razones que las variaciones de la concentración de ozono no tuvo un efecto significativo en la mejora de las eficiencias de remoción.

Estudios realizados por GÜL *et al.*, (2006) mostraron que la degradación de la DQO se ve incrementada con el incremento en la dosis del ozono, sin embargo esto depende de los fragmentos orgánicos presentes en la muestra. Dado que los compuestos presentes en la muestra parecen ser altamente reactivos con el ozono, no se evidenció una mejora cuando la concentración de ozono fue incrementada desde 6 hasta 30 mg /L.

Descomposición de la materia orgánica medida mediante absorción UV/Vis

La correlación entre la oxidación de los compuestos presentes en el agua y la remoción de UV₂₅₄ depende de la reactividad de cada compuesto específico con el ozono (Wert *et al.*, 2009)

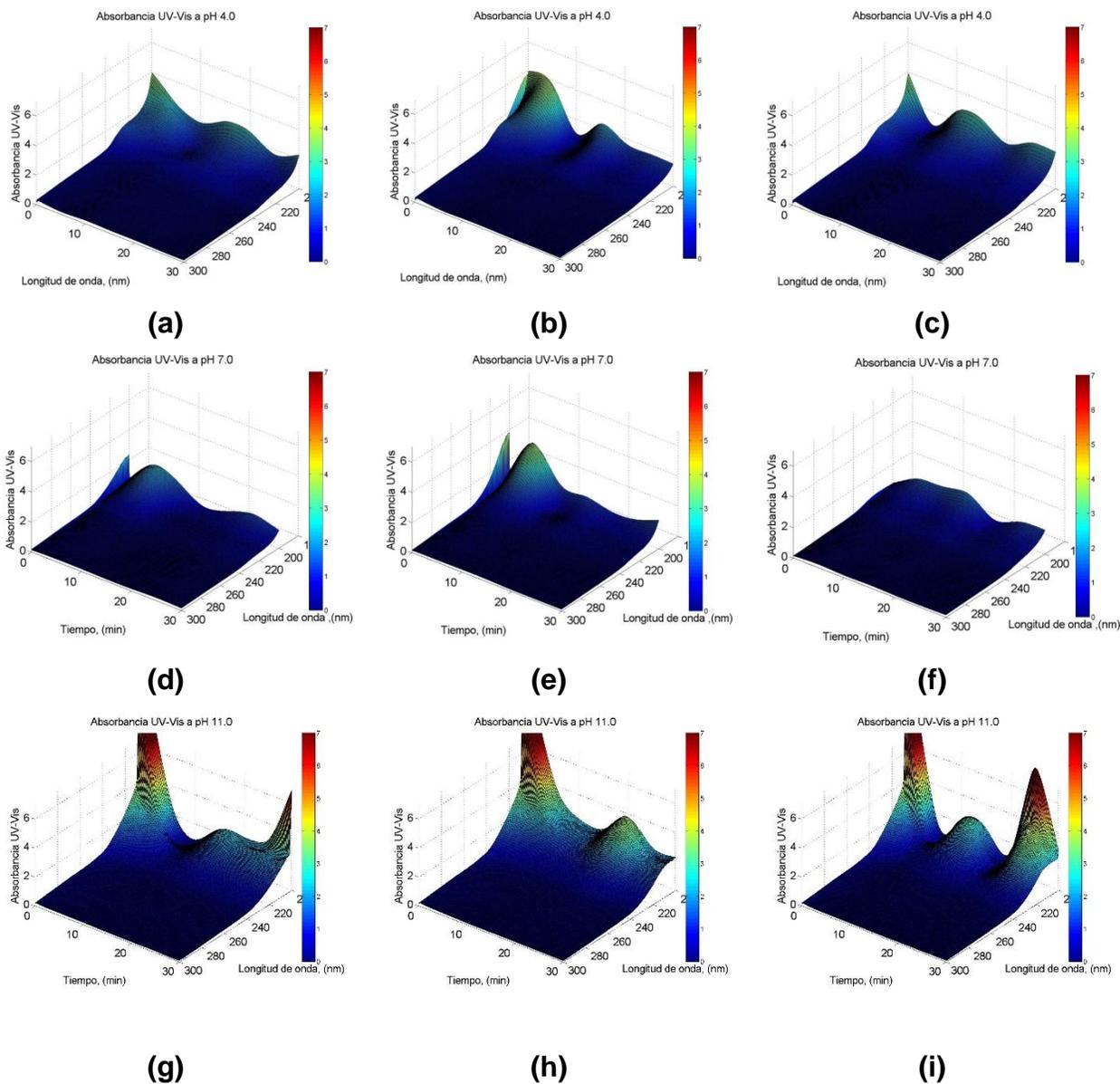


Figura 18. Descomposición de la materia orgánica a diferentes concentraciones de ozono. Absorción UV/Vis

La absorción UV/Vis fue medida tomando muestras en diferentes tiempos, cada muestra fue analizada en una región de 200 - 700 nm, sin embargo en esta parte del estudio nos enfocamos a la región de 200 a 300 nm debido a que la mayor variación de materia orgánica se encuentra en esta región. Este estudio se llevó a cabo considerando los diferentes valores de pH. La capacidad de absorción de UV/Vis se presenta como una imagen 2D, considerando el tiempo de ozonación y la longitud de onda. El diferente grado de color demuestra la capacidad de absorción medida en el rango de longitud de onda antes mencionado.

El estudio UV/Vis muestra a grosso modo la transformación de los compuestos presentes en la muestra, es decir, se puede observar el cambio de los diferentes compuestos que se forman y transforman con la ozonación. Lo anterior se puede notar en las representaciones tridimensionales incluidas en la Figura 18. En ellas, se muestran las variaciones de absorbancia a lo largo de la reacción de ozonación. Cuando se presentan estas modificaciones, se confirma que existe una variación en la concentración de los diferentes compuestos que están presentes en el reactor. Esta forma de visualización es cada vez más utilizada cuando se describe el tratamiento de aguas residuales reales como las ARM.

La transformación de DQO corresponde a los cambios que se observan en el UV/Vis, sin embargo no es directamente proporcional debido a que la absorbancia depende del coeficiente de extinción molar y de la concentración de cada compuesto presente en la muestra.

Los pequeños picos que se observan en las gráficas, son los ácidos orgánicos que se van generando a lo largo de la reacción.

En la primera columna de la figura se representan los resultados obtenidos al trabajar con una concentración de ozono de 6 mg/L (Figura 18 (a), (d) y (g)); en la segunda columna se muestran los resultados obtenidos al trabajar a una concentración de 15 mg/L de ozono (Figura 18 (b), (e) y (h)); la tercera columna representa los resultados obtenidos al trabajar a una concentración de ozono de 30 mg/L (Figura 18 (c), (f) y (i)).

Los experimentos llevados a cabo con pH 4 mostraron una variación en la capacidad de absorción UV/Vis que correspondía a una reacción de ozonación donde el mecanismo molecular fue predominante. En todas las concentraciones de ozono consideradas, la capacidad de absorción final fue inferior a la inicial. Por lo tanto se puede suponer que la eliminación de DQO observada antes corresponde a la reducción de la capacidad de absorción.

En general, la capacidad de absorción UV / Vis fue menor cuando el pH era 7,0. Este resultado está de acuerdo con los resultados anteriores mostraron en este estudio (remociones de DQO). Cuando el pH fue de 11,0, la capacidad de absorción UV/Vis aumentó debido a la turbidez creado por la presencia de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Wert *et al.* (2009) reportaron que cuando se trabaja con ozono se obtienen mejores resultados de desinfección en comparación a cuando se trabaja con ozono combinado con otro método ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$) y los subproductos formados se reducen al máximo al trabajar con ozono. Los mismos resultados se observaron en cuanto a la disminución de absorbancia en UV_{254} .

Remoción de coliformes totales, coliformes fecales y huevos de helminto

El estudio de la destrucción o inactivación de organismos patógenos presentes en el ARM considera la desinfección de la misma.

Cuando se trabajó en valores de pH 4 y 11, la remoción de los coliformes fue del 100%. Este resultado satisfactorio puede ser justificado como ya fue mencionado con anterioridad por el efecto de dos procesos: la capacidad de oxidación del ozono y la baja acumulación de biomasa para los coliformes observada en pH básico y alcalino.

Cuando se trabajó a pH 7 en las ARM, la remoción de los CT y CF siguió la misma tendencia que en la fase anterior. Ambos tipos de organismos fueron removidos en un tiempo de contacto de 15 min aplicando la mayor concentración de ozono (30 mg/L). En la tabla 12 se pueden observar los porcentajes de remoción obtenidos con las diferentes dosis de ozono.

Tabla 12. Remoción de CT y CF al trabajar a pH 7 y diferentes concentraciones de Ozono

Tiempo de contacto (min)	CT			CF		
	Concentración de Ozono (mg/L)			Concentración de Ozono (mg/L)		
	[6]	[15]	[30]	[6]	[15]	[30]
5	99.89±0.00	99.91±0.09	99.90±0.05	100.00±0.00	100.00±0.00	96.50±3.54
10	99.93±0.00	99.91±0.12	99.88±0.06	95.00±5.66	93.75±1.77	99.00±1.41
15	99.76±0.01	99.66±0.10	100.00±0.00	93.75±1.77	97.00±2.83	100.00±0.00
20	99.73±0.18	99.92±0.11	100.00±0.00	95.00±4.24	98.50±0.71	100.00±0.00
25	99.70±0.15	99.98±0.01	100.00±0.00	99.15±0.64	99.79±0.11	100.00±0.00
30	99.89±0.09	99.97±0.00	100.00±0.00	99.53±0.74	99.91±0.02	100.00±0.00

La efectividad de la desinfección depende de la susceptibilidad de los microorganismos, del tiempo de contacto y de la concentración del ozono. El ozono es un oxidante muy fuerte y un virusida (EPA, 1999) que inactiva a las bacterias mediante reacciones de oxidación actúa directamente en los dobles enlaces de las moléculas, y considerando que la membrana de las bacterias en general presenta gran cantidad de dobles enlaces, el ozono perfora la membrana celular durante el proceso, ocasionando finalmente la lisis celular.

La remoción fue mayor al 99 % en todos los casos y al 100 % al usar 30 mg /L de ozono indican la sensibilidad de los CT y los CF al proceso de oxidación. Estos resultados coinciden con lo ya reportado por Xu *et al.*, (2002) y Orta de Velásquez *et al.*, (2008).

Xu *et al.*, (2002) reportó que una concentración de 15 mg /L de ozono y tiempos de contacto de 2 a 10 min fueron suficientes para llegar a los valores de CF marcados por la WHO (1000 UFC/100 mL). Por otra parte Orta *et al.* (2008) reportaron tiempos de 2 a 14 min de ozonación para una inactivación del 90 % de CF, dependiendo de la

concentración y la sensibilidad de las bacterias, trabajando a concentraciones de ozono de 51.5 mg /L y valores de pH de 5 y 7.

Orta et al. (2008), mostró que cuando se aplicó una dosis de ozono de 51.5 mg /L y diferentes pH en la reacción (5 y 7), a un agua sintética y otra natural, las cuales contenían bacterias y protozoos, a los 14 min se logró una remoción total de las bacterias y las amibas contenidas en las muestras.

Gehr *et al.* (2003) mostró que trabajando con concentraciones de ozono de 30 y 50 mg /L se lograban niveles de reducción de CF de aproximadamente 2 log.

En cuanto a la remoción de los HH la remoción fue del 82 %, cabe mencionar que en esta etapa la concentración inicial fue de 158 HH /L. Este resultado fue obtenido solo al final de la reacción. La concentración final fue de 29 HH /L, con lo cual no se alcanzaron los niveles establecidos por norma, sin embargo se pudo observar la destrucción de las estructuras de la membrana de los HH (Figura 19). esta condición se considera como una condición suficiente de inactivación ya que la membrana contiene los receptores de adhesión celular que permiten la reproducción de los HH en ambientes favorables.



Figura 19. Micrografías de la membrana de los HH después de la ozonación

Se ha reportado que conviene más usar el ozono como oxidante que el cloro para el tratamiento de aguas residuales ya que los sub-productos generados no necesitan ser removidos (GÜL *et al.*, 1999).

4.8. Acoplamiento de los procesos de coagulación floculación y ozonación

La mayoría de parámetros como DQO, pH, color y SS son removidos satisfactoriamente en las ARM por métodos convencionales como la coagulación – floculación y cierta parte de la carga microbiológica. Sin embargo para cumplir con los valores establecidos en las normas mexicanas es necesario aplicar un método de desinfección como lo es la ozonación.

La calidad del ARM después del tratamiento, depende en gran medida de la calidad del ARM que se trata (Pedrero *et al.*, 2010) además del tipo de tratamiento que se emplea.

4.8.1. Acoplamiento

Cada uno de los métodos de tratamiento presentados hasta el momento ha mostrado tener ciertas ventajas para eliminar o remover algunos de los factores considerados como indicadores de la eficiencia del tratamiento. Sin embargo, los resultados generados por cada uno de ellos no permiten asegurar el cumplimiento de los valores de cada uno de los indicadores (físicoquímicos y microbiológicos) que las normas oficiales mexicanas consideran como aceptables.

Los resultados mostrados en los tratamientos individuales también evidenciaron que la coagulación-floculación basada en gomas naturales reduce la DQO de manera significativa, siempre y cuando la concentración del coagulante-floculante sea fijada adecuadamente. Sin embargo, este tratamiento no elimina en su totalidad la carga microbiológica y no es eficiente para remover ciertos compuestos disueltos que prevalecen como DQO no eliminable por la coagulación-floculación.

Por otro lado, el proceso de ozonación no fue tan eficiente en la remoción de la DQO no disuelta debido a los altos consumos del ozono necesarios para alcanzar porcentajes de remoción relevantes (superiores a 80 %). Sin embargo, este proceso demostró ser muy eficiente para alcanzar eficiencias de remoción de los indicadores

microbiológicos del 100 % en casi todos los experimentos incluso con concentraciones de ozono relativamente pequeñas (entre 6 y 15 mg /L).

Estos resultados muestran que la eventual combinación de los tratamientos subsanaría las deficiencias mostradas por cada uno de ellos individualmente. Así, esta sección demuestra los porcentajes de remoción en todos los indicadores alcanzados como resultado de la combinación secuencial de los dos tratamientos: coagulación-floculación y ozonación.

Los resultados se presentarán de la siguiente manera: En la primera etapa se demuestra la remoción de DQO debido al proceso de coagulación-floculación. Posteriormente, se demuestra el efecto complementario del proceso de ozonación en la remoción de la DQO con relación a la concentración de ozono, el tipo de agente utilizado en el proceso preliminar y el pH ajustado desde la coagulación-floculación. Para evidenciar el efecto del proceso combinado, se presenta la comparación de la remoción de DQO en el proceso combinado con la suma de las remociones de DQO de cada uno de los procesos optimizados en las etapas anteriores.

De la misma forma, se presenta el efecto de las mismas variables independientes en la eliminación de turbiedad, la concentración de los CF y los CT. Finalmente, se demuestra el efecto que las etapas combinadas tuvieron en la remoción de la concentración de HH y se da la evidencia microscópica de la destrucción de las estructuras vitales de las células de los HH.

Las pruebas de coagulación-floculación preliminares fueron utilizadas para determinar las concentraciones que permitieron obtener las mejores eficiencias de remoción de DQO y turbiedad para el sistema combinado.

A diferencia del estudio individual de coagulación-floculación, en esta sección se hizo hincapié en determinar la cantidad de lodos generados durante el proceso. Esta determinación fue en particular importante porque el sistema acoplado fue desarrollado con intención de mejorar el proceso de tratamiento de las ARM. Se sabe que el lodo generado en cualquiera de las etapas, resulta en un costo adicional al tratamiento el cual muchas veces vuelve inviable el mismo.

En la sección del estudio individual de la coagulación-floculación ya se había reportado que al utilizar la sal de fierro se genera una mayor cantidad de lodos, al igual que al emplear $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Por lo anterior se decidió utilizar el NaOH. Este hidróxido fue usado como una fuente alternativa de iones hidroxilo necesarios para aumentar el pH de la solución (Semerjian *et al.*, 2003). A diferencia del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ que funciona como secuestrador del ozono, el NaOH solo fungió como regulador del pH pero sobre todo como fuente de radicales libres. Este esquema contribuyó para generar un tratamiento de las ARM por los dos mecanismos que se asocian a la remoción de DQO por ozono.

Cuando se trabajó bajo condiciones de pH neutro, la generación de lodos al emplear HPTAC-guar fue de 10–11 mL /L. Por otro lado, el volumen de los lodos generados al usar FeCl_3 fueron de 40–43 mL /L, es decir 3 veces más que al usar la goma natural.

El ajuste de pH a condiciones básicas, modificó sustancialmente el volumen generado de los lodos. Cuando se trabajó bajo condiciones básicas (pH 11), el volumen de los lodos fue de 135-137.5 mL /L para el caso de la goma natural mientras que este volumen se incrementó a 192.5–222.5 mL /L cuando se usó el FeCl_3 (Figura 20).

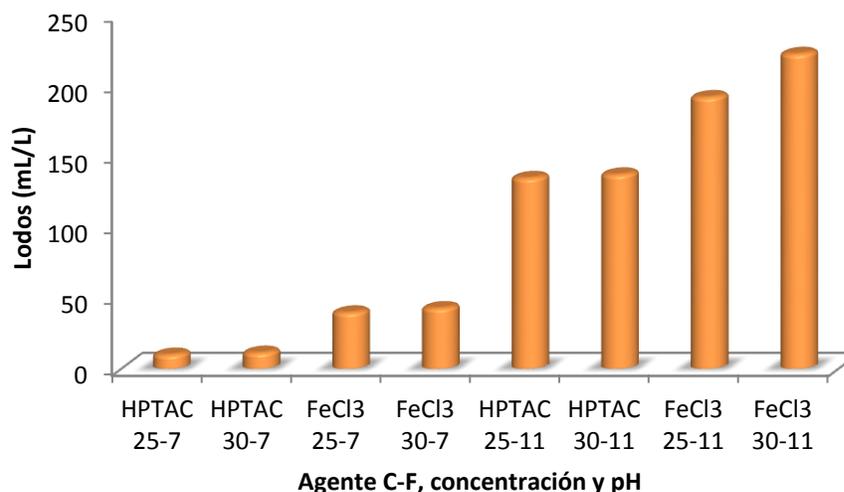


Figura 20. Generación de lodos al emplear distintos agentes coagulante – floculante, concentraciones y pH

En general, el volumen de lodos que se generó cuando se utilizó la goma natural fue menor que al trabajar con la sal de fierro en todos los casos. En literatura, esta condición ya se había reportado para el caso de mezclas de agua residuales modelo o bien con contaminantes bien caracterizados. Adicionalmente, en estudios similares se ha reportado que el uso de biopolímeros en el proceso de coagulación–floculación produce lodos considerados más biodegradables, (López-Franco *et al.*, 2006).

Cuando se realizó el estudio de la remoción de DQO, se notó que las mejores remociones posteriores al proceso de coagulación-floculación se obtuvieron cuando se utilizó HPTAC bajo condiciones de pH 11, siendo del 63.6 %. Por otro lado, el emplear el FeCl_3 en condiciones de pH neutro produjo una remoción del 67.8 % (Figura 21). El resto de las remociones para todos los demás experimentos se mantuvieron en un rango entre el 55 y el 70 %. Las únicas condiciones bajo las que se obtuvo una menor eficiencia de remoción fueron cuando se usó HPTAC en condiciones de pH neutro. Su rango de remociones se mantuvo entre 30 y 40 %. Adin *et al.*, (1999) reportaron que las mejores remociones en el proceso de coagulación–floculación con FeCl_3 como agente reactivo, se obtuvieron cuando el pH fue ajustado a condiciones ácidas 4.5 con dosis de 20 a 30 mg /L de la sal inorgánica.

Cuando se toma en cuenta que el proceso de tratamiento de las ARM propuesto utiliza una segunda etapa basada en ozonación, se considera una ventaja que las mejores remociones con la goma natural se dieran bajo condiciones de pH básico. El uso de estas condiciones beneficia sustancialmente la remoción complementaria de DQO, esto producido por el efecto combinado de los dos mecanismos de reacción, el molecular y el indirecto por la formación de radicales libres.

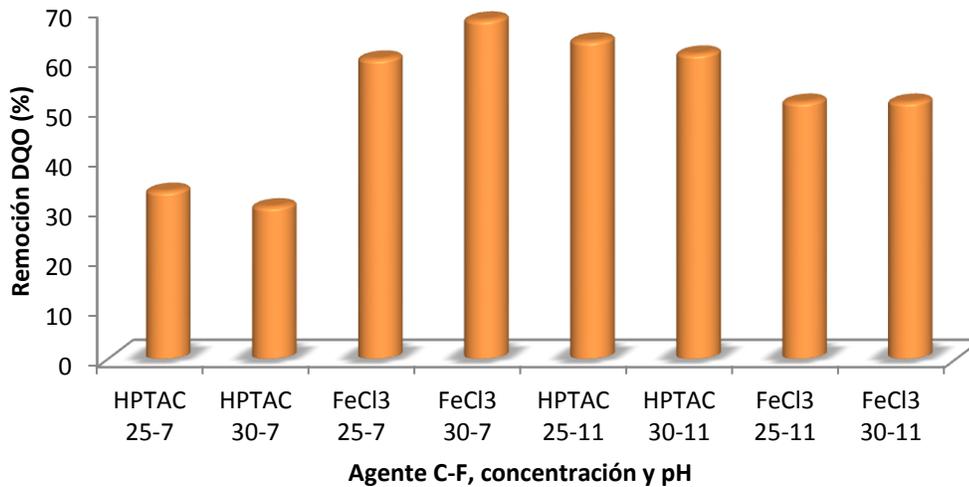


Figura 21. Remoción de DQO en el proceso de coagulación-floculación

Remoción de DQO

El proceso preliminar de coagulación-floculación para las ARM logró eliminar ciertas cantidades de DQO, turbiedad y organismos patógenos (CT, CF y HH) dependiendo de las condiciones de operación de ese tratamiento. Considerando que las ARM ya habían tenido un tratamiento previo, el tiempo cero de la reacción de ozonación coincide con el instante inmediatamente posterior al término de la coagulación-floculación. Por lo mismo, los resultados presentados en esta sección deben ser agregados a aquellos considerados como los mejores en el tratamiento de floculación coagulación.

