

Remoción de Olor y Sabor de Aguas Naturales Causados por Endotoxinas: Caso del 2-Metilisoborneol (MIB)

Por Rosa María Ramírez Zamora y Antonio Durán Pilotzi

Resumen

El objetivo de este trabajo fue determinar la factibilidad técnico-económica de la aplicación del proceso de adsorción para remover el 2-metilisoborneol (MIB), metabolito de algas y principal causante de olor y sabor terro-mohoso, en fuentes de abastecimiento para la producción de agua potable.

La factibilidad técnica se determinó con base en pruebas de adsorción, a nivel de laboratorio, en reactor discontinuo y continuo para determinar los principales parámetros de operación y diseño de una columna prototipo empacada con carbón activado. La factibilidad económica se determinó mediante una estimación económica del prototipo calculado, aplicando los resultados determinados en la etapa experimental. En la etapa en reactor discontinuo se evaluaron cuatro tipos de carbón activado (dos de origen mineral, uno de coco y uno de madera) a pH de 7.5, mediante la técnica de isotermas de adsorción "punto por punto", empleando el carbono orgánico disuelto (COD) como variable de respuesta. En la etapa en reactor continuo se evaluaron tres tiempos de contacto de lecho vacío (7.5, 17.5 y 27.5 min), aplicando la metodología propuesta por la American Water Works Association para pruebas rápidas de adsorción en mini-columnas y, empleando como variable de respuesta la concentración del MIB ($\mu\text{g/L}$). Estos resultados permitieron determinar y seleccionar las condiciones más adecuadas de operación y diseño de una columna prototipo empacada con carbón activado granular para remover MIB de aguas naturales.

Introducción

El MIB es un metabolito secundario o endotoxina que se produce en las aguas naturales principalmente como resultado del metabolismo de algas y, en menor grado, por el de hongos actinomicetos.¹ Las algas productoras de MIB son principalmente las llamadas verde-azuladas, también conocidas en la literatura como cianobacterias. El MIB es una de las principales cianotoxinas o venenos producidos en aguas superficiales, que se producen de manera natural. Estos compuestos son almacenados por ciertas especies de algas verde-azuladas y, se liberan cuando la célula se rompe. Algunas de estas toxinas pueden atacar el hígado (hepatoxinas) o el sistema nervioso (neurotoxinas); otras irritan la piel (dermotoxinas).

El MIB es un biciclo terpenoide semi-volátil que tiene un olor terro-mohoso,¹ perceptible por el olfato humano a partir de una concentración de 0.02 mg/L en agua.² El MIB se disuelve rápidamente en el agua y, en cuestión de horas, se absorbe en los tejidos liposos de algunos peces.³ Se ha aislado el MIB de peces en aguas contaminadas con este compuesto⁴ encontrando hasta 0.6 mg/kg en el bagre, haciéndolo inadecuado para su venta y causando pérdidas económicas importantes.⁵

El MIB representa un riesgo de salud pública ya que es tóxico por inhalación e ingestión, ataca principalmente ojos y riñones,⁶ también se reporta su bio-acumulación en peces⁷ y es un formador potencial de trihalometanos a través de su reacción con cloro. Otro problema asociado al MIB es el olor terro-mohoso que imparte al agua potable, el cual ha sido reportado en varios países: E.U.A.,⁸ Canadá,⁵ 1980), Australia,⁹ Finlandia,¹⁰ Suecia¹¹ y Japón,¹² principalmente en el verano. De manera adicional, la presencia y proliferación de colonias de algas y sus endotoxinas pueden causar problemas en equipos y ductos de distribución de una planta potabilizadora, como el taponamiento u olores indeseables. En México no se ha documentado esta problemática, pero en el año 1999 se registraron quejas de usuarios, que describen un olor y sabor terro-mohosos el agua potable de una zona de la Ciudad de México, la cual es tratada en una de las plantas más importantes de México.

