



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

EXAMENES DE OBTENCIÓN DE TÍTULO  
FAC. DE QUÍMICA

¿PROBLEMAS CON EL TRATAMIENTO DE AGUAS?:  
PRUEBE CON EL OZONO

TRABAJO MONOGRAFICO DE ACTUALIZACION

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A :

PEDRO VAZQUEZ RIVERA



MEXICO, D. F.

1998

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

**A mis Padres y Hermanos,  
mis cinco amigos incondicionales.**

**A Don Romualdo y a su inagotable ingenio.**

**A Saturnino Ranfla "El Ratón":  
nos hubiera gustado que estuvieras aquí.**

## **AGRADECIMIENTOS**

**A la Universidad Nacional Autónoma de México, la madre de mi alma  
que más que formar profesionistas, alimenta el espíritu de los hombres.**

**A la familia Trejo Rivera por hacerme sentir uno más abordo.**

**A los amigos André y Michou Leclou en Francia.**

**A Nana, Molis y Lacho... y ¿por qué no?: a Fish.**

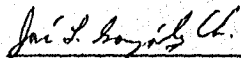
**JURADO ASIGNADO:**

**Presidente:** Prof. Saldívar Osorio, Liliana.  
**Vocal:** Prof. Castro Acuña, Carlos Mauricio.  
**Secretario:** Prof. González Chávez, José Luz.  
**1er. Suplente:** Prof. Torres Barrera, Rodolfo.  
**2do. Suplente:** Prof. Hernández Garcíadiego, Lucía.

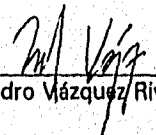
**Sitio donde se desarrolló el tema:**

Lab. 103 Div. Est. Pg. Depto. de Química Analítica.  
Facultad de Química, Ciudad Universitaria.

**Asesor del tema:**

  
Dr. José Luz González Chávez.

**Sustentante:**

  
Pedro Vázquez Rivera.

**¿PROBLEMAS CON EL TRATAMIENTO DE AGUAS?:  
PRUEBE CON EL OZONO**

**ÍNDICE**

<b>Introducción.....</b>	<b>1</b>
<b>Capítulo 1</b>	
<b>Tratamientos Anteriores a la Ozonación.....</b>	<b>9</b>
1.1 Tratamientos Primarios.....	10
1.2 Tratamientos Secundarios.....	11
1.3 Tratamientos Terciarios.....	14
<b>Capítulo 2</b>	
<b>Oxidación Química.....</b>	<b>17</b>
2.1 Procesos de Oxidación.....	17
2.2 Limitación de los Procesos de Oxidación en el Tratamiento de Aguas....	21
2.3 Principios y Teorías de la Oxidación Química.....	22
<b>Capítulo 3</b>	
<b>Ozono.....</b>	<b>26</b>
3.1 Marco Histórico.....	26
3.2 Propiedades Físicas.....	27
3.3 Descomposición del Ozono y sus Reacciones Orgánicas e Inorgánicas...	30
3.4 Generación de Ozono.....	38
<b>Capítulo 4</b>	
<b>Usos del Ozono.....</b>	<b>42</b>
4.1 Aplicaciones Químicas.....	42
4.2 Tratamiento de Aguas.....	43
4.3 Propiedades Desinfectantes.....	49
4.4 Otros Usos.....	56
<b>Capítulo 5</b>	
<b>Ozonación.....</b>	<b>64</b>
5.1 Producción de Ozono.....	64
5.2 Ozonadores Comerciales.....	67
5.3 Sistemas de Contacto para Ozono.....	74
5.4 Descripción del Proceso.....	78
5.5 El Sistema Peroxono.....	84
<b>Capítulo 6</b>	
<b>Conclusiones.....</b>	<b>87</b>
<b>Apéndice.....</b>	<b>93</b>
<b>Bibliografía.....</b>	<b>102</b>

## INTRODUCCIÓN

El agua, líquido vital, es un disolvente universal, esto que parece una gran ventaja presenta también otra cara. Si bien es cierto que en el agua se puede disolver la gran mayoría de las sustancias que se desean, también lo es que se pueden disolver aquéllas que no se desean y es aquí cuando se empieza a pensar en la eliminación de sustancias indeseables.