Posterior a la coagulación-floculación, la realización de la ozonación en condiciones de pH neutro, demostraron que las mayores remociones de DQO se obtuvieron cuando la concentración de ozono fue de 30 mg/L. Estas condiciones se encontraron sin importar la concentración del agente floculante-coagulante, siendo las remociones de DQO durante el proceso de ozonación del 23.7 y 24.4 %, cuando se usó una concentración de goma HPTAC de 25 y 30 mg /L respectivamente. Estos valores son menores a los reportados en la sección de ozonación, lo cual se debió a que el proceso previo ya había removido cierta cantidad de materia orgánica. Sin embargo, la suma total de

remociones dio lugar a una eficiencia acumulada de remoción de DQO del 70 al 80 % en promedio. Estos resultados del proceso combinado son mejores que cualquiera de los dos procesos individuales. Los resultados mostrados a continuación solo corresponden a la etapa de ozonación del proceso acoplado para simplificar la explicación de esta sección.

En el caso de las ARM que fueron previamente tratadas con el FeCl_3 , se observó que la cantidad de DQO removida fue menor que en el caso de cuando se usó la goma natural. Sin embargo, la concentración de la sal de fierro no mostró tener influencia en los porcentajes de remociones de DQO, siendo del 13 y del 10.8 % cuando se utilizó una concentración de 25 y 30 mg/L respectivamente (Figura 22 a y b).

Los resultados de remoción de DQO cuando se empleó una concentración de ozono de 15 mg/L, fueron menores en general. Cabe mencionar que los mayores porcentajes de remoción se volvieron a obtener cuando se utilizó la goma natural en comparación a los casos cuando se utilizó el FeCl_3 .

Los porcentajes de remoción de DQO al usar HPTAC-guar con una concentración de ozono de 15 mg/L fueron de 14.3 y 16.9 % con concentraciones de goma de 25 y 30 mg /L respectivamente. Mientras que en el caso del FeCl_3 , se tuvieron remociones del 11.2 y 11.7 % bajo concentraciones de la sal de 25 y 30 mg /L respectivamente (Figura 22 c y d).

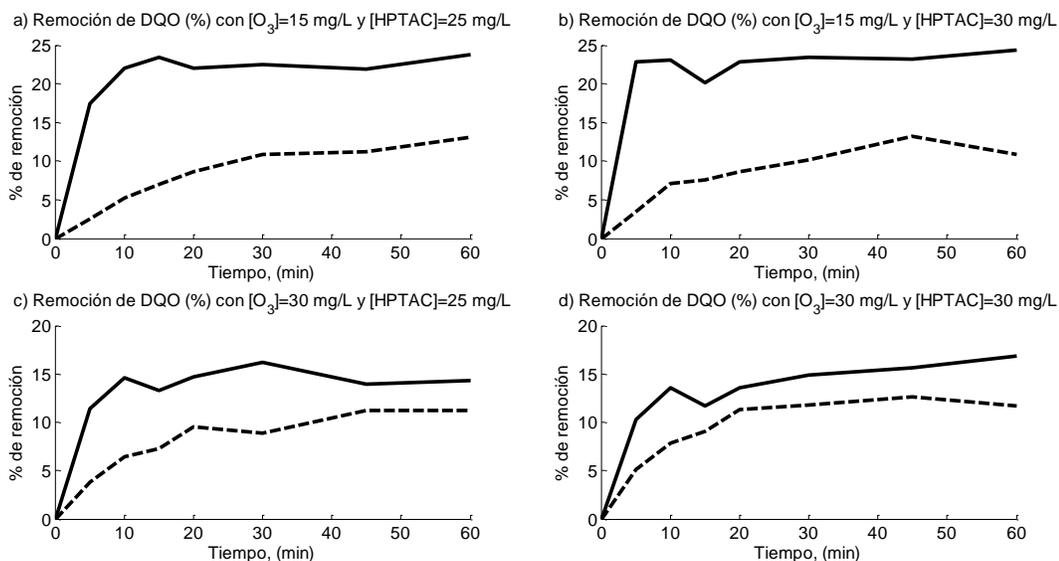


Figura 22. Efecto de la concentración de ozono y goma o sal en la remoción de la DQO a pH 7 (—) HPTAC-guar, (-----) FeCl₃

Los resultados mostrados anteriormente indican que utilizando una concentración de ozono de 30 mg/L, se pueden oxidar la mayoría de los compuestos diluidos que son oxidables en la muestra post-tratada de la coagulación-floculación. Con el uso de una concentración media de 15 mg /L, el sistema no cuenta con suficiente cantidad de ozono. Otro punto que cabe resaltar es que las eficiencias de remoción de DQO se alcanzaron en un menor tiempo cuando se trabajó con la goma natural que cuando se trabajó con el FeCl₃. Esta condición también muestra que cinéticamente el uso de la goma tiene un efecto positivo en la velocidad de remoción de la materia orgánica.

Por otro lado, a diferencia de lo ocurrido al realizar la reacción en un pH neutro, cuando este factor fue ajustado a 11, la concentración del agente coagulante-floculante pareció tener un efecto relevante en la remoción de la DQO. Una concentración de 25 mg/L de HPTAC o de FeCl₃ produjo mejores porcentajes de remociones. En particular, el uso de la sal inorgánica FeCl₃ mostró mejores resultados cuando los tiempos de reacción fueron mayores de 10 minutos (ver Figuras 23 a y c). Sin embargo, las diferencias entre los porcentajes de remoción usando ambos coagulantes-floculantes no fueron mayores al 5 % lo que se considera poco significativo, dado los límites de detección de cada método analítico utilizado para la determinación de DQO.

Cuando se incrementó la concentración del agente a 30 mg/L, se obtuvieron mayores remociones con la goma natural en general (Figura 23 b y d). El uso de la sal inorgánica no mostró un efecto positivo en los porcentajes de remoción, los cuáles se mantuvieron muy cercanos a los valores obtenidos cuando la concentración de ozono se mantuvo en 15 mg /L. Esto demuestra que el uso de gomas naturales dentro del pretratamiento de coagulación-floculación tiene la ventaja de poder ser mejorado a partir de la elección adecuada de su concentración. A diferencia del caso cuando se presentó una concentración media de ozono (15 mg/L), en el caso de la concentración alta se obtienen porcentajes de remoción de DQO más elevados con el uso de la goma en todo el tiempo de reacción.

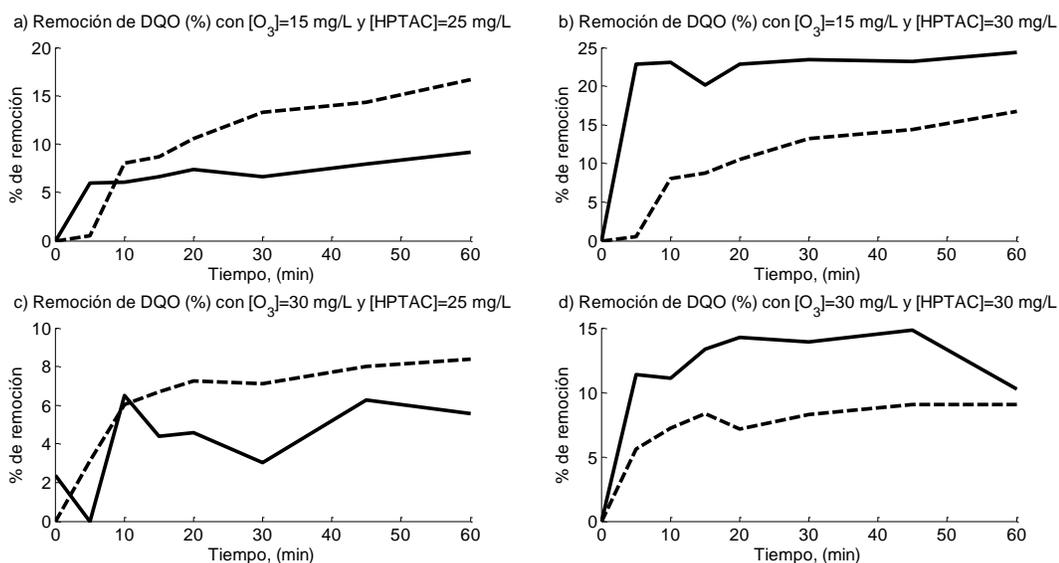


Figura 23. Efecto de la concentración de ozono y goma o sal en la remoción de la DQO a pH 11. (—) HPTAC-guar, (-----) FeCl₃.

Los resultados anteriores coinciden con los comportamientos obtenidos cuando se empleó una concentración de goma HPTAC a 25 mg/L y el pH 11 en el proceso previo a la ozonación. Esto quiere decir que tales condiciones se pueden considerar como las mejores obtenidas bajo la propuesta experimental elegida en esta tesis.

Para evaluar el efecto del acoplamiento de los tratamientos por coagulación-floculación y ozonación, se consideró comparar la DQO total eliminada en este caso sumando

directamente los porcentajes de remoción de DQO en cada uno de los procesos individuales.

Cuando el proceso del acoplamiento se ejecutó bajo condiciones de pH neutro, los porcentajes de las remociones totales de DQO en general fueron mayores cuando se realizó la coagulación–floculación empleando FeCl_3 . Esta condición solo se mantuvo cuando se optimizó la elección de las condiciones de reacción de cada uno de los procesos incluyendo la elección de la concentración de ambos coagulantes-floculantes.

Se puede notar en la figura 24 a y c que las diferencias entre los porcentajes de remoción es menor cuando la concentración de la goma o la sal inorgánica fue de 25 mg /L, independientemente de la concentración de ozono utilizada. De hecho, esta diferencia nunca fue mayor al 10 % durante todo el proceso.

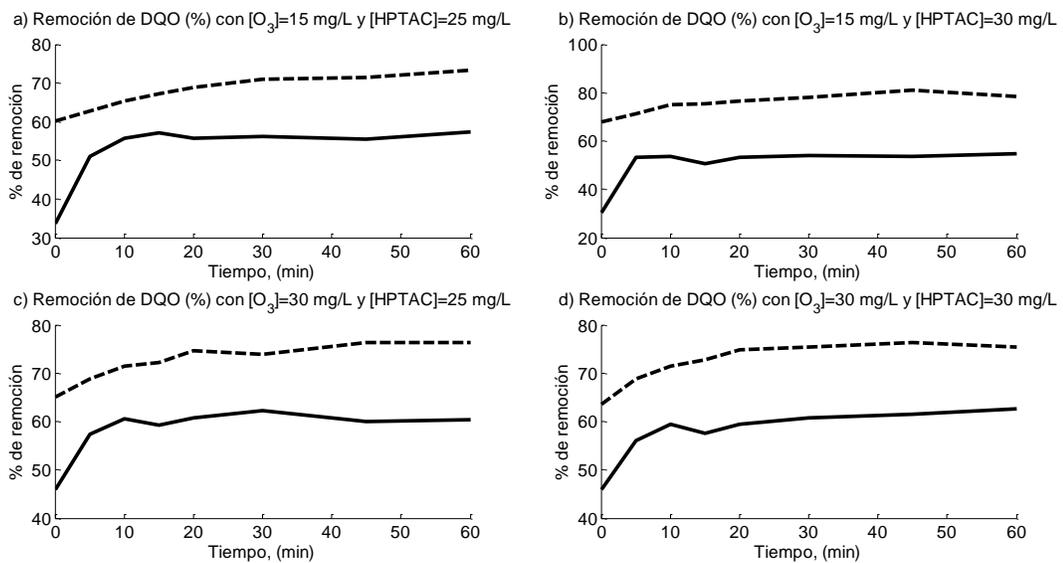


Figura 24. Efecto de la concentración de ozono y goma o sal en la remoción de la DQO a pH 7. (—) HPTAC-guar, (-----) FeCl_3

Por otro lado, cuando la concentración del agente se ajustó a 30 mg /L, se obtuvieron diferencias a favor de la sal de hasta 25 %. Sin embargo, el volumen de los lodos producidos por el agente justifica tales diferencias, dado que mucha de la materia orgánica no soluble es removida de esta manera. Por otro lado, cuando se agrega la

goma, dicha materia orgánica se mantiene en el reactor lo cual reduce la eficiencia del proceso de ozonación.

Cuando el pH de la reacción del proceso acoplado se ajustó a 11 con NaOH, se obtuvieron diferencias menores entre el proceso acoplado basado en la sal inorgánica y la goma natural. En todos los casos estudiados con las diferentes concentraciones de ozono y de la goma o la sal, las mencionadas diferencias nunca fueron superiores al 10 % después de los 10 minutos de reacción. La figura 25 demuestra de manera gráfica estas aseveraciones donde no se muestra que exista diferencia significativa entre los porcentajes de remoción de todos los experimentos realizados.

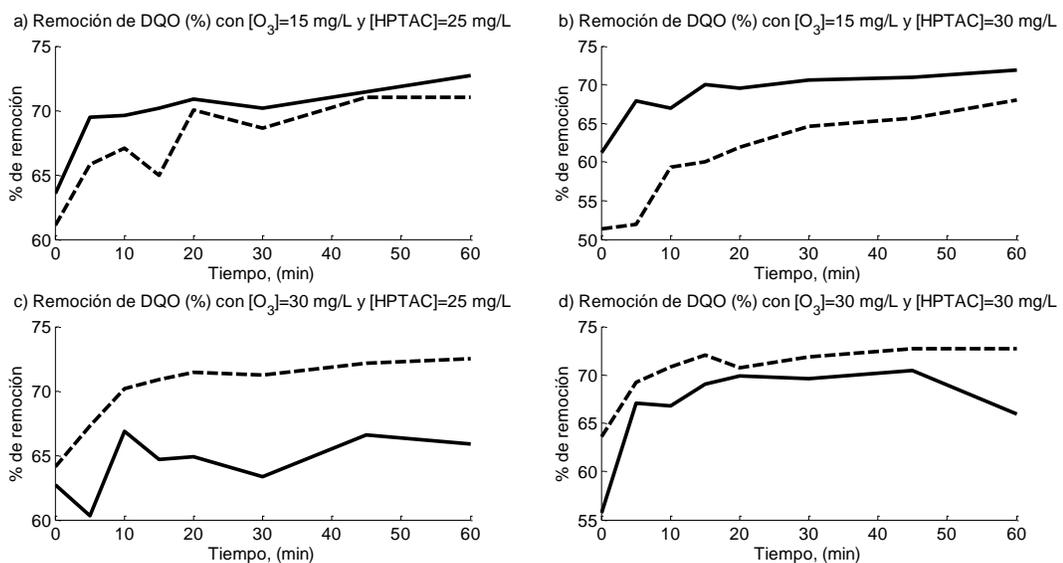


Figura 25. Efecto de la concentración de ozono y goma o sal en la remoción de la DQO a pH 11. (—) HPTAC-guar, (-----) FeCl₃

Remoción de turbiedad

Cuando el tratamiento acoplado se llevó a cabo bajo condiciones de pH neutro, la remoción de turbiedad tuvo comportamientos muy particulares. Debe recordarse que la remoción de turbiedad se debe principalmente a la remoción de la carga orgánica no soluble. Por esta razón, y dado que el proceso de ozonación está enfocado a la

remoción de la DQO soluble, se puede notar que el porcentaje de remoción de turbiedad alcanzó valores no superiores al 60 %. Cabe notar que no existe una relación directa entre la concentración del compuesto y el mencionado porcentaje de remoción (Figura 26).

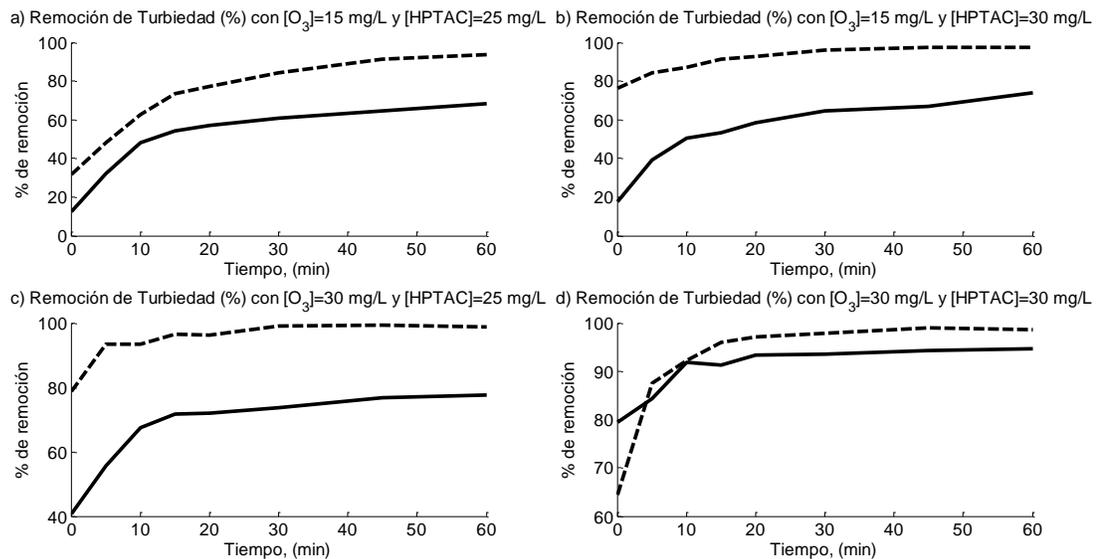


Figura 26. Efecto de la concentración de ozono y goma o sal en la remoción de la Turbiedad a pH 7. (—) HPTAC-guar, (-----) FeCl₃

En general, la presencia de HPTAC-guar en una concentración de 25 mg /L generó una remoción de superior del 40 % una vez que la reacción de ozonación alcanzó 30 minutos. Bajo las mismas condiciones de concentración del compuesto utilizado como referencia (cloruro férrico), el porcentaje de remoción de turbiedad alcanzó valores similares al caso cuando se utilizó la goma. Sin embargo, cuando la concentración del cloruro se incrementó a 30 mg /L, el porcentaje de remoción estuvo por debajo al 20 %.

Por otro lado, cuando la concentración de ozono se incrementó a 30 mg /L se observó un efecto menor en los porcentajes de remoción de turbiedad, dado que los valores de este parámetro al terminar la reacción fueron de alrededor del 40 %. Para el caso del uso de la sal inorgánica, las eficiencias de remoción de turbiedad solo alcanzaron valores menores al 15 % (ver Figuras 26 c y d).

Cuando la remoción de turbiedad se estudió bajo condiciones de pH básico (11), durante el proceso de ozonación, la concentración de la goma natural fue un factor relevante que influyó en la remoción de la turbiedad. Cuando se empleó el agente coagulante–floculante a 25 mg /L, el porcentaje de remoción obtenida en la turbiedad fue menor cuando se usó la goma natural (13. 9 y 21.5 %) que cuando se usó el FeCl₃ (31.7 y 39.24 %) a concentraciones de ozono de 25 y 30 mg /L respectivamente (Figura 27). Sin embargo, cuando el agente coagulante – floculante se modificó en su concentración a 30 mg /L, se observó que los mayores porcentajes de remoción de turbiedad se obtuvieron al emplear la goma HPTAC-guar. Nótese que bajo estas condiciones, los mejores porcentajes de remoción se obtuvieron con una concentración de goma natural de 30 mg /L a un pH 11 (ver Figuras 27 b y d). Debe notarse que bajo estas mismas condiciones, independientemente de la concentración de ozono, se obtuvieron las mejores remociones de la DQO soluble (aproximadamente 59 % para las dos concentraciones de ozono utilizadas en el segundo proceso) que se demostraron en la subsección anterior.

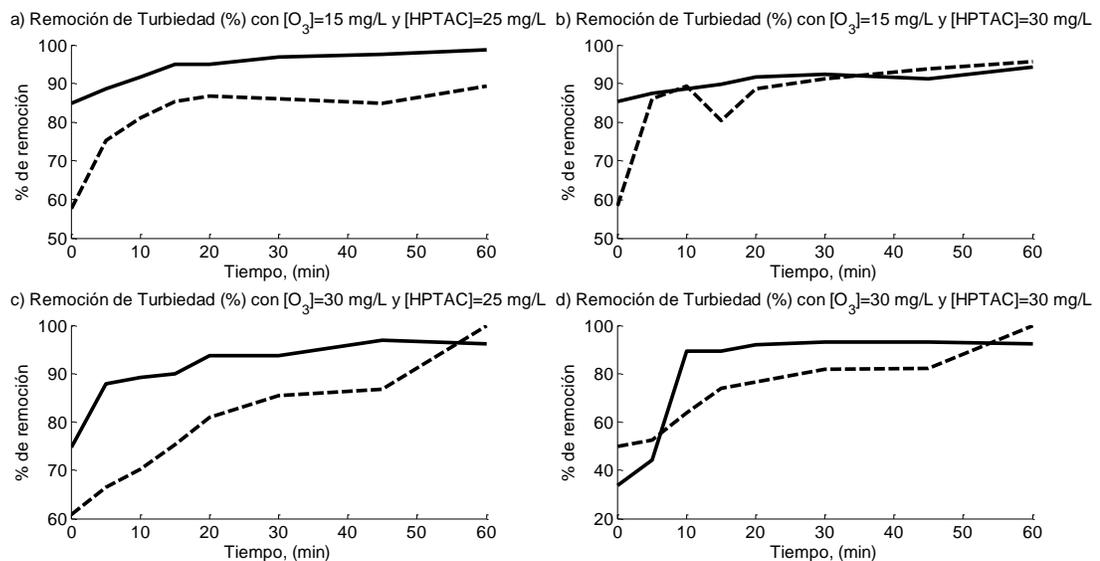


Figura 27. Efecto de la concentración de ozono y goma o sal en la remoción de la Turbiedad a pH 11. (—) HPTAC-guar, (-----) FeCl₃

Remoción de CT y CF

El tratamiento previo a la ozonación mediante coagulación – floculación disminuyó un gran porcentaje de los organismos patógenos analizados (CT y CF). En casi todos los casos, estas remociones estuvieron por encima del 50 %, como ya ha sido discutido en secciones anteriores.

El proceso complementario de ozonación, en todos los casos estudiados de las diferentes concentraciones del agente y ozono, se obtuvo una remoción total de los coliformes. Cuando la reacción se llevó a cabo con la goma HPTAC a 25 mg /L, a los 5 minutos de ozonación, en la muestra se obtuvo el 100 % de remoción de los coliformes (Figura 28 a y c). Por otro lado, cuando se ajustó la concentración de la goma a 30 mg /L, la remoción total de los coliformes se obtuvo durante el proceso de la coagulación– floculación (Figura 28 b y c) sin la presencia de ozono. Cuando se empleó el FeCl_3 como agente coagulante-floculante y 15 mg /L de ozono, la remoción total de los coliformes se obtuvo a los 20 minutos (Figura 28 a y b). Finalmente, cuando las ARM se ozonaron a 30 mg /L y se mantuvo la concentración del cloruro, la remoción total de los coliformes se logró después de los 5 minutos de reacción (Figura 28 c y d).