En las normatividades internacionales para agua potable se han incorporado valores límites para endotoxinas. Por ejemplo, la Organización Mundial de la Salud (OMS) y la Agencia par la Protección Ambiental de Estados Unidos (USEPA) proponen un valor guía para el contenido de toxinas de 1.0 $\mu\text{g/L}$, Australia 1.3 $\mu\text{g/L}$ y Canadá 1.5 $\mu\text{g/L}$, como máximo para aguas de consumo. Este valor no considera el riesgo potencial de cáncer debido a las microcistinas, que son consideradas como promotoras de tumores.

Los tratamientos correctivos más utilizados para remover sabor y olor del agua son básicamente: oxidación,¹³ adsorción¹⁴ y membranas. El carbón activado es una opción flexible, segura y generalmente efectiva; puede ser aplicado en cualquier punto previo a la filtración: en el agua cruda, en los mezcladores rápidos, en los floculadores o en filtros.¹⁵ Con base en lo presentado, este trabajo fue realizado para determinar la factibilidad de remover olor y sabor provocado por el MIB de un agua clarificada en una de las plantas potabilizadoras más importantes de México.

Metodología experimental

Este trabajo se desarrolló en dos etapas: 1) pruebas de adsorción en reactor discontinuo para obtener el mejor tipo de carbón activado para remover el MIB de agua natural y en reactor continuo para determinar los parámetros de diseño de una columna prototipo de adsorción (altura del lecho y columna, la relación altura de carbón y diámetro de las columnas, tipo de flujo, carga hidráulica, tiempo de contacto, diámetro de partícula, etc.) y 2) estimación económica de los costos del prototipo.

Los materiales, los dispositivos, las técnicas y las condiciones experimentales que se utilizaron en las pruebas se describen a continuación.

Materiales y reactivos

El agua empleada en este estudio fue el efluente del proceso de filtración sobre arena de una de las principales plantas potabilizadoras de México. Se prepararon soluciones sintéticas de MIB utilizando esta agua, a una concentración inicial de 30 mg/L.

Se probaron cuatro tipos diferentes de carbón activado comerciales. La tabla 1 presenta las características fisicoquímicas principales de estos adsorbentes:

Sistemas y técnicas experimentales

Las pruebas en reactor discontinuo se realizaron con base en la técnica "punto por punto" para determinar las isothermas de adsorción de cada carbón activado evaluado. El sistema experimental consiste en siete reactores de vidrio PYREX con capacidad de 250 mL, un dispositivo de agitación orbital con velocidad y temperatura regulables. Las pruebas se realizaron a pH de 7.5 y $19 \pm 2^\circ\text{C}$, en reactor cerrado. Se aplicaron seis dosis de carbón, comprendidas en el intervalo de 10 a 60 mg/L.

Las pruebas en reactor continuo se realizaron en mini-columnas empacadas con el mejor carbón activado obtenido en las pruebas de reactor discontinuo. La Figura 1 ilustra el sistema experimental empleado.

Tabla 1. Características de los carbones activados evaluados

Característica	LQ-1000	CG700	MADERA	CAGR
Origen	Mineral lignítico	Cáscara de coco	Madera de pino	Mineralbituminoso
Activación	Física	Física	Química	Física
Densidad aparente g/mL	0.47	0.55	0.26	0.47
Dureza	75	98	—	80
Superficie específica (m ² /g)	1,100	800	1,000	1,050
Índice de yodo (mg/g)	1,000	700	900	900

Figura 1. Sistema experimental empleado en las pruebas de adsorción del MIB, a régimen continuo.



El sistema de adsorción en continuo se constituye de un tanque de alimentación de 50 L, una bomba peristáltica y tres mini-columnas de adsorción construidas en PYREX (para minimizar la adsorción de agentes orgánicos), con un diámetro interno recomendado de 1.1 cm y alturas de 15, 30 y 50 cm. Las columnas se empacaron con carbón activado, con tres diferentes alturas de lecho (12, 28 y 44 cm), para simular tres diferentes tiempo de contacto de lecho vacío (EBCT Empty bed contact time) de 7.5, 17.5 y 27.5 min, a un flujo de 13 mL/min. La expansión del lecho en operación fue de aproximadamente 30 por ciento. Las columnas se alimentaron continuamente de manera ascendente, hasta la finalización del experimento, para evitar los fenómenos de difusión causados por el paro de operación. Los experimentos se suspendieron en la saturación del lecho.