La protección del agua en lo que se refiere a cantidad y calidad, es prioritaria, y es por ello que para el bienestar de la población, las aguas subterráneas, superficiales, de manantiales, etc., que sirvan para cubrir las necesidades de agua potable, deben ser protegidas en la mejor forma posible de impurezas y del deterioro de su calidad [1].

El súbito crecimiento de las poblaciones y la falta de planeación de las ciudades aunado a los hacimientos suburbanos, se traducen en una gran demanda de servicios principalmente de agua y energía eléctrica. Esto conduce a una excesiva explotación de los recursos, en el caso que nos ocupa, de los mantos acuíferos. En el futuro, la fuente que suministra agua a la Ciudad de México será insuficiente y se tendrán que buscar otros medios para conseguir el preciado líquido aun que se tengan que aplicar otras medidas muy probablemente más costosas.

La reutilización de las aguas residuales tratadas, principalmente de origen doméstico es un tema que se ha vuelto muy importante en los países donde el agua es un recurso muy escaso[2] como lo es y ha sido México desde los tiempos del período clásico de Teotihuacán y hasta nuestros días, principalmente en las grandes ciudades donde la densidad de población es alta[3].

En el agua se pueden encontrar disueltas estas sustancias indeseables llamadas también contaminantes, los cuales provienen de dos tipos de fuentes: "Naturales y No Naturales."

Las Naturales son sustancias que estarían disueltas en el agua aun si el hombre no habitara la tierra como son el hierro, el manganeso, el ácido sulfhídrico, o microorganismos como bacterias, virus, y algas. Las no naturales o artificiales son sustancias que se originan como productos o subproductos en procesos donde de alguna forma el hombre ha intervenido, como son los detergentes, los jabones, los compuestos aromáticos, los aceites, los ácidos flúvicos y húmicos, etc.

El agua puede ser vista como la sangre de la Tierra, debido a que es la encargada de transportar compuestos orgánicos e inorgánicos para distribuirlos a los seres vivos, entre otras muchas funciones que tiene. Es por esto que el agua que desechamos de las grandes ciudades, al recorrer los mismos caminos que el agua natural, distribuye contaminantes en vez de nutrientes, que perturban los ciclos de vida de todas las especies de animales y plantas.

El agua para beber y para la preparación de alimentos debe estar libre de organismos causantes de enfermedades y de sustancias orgánicas e inorgánicas que produzcan efectos fisiológicos. El agua no debe tener turbidez color olor ni sabor. El agua llamada potable es aquella que se puede beber en



cualquier cantidad sin tener problemas de salud; sin embargo en muchas partes del mundo no se tiene agua potable[4].

No contaminar el agua es seguramente la respuesta a todo problema de contaminación, pero esto no se puede lograr si el agua es utilizada como disolvente en los procesos de las industrias. Así que se debe proceder a regresar el agua a sus fuentes en condiciones similares a las que fue tomada.

Uno de los principales obstáculos con los que se encuentra el desarrollo de técnicas de tratamiento de aguas y aguas residuales, es que los clientes potenciales no tienen interés en utilizar agua residual tratada en vista de las bajas tarifas y derechos de agua potable, lo que hace difícil la rentabilidad de los procesos[5].

Las aguas residuales son uno de los recursos acuíferos más importantes y casi no aprovechados, por lo que su potencial es muy significativo[6]. Así la Iniciativa Privada ya ha fijado sus intereses en la concesión de plantas de tratamiento de agua gubernamentales[7].