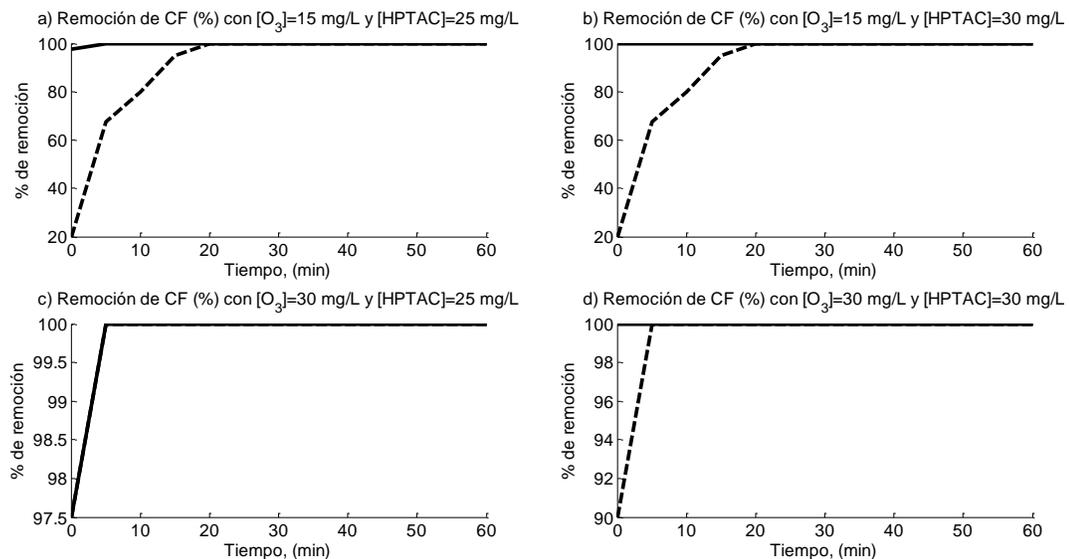


Figura 28. Efecto de la concentración de ozono y goma o sal en la remoción de la CT a pH 7. (—) HPTAC-guar, (-----) FeCl_3

Cuando se ajustó el pH de la reacción a 11, las remociones de los coliformes se obtuvieron desde el proceso de coagulación-floculación debido a que bajo este pH, no se promueve el crecimiento de los microorganismos. Sin embargo, existe aún un crecimiento que pudo ser regulado por la actividad coagulante generada por la goma. Dicha situación no fue tan eficiente cuando se utilizó el cloruro férrico. Si bien, el proceso de ozonación logró completar la remoción total de los coliformes después de 20 minutos de ozonación independientemente de la concentración del gas. Por otro lado, cuando la concentración del cloruro férrico y de la goma se modificó a 30 mg /L, la remoción de los coliformes alcanzaron los mismos valores desde el proceso de coagulación-floculación, que alcanzaron valores del 100 % (Figura 29). El proceso de ozonación completo la remoción de los coliformes después de 5 minutos de tratamiento.

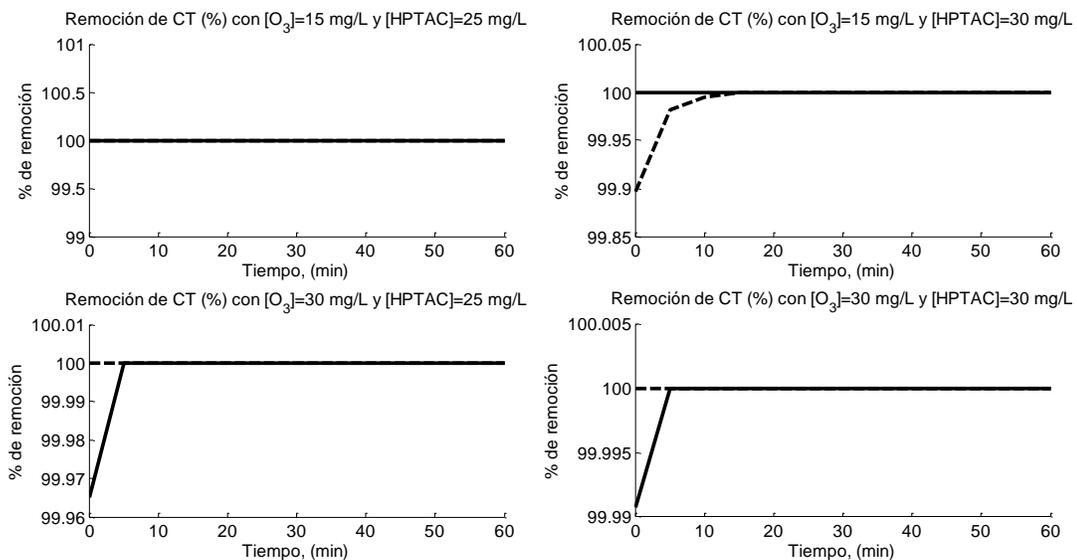


Figura 29. Efecto de la concentración de ozono y goma o sal en la remoción de la CT a pH 11. (—) HPTAC-guar, (-----) $FeCl_3$

En general, el uso de la goma HPTAC disminuyó considerablemente la concentración y tiempo de contacto del ozono con la cual se puede obtener una remoción total de los CT y CF. En condiciones generales, el uso del $FeCl_3$ no fue tan eficiente en relación a la remoción de los coliformes debido a que se necesitó emplear un tiempo mayor de contacto para obtener los mismos porcentajes de remoción o bien, cuando se ajustó la

concentración de cloruro para mejorar las condiciones de eliminación de coliformes, se redujo considerablemente el porcentaje de remoción de DQO no soluble y soluble.

Remoción de huevos de helmintos

Esta prueba se desarrolló con un agua sintética puesto que las concentraciones de HH encontradas en las ARM fueron muy variadas a lo largo del proceso. De esta forma se propuso un experimento con una cantidad de HH homogénea para poder realizar un mejor análisis de la eliminación durante el acoplamiento. Este análisis solo se realizó al término del acoplamiento puesto que se requiere un elevado volumen de muestra para el conteo de los HH.

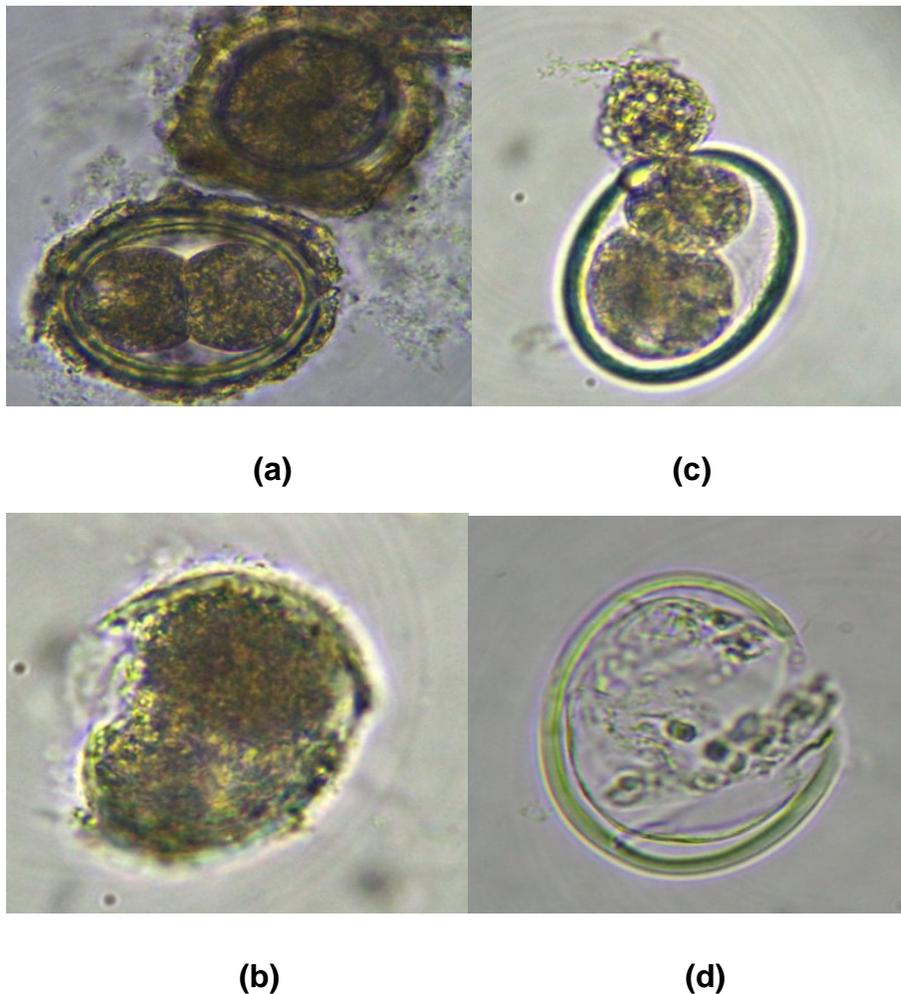


Figura 30. Estructura de *Ascaris suum* recién obtenido (a) y después del tratamiento mediante el acoplamiento (b, c y d)

Cualitativamente se observó que durante el acoplamiento de los procesos la membrana de los huevos es destruida en ciertas partes de su estructura. En la identificación microscópica, se observó en la mayor parte de los HH identificados (95 %) la ruptura de algunas de las membranas. En otros casos, se observó la ruptura total de las membranas y el citoplasma disperso, lo que demuestra la inactivación de estos microorganismos (Figura 30).

Después de haber realizado el acoplamiento de los procesos, en todos los tratamientos se obtuvieron valores menores a 1 HH /L, que es lo que marca la normatividad mexicana para poder reutilizar el agua para riego con contacto directo.

Como se mostró en la sección de coagulación–floculación, se evidenció que en este proceso se reduce un porcentaje de la concentración de los HH que no permite alcanzar los valores esperados por la norma oficial mexicana. Sin embargo, se probó que sin importar la concentración del HPTAC o el FeCl_3 o el pH, el acoplamiento de los procesos logró reducir la concentración de HH a lo requerido por la normatividad desde la concentración más baja de ozono estudiada (15 mg /L).

Por otro lado, otros autores han planteado el tratamiento de ARM mediante diferentes procesos, todos ellos con la finalidad de obtener agua con la calidad suficiente para poder ser reutilizada.

Üstün *et al.* (2011) evaluaron la calidad de un efluente secundario de ARM en Turkia, el cual fue tratado mediante coagulación-floculación y desinfección empleando NaOCl a concentraciones de 2 mg /L, logrando remover 3 log de CT y CF obteniendo al final del proceso concentraciones de 2.1 y 3.2 UFC /100 mL.

Rojas-Higuera *et al.* (2010) compararon la desinfección mediante NaOCl con tratamientos como fotocátalisis con TiO_2 y lagunas estabilizadoras. La fotocátalisis fue el tratamiento más efectivo eliminando el 100% de los coliformes después de 30 min de radiación, mientras que en los otros dos tratamientos no se logró la desinfección de las aguas.

El tratamiento mediante UV ha sido ampliamente recomendado como una de las mejores tecnologías disponibles para la desinfección de aguas residuales ya que no está asociada con costos excesivos (Bixio & Wintgens, 2006). La eficacia que posee el tratamiento mediante UV para la desinfección de patógenos específicos y de ciertos indicadores está bien documentada (Metcal & Eddy, 2003). Sin embargo, los huevos de *Ascaris* son los patógenos más resistentes relacionados con el agua, por lo cual se ha sugerido que otras técnicas deben preceder al tratamiento por UV para poder eliminar a dichos patógenos (Bixio & Wintgens, 2006). Bayo *et al.* (2004) concluyeron que los CT y CF pueden ser eliminados en su totalidad mediante radiación UV con dosis de 95 mJ /cm².

En Italia se ha realizado estudios en donde se ha trabajado mediante desinfección con rayos UV seguido por una desinfección adicional con una unidad de dióxido de cloro. La reducción de los organismos patógenos fue de 2 log, los autores sugieren que elevando la cantidad de cloro, podría llegarse a una reducción de las bacterias de 3 órdenes (Botti *et al.*, 2009).

Ratpudki *et al.* (2010) encontraron que el pH y la concentración de ozono tienen un efecto significativo en las tasas y eficiencias de degradación de la materia orgánica. Por otro lado, Ntampou *et al.* (2006) realizaron un estudio en el cual compararon la eficiencia de la ozonación y la coagulación-floculación por separado así como sus combinaciones en el tratamiento de lixiviados. Cuando trabajaron con la ozonación obtuvieron una eficiente remoción de color y carga orgánica en la muestra, sin embargo eficientes remociones de la DQO se lograron obtener después de prolongados tiempos de reacción y altos índices de producción de ozono. La coagulación-floculación se llevó a cabo empleando sales de aluminio y hierro en varias dosis, las tasas de eliminación de DQO fueron del 72 %. Cuando los tratamientos fueron acoplados (coagulación-floculación y ozonación) los resultados demostraron que el procedimiento fue eficiente para la remoción de la DQO (82 %).

Orta *et al.* (2010) realizaron un trabajo en el cual fue adicionado ozono durante el tratamiento por coagulación (empleando sales de aluminio), los resultados mediante la combinación de los procesos fueron ligeramente mejores en comparación con el

tratamiento de coagulación. Las remociones de DQO y DBO se vieron ligeramente aumentadas con el acoplamiento de los procesos (de 84.4 a 89.1 %; y de 80 a 82.5 %) respectivamente.

Illueca-Muñoz *et al.* (2008) propusieron 3 alternativas para el tratamiento de ARM. La primera alternativa fue la combinación de Coagulación-floculación (FeCl_3 – 60 mg/L) + sedimentación + radiación UV (15 J/m^2); la remoción de CF alcanzada en este tratamiento fue del 99.98 %, sin embargo solo se logró un 21.5 % de remoción en la DQO, mientras que la remoción de la turbiedad alcanzó un 80 %. La segunda alternativa fue Filtración + radiación UV; en esta alternativa no se obtuvo remoción de DQO, la remoción de turbiedad fue menor que en la alternativa 1 (50 %) y la remoción de CF alcanzada fue la misma que en la alternativa 1. Y finalmente la alternativa 3 fue la ultrafiltración, en la cual se obtuvieron los mejores resultados de remociones (50 % para DQO, 100 % para CF y 94 % para turbiedad). Desafortunadamente la ultrafiltración resultó ser el proceso un proceso costoso.

4.9. Estudio preliminar técnico económico del proceso

El análisis técnico económico del proceso de tratamiento de ARM servirá para considerar las diferencias existentes en el acoplamiento de los procesos y comparando los costos de ambos agentes coagulantes-floculantes empleados.

En el presente estudio solo se analizó el costo por mg de DQO removida con respecto al costo de la goma y la sal, puesto que los demás procesos (agitación, aplicación de ozono, modificación de pH, etc.) fueron los mismos para ambos casos. Cabe mencionar que el costo considerado del FeCl_3 es de 700 USD por tonelada, mientras que el costo de la goma HPTAC-guar es de 2,300 USD por tonelada (QuimiNet.com).

En promedio el costo al emplear FeCl_3 es de 0.00273 USD/mg de DQO eliminada, contra 0.015 USD/mg de DQO eliminada en los mejores casos reportados durante este estudio. Esto representa un mayor gasto cuando se trabaja con la goma natural que cuando se usa el FeCl_3 .

Sin embargo las ventajas que posee el hecho de emplear suplir a los productos tradicionales con productos naturales, los cuales son más amigables con el medio ambiente, a la larga generara más beneficios.

V. CONCLUSIONES

El acoplamiento de los procesos de coagulación-floculación mediante el uso de la goma HPTAC-guar y ozonación, mostró tener efectos positivos en la remoción de la carga orgánica y organismos patógenos en el ARM.

Las remociones obtenidas en el mejor caso estudiado dentro del proceso acoplado (15 mg/L de ozono y 25 mg/L de HPTAC-guar a un pH de 11.0) son mayores a las reportadas previamente.

- Remoción de DQO: 73 %
- Remoción de turbiedad: 99 %
- Remoción de organismos coliformes: 100 %
- Remoción de HH: 100 %

Los valores de los factores microbiológicos obtenidos después del tratamiento de las ARM mediante el acoplamiento cumplen con lo establecido en la Normatividad Mexicana para el reúso de dichas aguas en servicios al público con contacto directo

- CF: 240 UFC /100 mL
- HH: ≤ 1 /L

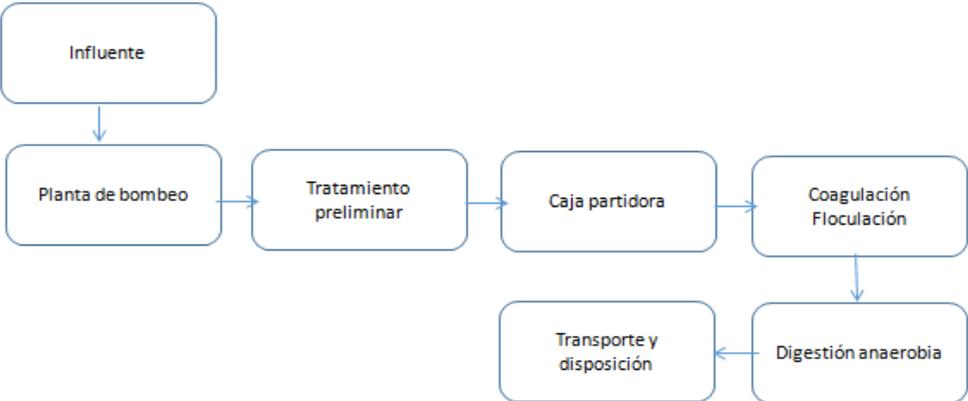
El uso del biopolímero HPTAC-guar como agente coagulante–floculante, mostró una alta eficiencia de remoción en parámetros como la remoción de turbiedad y DQO. Se observó una disminución en los indicadores microbiológicos, aún mayor a la obtenida con el uso del FeCl_3 .

El uso de la goma natural en el proceso mostró tener ventajas sobre el uso de sales inorgánicas, como fue el caso del FeCl_3 tales como:

- Menor producción de lodos derivados de la formación de flóculos
- Mayor remoción de CT y CF en general
- Durante el acoplamiento de los procesos se llega en un tiempo menor a las más altas remociones de los indicadores tanto microbiológicos como fisicoquímicos.

Se pudo observar que el uso de una concentración inadecuada del agente puede repercutir en el tratamiento de las ARM. El aumento en el pH mostró tener influencia positiva en la remoción de contaminantes fisicoquímicos y microbiológicos, tanto en el proceso de coagulación-floculación, de ozonación y en el acoplamiento de ambos.

El proceso de tratamiento presentado en esta tesis se podría implementar en un sistema de tratamiento de aguas residuales de la siguiente forma: En el primer diagrama se muestra el tratamiento que se realiza en las plantas convencionales, y en el segundo diagrama se muestra el diagrama propuesto con la implementación de los procesos estudiados en este trabajo.



VI. REFERENCIAS

- Abdel-Shafy, H.I., Al-Kaff, H.A., Ali, A.A. (2004). Risk reduction of sewage disposal by oxidation. *Journal of Nature Science*. Vol. 8, pp. 315-320
- Aboulhassan M., Souabi S., Yaacoubi A., Baudu M. (2006). Improvement of paint effluents coagulation using natural and synthetic coagulant aids. *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 138, pp. 40 – 45
- Adin A., Soffer Y., Ben Aim R. (1999). Effluent pretreatment by iron coagulation applying various dose-pH combinations for optimum particle separation. *Water Science and Technology*. Vol. 38, pp. 27 -34
- Aguilar M. I., Sáez J., Lloréns M., Soler A., Ortuño J. F. Messeguer, V., Fuentes, A. (2005). Improvement of coagulation – flocculation process using anionic polyacrylamide as coagulant aid. *Chemosphere*. Vol. 58, pp. 47 – 65
- Ahmad A., Wong S., Teng T., Zuhairi A. (2007). Optimization of coagulation-flocculation process for pulp and paper mill effluent by response surface methodological analysis. *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 145, pp. 162-168
- APHA, AWWA, WPCF (1995) Standard methods for examination of water and wastewater. 18th ed. APHA:Washington, D.C.
- Avalos H., 2010. Las cuencas hidrográficas de México. Diagnóstico y priorización. México D.F, Primera edición, pp. 92-95
- Ayres R. M., Stott R., Mara D.D. and Lee D.L (1992). Wastewater reuse in agriculture and the risk of intestinal nematode infection. *Parasitology Today*. Vol. 8, No. 1, pp. 32-35
- Bayo, J., Angosto, J.M., Ayala, P. (2008). Disinfection efficiency of secondary effluents with ultraviolet light in a Mediterranean area. *WIT Transactions on Ecology and the Environment*. Vol. 111, pp. 511-520

- Bazer-Bachi A., Puech-Coste E., Ben Aim R., Probst J.L. (1990). Modelisation mathe´matique du taux de coagulant dans une station de traitement d'eau. *Revue des Sciences de l'Eau* Vol. 3, pp. 377–397
- Beltran J., S´anches J. (2011). Improvement of flocculation process in water treatment by using *Moringa oleifera* seeds extract. Proceedings of the Water & Industry 2011 – IWA international conference. Valladolid, Espa˜na
- Botti, P., Viridis, A., Solinas, G., Buscarinu, P., Ferralis, M., Marras, G., Spanu, P., Vacca, S. (2009). Reclamation and agricultural reuse of wastewater: the experience of the Cagliari sewage treatment plant (Sardinia, Italy). *Water Science and Technology*. Vol. 59, pp. 65-72
- Bustos Y., Vaca M., L´opez R., Torres L. (2010). Disinfection of wastewater flow treated by advanced primary treatment using O₃, UV and O₃/UV combinations. Vol. 45, pp. 1715 – 1769
- Campos-Reales-Pineda. A. E., Orta de Vel´azquez M.T., Rojas-Valencia N. (2008). The use of ozone during advanced primary treatment of wastewater for its reuse in agriculture: an approach to enhance coagulation, disinfection and crop productivities. *Water Science and Technology*. Vol. 57, pp. 955 – 962
- Carpinteyro-Urb´an S., Y´a˜ez J., Torres L. (2010). Coagulation flocculation of wastewaters employing guar, locust bean and mesquite gums, as well as *Opuntia* mucilage. Proceedings of the 2nd. IWA Mexico Young Water Professional Conference. Quer´etaro, Mexico
- CONAGUA. (2008). El agua en M´exico, Subdirecci3n General de Programaci3n, CONAGUA, M´exico
- Disponible en www.semarnat.gob.mx