Técnicas analíticas

El protocolo de la técnica analítica utilizada para la determinación del MIB se adaptó con base en lo reportado por Miller *et al.*¹⁶ La determinación de este compuesto se constituye de una etapa de extracción sólido-líquido y de una cuantificación del compuesto concentrado por colorimetría. La activación de la columna de octadecil (C-18), se hizo con, 5 mL de una mezcla de etilacetato y cloruro de metileno en relación 1:1 (V/V) y posteriormente 5 mL de metanol y 50 mL de agua destilada. Se bombeó un litro del agua en estudio (40 mL/min) y a continuación se aplicaron 5 mL de agua destilada y aire durante 30 min, para enjuagarla y secarla. Una vez semi-seca la columna, el metabolito fue eluido con 3 mL de la mezcla etilacetato-cloruro de metileno. La reacción se llevó a cabo con 2 mL de una solución de vainillina al 1 por ciento en ácido sulfúrico y 2 mL del extracto deshidratado, proporcionando una agitación de 150 rpm, durante un tiempo de 30 min. Al término de ese período de reacción, se midió la absorbancia y se comparó con respecto a la curva de la calibración obtenida para el MIB.

Resultados y discusión

La Figura 2 presenta los resultados obtenidos en reactor discontinuo para los cuatro carbones activados evaluados. Estos resultados se introdujeron al paquete estadístico "STATGRAPHIC", para realizar un análisis de variancia (ANOVA), para probar la hipótesis nula de que todas las medias de los tratamientos son iguales contra la hipótesis alternativa de que al menos una media es diferente, con un nivel de confianza del 95 por ciento.

Se encontró que la F calculada (23.956) es mucho mayor que la F de tablas (2.737), por lo tanto, la hipótesis nula fue rechazada, indicando que sí existe influencia del tipo de carbón en el tratamiento. Posterior al análisis de variancia se realizó una comparación de medias mediante la prueba de DUNCAN, para saber si la diferencia en los resultados entre los tipos de carbón era significativa o no. Los resultados de la prueba indicaron que sí existe una diferencia significativa de estos dos respecto a los restantes y, que la diferencia entre los carbones activados LQ-1000 y CAGR no es significativa, por lo que se pueden emplear indistintamente. El carbón activado seleccionado fue el LQ-1000, por ser más económico que el CAGR.

Los resultados de las pruebas en reactor continuo se representan en las Figuras 3.a y 3.b. Se realizó un análisis estadístico para comprobar si existía una influencia del EBCT en el proceso de adsorción del MIB sobre el carbón activado.

En el análisis de variancia (ANOVA), comparando los elementos

Figura 2. Carbono orgánico disuelto (COD) residual en función de la dosis aplicada de carbón activado (pH = 7.5).

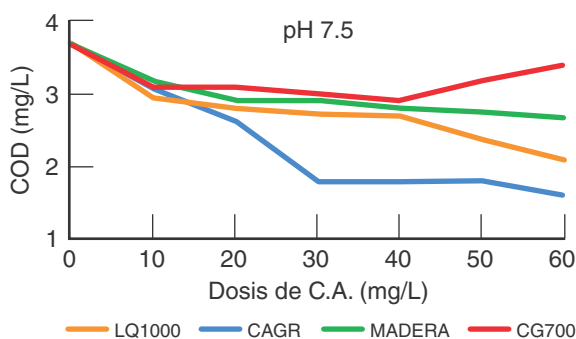
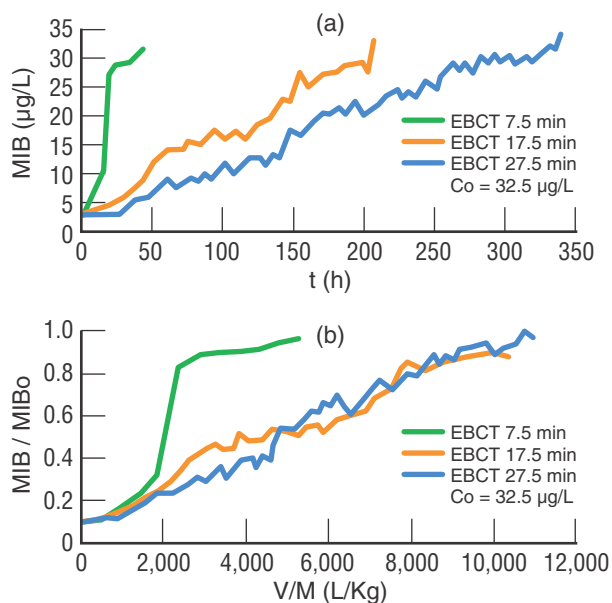