Si a cualquier persona se le preguntase "¿quienes han contaminado el ambiente?", seguramente la respuesta sería "Las industrias químicas" y no estaría lejos de la realidad; pero también es por medio de la química que el ambiente puede ser descontaminado, aunque a un alto costo.

Existen diferentes modos de limpiar el agua, éstos se utilizan dependiendo del contaminante de que se trate; lo primero que se le hace al agua es una clarificación por medio de una filtración, coagulación y floculación[8].

Otra forma es por medio de lagunas, pero los sistemas lagunares tienen la desventaja de ocupar grandes extensiones de terreno y deben ser ubicadas lejos de zonas habitacionales[9].

En el estado de Morelos, México; la mayor problemática ha sido la mala disposición de los residuos dentro de los que están las aguas residuales[10]. El principal problema de las plantas de tratamiento de aguas residuales y saneamiento es el control[11].

El control de la calidad del agua en un sistema de distribución, busca preservar las características básicas del agua durante su envío desde el punto de producción hasta el punto de consumo, para lograr esto se deben cuidar 4 aspectos básicos que son:

- 1.- El agua producida debe tener una composición estable.
- 2.- Debe ser biológicamente estéril.
- 3.- Las líneas de envío y los accesorios deben ser inertes al agua que transportan.
- 4.- El sistema de líneas debe permanecer sellado para evitar que sustancias extrañas o microorganismos penetren en el agua.

Estas condiciones no existen del todo a las condiciones de operación de los sistemas de distribución[12].

Sin embargo, la oxidación química es uno de los métodos más completos toda vez que elimina una gran cantidad de contaminantes cuando es usada adecuadamente, puede ser efectuada de varios modos agregando al agua que se quiere tratar diferentes agentes oxidantes como cloro, permanganato de potasio, oxígeno y ozono entre otros.

Cuando en la Ciudad de México es escuchada la palabra ozono, se piensa en un contaminante o en una sustancia dañina y no en un descontaminante. Sin embargo el ozono es indispensable para la vida debido a que absorbiendo las radiaciones Infrarrojas (IR) y Ultravioletas(UV) que emanan del sol evita el sobrecalentamiento de la Tierra, es por esto que últimamente se ha legislado en torno a las sustancias que lo descomponen [13]. El ozono es

usado en muchas industrias como la de los cosméticos, agricultura, alimentos, cerámica, papelera, farmacéutica, textil y para la potabilización de agua, entre otras.

La ozonación de agua es una operación sencilla y segura si se siguen las normas debidamente[14]; cabe hacer hincapié en este último punto debido a que, si no se siguen las normas de seguridad establecidas para el uso del ozono en el tratamiento de aguas y aguas residuales, se pueden generar situaciones de peligro para la salud. Sin embargo, la ozonación tiene grandes ventajas sobre otros métodos de oxidación porque no agrega sustancias extrañas al agua y no genera residuos tóxicos como el cloro, ya que los productos de su reacción son sustancias insolubles y oxígeno. Pero para tener un panorama tan bueno de la oxidación con ozono, se requiere de elementos de control que aseguren su debida utilización, además de un capital para la adquisición del equipo.

El tratamiento con ozono es más efectivo en aguas con un alto umbral de olor, siendo de menor efectividad cuando el umbral es mediano o bajo[15].

No obstante se debe hacer hincapié en la culturización acerca del agua a las presentes y nuevas generaciones, para que en el futuro se pueda reutilizar el agua superficial sin intervenir significativamente en los ciclos de vida de las fuentes acuíferas, preservando así la vida en la Tierra.