- Dehouli H., Chedeville O., Cagnon B., Caqueret V., Porte C. (2010). Influences on pH, temperature and activated carbon properties on the interaction ozone/activated carbon for a wastewater treatment process. *Desalination*. Vol.254, pp. 12 – 16.
- Diaz A., Rincon N., Escorihuela A., Fernandez N., Chacin E., Foster C. (1999). A preliminary evaluation of turbidity removal by natural coagulants indigenous to Venezuela. *Process Biochemistry*. Vol. 35(3-4), pp. 391-395.
- Feachem R., Bradley D., Garelick H. and Mara D. (1983): *Sanitation and disease: Health aspects of excreta and wastewater management*, John Wiley and Sons, New York, NY.
- Foppen, J.W.A., Schijven, J.F. (2005). Transport of *E coli* in columns of geochemically heterogeneous sediment. *Water Research*. Vol. 39, pp. 3082-3088
- García J., Mejía L., Bandala E., Corona B. (2008). Inactivation of helminth eggs by homogeneous photocatalysis. *Aquaforum*. Vol. 49, pp. 14 -18
- Gehr R., Wagner M., Veerasubramanian P., Payment P. (2003). Disinfection efficiency of peracetic acid, UV and ozone after enhanced primary treatment of municipal wastewater. *Water Research*. Vol. 37, pp. 4573 – 4586
- Glaze W., Kang J., Chapin D. (1987). *Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation*. *Ozone Science and Engineering*. Vol. 9, pp. 335-352
- GÜL S., Serindag O., Boztepe H. (1996). Effects of ozonation on COD elimination of substituted aromatic compounds in aqueous solution. *Turkish Journal of Chemistry*. Vol. 23, pp. 21 - 26
- Gupta B., Ako J. (2005). Application of guar gum as a flocculant aid in food processing and potable water treatment. *European Food Research Technology*. Vol. 221, pp. 746-751
- Helble A., Schalyer W., Liechti P., Jenny R., Christian M. (1999). Advanced effluent treatment in the pulp and paper industry with a combined process of ozonation and fixed bed biofilm reactors, *Water Science and Technology*. Vol. 40, pp.343 -350

- Herisson A., Marlin N., Aurousseau M., Beneventi D. (2013). Degradation of Recovered Paper Model Contaminants by Ozone in a Flotation Cell: Bubble Gas Distribution and Reactions. International Ozone Association. 2013 World Congress & Exhibition.
- Illueca- Muñoz J., Mendoza-Rica J. A., Iborra-Clar A., Bes-Piá A., Fajardo-Mantañana V., Martínez.Francisco F.J., Bernácer-Bonora I. (2008). Study of different alternatives of tertiary treatments for wastewater reclamation to optimize the water quality for irrigation reuse. *Desalination*. Vol. 222, pp. 222-229
- Jamwal, P., Mittal, A.K. (2010). Reuse of treated sewage in Delhi city: microbial evaluation of STPs and reuse options. *Resources Conservation and Recycling*. Vol. 54, pp. 211-221
- Jasim S., Ndiongue S., Johnson B., Schweitzer L., Borikar D. (2008). The effect of ozone on cold water coagulation. *Ozone: Science & Engineering: The Journal of the International Ozone Association*. Vol. 30, pp. 27 – 33.
- Jimenez B. (2007). Helminths (worms) eggs control in wastewater and sludge. *International Symposium on New Directions in Urban Water Management*
- Jung Y., Soo B., Wun J. (2008). Synergistic effect of sequential or combined use of ozone and UV radiation for the disinfection of *Bacillus subtilis* spores. *Water Research*. Vol. 42, pp. 1613 – 1621
- Kosmidel B., Loader J. E., Murphy R. C., Manson R. J. (2010). Apoptosis induced by ozone and oxysterols in human alveolar epithelial cells. *Free Radical Biology and Medicine*. Vol. 48, pp. 1513 – 1524
- Kurita (1999). *Handbook of water treatment*. Kurita Water Industries. 2a. Ed. Japón. 501 p
- Kurita (1999). *Handbook of water treatment. Coagulants, Flocculants and Sludge Dewatering Agents*. Second English Edition
- Lee M., Sung Paik I., Kim I., Kang H., Lee S. (2007). Remediation of heavy metal contaminated groundwater originated from abandoned mine using lime and calcium carbonate. *Journal of Hazardous materials*. Vol. 144, pp. 208 - 214.

- Levine A., Tchobanoglous G., Asano T. (1985). Characterization of the Size Distribution of Contaminants in Wastewater: Treatment and Reuse Implications. *Journal of Water Pollution Control- Federation*). Vol. 57, pp. 805 – 816
- Liu, S., Lim, M., Fabris, R., Chow, C.W.K., Drikas, M., Korshin, G., Amal, R. (2010). "Multiwavelength spectroscopic and chromatography study on the photocatalytic oxidation of natural organic matter." *Water Research*. Vol. 44, pp. 2525–2532
- López-Franco Y., Goycoolea F., Valdez M., Calderón de la Barca A. (2006). Goma de mezquite: una alternativa al uso industrial (Mesquite gum: an alternative to industrial use). *Interciencia*. Vol. 31(3), pp. 183-188
- Mara, D. (2001). Appropriate wastewater collection, treatment and reuse. *Proceeding of the Institution of CE and ME*. Vol. 145 , pp. 299-303
- Metcalf & Eddy. *Wastewater engineering. (1996). Treatment, Disposal Reuse*. Mc Graw Hill. Tercera edición, pp. 2, 3, 17, 18, 29-32, 53-56
- Mijaylova P., Torres L., Ramírez E., López S., Cardoso I. (1996). Characterization and coagulation – flocculation treatability of Mexico City wastewater applying ferric chloride and polymers. *Water Science Technology*. Vol. 34, pp. 235 -247
- Mun S., Cho S., Kim T., Oh B., Yoon J. (2009). Inactivation of *Ascaris* eggs in soil by microwave treatment compared to UV and ozone treatment. *Chemosphere*. Vol. 77, pp. 285 – 290
- National Water Commission (CAN). *The water in Mexico, Programming Division*. CAN Mexico. Disponible en www.emetec-infraestructura.com/Site/AguaenMexico.pdf (Consultada: 03/17/2011)
- Nemerow, N., Agardy, F., Sullivan, P., Salvato, J. (2009). *Environmental Engineering: Water, Wastewater, Soil and Groundwater Treatment and Remediation*. Sixth Edition

Noethe, T., Fahlenkamp, H., von Sonntag, C. 2009. "Ozonation of Wastewater: Rate of Ozone Consumption and Hydroxyl Radical Yield." *Environmental Science & Technology* Vol. 43, pp. 5990–5995

Ntamopou X., Zouboulis A., Samaras P. (2006). Appropriate combination of physico-chemical methods (coagulation/flocculation and ozonation) for the efficient treatment of landfill leachates. *Chemosphere*. Vol. 62, pp. 722 - 730

Orta M. T., Rojas N., Martínez J., Monje I. (2004). Destruction of Helminth Eggs (*Ascaris suum*) by Ozone. *Science & Engineering*. Vol. 26. No. 4, pp. 359-366

Orta de Velázquez M. T., Rojas N., Ayala A. 2008. Wastewater disinfection using ozone to remove free-living, highly pathogenic bacteria and Amoebeae. *Ozone: Science and engineering*. Vol. 30, pp. 367 – 375

Orta de Velázquez M. T., Campos-Reales Pineda A. E., Monje-Ramírez I., Noguez Y. (2010). Ozone application during coagulation of wastewater: Effect on dissolved organic matter. Vol. 32, pp. 323-328

Overview on Water and Wastewater in Europe.

Disponible en www.eureau.org (Consultada: 17/03/2011)

Pedrero, F., Albuquerque, A., Amado, L., Marecos do Monte, H., Alarcón, J. (2011). Analysis of the reclamation treatment capability of a constructed wetland for reuse. *Water Practice and Technology*. Vol. 6, pp. 3

Petkiwicz C.L.O., Milas M., Mazeau K., Bresolin T., Reicher F., Ganter J.L.M.S., Rinaudo M. (1999). Conformation of galactomannan: experimental and modeling approaches. *Food hydrocolloids*. Vol. 13, pp. 263 - 266

Pocostales J., Sein M., Knolle W., Sonntag C., Schmidt. (2010). Degradation of Ozone-Refractory Organic Phosphates in Wastewater by Ozone and Ozone/Hydrogen Peroxide (Peroxone): The role of Ozone Consumption by Dissolved Organic Matter. *Environmental Science and Technology*. Vol. 44, pp. 8248-8253

- Ratpudki T., Siripattanakul S., Khan E. (2010). Mineralization and biodegradability enhancement of natural organic matter by ozone-VUV in comparison with ozone, VUV, ozone-Uv, and UV: Effects of pH and ozone dose. *Water research*. Vol. 44, pp. 3531-3543.
- Reynolds K., 2002. Tratamiento de Aguas Residuales en Latinoamérica: Identificación del problema. www.agualatinoamerica.com (Consultada: 17/03/2011)
- Rojas-Higuera, N., Sánchez-Garibello, A., Matiz-Villamil, A., Salcedo-Reyes, J.C., Carrascal-Camacho, A.K., Pedroza-Rodríguez, A.M. (2010). Evaluation of three methods for the inactivation of coliforms and *Escherichia coli* present in domestic wastewaters used in irrigation. *Universitas Scientiarum*. Vol. 15, pp. 139-149
- Rosal R., Rodríguez A., Perdigón-Melón A., Petre A., García E., Gómez M., Agüera A., Fernández A. (2010). Occurrence of emerging pollutants in urban wastewater and their removal through biological treatment followed by ozonation. *Water Research*. Vol. 44, pp. 578 – 588
- Sam S., Yukselen M., Zorba M., Gregory J. (2010). The Effect of Ozone on the Reversibility of Floc Breakage: Suspensions with High Humic Acid Content. *Ozone: Science & Engineering: The Journal of the International Ozone Association*. Vol. 32, pp. 435 – 443
- Sanghi R., Bhattacharya B, Dixit A., Singh V. (2006) *Ipomea dasysperma* seed gum: An effective natural coagulant for the decolorization of textile dye solutions. *Journal of Environmental Management*. Vol. 81(1), pp. 36-41
- Selcuk, H. (2004). Decolorization and detoxification of textile wastewater by ozonation and coagulation processes. *Dyes and Pigments*. Vol. 64, pp. 217 – 222
- Semerjian L., Ayoub G. (2003). High – pH – magnesium coagulation – flocculation in wastewater treatment. *Advances in Environmental Research*. Vol. 7, pp. 389 – 403
- SECOFI 1999 NMX-AA-113-SCFI-1999, “Análisis de agua – Determinación de Huevos de Helminto – Método de prueba, México,” 1999

- SECOFI 2006 NMX-AA-102-SCFI-2006, "Calidad del agua- Detección y enumeración de organismos coliformes termotolerantes y *Escherichia coli* presuntiva- método de filtración en membrana, México," 2006
- SEMARNAT 1997 NOM-003-ECOL-1997, "Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes para las aguas residuales tratadas que su reúsen en servicio al público, México," 1997
- SEMARNAT 1996 NOM-001-ECOL-1996, "Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales, México," 1997
- Schaar H., Clara M., Gans O., Kreuzinger N. (2010). Micropollutant removal during biological wastewater treatment and subsequent ozonation step. *Environmental Pollution*. Vol. 158, pp. 1399 – 1404
- Schwartzbrod J., Stien J. L., Bouhoum K and Baleux B. (1990). Impact of wastewater treatment on helminth eggs. *Water Science and Technology*. Vol. 21, No. 3, pp. 295-297
- Sincero A. P. and Sincero G. A. (2003). *Physical Chemical Treatment of Water and Wastewater*. IWA Publishing CRC Press. U.K.
- Torres L., Belloc C., Vaca M., Iturbe R. and Bandala E. (2009) Coagulation-flocculation process applied to wastewaters generated in hydrocarbon-contaminated soil washing: Interactions among coagulant and flocculant concentrations and pH value. *Journal of Environmental Science and Health Part A*. Vol. 44, pp 1449-1456.
- Toze S. (1999). PCR and the detection of microbial pathogens in water and wastewater. *Water Research*. Vol. 33, No. 17, pp. 3545 – 3556
- Turhan K., Uzman S. (2008). Removal of phenol from water using ozone. *Desalination*. Vol. 229, pp. 257 – 263
- Üstün, G.E., Solmaz, S.K.A., Çiner, F., Ba_zkaya, H.S. (2011). Tertiary treatment of a secondary effluent by the coupling of coagulation-flocculation-disinfection for irrigation reuse. *Desalination*. Vol. 277, pp. 207-212

- Verenich S., Kallas J. (2001). Coagulation as a post-treatment for wet oxidation of pulp and paper mill circulation waters, *Chemical Engineering and Technology*. Vol. 24, pp. 1183–1188
- Verenich S., Laari A., Kallas J. (2001). Combination of coagulation and catalytic wet oxidation for the treatment of pulp and paper mill effluents, *Water Science and Technology*. Vol. 44, pp. 145–152
- Wang L.K., Hund, Y. and Shamma N.K. (2005a) *Physicochemical Treatment Processes*. Vol 3 *Handbook of Environmental Engineering*. Humana Press. New. Jersey
- Wert, E.C., Rosario-Ortiz, F.L., Snyder, S.A., (2009). Using ultraviolet absorbance and color to assess pharmaceutical oxidation during ozonation of wastewater. *Environmental Science and Technology*. Vol. 43, pp. 4858-4863
- WHO, 2006. *Guidelines for the Safe Use of Wastewater, Excreta and Greywater*. In: *Wastewater Use in Agriculture*, vol. 2. World Health Organization, Geneva
- www.un.org (Consultada: 08/03/2011)
- www.emetec-infraestructura.com/Site/AguaenMexico.pdf. (Consultada: 17/03/2011)
- www.lenntech.es (Consultada: 24/03/2011)
- www.revistavirtualpro.com (Consultada: 30/05/2011)
- www.quiminet.com (Consultada: 28/11/2013)
- Xu P., Janex M., Savoye P., Cockx A, Lazarova V. (2002). Wastewater disinfection by ozone: main parameters for process design. *Water Research*. Vol. 36, pp. 1043- 1055
- Zhang J., Zhang F., Luo Z. and Yang H. (2006). A preliminary study on cactus as coagulant in water treatment. *Process Biochemistry*. Vol. 41, pp. 730-733.
- Zimmermann S., Wittenwiler M., Hollender J., Krauss M., Ort C., Siegrist H., Gunten H. (2011). Kinetic assessment and modeling of an ozonation step for full-scale municipal

wastewater treatment: Micropollutant oxidation, by-product formation and disinfection.
Water Research. Vol. 25, pp. 605 – 617

ANEXO I

Coliforms and Helminth Eggs Removals by Coagulation-Flocculation Treatment Based on Natural Polymers

Evelyn Zamudio-Pérez¹, Neftali Rojas-Valencia², Isaac Chairez¹, Luis Gilberto Torres^{1*}

¹Bioprocess Department, UPIBI-Instituto Politécnico Nacional, Barrio la Laguna Ticomán, México

²Engineering Institute UNAM, Environmental Engineering Department, Coyoacán, México

Email: *L.TorresBustillos@gmail.com

Received April 16, 2013; revised May 18, 2013; accepted June 16, 2013

Copyright © 2013 Evelyn Zamudio-Pérez et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

ABSTRACT

Wastewater from a municipal wastewater treatment plant (Mexico) was treated by a coagulation-flocculation using natural gums. The residual water was characterized in terms of organic load, and biological contaminants, *i.e.* total Coliforms (TC), fecal Coliforms (FC) and helminth eggs (HE). The sample has values of 2.8×10^7 MPN/100 ml, 8.48×10^6 MPN/100 ml and 470 HE/L is regarded to TC, FC and HE, respectively. The HE identified in the wastewaters were *Diphyllobothrium latum*, *Ascaris lumbricoides*, *Hymenolepis nana* and *Toxocara canis*. From several gums, Hydroxypropyl triammonium chloride guar gum (HPTAC-guar) was selected as the most adequate coagulant-flocculant for the class of municipal wastewater (MWW). A diminution of 82% for TC, 94% for FC and 99% for HE was obtained. Besides, the reduction of chemical oxygen demand (COD) and turbidity removals were 46% and 39% respectively. The natural gum mixed with $\text{Ca}(\text{OH})_2$, obtained removals of 52% for TC, 100% for HE, 47% for COD and 30% for turbidity.

Keywords: Coagulation; Fecal Coliforms; Flocculation; Helminth Eggs; Total Coliforms; Wastewaters

1. Introduction

Recent studies of two more important Mexico City wastewater flows demonstrated that MWW is having a medium-weak charge with strong bacteriological characteristics, high alkalinity and mineral content [1]. Bacteriological factors and global epidemiological studies on the use of wastewater for agricultural purposes, particularly in Latin American countries, have shown a great public health risk by gastrointestinal diseases such as diarrhea, caused by the presence of viruses, bacteria, protozoa and helminth eggs [2].

Pathogens in water infect approximately 250 million people each year, resulting in 10 ± 20 million deaths. The microbial pathogen concentrations are different depending of many factors such as the month in the year, the specific zone, etc. Thus, determining the number of different microbial pathogens in a sample of water or wastewater is essential to prevent or control a feasible epidemic [3]. Not all countries have HE in wastewater or sludge

(Table 1 gives an insight on this fact in some countries). Based on epidemiological studies, the world health organization (WHO) recommends a criterion of ≤ 1 HE/L in wastewater used for irrigation without using drip irrigation crops eaten without cooking [4].

Many scientific studies have been focused on the removal of bacteria (total and fecal coliforms) and HE as biological indicators of water microbiological quality [5]. Most of these works can be divided into two clear classifications. Those works are oriented to water or wastewater disinfection with acids [6], alkalis, radiations [7], ozone [2], etc. The second group contains reports of the removal efficiencies for physicochemical or biological systems which were designed for solids, carbonaceous or nitrogenated material removals, with a no controlled degree of elimination efficiency for bacteria and/or pathogenic parasites.

Physical methods have been employed for removing (not inactivation) many pathogens in waters and wastewater. Among others filtration, sedimentation, coagulation-flocculation and the use of membranes can be men-

*Corresponding author.

Table 1. Helminth egg content in waste waters and sludges at different countries.

Country-region	HE/L in municipal wastewater
Developing countries	700 - 3000
Brazil	166 - 202
China	840
Egypt	6 - 42
Island of Grand Cayman	100 - 1230
Jordan	300
Mexico	6 - 98 Cities >330 rural and peri-urban areas
Morocco	840
South Africa	772
Syria	800
Tunisia	30
Ukraine	60
France	9
Japan	80
United States of America	1 - 8

Adapted from Jimenez and Maya-Rendon (2007).

tioned [5]. Jimenez *et al.* [8], reported the use of sand and synthetic medium filtration of advanced primary treatment effluent from Mexico City for the elimination of HE. The sand and fuzzy filters removed the 70% and 91.3% of HE (initially 22.7 HE/L), respectively, but no reduction of FC was observed (76.5% and 88.4% of the TSS were removed). Jimenez and Maya-Rendon [5] established that membrane bioreactors (99.99%), dual-media filtration (99%), coagulation-flocculation as tertiary treatment (99%) and granular sand filtration (99%) are the methods with higher efficiencies for HE removal. The removal of simulated helminth eggs by micro screening (98.95±0.83% of samples containing between 74.37 and 77.13 eggs/L) was studied [9]. The simulated wastewaters contained 20 mm latex spheres with size distribution and densities very similar to those observed for HE. Sengupta *et al.* [10], studied the natural sedimentation of HE. These authors found that the measured settling velocities for these eggs were in average 0.0612, 0.1487 and 0.1262 m/h. Nouri *et al.* [11], reported the removal of *Ascaris* spp. and *Fasciola hepatica* eggs from drinking water using the horizontal (HRF) and downflow (DRF) roughing filters. For *Fasciola hepatica*, HRF and DRF filters were capable of eliminating up to 91.3% and 82.1% of the initial amount of eggs at the lower filtration rate (0.5 m/h). In the case of *Ascaris* spp., the filters removed up to 60.7% and 57.3%, again, at the lower filtration rate (0.5 m/h).

Biological methods for HE and FC elimination are less

utilized in wastewater treatments. Cabrol *et al.* [12], reported the HE and FC removal by anaerobic thermophilic sludge digestion. They achieved coliforms removals of 1000 MPN/gTS and HE diminished to 0.28 HE/gTS. Von Sperling *et al.* [13], reported a good COD removal with efficiencies ranging from 69% to 84% for the UASB reactor, from 43% to 56% for the activated sludge systems only and from 85% to 93% for the overall system. La Motta *et al.* [14], describe the use of a combined UASB/aerobic solid contact system for the treatment of municipal wastewater; the UASB reactor has a total COD removal efficiency of 34%, and the result indicates 36% to TSS. Guo *et al.* [15], studied the effect to the bioaugmentation in biological tanks at low temperatures, the removal efficiency was 84% for COD with an optimal temperature between 13°C and 23°C. Reimoso *et al.* [16], reported HE, TC and fecal streptococci removals founded in facultative ponds (92.46%, 84.82% and 89.61%), surface flow wetlands (~99.99%, 36.07% and 61.97%) and subsurface flow wetlands (0%, 69.27% and 54.67%). Biological aerated filter (BAF) is an effective bioreactor that provides a small footprint process at various stages of wastewater treatment. Liu *et al.* [17], reported a COD removal of 85.1% when the hydraulic retention time was longer to 4 h, and 65.7 h to 2 h, when oyster shell was applied as the media to the filter.

Finally, chemical methods have shown higher removal efficiencies. However, their unitary cost of FC and HE removal is the highest compared to all other wastewater treatments. Rojas-Valencia [18] reported that ozone destroyed a wide variety of microorganisms (*Escherichia coli* was removed 4 logs), including biological indicators (TC, FC with a removal of 2 - 3 logs, *Streptococcus*, *Salmonella*, etc.) as well as algae, bacteria, fungi, virus and HE (81% and 94%). Lin *et al.* [19], reported the use of UV irradiation and the UV-TiO₂ such effective to inactivate microorganisms in wastewater disinfection, reported a TC removal of 96.78% (UV) and 93.32% (UV-TiO₂). Bhatti *et al.* [20], integrated chemical treatment using waste hydrogen peroxide and UV light about 93% COD, 90% BOD and 83% turbidity reduction and complete disinfection coliform bacteria occurred when 40% waste H₂O₂/UV was used. Garcia *et al.* [21], studied the effect in the HE inactivation with homogeneous photocatalysis. The *Ascaris* eggs were 79% inactivated with He/H₂O₂ and 36% with Co₂+PMS with an irradiation to 800 - 900 W/m².