Figura 3. Evolución de la concentración de MIB en función del tiempo de experimentación (a) y evolución de la relación de la concentración del efluente y la concentración promedio del influente respecto del volumen de agua tratada por unidad de masa (b) para tres tiempos de contacto.



de 17.5 min contra 70.7 m² para un EBCT de 27.5 min) lo que resulta en un relativo bajo costo de operación (0.13 USD/m³).

Conclusiones

Este estudio permitió determinar que el proceso de adsorción es factible para remover compuestos orgánicos solubles, tales como el MIB presente en las aguas destinadas al consumo humano, que le confieren olor y sabor desagradables. De las pruebas realizadas en el reactor discontinuo y el análisis estadístico de los resultados obtenidos, se concluye que el carbón LQ-1000 (mineral) es el más eficiente de los cuatro tipos evaluados para remover carbono orgánico disuelto de aguas naturales clarificadas.

Con base en el análisis de resultados experimentales obtenidos en este estudio, el carbón activado LQ1000 fue la mejor opción técnico-económica para remover MIB, con las siguientes condiciones de operación y diseño calculadas: flujo de agua tratada de 1 m³/s, tiempo de contacto de lecho vacío (EBCT) de 17.5 min.; tamaño de partícula de 12x40 y altura del lecho de 13.00 m, con un costo de 0.13 USD/m³.

que se obtuvieron al momento de la saturación de la columna 1 (13 elementos por columna) con un nivel de confianza del 95 por ciento, se encontró que la F de prueba (21.51) fue mucho mayor que la F de tablas (3.248) indicando con esto la influencia del EBCT en la absorción. La prueba de DUNCAN, indicó una diferencia significativa del EBCT de 7.5 min con respecto a los otros dos. Se seleccionó un tiempo de contacto de 17.5 min debido a que es suficiente para lograr una remoción eficiente de MIB.

La estimación de costos de operación (Tabla 2) reforzó esta última observación, considerando tres alternativas de destino final del carbón activado saturado:

1. Reposición del adsorbente agotado y disposición final de este (Alternativa 1).

2. Regeneración externa del carbón gastado. Es importante señalar que en cada regeneración se consideró una pérdida del 10 por ciento de adsorbente (Alternativa 2) y entre 10-20 regeneraciones antes de sustituirlo por material nuevo.¹⁷

3. Regeneración *in situ* del carbón activado agotado (Alternativa 3).

En resumen, con un EBCT de 17.5 min y una regeneración *in situ* se tienen las mejores condiciones técnico-económicas debido a que se logra una eficiencia de 98.7 por ciento, con la ventaja de que empleando este tiempo de contacto se obtiene un prototipo de menores dimensiones que requiere de menor espacio y costo para su instalación (área de 45 m² para un EBCT

Estas condiciones de operación y diseño y el costo son similares a los valores reportados para plantas potabilizadoras.