En este trabajo se hará, en primer lugar, un breve resumen de los tratamientos de agua primarios, secundarios y terciarios y se ubicará la ozonación dentro de estos mostrando así también los tratamientos que se pueden usar antes y después de la ozonación. En el segundo capítulo se abordará el tema de la oxidación química y sus diferentes acepciones para no confundir conceptos, además se verán algunos procesos de oxidación y sus limitaciones. En el capítulo dedicado al ozono se estudiará la naturaleza de la

molécula, sus propiedades, formación, las sustancias orgánicas e inorgánicas con las que reacciona y sus productos, con el fin de informar cuáles sustancias de las que se encuentran comúnmente disueltas en el agua pueden ser atacadas por el ozono, asimismo se enumerarán los métodos por los que se puede sintetizar ozono y la viabilidad de cada uno de ellos en relación con su consumo energético. En el capítulo cuarto se mostrarán los múltiples usos del ozono en la industria así como sus propiedades desinfectantes, el efecto "todo o nada" donde en una carente dosis de ozono, éste es consumido por la materia orgánica disuelta, no logrando desinfectar totalmente el agua, pero si se aplica la dosis correcta, se obtendrá una inactivación total de microorganismos y finalmente se citará un ejemplo de potabilización de agua mediante la ozonación. En el penúltimo capítulo se estudiará la producción de ozono con mayor profundidad, donde se describirá el proceso que se divide en cinco grandes partes que son: sistema de purificación de aire, sistema de generación de energía, sistema de generación de ozono sistema de contacto y sistema de eliminación de ozono; dichos sistemas serán descritos junto con sus ventajas y desventajas dependiendo del problema que se quiera tratar. Finalmente, se concluirá acerca de las posibles combinaciones que se puedan efectuar para lograr mayor eficiencia en el tratamiento de problemas específicos usando otros métodos que no son alternativos sino, más bien, pueden aplicarse asociados con la ozonación.

## Referencias bibliográficas.

- 1.- "Origen de Algunos Contaminantes Químicos en el Agua". Merck de México para Agua Potable V.8, N.103, Mayo 1993, p.29
- 2.- Claude Martínez, "Reutilización de Aguas Residuales Tratadas" Interface Ciencia y Tecnología de Francia, N.43, Noviembre 1992, p.5
- 3.- Ignacio Bernal, *Teotihuacán Historia de México* Salvat Mexicana de Ediciones tomo 2,1978, p.263
- 4.- "World Health Organization Epidemiological and Vital Statistics", Geneva. 1960
- 5.- F. J. López Martínez, "El Principal Problema de las Plantas de Tratamiento de Aguas Residuales y Saneamiento I" Agua Potable V.9, N.110, Noviembre 1994, p.14
- 6.- G. García y Edward Jordan, "Aguas Residuales: un Recurso Importante" Agua Potable V.8, N. 99, Enero 1993, p.11
- 7.- Pablo E. Torres, "La Concesión de Plantas de Tratamiento: Visión de la Iniciativa Privada" Agua Potable V.9, N. 109, Noviembre 1993 p.8
- 8.- Kurita Water Industries LTD, *Kurita Handbook of Water Treatment*: Kurita, Japan,1895 p.212
- 9.- Arturo Fernández Lozano, "Sistemas de Tratamiento de Aguas Residuales" Agua Potable V.9, N.115, Mayo-Junio 1994, p.17
- 10.- "Entrevista al Gerente Estatal de la CNA Morelos, Ing S.A. Corza Martínez" Agua Potable V.9, N.115, Mayo-Junio 1994, p.8
- 11.- F. J. López Martínez, "El Principal Problema de las Plantas de Tratamiento de Aguas Residuales y Saneamiento II" Agua Potable V.9, N.111, Diciembre 1994, p.34
- 12.- J. Ongerth *Quality Control In Distribution Systems. Water Quality and Treatment. A Handbook of Public Water Supplies American Water Works Association*: Mc Graw Hill, 3th ed, New York, 1971, p.478

- 13.- "EPA Requests Data on Ozone Depleting Substances". Chemical Engineering Progress, April 1992, p.26
- 14.- J. L. Bravo "Effectively Fight Fouling of Packing" Chemical Engineering Progress, April, 1993, p.74
- 15.- Powell, M. B. et al. "Action of Ozone on Tastes and Odors and Colliform Organisms". Journal of American Water Works Association, V.44, 1952, p.1144