Mijaylova *et al.* [1], reported for the Gran Canal and the deep drainage flows, average total coliforms values of 1.5 × 10⁸ and 3.4 × 10⁸ MPN/100 mL, respectively, while for HE, the average values were of 41 (24 - 56) and 44 (24 - 84) eggs/L. Though the work was not focused on the treatment of the coliforms and HE, the authors reported that the use of FeCl₃ plus a given synthetic poly-

mer removed the total of the HE present in the original wastewater samples (100%), not all the TC and FC (residual coliform values between 10^4 and 10^6 MPN/100 ml were observed after the coagulation-flocculation process).

Among the chemical processes currently used in treating wastewater coagulation-flocculation has received considerable attention for obtaining a high level of contaminant removal [22]. Nowadays the most commonly used coagulants-flocculants are salts of Fe^{+3} and Al^{+3} . However, their mechanisms are complex and depend on a big number of variables (cation concentration and pH) [23]. The effect of the interaction between the coagulant dose and pH on the removal of the SST and SVI is significant, while no such interaction has been seen between them and water recovery [24].

The use of biopolymers in the coagulation-flocculation process can produce more biodegradable sludge. Indeed, it is not necessary to adjust the pH in the wastewater to obtain good wastewater removals. Natural gums for industrial use are the starches, pectins, galactomannans and exudates such as natural rubber and natural gums (Arabic and mesquite are good examples), which are substances of plants widely used in food, pharmaceutical, textile, cosmetics and wine [25]. Carpintero-Urbán *et al.* [26], have reported the use of guar gum, locust bean gum, mesquite and *Opuntia mucilage* flocculants coagulants agents in the treatment of MWW. The adequate determination of coagulant and dose not only improve the characteristics of resulting water but also reduce the treatment cost.

Our research group has reported the use of natural coagulant-flocculant agents, such as guar and locust bean gums, *Prosopis laevigata* seed gum, *Amorpha (muricata, diversiforme and cherimola)* seed gum and *Opuntia ficus-indica* mucilage [27-30]. MWW and industrial wastewaters were successfully treated with reasonable COD and turbidity removals, low production of sludges and good sludge settleability properties.

Some authors [7,31] have reported the use of lime for the treatment of sewage sludges, by mixing the effect of pH adjust and high temperatures. As far as we know, there are no works of coagulation-flocculation being employed together with lime for disinfection purposes in wastewaters.

The aim of this work was to demonstrate the feasibility of treating MWW from Mexico City using coagulation-flocculation process and a galactomannan-type polymer to reduce the organic load and the pathogenic indicators (TC, FC and HE).

2. Materials and Methods

2.1. General Characterization of the MWW

The wastewaters employed in this work were collected

from the inflow of the San Juan Ixhuatpec treatment plant, located in the State of Mexico. Wastewater was sampled twice (120 L each time) in the plant prior to the regular treatment applied to the MWW. The sampled wastewaters were stored at 4°C. The general characterization of MWW was performed by measuring the physicochemical and microbiological parameters established in the Mexican Official Standard [32,33]. The relevant parameters were pH, COD, Turbidity, TC, FC and HE. The NOM-001-ECOL-1996 considers that FC and HE are the pathogenic contaminants to be determined in MWW. For the goal of this study these microbiology indicators were analyzed.

2.2. Determination of Sludge Volume and Z Potential

Additionally, sludge was measured using Imhoff cones by allowing 1 L samples to settle down for 1 hour. HE were measured according to the Mexican Norm [34]. The Z-potential was determined at the original pH of the sample using a commercial Z-meter (Malvern, USA). For the sake of completeness, the method for determining TC, FC and HE are described below.

2.3. Coliforms Quantification

The method is based on direct filtration of a sample or aliquot of the sample through a cellulose membrane which retains the organisms, either by placing the membrane in a selective culture medium in Endo agar LES (for growth of TC) or in FC agar (for FC growth). The membrane is incubated for 24 hours either at 35°C - 37°C for the detection of coliform organisms, or alternatively to 44.0°C \pm 1°C for the presence of thermo-tolerant coliform organisms. A direct count of the colonies developed on the membrane prepared with a selective culture medium was performed [35].

2.4. Helminth Eggs Quantification

This method is based on the concentration and removal of HE by combining the principles of the method and the biphasic flotation method. A volume of 5 L was taken from wastewater. The sample was allowed to stand for 8 hours, the supernatant was aspirated by vacuum and discarded. The sediment was filtered in a sieve with 160 micron. Pore sieve is washed with 5 L of water and recovered wash water along with the sediment filter. The sample was allowed to stand overnight, aspirated supernatant carefully as possible. The sediment was deposited in the centrifuge containers rinsing 3 times the little jug perfectly with distilled water and placing it in containers for centrifugation. The tubes were centrifuged at 400 g by 5 min. The supernatant was decanted by vacuum ensuring that bottom of the tablet container was empty. The pellet

was resuspended in 150 ml of solution of zinc sulfate ($ZnSO_4$). All pellets were centrifuged at 400 g 5 min, and the supernatant was recovered by pouring it into a plastic container of 2000 ml. The sample was diluted in 1000 ml of distilled water and allowed to settle overnight. The maximum was aspirated by vacuum supernatant and the pellet resuspended with a little distilled water. The suspension was centrifuged at 480 g for 3 min. The supernatant was decanted and the pellet was resuspended with distilled water by centrifuging at 480 g for 3 min. The supernatant was decanted and the pellet was resuspended in 15 ml of the acid-alcohol solution using a shaker. The tubes were added to 10 ml of ethyl acetate and uncovering gently stirring occasionally to strip the gas. The sample was centrifuged at 660 g for 3 min and the supernatant aspirated as much as possible. Finally, less than 1 ml was left in the tube. Loss of the wafer was prevented. The pellet was homogenized and quantification proceeded directly by microscopy. A visual identification of structures finalized the HE determination [34].

2.5. Natural Gums Selection Process

Coagulation-flocculation process were developed using square jars with 2 L capacity with a speed of 100 rpm for 3 min (coagulation process) and then at 20 rpm for 15 min (flocculation process). Five natural gums were used as coagulant-flocculant: locust bean gum, guar (*Droseria Cosmopolita*, Mexico), *Delonix regia* (flamboyan) seed, Hydroxypropyl triammonium chloride guar gum HPTAC-guar (Conjunto Lar, S.A. de C.V, Mexico) and *Prosopis laevigata* (mezquite) seed gums. The $FeCl_3$ (J.T. Baker, Mexico) as a pure chemical agent was used for comparison purposes.

In particular, Hydroxypropyl-triammonium chloride-guar (HPTAC-guar) is a cationic derivative of guar gum and it is sold as Cosmedia GuarTM. This product is frequently employ as a humidifier agent in shampoos and hair conditioner products. The structure of HPTAC-guar is presented at Figure 1. Four different concentrations (25, 50, 75 and 100 mg/L) of each coagulant-flocculant agent were assessed in order to choose the best one as well as its dose. Parameters such as COD and turbidity removal, pH, conductivity, sludge accumulation, TC, FC and HE removal were evaluated in selecting the best natural coagulant-flocculant.

Once the best natural coagulant-flocculant was selected, a second set of experiments with different concentrations of the elected gums (25, 30, 40, 50 and 60 mg/L) was performed. This strategy was followed to optimize the gum dose (all these analyses were performed by triplicate). Once again, the parameters measured included COD removal, turbidity reduction, pH, conductivity, sludge formation and removal of biological indicators (TC, FC, and HE).

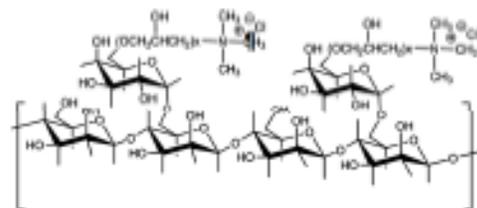


Figure 1. Structure of HPTAC-guar.

2.6. Mixed Biological/Chemical Coagulant for MWW Treatment

The initial pH of the MWW was changed using different concentrations of $Ca(OH)_2$ (industrial grade) prepared with a concentration of 4%. This compound also serves as a coagulating agent. After the pH modification, the flocculation-coagulation process was done using the best dose concentration of the selected natural gum. The parameters analyzed in these tests were same considered in the previous studies. This process was also performed in triplicate.

3. Results and Discussion

3.1. Characterization of the MWW

The characterization of the physicochemical and microbiological MWW is shown in Table 2 (two water batches). Regarding the pH value, MMW is slightly acid. In this analysis the COD value for MWW is twice the COD value reported for others wastewaters from effluents generated in Mexico City [1]. Furthermore, FC, TC and HE are ten times the reported in the same study. In this sense, the wastewater samples are considered as highly contaminated. Regarding the MBAS concentration for MWW, the value is twice the value reported in the previous study.

Z-potential was measured for designing coagulation-flocculation systems. The MWW has Z-potential positive (*i.e.*, +15.73) at the fixed pH = 6.76. This implies that the net charge of the MWW is positive and should be treated by anionic flocculants. This characteristic is adequate to perform the flocculation-coagulation based on natural gums.

TC for the MWW sample were about 2.8×10^7 MNP/100 ml that is significative higher than the one obtained in previous studies. These values were obtained by measurements averaged from samples obtained in various days and various sampling times. On the counterpart, FC showed a value of 8.48×10^6 .

The number of HE found in the first batch MMW (470 HE/L) must be highlighted. The concentration corresponds to the values reported in Mexican rural or periurban areas [4]. However, this value is higher than those

Table 2. Physico-chemical and microbiological characterization of the MWW.

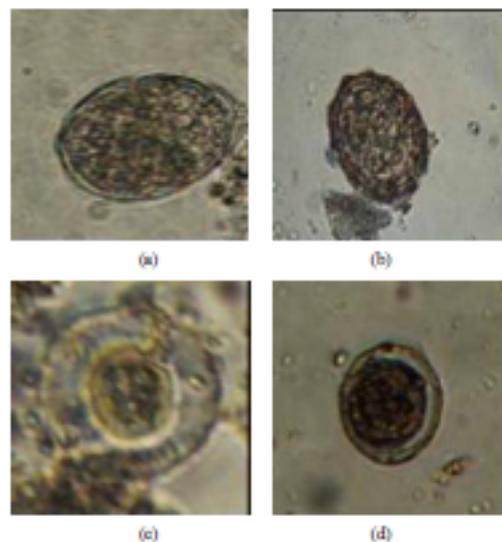
Parameter	Unity	Value range
pH	pH Unities	6.76 - 7.49
Turbidity	FAU	141 - 107
Total solids	mg/L	890.90
Conductivity	μ s	1335 - 1982
Color	PtCo	1450
BOD ₅	mg/L	403.76
Hardness	mg/L	258.21
Total alkalinity (as CaCO ₃)	mg/L	NR
COD	mg/L	970.0 - 825.00
MBAS	mg/L	11.61
Al	mg/L	-
Cr	mg/L	<0.01
Fe	mg/L	0.247
Pb	mg/L	0.078
Z-Potential	mV	15.73*
Total Coliforms	MPN/vol.	2.8×10^7 - 7.2×10^6
Fecal Coliforms	MPN/vol.	8.48×10^6 - 5.5×10^4
Helminth eggs	HE/L	470 - 12

*At the original pH = 6.76 units.

obtained in other works. From this value, it can be assumed that the San Juan Ixhuatepec wastewater treatment plant could receive anonymously effluents from a hospital or slaughterhouse facilities (even when it is supposed to receive municipal wastewaters exclusively).

It is well known that HE as other biological contaminants present a variation along the days of the year and the hour of the day, when the sample was taken [1]. HE species found in the MWW were *Diphyllobothrium latum*, *Ascaris lumbricoides*, *Hymenolepis nana* and *Toxocara canis*. A brief description of every kind of HE found in MWW is given in the following paragraphs.

Diphyllobothrium latum: The HE have 67 to 71 microns in length and 40 to 51 μ m wide [36]. Fish in lakes are often heavily infected by this worm [37]. In humans, these organisms can lead to nonspecific abdominal symptoms and a small percentage of cases is developing macrocytic hypochromic anemia (Figure 2(a)) [36]. On the other hand The *Ascaris lumbricoides*: HE size is from 45 to 75 microns long and 35 - 50 microns wide [38]. The most common symptom in infected patients is vague abdominal pain, the larvae come to cause sensitization of the host, causing reactions such as pulmonary infiltrates,

**Figure 2.** Microphotographies of helminth eggs found in the MWW sample.

asthma attacks and edema of the lips (Figure 2(b)) [37]. *Hymenolepis nana*: HE size of 30 to 44 microns [38]. This parasite has a cycle of internal autoinfection. Mild cases are usually asymptomatic, the larval forms destroy injures villi, adults irritate the intestinal wall, causing a mild enteritis: cases with moderate or massive parasitization abdominal pain, nausea, vomiting, weight loss, diarrhea, nervousness, headache, etc. (Figure 2(c)) [39]. Finally, *Toxocara canis*: HE measure 90 microns long and 75 microns wide [37]. Toxocarosis is a clinical syndrome that is caused by the invasion of human viscera by larvae. These parasites are roundworms of dogs and cats. In humans, the larvae released from ingested embryonated eggs, penetrate the intestinal mucous membrane and travels to the liver, lungs and other organs. The primary lesion is found in the liver and may have extensive necrosis of liver parenchyma. Lesions that contain the larvae of *Toxocara* found in liver, brain, eye, spinal cord, lungs, heart muscle, kidneys and lymph nodes. The disease occurs in children under 4 years of age (Figure 2(d)) [37].

Mijaylova *et al.* [1], reported the predominance of *Ascaris* eggs in the GC and DD in the range of 20 - 52 eggs/L, however *Enterobius spp.*, *Hymenolepis nana*, *Taenia spp.*, *Necator spp.*, and *Trichuris* were also detected at concentrations of 0 - 8 eggs/L.

3.2. Selection of Natural Gum in the Process of Coagulation-Flocculation

The parameters analyzed for the selection of both natural

gums and the doses were COD and turbidity. The natural gum showing higher COD removal (45.6%) and turbidity (19.3%) values was HPTAC-guar at the concentration of 50 mg/L. These removal values were higher than those obtained when using FeCl₃ and all others natural gums.

Regarding the generation of sludges, it is quite noticeable that natural gums produced less sludge than FeCl₃ (in the range of 0 - 0.5 mL/L while FeCl₃ produced 1-3 mL/L). Microbiological removals obtained by using *Prosopis laevigata* (mesquite) seed gum and HPTAC-guar (both at a concentration of 100 mg/L) reached the full elimination of both TC and FC (Table 3), while FeCl₃ at the 75 mg/L removed only the 100% of FC, but only 83.7% of TC.

Table 3. Removal of chemical and microbiological parameters in the MWW after coagulation-flocculation process using different natural gums. Initial HE concentration was 470 HE/L.

Natural gum or salt	Dose (mg/L)	COD removal (%)	Turbidity removal (%)	Sludge production (mL/L)	TC removal (%)	FC removal (%)
<i>Delonix regia</i> seed gum	25	1.92	11.32	0	-	-
	50	0	1.05	0	-	9.83
	75	0	0	0	65.69	0
<i>Prosopis laevigata</i> seed gum	100	0	0	0.1	6.94	11.65
	25	0	20.75	0	-	-
	50	8.8	2.6	0	72.02	0
Guar gum	75	0	0	0	90.24	83.87
	100	0	0.98	0.2	100	100
	25	15.28	19.8	0	-	-
<i>Locust bean</i> gum	50	4.4	3.47	0	67.52	37.18
	75	0	0	0	41.83	84.95
	100	0	0	0.3	81.84	100
HPTAC-guar	25	0	10.38	0	-	-
	50	25	9.6	0	0	14.10
	75	0	1.37	0	51.22	0
FeCl ₃	100	0	0	0.5	52.78	99.3
	25	5.77	19.8	0	-	-
	50	45.6	19.13	0	42.30	62.39
FeCl ₃	75	0	0	0	66.83	100
	100	0	0	0.2	100	100
	25	0	0	0	-	-
FeCl ₃	50	39.7	0	3	93.46	8.83
	75	24.51	0	3	83.74	100
	100	42.2	0	1	61.11	20.39

Different natural gums concentrations (25, 50, 75 and 100 mg/L) were selected to determinate the optimal operating conditions in the coagulation-flocculation process. Nevertheless, this procedure also increases the COD by the aggregation of natural gums. The selected concentrations were fixed based on preliminary studies [26].

Galactomannans are the main forming element of all the natural gums. Among the tested gums, *Prosopis laevigata* seed gum and HPTAC-guar have the lowest ratio between manose and galactose. Hence, this ratio is used to select the most efficient gum using the COD reduction and sludge accumulation as key indicators. However, we have selected the HPTAC-guar because it can be obtained from commercial suppliers while the *Prosopis laevigata* should be extracted by a time consuming procedure.

The HPTAC-guar concentration was fixed to 25 mg/L. This selection was done by considering the after mentioned indicators. Even when the concentration of HPTAC-guar fixed to 50 mg/L is more efficient, the inclusion of the natural gum in the reactor also increases the COD. Therefore, when lower gum concentration is used, both COD reduction and sludge production (5.77% and 0 mL/L) are considered as acceptable for the second set of studies.

In this experiment, it was observed that beyond the optimum dose of coagulant-flocculant, the effect on the removal of physicochemical parameters is reversed. Indeed, instead of removing the evaluated parameters, all of them were increased. [26] reported that it is believed that biopolymers may provide sufficient organic load and instead of benefiting the process, they can increase the COD of the treated water.

The results showed that higher COD and turbidity removals were observed when HPTAC-guar was fixed to 50 mg/L. Complementary, the FC and TC removal at this concentration are greater than 40%. These results seem to be coincident with those presented by other studies. For example, Beltran *et al.* [40] have reported removal of coliforms between 96% and 94% using a natural gum extracted from *Moringa oleifera*. However, it is worth noticing that coliforms in their work reported was 400 to 800 CFU/100 mL, while those found in the MWW treated in this work were of 2.7×10^7 and 8.48×10^6 CFU/mL.

A summary of all results obtained for all the different gums is shown in Table 3. The results achieved in this set of experiments were used to select the most adequate gum to treat the MWW. In general, all the gums derived from galactomannans were more efficient to reduce all the considered indicators (physicochemical and microbiological). In particular, higher COD removals were preferred over all other indicators. This is the main reason to select a coagulant-flocculant concentration between 25 and 50 mg/L as the optimal one. Moreover, a higher gum

concentration increases the COD content that is considered as a negative result.

3.3. Effect on the Physicochemical and Microbiological Removal by the HPTAC-Guar Concentration

Based on the results obtained in the last experiment, a second set of experiments was designed using 5 different doses of HPTAC-guar (that was selected as the most adequate natural coagulant-flocculant). These doses were 25, 30, 40, 50 and 60 mg/L.

All of them are within the range of those found as the more efficient ones in the previous experiment. This second concentration adjustment is proposed for obtaining a finest selection of the HPTAC-guar concentration.

The best COD, turbidity, TC and FC removals were obtained by using natural rubber at a concentration of 50 and 60 mg/L. However, one of the best HE removal was obtained when 30 mg/L of natural gum was selected. This gum concentration also provided similar changes in the physicochemical parameters to those obtained when gum concentrations were 50 and 60 mg/L. The results obtained showed that removals obtained with natural rubber are higher than those obtained with FeCl₃. Aguilar *et al.* [41] reported COD removal efficiencies of 86% using Iron salts at a dose of 100 mg/L. All these experiments were carried out by triplicate.

A simple variance analysis showed that no significant differences are observed when gum concentration is varied from 25 to 60 mg/L (Figure 3).

Particularly, COD removals are similar for all the cases considered in this experiment (Figure 3(a)). However, all microbiological indicators were efficiently removed when HPTAC-guar was fixed between 30 mg/L and 50 mg/L (Figure 3(b)). Indeed, HE was completely removed while TC and FC were eliminated above 80% in all these cases. Therefore, we have selected 30 mg/L as final HPTAC-guar concentration by two important criteria. The first one considers that when higher gum concentrations are in the reactor, more artificial COD is added to the experiment. The cost increase associated with the higher gum concentration was the second criterion considered here.

3.4. Effect on the Physicochemical and Microbiological Removals by Modifying the Initial pH of the MWW with Ca(OH)₂

The adjustment of pH can be used to improve the coagulation-flocculation efficiency. This can be done using several chemical compounds. In particular, Ca(OH)₂ has been reported as an efficient coagulant [42] and can modify the pH up to 12.5.

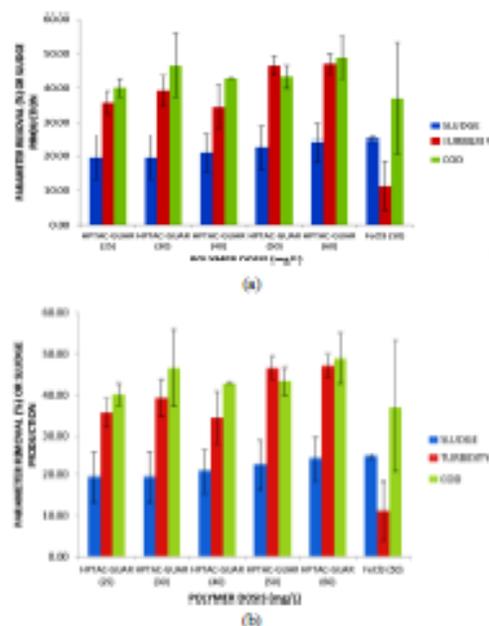


Figure 3. Removal of physicochemical (a) and microbiological (b) parameters in MWW after coagulation-flocculation process using HPTAC-guar at different concentrations.

The pH modification by Ca(OH)₂ also alters the ideal condition for growing of TC, FC and HE (Table 4). Therefore, to add a controlled dose of Ca(OH)₂ can improve the coagulation-flocculation efficiency and can serve to reduce the microbiological indicators. The following table shows the relationship between the volume of Ca(OH)₂ added to the reactor and the modification of either microbiological and physicochemical parameters. In this experimental phase, the second batch of MWW was used.

When the initial pH of the MWW is used (no artificial pH adjustment), the COD removal is 1%. However when pH is adjusted to 12.5, this indicator is increased up to 80%. Results obtained in this part showed a direct relationship between the Ca(OH)₂ volume and the COD removal.