Referencias

1. Sugiura N., Iwami N., Inamuri Y., Nishimura O., y Sudo R., (1998). Significance of attached cyanobacteria relevant to the occurrence of musty odor in Lake Kasumigaura. *Water Research*, 32 (12), 3549-3554.
2. Persson P. E., (1980). Sensory properties and analysis of two muddy odour compounds, geosmin and 2-methylisoborneol in water and fish. *Wat. Res.*, 14, 1113-1118.
3. Johnsen y Lloyd, (1992). Influence of fat content on uptake and depuration of the off-flavor 2-methylisoborneol by channel catfish. *Can. J. Fish Aquat. Sci.*, 49, 2406-2411.
4. Martin H. (1978). Low pecler number particle to fluid heat and mass transfer in packed bed. *Chemical Engineering Science*, 33,913.
5. Yurkowski M. y Tabacke J. (1980). Geosmine and 2-methylisoborneol implicated as a cause of muddy odour and flavor in commercial fish from Cedar Lake Manitoba. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 37, 1449.
6. Digioni C. P., Lawrol T., McFarland J. y Johnson P., (1993). Evaluation of geosmine and 2-methylisoborneol on the histidine dependence of TA98 and TA 100 Salmonella thypimurion tester strains. *Water Research*, 27 (11), 1615-1618.
7. Pirbazari M., Borow H., Craig S., Ravindran V. y McGuire M., (1992). Physical chemical characterization of five earthy-musty-smelling compounds. *Wat. Sci. Tech.*, 25 (2), 81-88.
8. Izaguirre G., Hwang C. J., Krasner S. W. y McGuire M. J., (1982). Geosmin and 2-methylisoborneol cyanobacterias in three water supply systems. *Appl. Environ. Microbiol*, 43-708.
9. Baker J., Entsch, B., Neilan, B. y McKay D. (2002). Monitoring Changing Toxigenicity of a Cyanobacterial Bloom by Molecular Methods., *Applied and Environmental Microbiology*, 68 (12), 6070-6076.
10. Veijanem A., Paosivirta J. y Lahtipera M. (1988). Structure and sensory analyses of tainting substances in finish freshwater. *Environ. Wat. Sci. Tech.*, 20 (8/9) 43.
11. Lundgreen B., Borén H., Grimual A., Savenhed R. y Wigilius B., (1988). The efficiency and relevance of different concentration method for analysis of off-flavor in water. *Wat. Sci. Tech.*, 20 (8/9), 81.
12. Yagi M., Jayinu M., Matsuo U., Ashitan K., Krita T. y Nakamura T., (1983). Odor problems in Lake Biwa. *Wat. Sci. Tech.*, 15 (617), 311-321.
13. Lang C. Anderson W., Huck P. y Andrews S. (1996). Effects of pH, alkalinity, and NPOC on the degradation rates of geosmin and MIB

Tabla 2. Resumen de la estimación económica de alternativas (costos de operación)

Alternativa	Total (USD)	Total (USD/m ³)
Reposición total de carbón		
EBCT		
7.5 min	6'509,446.0	1.671
17.5 min	5'257,960.0	1.35
27.5 min	3'675,512.0	0.944
Regeneración externa		
EBCT		
7.5 min	4'665,946.0	1.20
17.5 min	3'766,300.0	0.97
27.5 min	2'632,436.0	0.68
Regeneración in situ		
EBCT		
7.5 min	652,200.0	0.17
17.5 min	526,080.0	0.13
27.5	369,040.0	0.094

using the PEROXONE *Proceedings of the American Water Works Association Annual Conference*, Toronto, Ontario, 43-62.

14. Considine R., Denoyel R., Pendleton P., Schumann R. y Wong S., (2001). The influence of surface chemistry on activated carbon adsorption of 2-methylisoborneol from aqueous solution. *Colloids and surfaces*, 179, 271-280.

15. Palmetier J., Vince Y., Taguchi S., Jenkins W., Wang D., Nuo K. y Robinson D. (1998). The determination of geosmin and 2-methylisoborneol in water using isotope dilution high resolution mass spectrometry. *Wat. Res.*, 32 (2), 287-294.

16. Miller D., Conte D., Shen C. y Perschbacher (1999). Colorimetric

approach to cyanobacterial off-flavor detection. *Wat. Sci. Tech.* 40(6):165-169.

17. Fernández Rodríguez E., (1996). Procedimiento para la obtención de carbón activado granular por vía química a partir de aserrín. *Oficina cubana de la propiedad intelectual*.

Contacto

Instituto de Ingeniería, UNAM, Apdo. Postal 70-472 Coyoacán, 04510 México, D. F.; Tel. (5) 622 33 20, Fax (5) 616 21 64, e-mail: rmrz@pumas.iingen.unam.mx