Turbidity variation showed a similar behavior to the one gotten for COD (from 10% to 78% when pH is adjusted from 7.8 to 12.5). All the microbiological indicators were improved. Indeed, all of them (TC and FC) were completely eliminated in all the cases when the Ca(OH)₂ was in the reaction. However, an important negative effect is the increase of sludge volume when Ca(OH)₂ is in the reactor. The pH adjustment from 7.8 to 12.5 increased the sludge volume in almost 3100%.

Table 4. Removal of physicochemical and microbiological parameters in MWW, changing the pH value with $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

pH	Sol. of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 40 mg/L	COD removal (%)	Turbidity removal (%)	Sludge formation (mL/L)	TC removal (%)	FC removal (%)
7.8	0	1.22	10.45	5	98.57	100.00
8.8	11.5	46.34	19.61	11	100.00	100.00
9.9	36.0	71.95	54.9	32	100.00	100.00
10.6	75.0	68.9	62.74	55	100.00	100.00
12.5	180.0	79.88	78.43	155	100.00	100.00

3.5. Effect on the Physicochemical and Microbiological Removals by Coagulation Flocculation Using HPTAC-Guar and Modifying the MWW pH with $\text{Ca}(\text{OH})_2$

The complementary study that mixes the HPTAC-guar and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ was used to understand if both the natural and the synthetic coagulant can improve the removal of either the physicochemical and microbiological indicators. Here, it is considered that $\text{Ca}(\text{OH})_2$ modifies the pH while HPTAC-guar combined with the hydroxide serve as coagulant/flocculant. This test used the $\text{Ca}(\text{OH})_2$ as a coagulant and HPTAC-guar as flocculant fixed the gum concentration at 25 mg/L.

The COD removal in the neutral pH (without pH modification) was 11.7%. However when pH is adjusted to 9.4, this removal is increased up to 50%. Results obtained in this part the study showed a direct an increasing relationship between the $\text{Ca}(\text{OH})_2$ volume and the COD removal. Therefore, the gum has no evident contribution to the removal efficiency of both physicochemical and microbiological indicators (Figure 4).

Turbidity variation showed a similar behavior to the one gotten for the COD (from 17% to 43% when pH is varied from 7.7 to 9.4). The addition of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ increased all the monitored parameters compared to the cases when only the HPTAC-guar (COD 36% to 47%, Turbidity 37% to 42%) is used as coagulant/flocculant. However, the same important negative effect of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ regarding the increase of sludge is observed (15 to 50 mL/L when pH is adjusted from its lowest value to the highest one) (Figure 4(a)). All the microbiological indicators were improved when both coagulants were in the reaction. Indeed, the pH showed a direct relationship in the removal of the TC (24% to 71.5%) and HE (100%) (Figure 4(b)).

It was observed that the higher removal in terms of the measured parameters is obtained by working at a pH of 9.4 (Figure 4(b)). Aguilar *et al.* [41], have reported that when working with iron and aluminum salts of modify-

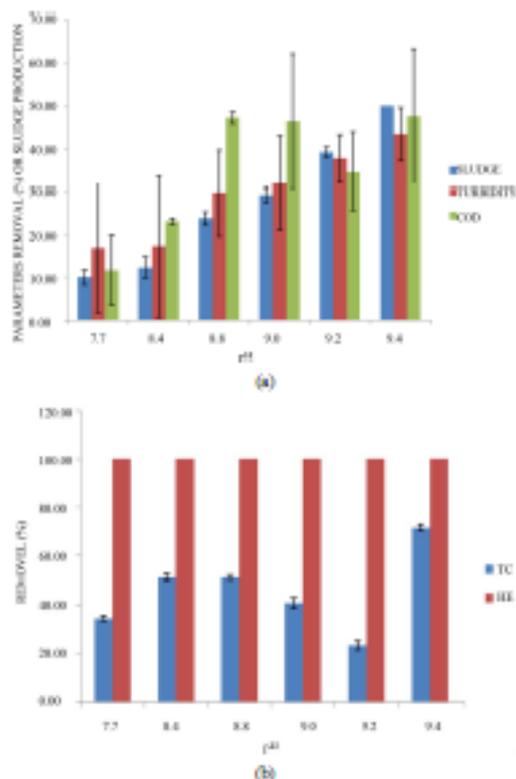


Figure 4. Removal of physicochemical (a) and microbiological (b) parameters in the MWW using $\text{Ca}(\text{OH})_2$ as coagulant and flocculant HPTAC-guar.

ing the pH in the process, reaches a maximum pH at which the improved process, in the case of this study was determined at pH 7, higher pH the COD removal was diminished.

4. Conclusion

The use of biopolymer HPTAC-guar as a coagulant-flocculant agent showed an efficient removal of parameters such as COD and turbidity. A remarkable decrease of biological indicators was observed, even greater than that obtained when using the FeCl_3 . Another parameter that should be highlighted is that the sludge using the biopolymer is less than those obtained when using the FeCl_3 . It was observed that the removal of microorganisms can be very efficient, but does not reach the allowable limits in the Mexican Official Standards, so it is advisable to fit the process to another, such as ozonation to help reaching permitted limits. The change of pH by $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in the coagulation-flocculation process was shown to have a positive influence on the removal of chemical and biological parameters.

5. Acknowledgements

This work was partially supported by ICyT-DF Grant PICSO 10 - 8. We thank the San Juan Ixmiquilpan Wastewater Treatment Plant the opportunity to use its raw wastewaters.

REFERENCES

- [1] P. Mijaylova, L. Torres, E. Ramirez, S. López and L. Cardoso, "Characterization and Coagulation—Flocculation Treatability of Mexico City Wastewater Applying Ferric Chloride and Polymers," *Water Science Technology*, Vol. 34, No. 3-4, 1996, pp. 235-247.
- [2] M. T. Orta de Velázquez, N. Rojas, J. Martínez and I. Monje, "Destruction of Helminth Eggs (*Ascaris suum*) by Ozone," *Science & Engineering*, Vol. 26, No. 4, 2004, pp. 359-366.
- [3] S. Toze, "PCR and the Detection of Microbial Pathogens in Water and Wastewater," *Water Research*, Vol. 33, No. 17, 1999, pp. 3545-3556.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00071-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00071-8)
- [4] B. Jimenez, "Helminths (Worms) Eggs Control in Wastewater and Sludge," *International Symposium on New Directions in Urban Water Management*, 2007.
- [5] B. Jimenez and C. Maya-Rendon, "Helminths and Sanitation. Communicating Current Research and Educational Topics and Trends," 2007.
- [6] J. A. Barrios, B. Jimenez, O. Gonzalez, G. Salgado, L. Samaria and R. Iturbe, "Faecal Coliforms Destruction and Helminth Eggs in Physical-Chemical Sludges by Acid Means (In Spanish)," *Proceedings of the XII FEMSCA National Congress*, Morelia, 2000, pp. 683-692.
- [7] S. Capizzi-Banas, M. Deloge, M. Remy and J. Schwartzbrod, "Liming as an Advanced Treatment for Sludge Sanitization: Helminth Eggs Eliminate Ion-Ascaris Eggs as Model," *Water Research*, Vol. 38, 2004, pp. 3251-3258.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2004.04.015>
- [8] B. Jimenez, "Helminth Ova Control in Wastewater and Sludge for Agricultural Reuse," In: W. O. K. Grabow, Ed., *Water Reuse New Paradigm towards Integrated Water Resources Management in Encyclopedia of Biological, Physiological and Health Sciences, Water and Health, II, Life Support Systems*, EOLSS Publishers Co Ltd., UNESCO, 2008, pp. 429-449.
- [9] S. Quinzanos, C. Dahl, R. Strube and R. Mujeriego, "Helminth Eggs Removal by Microscreening for Water Reclamation and Reuse," *Water Science and Technology*, Vol. 57, No. 5, 2008, pp. 715-720.
<http://dx.doi.org/10.2166/wst.2008.171>
- [10] M. E. Sengupta, S. M. Thamsborg, T. J. Andersen, A. Olsen and A. Dastard, "Sedimentation of Helminth Eggs in Water," *Water Research*, Vol. 45, No. 15, 2011, pp. 4651-4660.
- [11] J. Nouri, A. H. Mahvi, R. Saedi, K. Dindarloo and M. Rafee and S. Debaradaran, "Purification of and Removal of *Ascaris* and *Fasciola Hepatica* Eggs from Drinking Water Using Roughing Filters," *Korean Journal of Chemical Engineering*, Vol. 25, No. 3, 2008, pp. 501-504.
<http://dx.doi.org/10.1007/s11814-008-0084-4>
- [12] N. Cabrol, M. Rojas and A. Noyola, "Removal of Helminth Eggs and Faecal Coliforms by Anaerobic Thermophilic Sludge Digestion," *Water Science and Technology*, Vol. 45, No. 10, 2002, pp. 269-274.
- [13] M. von Sperling, V. H. Freire and C. A. de Lemos Chermacaro, "Performance Evaluation of a UASB-Activated Sludge System Treating Municipal Wastewater," *Water Science and Technology*, Vol. 43, No. 11, 2001, pp. 323-328.
- [14] E. J. La Mota, E. Silva, A. Bustillos, H. Padron and J. Luque, "Combined Anaerobic/Aerobic Secondary Municipal Wastewater Treatment: Pilot Plant Demonstration of the UASB/Aerobic Solids Contact System," *Journal of Environmental Engineering-ASCE*, Vol. 133, No. 4, 2007, pp. 397-403.
- [15] J. Guo, J. Wang, D. Cui, L. Wang, F. Ma, C. Chang and J. Yang, "Application of Bioaugmentation in the Rapid Start-Up and Stable Operation of Biological Processes for Municipal Wastewater Treatment at Low Temperatures," *Bioresour. Technology*, Vol. 101, No. 17, 2010, pp. 6622-6629.
- [16] R. Reinoso, L. A. Torres and E. Bécares, "Efficiency of Natural Systems for Removal of Bacteria and Pathogenic Parasites from Wastewater," *Science of the Total Environment*, Vol. 395, No. 2-3, 2008, pp. 80-86.
- [17] Y. Liu, T. Yang, D. Yuan and X. Wu, "Study of Municipal Wastewater Treatment with Oyster Shell as Biological Aerated Filter Medium," *Desalination*, Vol. 254, No. 1-3, 2010, pp. 149-153.
- [18] N. Rojas-Valencia, "Research on Ozone Application as Disinfectant and Actions Mechanisms on Wastewater Microorganisms. Science against Microbial Pathogens: Communicating Current Research and Technological Advances," *Microbiology Book Series-Number 3*, Vol. 1, FORMATEX (A. Mendez-Vilas Edit), España, 2011, pp. 263-271.
- [19] C.-H. Lin, R.-F. Yu, W.-P. Cheng and C.-R. Liu, "Monitoring and Control of UV and UV-TiO₂ Disinfections for Municipal Wastewater Reclamation Using Artificial Neural Networks," *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 209-210, No. 1, 2012, pp. 348-354.
- [20] Z. Bhatti, Q. Mahmood, I. Raja, A. Malik, N. Rachis and D. Wu, "Integrated Chemical Treatment of Municipal Wastewater Using Waste Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Light," *Physics and Chemistry of the Earth*, Vol. 36, No. 9-11, 2011, pp. 459-464.
- [21] J. Garcia, E. Baudala and B. Corona, "Inactivation of Helminth Eggs by Homogeneous Photocatalysis," *Aquaforum*, Vol. 49, No. 1, 2008, pp. 14-18.
- [22] L. Semerjian and G. Ayoub, "High-pH-Magnesium Coagulation-Flocculation in Wastewater Treatment," *Advances in Environmental Research*, Vol. 7, No. 2, 2003, pp. 389-403.
- [23] A. Bazer-Bachi, E. Puech-Coste, R. Ben Aim and J. L. Probst, "Modélisation mathématique du taux de Coagulant dans une Station de Traitement d'eau," *Revue des Sciences de l'Eau*, Vol. 3, No. 4, 1990, pp. 377-397.

- [24] A. Ahmad, S. Wong, T. Teng and A. Zuhairi, "Optimization of Coagulation-Flocculation Process for Pulp and Paper Mill Effluent by Response Surface Methodological Analysis," *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 145, No. 1-2, 2007, pp. 162-168.
- [25] Y. López-Franco, F. Goycoolea, M. Valdez and A. Calderón de la Barca, "Goma de Mezquite: Una Alternativa al uso Industrial (Mesquite Gum: An Alternative Industrial Use)," *Interciencia*, Vol. 31, No. 3, 2006, pp. 183-188.
- [26] S. Carpinteyro-Urbán, J. Yañez and L. Torres, "Coagulation Flocculation of Wastewaters Employing Guar, Locust Bean and Mesquite Gums, as Well as Opuntia Mucilage," *Proceedings of the 2nd IWA Mexico Young Water Professionals Conference*, Querétaro, 2010.
- [27] L. G. Torres, S. Carpinteyro-Urbán and M. Vaca, "Use of Prosopis Laevigata Seed Gum and Opuntia Ficus-Indica Mucilage for Treatment of Municipal Wastewaters by Coagulation-Flocculation," *Natural Resources*, in press, 2011.
- [28] L. G. Torres, S. Carpinteyro-Urbán and L. J. Corzo-Rios, "Use of Annona Diversifolia and A. Muricata Seeds as Source of Natural Coagulant-Flocculant Aids for the Treatment of Wastewaters," *Submitted to Indian Journal of Biotechnology*, 2012.
- [29] S. Carpinteyro-Urbán, M. Vaca and L. Torres, "Can Vegetal Biopolymers Work as Coagulant-Flocculant Aids in the Treatment of High-Load Cosmetic Industrial Wastewaters? Submitted to Water, Air and Soil Pollution," 2012.
- [30] S. Carpinteyro-Urbán, M. Vaca and L. Torres, "Use of Response Surface Methodology in the Optimization of Coagulation-Flocculation of Wastewaters Employing Biopolymers. Submitted to International Journal of Environmental Research," 2012.
- [31] B. Bina, H. Movahedian and I. Kord, "The Effect of Lime Stabilization on the Microbiological Quality of Sewage Sludge," *Iranian Journal of Environmental Health and Science Engineering*, Vol. 1, No. 1, 2004, pp. 34-38.
- [32] SEMARNAT 1997 NOM-003-ECOL-1997, "Establishing Limits for Maximum Permissible Pollutants Treated Wastewater Who Reuse in Public Services. (In Spanish), México," 1997.
- [33] SEMARNAT 1996 NOM-001-ECOL-1996, "Establishing the Maximum Allowable Discharge of Pollutants in Sewage Water and Domestic Goods. (In Spanish), México," 1996.
- [34] SECOFI 1999 NMX-AA-113-SCFI-1999, "Analysis of Water-Determination of Helminth Eggs-Test Method (in Spanish), México," 1999.
- [35] SECOFI 2006 NMX-AA-102-SCFI-2006, "Water Quality - Detection and Enumeration of Coliform Organisms, Thermotolerant Coliform Organisms and Presumptive Escherichia coli-Membrane Filtration Method. (in Spanish), México," 2006.
- [36] J. L. Soulsby, "Parasitology and Parasitairal Diseases in Domestic Animals," 7th Edition (In Spanish), (Interamericana, ed) Mexico, 1987.
- [37] H. W. Brown and F. A. Neva, "Clinical Parasitology," 5th Edition (In Spanish), Editorial Interamericana, Mexico, 1985.
- [38] WHO, "Integrated Guide to Sanitary Parasitology. (WHO-EM/CEH/121/E Ed)," Amman-Jordan, 2005.
- [39] R. Romero, "Human Microbiology and Parasitology. Ethiological Bases for the Infection Diseases. (In Spanish)," (Medica-Panamericana, ed) Mexico, 1993.
- [40] J. Beltran and J. Sánchez, "Improvement of Flocculation Process in Water Treatment by Using Moringa Oleifera Seeds Extract," *Proceedings of the Water & Industry 2011—IWA International Conference*, Valladolid, 2011.
- [41] M. I. Aguilar, J. Sáez, M. Lloréns, A. Soler, J. F. Ortaño, V. Meseguer and A. Fuentes, "Improvement of Coagulation-Flocculation Process Using Anionic Polyacrylamide as Coagulant Aid," *Chemosphere*, Vol. 58, No. 1, 2005, pp. 47-65.
- [42] D. Georgiou, A. Aivazidis, J. Hatiras and K. Gimouhopoulos, "Treatment of Cotton Textile Wastewater Using Lime and Ferrous Sulfate," *Water Research*, Vol. 37, No. 9, 2002, pp. 2248-2250.



Two stage optimization of coliforms, helminth eggs and organic matter removals from municipal wastewater by ozonation based on response surface method

Journal:	Ozone: Science & Engineering
Manuscript ID:	BOSE-2013-0075
Manuscript Type:	Original Article
Date Submitted by the Author:	24-Nov-2013
Complete List of Authors:	Zamudio, Evelyn; UPBI-IPN, Torres, Luis; UPBI-IPN, Chairez, Isaac; UPBI-IPN, Bioprocesses
Keywords:	Disinfection, Wastewater Treatment, Natural Organic Matter

SCHOLARONE™
Manuscripts

URL: <http://mc.manuscriptcentral.com/bose> Email: blloeb@fues.net

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

Two stage optimization of coliforms, helminth eggs and organic matter removals from municipal wastewater by ozonation based on response surface method

*Evelyn Zamudio-Pérez, Luis Gilberto Torres and Isaac Chairez **

¹Depto. Bioprocesos. UPIBI- Instituto Politécnico Nacional. Av. Acueducto S.N. Col. Barrio la Laguna Ticomán. MEXICO 07340 D.F. Tel 52(55)57296000 ext 56367, FAX 52(55)57296000 ext 56305.

*Corresponding author E-mail: ichairezo@gmail.com

ABSTRACT

In this study, a set of municipal wastewater (MWW) samples from an actual residual water treatment plant was treated by a chemical oxidation based on ozone. The residual water was characterized in terms of organic load and biological contaminants: total coliforms (TC), fecal coliforms (FC) and helminth eggs (HE). Initial values of these parameters were 2.8×10^7 MPN/100 ml, 8.48×10^6 MPN/100 ml and 470 1/L respectively. The experimental setup considered the modification of pH and ozone dose as independent variables. Three different initial pH values (4.0, 7.0 and 11.0) and three different ozone concentrations (6, 15 and 30 mg/L) were used to characterize the pH effect and the optimal ozone dose. The ozone based treatment efficiency was determined by the reduction of the microbiological indicators (TC, FC and HE) and physicochemical parameters (COD and turbidity). The response surface method was used to determine suboptimal reaction conditions. These conditions where both microbiological and physicochemical were removed better was pH 7.0 and ozone concentration of 15 mg/L. A decline of biological indicators of 99% for TC, 99% for FC and 95% for HE was obtained when pH was fixed at 7.0 and the input ozone concentration was 15 mg/L. The reduction of chemical oxygen demand (COD) and turbidity was 75% and 85% under the same operation conditions, respectively.

Keywords: Ozone, surface response method, flocculation-coagulation, helminth eggs, total and fecal coliforms, wastewaters.

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

1INTRODUCTION

Mexico City municipal wastewaters (MWW) flows have been considered medium-weak charged with strong bacteriological characteristics, high alkalinity and mineral content (Mijaylova, *et al.* 1996). Mexico and some other developing countries used for a long time big volumes of wastewater for agricultural purposes. This practice have promoted serious studies about its potential effect on social and health fields.

Bacteriological indicators and global epidemiological studies have shown a potential public health risk by gastrointestinal diseases such as diarrhea. This risk is caused by the presence of viruses, bacteria, protozoa and helminth eggs in MWW (Orta de Velásquez *et al.*, 2004).

Pathogens in water infected approximately 250 million people each year with a mortality of 10 ± 20 million deaths. A big number of microbiological studies have shown that microbial pathogen concentrations can be very different depending of many geographic and climate factors. In this sense, any possible proposal for treating MWW requires a precise removal determination of the different microbial pathogens concentrations. This condition is essential to prevent or control a possible epidemic generated by the low control of microbiological issues in MWW (Toze, 1999).

Many studies focused on the removal of bacteria (TC and FC) and helminth eggs as biological indicators of water microbiological quality (Jiménez and Maya-Rendón, 2007). Most of these works reported disinfection processes for MWW with acids (Barrios *et al.*, 2000), alkalis, radiations (Capizzi-Banas, *et al.*, 2004), ozone (Orta de Velásquez *et al.*, 2004), among others.

Usually, TC and FC are considered as the main microbiological indicators for treated MWW. However, HE represent the source of many illness that affect a lot of people around the world. Not all countries have reported the presence of HE in wastewater or sludge. Based on epidemiological studies, the world health organization (WHO, 2004) recommends a criterion of ≤ 1 HE/ L in treated wastewater used for irrigation (Jimenez *et al.*, 2007). Many developing countries are still having important health problems derived from the illness associated to HE microbiological activity. This situation has been a public health problem in Mexico. The prevalence of these microorganisms motivated the developing of different MWW treatments. Since many years ago, several studies were developed to prove the efficiency of the aforementioned MWW treatments focused on the removal of physicochemical and

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

microbiological indicators. Those treatment methods were designed using different physical and chemical processes. Physical methods have been employed for removing (not inactivation) many pathogens in waters and wastewaters. Among others filtration, sedimentation, coagulation-flocculation and the use of membranes can be mentioned (Jiménez and Maya-Rendón, 2007), Jimenez *et al.*, (2008). These methods are not highly efficient for removing dissolved compounds that contributed to the chemical oxygen demand (COD).

Biological methods for HE and FC elimination have been less utilized in wastewater treatments. Among others, Cabirol *et al.*, (2002), von Sperling *et al.*, (2011), La Motta *et al.*, (2007), Guo *et al.*, (2010). Liu *et al.*, (2010) reported the HE and FC removal using different biological treatments. Moreover, when different microorganisms worked together (forming a consortium), the removal of COD was also obtained but in a range of 20 to 50 % in average.

Finally, chemical methods have shown higher COD and microbiological load removal efficiencies. Just to give some examples, one can recall that Lin *et al.*, (2012) reported the use of UV irradiation and the UV-TiO₂ as effective methods to inactivate microorganisms in synthetically wastewater (TC removal of 96.78% by UV and 93.32% by UV-TiO₂). Bhatti *et al.*, (2011) integrated chemical treatment using waste hydrogen peroxide and UV light achieving 93% COD, 90% BOD and 83% turbidity reduction. Besides, a complete disinfection (100% TC removal) was obtained when 40% waste H₂O₂/UV was used. However, their unitary cost per FC and HE removal was higher compared with some other wastewater treatments such as ozonation (Orta de Velásquez, 2008).

Rojas-Valencia (2011) reported that ozone destroyed a wide variety of microorganisms (*Escherichia coli* was removed 4 logs), including biological indicators (TC, FC with a removal of 2-3 logs, *Streptococcus*, *Salmonella*, etc.) as well as algae, bacteria, fungi, virus and HE (81 and 94%).

Sharrer *et al.*, (2007) reported the effect to the ozonation followed by UV irradiation in the bacteria inactivation. The combination of ozone dosages of only 0.1 – 0.2 mg/L with a UV irradiation dosage of approximately 50 mJ/cm² consistently reduced bacteria counts close to zero.

1
2
3 In other paper Orta de Velásquez *et al* (2008), the inactivation of highly pathogenic bacteria
4 and amoebae was reported. This paper explored the application of ozone technology for
5 disinfection on wastewater.
6

7
8 HE elimination by ozone/UV effect was reported in Selma *et al.*, (2008). These studies
9 considered the application of ozone and UV independently as well as their combined effect.
10 In particular, the effect of the treatment with ozone over the structure and viability of HE was
11 deeply discussed in (Rojas Valencia *et al.*, 2011). In this case, the residual wastewater was
12 artificially prepared. On the other hand, Selma *et al.* (2008) evaluated the disinfection
13 potential of the suggested treatment in wash-water of fresh-cut vegetables. More details of
14 MWW disinfection by ozone and its combinations with complementary technologies can be
15 found in Paraskeva *et al.*, (2002).
16

17
18 Despite the number of deep and detailed studies regarding microbiological inactivation by
19 ozone, just a few studied the efficiency of the treatment associated to its kinetic disinfection
20 rate (Wert *et al.*, 2007) or/and the operation conditions (Xu *et al.*, 2001).
21

22
23 The aim of this work was to demonstrate the feasibility of treating MWW from Mexico City
24 using ozone to reduce the organic matter and the microbiological indicators (TC, FC and HE).
25 The removal of organic matter was determined by measurements of COD elimination as well
26 as the variation of UV/Vis spectrum of water samples gotten during the ozonation. For both
27 type of indicators (chemical and microbiological), an optimization procedure was developed
28 using the accurate model produced by the response surface methodology. The model was
29 used to construct a complementary analysis that yields to increase the efficiency of the MWW
30 treatment based on ozone.
31

32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 **MATERIALS AND METHODS**

45 **General characterization of the MWW**

46
47 The municipal wastewaters employed in this work were collected from the inflow of the San
48 Juan Ixhuatepec treatment plant, located in the State of Mexico. The samples were acquired
49 twice (120 L each time) in the plant prior to the regular treatment applied to the MWW. The
50 wastewater samples were stored in a 4°C controlled temperature room. The general
51 characterization of MWW was performed by measuring the physicochemical and
52
53
54
55
56
57
58
59
60

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

microbiological parameters. The relevant monitored parameters were pH, COD, Turbidity, TC, FC and HE.

The national normativity identified as NOM-001-ECOL-1996 considers that FC and HE are the pathogenic contaminants to be determined in MWW. For the goal of this study, these microbiological indicators were analyzed. For the sake of completeness, the method for determining TC, FC and HE are described below.

Coliforms quantification

The method is based on direct filtration of a sample or aliquot of the sample through a cellulose membrane which retains the organisms, either by placing the membrane in a selective culture medium m Endo agar LES (for growth of TC) or m FC agar (for FC growth). The membranes were incubated for 24 hours either at 35 - 37 °C for the detection of coliform organisms, or alternatively at 44.0 ± 1 °C for the presence of thermotolerant coliform organisms. A direct count of the colonies developed on the membrane prepared with a selective culture medium was performed.

Helminth Eggs Quantification

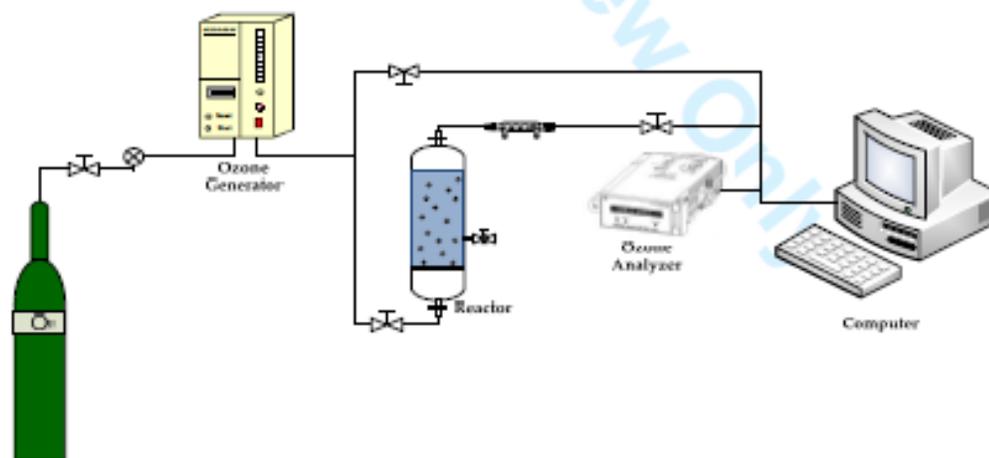
This method is based on the principles of the biphasic flotation method (SECOFI, 2009; Quinzaños et al, 2008). A volume of 5L was taken from wastewater. The sample was allowed to stand for 8 hours, the supernatant was aspirated by vacuum and discarded. The sediment was filtered in a sieve with 160 micron. Pore sieve was washed with 5 L of water. The wash water along with the sediment filter was recovered. The samples were allowed to stand overnight and the recovered wash water was aspirated again. The sediment was deposited in centrifuge containers rinsing 3 times the little jug with distilled water and placed in containers for centrifugation. The tubes were centrifuged at 400 g by 5 min. The supernatant was decanted by vacuum ensuring that the bottom of the tablet container was empty. The pellet was suspended in 150 ml of solution of zinc sulfate ($ZnSO_4$). All pellets were centrifuged at 400 g for 5 min, and the supernatant was recovered by pouring it into a plastic container of 2000 mL. The samples were diluted in 1000 ml of distilled water and allowed to settle overnight. The upper phase was aspirated by vacuum pump and the pellet resuspended with 1 ml of distilled water. The suspension was centrifuged at 480 g for 3 min. The supernatant was decanted and the pellet was resuspended with distilled water by centrifuging at 480 g for 3 min. The supernatant was decanted and the pellet was resuspended in 15 mL of the acid-

1
2
3 alcohol solution using a shaker. The tubes were added to 10 mL of ethyl acetate and
4 uncovering gently stirring occasionally to strip the gas. The sample was centrifuged at 660 g
5 for 3 min and the supernatant aspirated as much as possible. Finally, less than 1 mL was left
6 in the tube. Loss of the wafer was prevented. The pellet was homogenized and quantification
7 proceeded directly by microscopy. A visual identification of structures finalized the HE
8 determination.

14 Ozonation operation conditionsy

15 All ozonation experiments were carried out at room temperature (23 ± 1 °C) in a semi-
16 continuous glass reactor (250 mL) with three different initial ozone concentrations of 6, 15
17 and 30 mg/L. These ozone concentrations were obtained using an ozone generator (corona
18 discharge type) HTU500G (AZCO Industries Limited-Canada) with an oxygen flow of 0.5
19 L/min. The ozone/oxygen mixture was distributed in the reactor by the porous ceramic at its
20 inferior part. The inlet and outlet gas streams were measured using an ozone analyzer BMT-
21 930 (UV 254nm absorbency) connected to a personal computer.

22 Data acquisition software was designed for monitoring the ozone concentration using the
23 corresponding online sensor. This information was used for collecting the ozone
24 concentration time evolution that is usually known as ozonogram. The Figure 1 shows the
25 experimental set-up. All analytical experiments were developed using 3-mL aliquots of the
26 reaction solution that were withdrawn at selected time intervals from the reactor.



56 Figure 1. Ozonation system: microreactor, oxygen tank, solenoid valve, flow regulator, ozone generator,
57 bypass with solenoid valves, ozone analyzer, data acquisition board, and computer.

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

UV/Vis spectrometry analysis

During the ozonation process, different samples were taken from the reactor at different times. These samples were filtered and then analyzed by an UV-Vis Spectrophotometer (Lambda 2B, Perkin Elmer). The corresponding spectrums served to characterize the organic matter profiles forced by oxidative effect of ozone.

Three different initial pH were used: 4.0, 7.0 and 11.0. The pH variation in ozonation was measured using a potentiometer (Portable pH/CON 10 and Waterproof pH/CON 10 meter, OAKTON). Because the initial pH of MWW was 6.8, this case was considered to study the neutral pH case. For the acid pH case, the pH was adjusted to 4.0 with HCl 2N. On the contrary, for the basic case, the pH was increased up using Ca(OH)₂ that has been reported as an efficient coagulant and can modify the pH up to 11. The pH modification by Ca(OH)₂ also alters the ideal condition for growing of TC, FC and HE. Therefore, adding a controlled dose of Ca(OH)₂ may regulate a contributing coagulation-flocculation effect and could serve to improve also the reduction of the microbiological indicators.

RESULTS AND DISCUSSION

Characterization of the MWW

The characterization of the physicochemical and microbiological MWW was developed by a certificated laboratory. The reported values were summarized in Table 1. Regarding the pH value, MMW is slightly acid (6.8). In this analysis the COD values for MWW observed from the selected wastewater treatment plant is twice the COD value reported for others wastewaters from effluents generated in Mexico City. Regarding the concentration for MWW, the value is twice the value reported in some the previous studies (Mijaylova *et al.*, 1996). Furthermore, FC, TC and HE found in this study were ten times the reported in some others studies. In this sense, the wastewater samples were considered highly contaminated.

TC for the MWW sample were about 2.8×10^7 MPN/100 mL that is relevant higher than the one obtained in previous studies. These values were obtained by measurements averaged from samples obtained over several days and sampling times. On the counterpart, FC showed a value of 8.48×10^5 MPN/100 mL.

The number of HE found in the MWW (470 HE/L) must be highlighted. This concentration corresponds to the values reported in Mexican rural or peri-urban areas (Jimenez, 2007).

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59

However, this value was higher than some others obtained in other works. From this value, it can be assumed that the San Juan Ixhuatepec wastewater treatment plant could receive anonymously effluents from a hospital or slaughterhouse facilities (even when it is supposed to receive MWW exclusively).

Table 1. Physic-chemical and microbiological characterization of the MWW

Parameter	Unity	Value
pH	pH Unities	6.76
Turbidity	FAU	141
Total solids	mg/L	890.90
Conductivity	µs	1,335
Color	Pt/Co	1,450
BOD ₅	mg/L	403.76
Hardness	mg/L	258.21
Total alkalinity (as CaCO ₃)	mg/L	NR
COD	mg/L	970.0
MBAS	mg/L	11.61
Cr	mg/L	<0.01
Fe	mg/L	0.247
Pb	mg/L	0.078
Z-Potential	mV	15.73*
Total Coliforms	MPN/mL	2.8 x10 ⁷
Fecal Coliforms	MPN/mL	8.48x10 ⁶
Helmint eggs	HE/L	470

*At the original pH=6.76 units. **Values are dependent on the pH value.

It is well known that HE as other biological contaminants present a variation along the days of the year and the hour of the day, when the sample was taken (Mijaylova *et al.*, 1996). HE species found in the MWW were *Diphyllobothrium latum*, *Ascaris lumbricoides*, *Hymenolepis nana* and *Toxocara canis* (Zamudio-Pérez *et al.*, 2013), (figure 2a, 2b, 2c, 2d respectively).

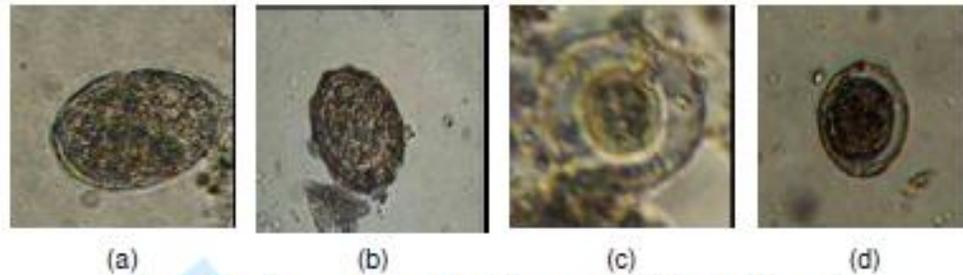


Fig 2. Microphotographies of helminth eggs found in the MWW sample

Preliminary study for selecting the ozonation conditions based on the response surface algorithm

Ozone has been effectively used as disinfectant. Several studies reported the efficiency of ozone to eliminate (by inactivation) FC, TC and HE. Most of them have reported the complete elimination of these microbiological factors. However, the majority of those studies have not optimized the ozonation conditions as a function of the wastewater characteristics.

Finding the optimized ozonation conditions can help to reduce the ozone wasted during a regular batch or semibatch reaction. The optimization scheme proposed in this paper was supported on the surface response method. Two optimization stages were considered. The first one used a Box-Behnken experimental design using as independent variables the pH (4.0, 7.0 and 11.0), ozone concentration (6.0, 15.0 and 30.0 mg/L) and reaction time (10, 20 and 30 minutes). The response variables in the physicochemical range were the removed COD, the final pH and turbidity removal. Additionally, the FC, TC and HE were also measured at the end of the reaction. The surface response method produced a more selective range for the independent variables to be evaluated in the second stage. The following figure (3) showed the surface response from COD removal with respect to the ozone concentration and the pH. The same responses were obtained for all the independent variables with respect to the possible combinations of the dependent variables.

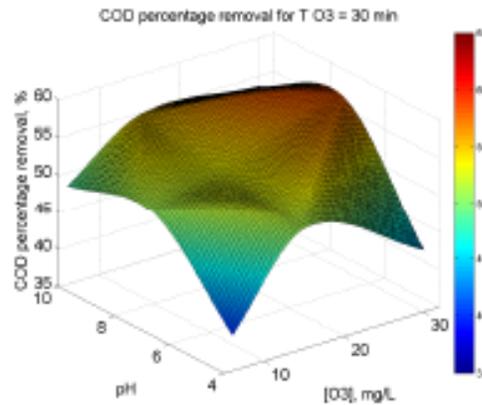


Figure 3. Surface response obtained in the first stage of optimization. COD removal with respect to pH and ozone concentration when the ozonation time was fixed at 30 minutes.

Following the regular methodology associated with the surface response, we got the quadratic model of all response variables with respect to the selected independent factors. Just to exemplify one of these results, the model describing the relationship between COD and the combination of pH and ozone concentration was

$$y = a_1 + a_2x_1 + a_3x_2 + a_4x_1x_2 + a_5x_1^2 + a_6x_2^2$$

The following table (2) shows the estimated parameters of the model associated to the response showed in the figure 3.

Table 2. Parameters obtained as solution of the modelling process of the first stage of optimization based on the response surface method.

Parameter	Estimate	SE	tStat	pValue
a_1	11.3630	42.9510	0.2645	0.7973
a_2	1.0628	2.2473	0.4729	0.6475
a_3	8.2868	10.7810	0.7686	0.4618
a_4	0.0201	0.1742	0.1156	0.9105
a_5	-0.0266	0.0496	-0.5362	0.6047
a_6	-0.5304	0.7344	-0.7223	0.4884

The response surface was complemented with an Anova analysis (Table 3). As one can note, the low significance that each parameter has on the response provided by the information regarding COD removal. The same condition was achieved for all the independent variables considered in this first stage of optimization. The low selectivity of COD removal with respect to their dependent variables yields to a square correlation factor of 0.62.

Table 3. Anova analysis of the modelling process for the first stage of optimization based on the surface response method.

Parameter	SumSq	DF	MeanSq	F	pValue
a_2	52.8620	1	52.8620	0.3257	0.5821
a_3	102.3400	1	102.3400	0.6306	0.4475
a_4	2.1688	1	2.1688	0.2875	0.6047
a_5	46.6650	1	46.6650	0.2875	0.6047
a_6	84.6690	1	84.6690	0.5217	0.4884

Based on all the surface responses obtained by the relationship of the dependent variables, a broad region (where the optimal ozonation conditions can be found) was characterized (red section in the previous figure). This motivated the second stage of optimization where a response surface depending in the three independent variables was developed.

The analysis based on just one surface response was not adequate to obtain the best combination of independent factors considered in this experiment. Then, a multivariable method was designed to select the range where the independent variables were proved in the second stage of the study. This process used the intersection of all the response surfaces where the best COD, TC and FC were obtained. These three response surfaces were selected because they corresponded the most factors ones for this study.

Second stage for the selection of optimal ozonation conditions

The second stage of the MWW ozonation considered a maximum ozonation time fixed to 30 min. The ozone concentration was fixed to 6.0, 15.0 and 30 mg/L as in the first stage because pH was the variable that has more impact on the COD and TC/FC removals. The initial pH for the ozonation was fixed to 4.0, 7.0 and 11.0. This scheme was selected to study the decomposition dynamics of physicochemical and microbiological parameters. The

1
2
3 optimization method required a strategy that yields to an integrated response surface defined
4
5 by

$$6 \quad \hat{y} = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 + a_4x_4 + a_5x_5 + a_6x_6 + a_7x_7 + a_8x_8 + a_9x_9 + a_{10}x_{10}^2 + a_{11}x_1^2 + a_{12}x_2^2 + a_{13}x_3^2 + a_{14}x_4^2 + a_{15}x_5^2 + a_{16}x_6^2 + a_{17}x_7^2 + a_{18}x_8^2 + a_{19}x_9^2 + a_{20}x_{10}^2$$

9
10 The parameters obtained for this surface are showed in the following table (4).

11
12
13 **Table 4. Parameters obtained as solution of the modelling process of the first stage of optimization**
14 **based on the response surface method.**

15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45 46 47 48 49 50 51 52 53 54 55 56 57 58 59 60	Parameter	Estimated parameter	SE	tStat	pValue
	a_0	-72.304	12.314	-5.8718	5.2054e-07
	a_1	0.36299	0.6272	0.5786	0.5657
	a_2	37.754	2.6427	14.286	3.9119e-18
	a_3	0.1899	0.6242	0.3042	0.7623
	a_4	-0.0540	0.0324	-1.6641	0.1032
	a_5	0.01057	0.0109	0.9702	0.3372
	a_6	-0.0179	0.0376	-0.4782	0.6348
	a_7	-0.0061	0.0146	-0.4172	0.6785
	a_8	-2.5102	0.1634	-15.3570	2.7356e-19
	a_9	-0.0011	0.0147	-0.0796	0.93688

The response surface was complemented with an Anova analysis (Table 5). As one can note, the low significance that each parameter has on the response provided by the information regarding COD removal. The same condition was achieved for all the independent variables considered in this first stage of optimization. The new optimization scheme yields to a square correlation factor of 0.96. Therefore, the so-called optimal reaction conditions described below can be trusted with a high degree of confidence.

Table 5. Anova analysis of the modelling process for the second stage of optimization based on the surface response method.

Parameter	Sum Squares	DF	Mean square	F	pValue
a_1	28.542	1	28.542	0.6224	0.4343
a_2	1052.1	1	1052.1	22.9430	1.9238e-05
a_3	152.11	1	152.11	3.3170	0.0735
a_4	126.98	1	126.98	2.7692	0.1032
a_5	43.165	1	43.165	0.9413	0.3372
a_6	10.487	1	10.487	0.2286	0.6348
a_7	7.9825	1	7.986	0.1740	0.6785
a_8	10815.0	1	10815.000	235.8400	2.7356e-19
a_9	0.29	1	0.2908	0.0063	0.9368

The accuracy of the model described in this section can be used to obtain a suboptimal set of reaction conditions. A regular descendent gradient procedure was used to get the following result:

$$\begin{bmatrix} \text{pH}^{\text{opt}} \\ C_3^{\text{opt}} \\ T^{\text{opt}} \end{bmatrix} = - \begin{bmatrix} 2\alpha_7 & \alpha_4 & \alpha_5 \\ \alpha_4 & 2\alpha_8 & \alpha_6 \\ \alpha_5 & \alpha_6 & 2\alpha_9 \end{bmatrix}^{-1} \begin{bmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \\ \alpha_3 \end{bmatrix}$$

Where pH^{opt} , C_3^{opt} and T^{opt} are the pH, ozone concentration and reaction time considered as optimal. The optimal pH was 7.58, the optimal oxone concentration was 5.5 mg/L and the reaction time was 2.0 minutes.

Effect on the COD removal by ozone: pH effect

The set of surface responses presented before showed the effect of pH on the COD removal. Additionally, a set of surface responses were prepared to make evident the effect of all variables on different parameters evaluated in this study.

The surface response located at the middle in the figure 4 shows that the more efficient COD removal was obtained when pH was fixed to 7.0. Moreover, ozone concentration had no significant effect on the COD removal. This effect was associated to the excess on the ozone

concentration with respect to the COD that can be oxidized. In average, 81% of the initial COD was removed.

On the other hand, when pH was adjusted to 4.0 and 11.0, the COD removal was reduced to 50.0 % in average. When pH was fixed to 4.0, ozone was less efficient to reduce COD because the predominant reaction mechanism at that pH was direct reaction between ozone and the COD that can be oxidized during the 30 minutes reaction.

When pH was 11, a better COD can be expected. However, a negative effect of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ was observed. This hydroxide has been previously reported (Lee *et al.*, 2007) to serve as an ozone and radicals catcher. This is a feasible explanation about the relative low COD removal obtained when pH was at that high level (11).

When pH was acid and basic, the ozone concentration has a positive effect over when it was increased. However, this positive effect regarding COD removal was not as good as the one observed when pH was fixed to 7.0 (Figure 4). Indeed, an additional 10% of COD removal was found when ozone concentration was varied from 15.0 to 30 mg/L.

In summary, COD removal was efficient when pH was set to 7.0 and the ozone concentration has not an evident effect on this physicochemical parameter. The $\text{Ca}(\text{OH})_2$ has a negative effect on COD removal efficiency because despite it adjusted the pH to 11, its presence inactivate the ozone oxidative effect.

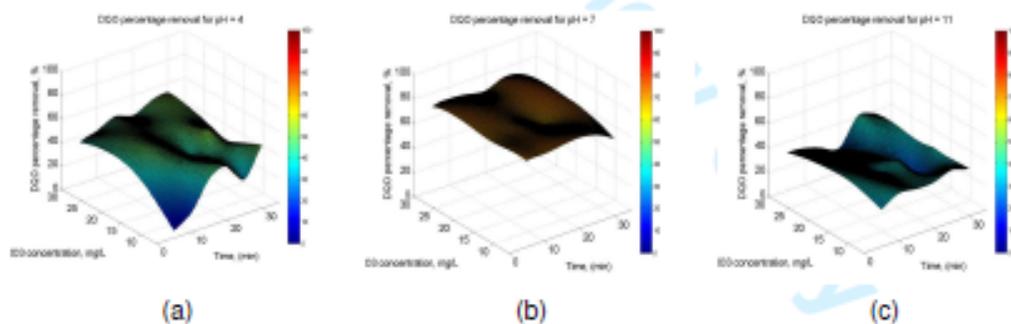


Figure 4. COD removal at different pH by the ozone oxidizing effect, a) 4.0, b) 7.0 and c) 11.0

Even when each individual surface response was not enough to define the optimal combination of ozone concentration and reaction time, they were adequate for finding the better pH that interestingly almost coincides to the one found as characteristic of the MWW.

Effect on the COD removal by ozone: ozone concentration effect

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

Ozone concentrations did not show to be so relevant in the COD decomposition. Once again, a set of three response surfaces was used to demonstrate this claim (figure 5). All the three different figures look similar one each other in the central section corresponding to the neutral pH. Moreover, all of them showed a higher COD removal when pH was 7.0 as it was demonstrated in the previous subsection.

Despite these figures were not so similar in the regions where pH was not neutral, the COD removals were not so efficient when pH was acid or basic. Once again, the ozonation time had not a significant effect because the ozonation conditions promoted the COD removal since the first minutes.

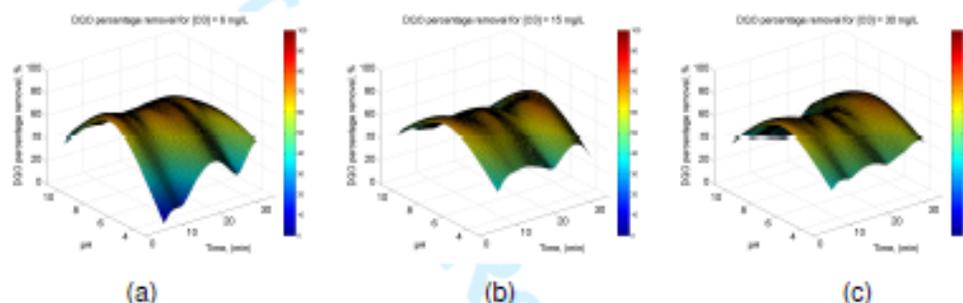


Figure 5 . Figure. COD removal at different ozone concentrations by the ozone oxidizing effect, a) 6.0, b) 15.0 and c) 30.0 mg/L respectively.

Organic matter decomposition measured by the UV/VIS absorbency

The UV/Vis absorbency was measured in different samples taken at the described times specified in the methodology section. Each sample was analyzed in the range of 200-700 nm. However, this part of the study was focused to the region from 200 to 350 nm. This range was selected because the most important organic matter variation was observed in this zone. This study was done considering different pH values. The UV/Vis absorbency were presented as a 2D image where the ordinate was the ozonation time and the abscise was the wavelength. The color grade demonstrates the absorbency measured in the aforementioned wavelength range.

The UV/Vis spectrum is used more and more to describe the organic matter changes when it is oxidized by ozone. In figure 6, the first column shows the UV/Vis absorbency when ozone concentration was 6.0 mg/L at the different pHs: The first row correspond to the experiments when pH was 4.0, the second row is associated with the pH 7.0 and finally, the third row

1
2
3 corresponds to the case when pH was fixed to 11.0. In general, the oscillation of the UV/Vis
4 absorbency demonstrated indirectly the variation of organic compounds during the reaction.
5 Moreover, the absorbency at the end of the reaction is smaller than the one observed at the
6 begging of the reaction. Even when this situation does not necessarily imply an elimination of
7 all compounds, some other detailed studies with model residual wastewater have shown that
8 final byproducts of ozonation are organic acids, alcohols, aldehydes, etc. Therefore, the
9 UV/Vis absorbency variation can be used as an indirect indicator of organic matter
10 decomposition.
11

12 The previous idea was indirectly confirmed by the variation of the absorbency after 15
13 minutes of reaction. The more intense variation of this parameter showed that the bigger
14 ozone concentration, the bigger absorbency variation. Therefore, the byproducts formed from
15 the original organic in the MWW were accumulated with higher concentrations (assuming that
16 they were the same despite the ozone concentration).
17

18 The second column of the same figure describes the UV/Vis analysis for the experiments
19 when ozone concentration was fixed to 15.0 mg/L while the third column contains the results
20 when ozone concentration was 30.0 mg/L. In general, the idea described recently is
21 confirmed by the UV/Vis variation especially when ozone concentration was increased up to
22 30 mg/L. When pH was fixed to 7.0, the lower absorbency was observed compared to all
23 others experiments. This condition confirms that the most efficient ozonation conditions were
24 those used in this particular case. Besides, one can note that ozone concentration has a less
25 important effect on UV/Vis absorbency variation when it is compared to the results obtained
26 when pH was adjusted. This result coincides to the one presented for COD removal.
27

28 The experiments ran at pH 4.0 showed a variation of UV/Vis absorbency that corresponded
29 to an ozonation reaction where molecular mechanism was predominant. In all the considered
30 ozone concentrations, the final absorbency was lower than the initial one. Therefore, one can
31 assume that COD removal observed before corresponded to the absorbency reduction.
32

33 In general, the UV/Vis absorbency was lower when pH was 7.0. This result was in agreement
34 with the previous outcomes showed in this study (COD removals). Definitely, the UV/Vis
35 characterized the higher efficiency of ozone to eliminate organic matter under this reaction
36 condition.
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

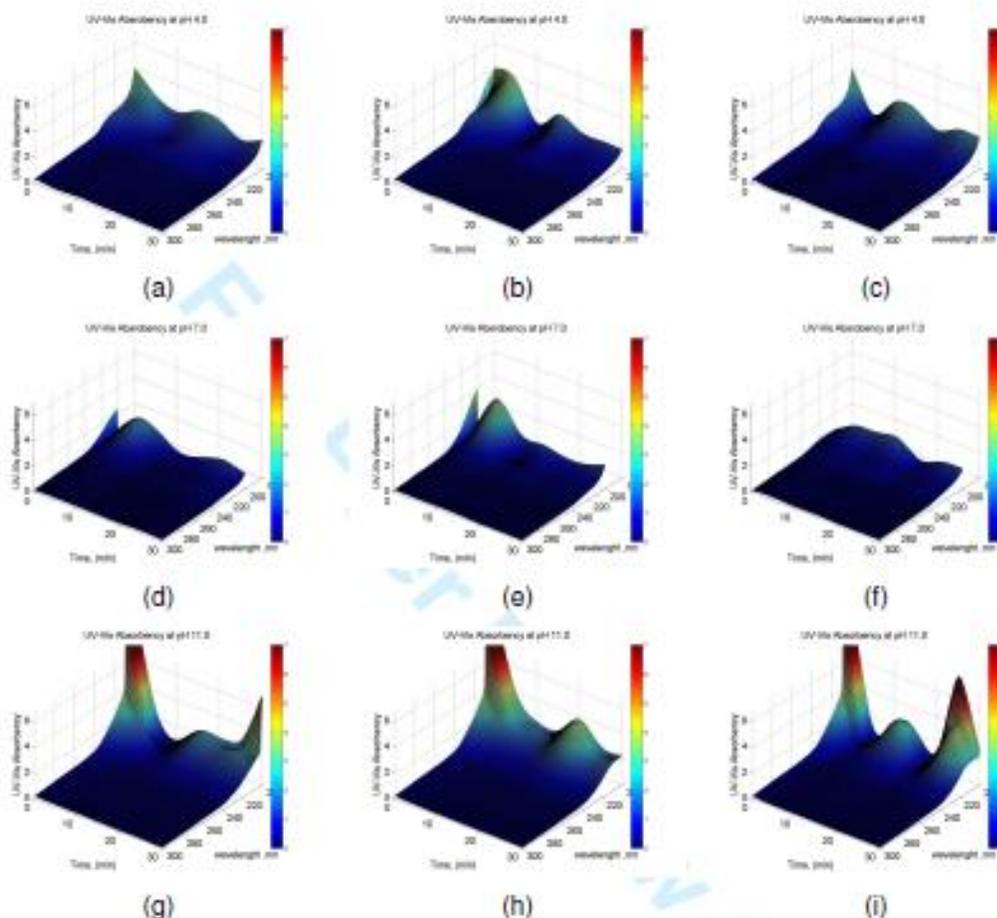


Figure 6 . COD removal at different ozone concentrations by the ozone oxidizing effect. UV/Vis absorbency variation when pH was 4.0 and $[O_3]$ was 6.0 mg/L (a), 15.0 mg/L (b) and 30 mg/L (c). UV/Vis absorbency variation when pH was 7.0 and $[O_3]$ was 6.0 mg/L (d), 15.0 mg/L (e) and 30 mg/L (f). UV/Vis absorbency variation when pH was 11.0 and $[O_3]$ was 6.0 mg/L (g), 15.0 mg/L (h) and 30 mg/L (i).

When pH was 11.0, the UV/Vis absorbency increased because the turbidity created by the presence of $Ca(OH)_2$. However, this condition was not so important if the COD removal percentage is considered. Considering that COD is poorly eliminated, then the increase of UV/Vis absorbency at the beginning of the reaction can be only associated to the presence of $Ca(OH)_2$. Despite the presence of this compound, the ozone effect was enough to promote some byproducts accumulation and decomposition as the variation of the UV/Vis absorbency

showed. However, the global indicators as COD was not reduced because the contribution of the hydroxyl compound.

Removal of TC, FC and HE

TC and FC microbiological factors were analyzed during ozonation. An individual culture was prepared for each sample taken during the reaction. The total number of microorganism's colonies were quantified. These determinations conducted to evaluate the disinfection effectively of ozone for the class of MWW considered in this study.

When pH was fixed to 4.0 and 11.0, both TC and FC were completely removed (100.0 % in all samples). This positive result was justified by the simultaneous effect of two processes: the oxidation capability of ozone and the low biomass accumulation for TC and FC observed in basic and acid pH.

When pH was kept at 7.0 (the actual MWW pH), TC and FC removals were near to 100 %.

The following table (6) demonstrates the removal percentages obtained with each different ozone concentration considered in this study.

Table 6. TC and FC removals obtained when pH was fixed to 7.0 and the ozone concentration was varied: 6.0, 15.0 and 30.0 mg/L

Reaction time	TC			FC		
	Ozone concentration (mg/L)			Ozone concentration (mg/L)		
	[6]	[15]	[30]	[6]	[15]	[30]
5	99.89±0.00	99.91±0.09	99.90±0.05	100.00±0.00	100.00±0.00	96.50±3.54
10	99.93±0.00	99.91±0.12	99.88±0.08	95.00±5.68	93.75±1.77	99.00±1.41
15	99.78±0.01	99.88±0.10	100.00±0.00	93.75±1.77	97.00±2.83	100.00±0.00
20	99.73±0.18	99.92±0.11	100.00±0.00	95.00±4.24	98.50±0.71	100.00±0.00
25	99.70±0.15	99.98±0.01	100.00±0.00	99.15±0.64	99.79±0.11	99.99±0.00
30	99.89±0.09	100.00±0.00	100.00±0.00	99.53±0.74	99.91±0.02	100.00±0.00

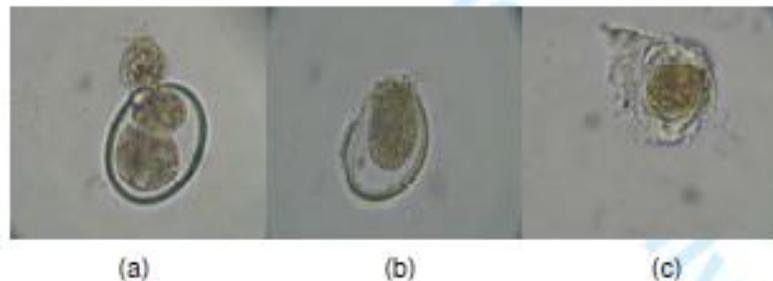
When the pH of MWW was adjusted to 7.0, both TC and FC followed the same tendency at the beginning of ozonation: Both pathogen classes were not completely removed. When 20 minutes of ozonation passed, the average removal percentage was 99.88 for TC and 97.83 for FC. However, when the ozonation evolved in time, all the averaged removal percentages increased above 99%.

1
2
3 The percentage of TC removals were near to 100.00 % during the complete ozonation
4 reaction. This condition was explained by the high sensibility of TC to oxidative process. This
5 result coincides to those reported in Xu *et al.*,(2002), Orta de Velásquez *et al.*, (2008) and
6 Bustos *et al.*,(2010).
7
8

9
10 When ozone concentration was 6.0 mg/L, this condition was more evident in the case of FC.
11 After 15 minutes of reaction, the removal percentage were reduced to 93.75 but when the
12 reaction ended this values, increased again to 99.53 %. Under these conditions, the FC were
13 accumulated during the first minutes of the reaction. After that time, the ozone effect
14 prevailed.
15
16

17
18 When the ozone concentration was fixed to 15, a similar tendency to the case of 6 mg/L was
19 observed. However, the lowest removal percentage was found when reaction time was 10
20 minutes. The final removal percentage was 99.91 %. If ozone concentration was increased
21 up to 30 mg/L, the variation of FC removal percentage was from 96.50 to 100.00 %.
22
23

24 ON the other hand, the HE removal was 82% in average. This value was obtained only at the
25 end of the reaction because the technique to calculate the HE required 5.0 L per sample.
26 However, a direct microscopy analysis showed the destruction of membrane structures as it
27 is shown in the Figure 7.
28
29
30
31
32
33
34
35



36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
Figure 7. Microphotographs of helminth eggs after the ozonation

50 The figure 7-(a) shows how the membrane of the HE was destroyed by the ozone effect. The
51 intracellular material is released to the external media. This condition is enough to inactivate
52 the cell when pH was 7.0 and ozone concentration was 6.0 mg/L. The figure 7-(b)
53 demonstrates a wider region of the membrane destroyed by the ozone effect. This figure
54 corresponds to the case when ozone was 15 mg/L and pH was fixed to 7.0. Finally, if the pH
55
56
57
58
59
60

1
2
3 was kept at 7.0 but ozone concentration was increased up to 30 mg/L, the cell does not show
4 an evident membrane structure and then the intracellular material is completely released to
5 the external media.
6
7

8 **CONCLUSIONS**

9
10 This study demonstrated how the surface response method can be used to optimize the
11 ozonation conditions to remove both physicochemical and microbiological factors. A two-
12 stage optimization scheme was designed to improve to removal efficiency of COD, TC, FC
13 and HE. The surface response method yields to select pH 6.8 as the key factor to get the
14 better results regarding the removal of all the factors considered in this study. The factorial
15 study executed in the second stage was useful to prove the relationship between the COD
16 removal and the UV/Vis absorbency variation. The removal of all microbiological indicators
17 showed that the same conditions served to disinfectant the sample of MWW. Finally, a
18 microscopically study showed the destruction of the HE membrane and the release of the
19 intracellular material to the culture media. This is an indirect evidence of inactivation for HE.
20 Final count of HE was less than 4 HE/L which fulfils the local regulations regarding the
21 presence of these microorganisms.
22
23

24 **ACKNOWLEDGEMENTS**

25 This work was partially supported by ICyT-DF Grant PICSO 10-8. We thank the San Juan
26 Ixhuatepec Wastewater Treatment Plant the opportunity to use its raw wastewaters.
27
28

29 **REFERENCES**

30 Barrios J.A., Jimenez B., Gonzalez O., Salgado G., Samaria L., Iturbe R. 2000 Faecal
31 coliforms destruction and Helmint eggs in physical-chemical sludges by acid means (In
32 spanish). Proceedings of the XII FEMISCA National Congress. Morelia, Mexico. 683-692.
33
34

35 Bhatti Z., Mahmood Q., Raja I., Malik A., Rachis N., Wu D. 2011. Integrated chemical
36 treatment of municipal wastewater using waste hydrogen peroxide and ultraviolet light.
37 *Physics and Chemistry of the Earth*. 36, 459 – 464.
38
39

40 Bustos, Y., Vaca, M., López, R., Torres, L. (2010). Disinfection of wastewater flow
41 treated by advanced primary treatment using O₃, UV and O₃/UV combinations. 45, 1715 –
42 1769
43
44

45 Cabirol N, Rojas M, Noyola A. 2002 Removal of Helminth eggs and faecal coliforms by
46 anaerobic termophilic sludge digestion. *Water Science and Technology*. 45:10, 269-274.
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

Capizzi-Banas S., Deloge M, Remy M and Schwartzbrod J. 2004 Liming as an advanced treatment for sludge sanitization: Helminth eggs elimination-Ascaris eggs as model. *Water Research*. 38, 3251-3258.

Guo J., Wang J., Cui D., Wang L., Ma F., Chang C., Yang J. 2010. Application of bioaugmentation in the rapid start-up and stable operation of biological processes for municipal wastewater treatment at low temperatures. *Bioresource Technology*. 101, 6622-6629.

Jimenez B and Maya- Rendon C. 2007 Helminths and sanitation. *Communicating Current Research and Educational Topics and Trends in Applied*.

Jimenez, B. 2007. Helminths (worms) eggs control in wastewater and sludge. *International Symposium on New Directions in Urban Water Management*.

Jimenez, B. 2008 Helminth Ova Control in Wastewater and Sludge for Agricultural Reuse. In: W.O.K. (Grabow ed.) *Water reuse new paradigm towards integrated water resources management in Encyclopedia of Biological, Physiological and Health Sciences, Water and Health, II, Life Support System*, pp. 429-449. EOLSS Publishers Co Ltd. UNESCO.

La Mota E.J., Silva E., Bustillos A., Padron H., Luque J. 2007. Combined anaerobic/aerobic secondary municipal wastewater treatment: Pilot plant desmostration of the UASB/aerobic solids contact system. *Journal of Environmental Engineering- ASCE*. 133, 397-403.

Lee M., Sung Paik I., Kim I., Kang H., Lee S. 2007. Remediation of heavy metal contaminated groundwater originated from abandoned mine using lime and calcium carbonate. *Journal of Hazardous materials*. 144, 208 - 214.

Lin C-H, Yu R-F, Cheng W-P, Liu C-R. 2012. Monitoring and control of UV and UV-TiO₂ disinfections for municipal wastewater reclamation using artificial neural networks. *Journal of Hazardous materials*. 209 -210, 348-354.

Liu Y., Yang T., Yuan D., Wu X. 2010. Study of municipal wastewater treatment with oyster Shell as biological aerated filter médium. *Desalination*. 254, 149 -153.

Mijaylova, P., Torres, L., Ramirez, E., López, S., Cardoso, I. 1996 Characterization and coagulation – flocculation treatability of Mexico City wastewater applying ferric chloride and polymers. *Water Science Technology*. 34, 235 -247.

1
2
3 Orta de Velázquez M. T., Rojas N., Ayala A. 2008. Wastewater disinfection using ozone
4 to remove free-living, highly pathogenic bacteria and Amoebeae. *Ozone: Science and*
5 *engineering*. 30: 5, 367 – 375.
6
7

8 Orta de Velázquez M. T., Rojas N., Martínez J., Monje I. 2004 Destruction of Helminth
9 Eggs (*Ascaris suum*) by Ozone. *Science & Engineering*. 26: 4, 359-366.
10
11

12 Paraskeva P., Graham N. 2002. Ozonation of municipal wastewaters effluents. *Watre*
13 *Environment Research*. 74, 6.
14

15 Quinzaños S., Dahl C., Strube R. Mujeriego R. 2008 Helminth eggs removal by
16 microscreening for water reclamation and reuse. *Water Science and Technology*. 57(5), 715-
17 720.
18
19

20 Rojas-Valencia N. 2011 Research on ozone application as disinfectant and actions
21 mechanisms on wastewater microorganisms. *Science against microbial pathogens:*
22 *Communicating Current Research and Technological Advances*. Microbiology Book Series-
23 Number 3. Volume 1. FORMATEX (A. Mendez-Vilas Edit). España.: 263-271.
24
25

26 SECOFI 1999 NMX-AA-113-SCFI-1999. Analysis of water- Determination of Helminth
27 Eggs- Test Method (in Spanish), México.
28
29

30 Selma M., Allende A., López-Gálvez F., Conesa M., Gil M. 2008. Disinfection potencial
31 of ozone, ultraviolet-C and their combination in wash water for the fresh-cut vegetable
32 industry. *Food microbiology*. 25, 809 – 814.
33
34

35 SEMARNAT 1996 NOM-001-ECOL-1996. Establishing the maximum allowable
36 discharge of pollutants in sewage water and domestic goods. (In Spanish), México.
37
38

39 SEMARNAT 1997 NOM-003-ECOL-1997. Establishing limits for maximum permissible
40 pollutants treated wastewater who reuse in public services. (In Spanish), México.
41
42

43 Sharrer M., Summerfelt S. 2007. Ozonation followed by ultraviolet irradiation provides
44 effective bacteria inactivation in a freshwater recirculating system. *Aquacultural engineering*.
45 37: 180 – 191.
46
47
48

49 Soulsby J.L. 1987 Parasitology and parasitarial diseases in domestic animals. 7th
50 edition (In Spanish). (Interamericana, ed). Mexico.
51
52

53 Toze, S. (1999). PCR and the detection of microbial pathogens in water and
54 wastewater. *Water Research*. Vol. 33, No. 17, pp. 3545 – 3556
55
56
57

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

von Sperling M., Freire V. H., de Lemos Chernacaro C. A. 2001. Performance evaluation of a UASB- activated sludge system treating municipal wastewater. *Water Science and Technology*. 43, 323-328.

Wert E., Gonzales S., Dong M., Rosario-Ortiz. 2011. Evaluation of enhanced coagulation pretreatment to improve ozone oxidation efficiency in wastewater. *Water Research*. 45, 5191 – 5199.

WHO 2004 Integrated Guide to Sanitary Parasitology. (WHO-EM/CEH/121/E Ed). Amman-Jordan.

Xu, P., Janex, M., Savoye, P., Cockx, A, Lazarova, V. (2001). Wastewater disinfection by ozone: main parameters for process design. *Water Research*. Vol. 36, pp. 1043- 1055

Zamudio - Pérez E., Rojas-Valencia N., Chairez I., Torres L. (2013) Coliforms and Helminth eggs removal by coagulation-flocculation treatment bases on natural polymers. *Journal of Water Resource and Protection*.