## Capítulo 1.

### TRATAMIENTOS ANTERIORES A LA OZONACIÓN

Los tratamientos de agua tienen el propósito de contribuir a la conservación de este líquido y de eliminar aquellas sustancias que son indeseables para cada uso en particular. Estos tratamientos deben aplicarse responsablemente para evitar que el agua ya utilizada, principalmente en procesos químicos, regrese con todos sus contaminantes a los cuerpos acuíferos como son lagos, ríos, mares y océanos.

Los tratamientos de agua se pueden clasificar en función de los mecanismos involucrados en la separación de contaminantes. El tipo de acción ejercida puede ser de naturaleza física, química o biológica.

Las operaciones y procesos unitarios empleados en un sistema de tratamiento de agua pueden ser agrupados de la siguiente forma:

- Tratamientos primarios o preliminares.
- Tratamientos secundarios
- Tratamientos terciarios

Los primeros se refieren en gran parte a operaciones físicas unitarias; el término secundario se relaciona con el empleo de procesos químicos y biológicos; en tanto que en el tratamiento avanzado o terciario se emplean combinaciones de los tres tipos de mecanismos.

### 1.1 Tratamientos Primarios

Los tratamientos primarios cubren una amplia gama de aplicaciones en el manejo principalmente de aguas y aguas residuales.

Estos tratamientos son muy empleados en México debido a su antigüedad y a su bajo costo; sin embargo, no son los métodos más modernos o eficientes.

Dentro de la gran variedad de tratamientos primarios están los siguientes:

- Separación con mallas[1]: Consiste en eliminar, por paso a través de uno o varios cedazos colocados en serie, las partículas flotantes o en suspensión de considerables dimensiones que pudieran dificultar el funcionamiento de las bombas o equipos de tratamiento.
- Mezclado[2]: Es una importante operación unitaria en muchas fases de tratamientos de aguas residuales donde existan sustancias que deban ser completamente integradas con otras.
- Flotación[3]: Es usada para separar partículas sólidas o líquidas de una fase acuosa. La separación es llevada a cabo introduciendo finas burbujas de aire en el seno del líquido. Las burbujas se adhieren a la materia particulada haciéndola flotar hasta la superficie donde es separada.
- Remoción de arenas o desarenación[4]: La eliminación de arenas constituye un caso particular de la decantación. Tiene por objetivo la eliminación de partículas densas cuyo diámetro sobrepasa los 0.2 mm.



- **Sedimentación primaria[5]:** Es la separación de partículas suspendidas que son más pesadas que el agua, esta operación unitaria es de las más ampliamente usadas en tratamientos de aguas municipales donde el propósito principal es producir un efluente clarificado.
- **Neutralización[6]:** Es un proceso aplicable a las aguas residuales que contienen iones precipitables o donde finalmente se obtiene una solución salina.
- **Filtración primaria[7]:** La filtración se define como el paso de un fluido a través de un medio poroso para retener sobre un soporte las materias minerales u orgánicas en suspensión como arena, coloides y microorganismos como algas bacterias y virus aportadas por el agua o resultantes de un tratamiento previo. Las partículas a remover o eliminar tienen los siguientes tamaños:

Arena	50,000 milimicras
Bacterias	5,000 milimicras
Virus	50 milimicras
Coloides	1-1,000 milimicras

La retención de la materia en suspensión por el medio filtrante da lugar a una colmatación progresiva con disminución de la velocidad de filtración por lo que se debe proceder periódicamente a una limpieza por un lavado a contracorriente también llamado retrolavado. Los filtrantes mas usados son el mármol, arena, sílica, antracita y sílex triturado.

## 1.2 Tratamientos Secundarios.

En los tratamientos secundarios se combinan procesos químicos y biológicos; se emplean frecuentemente para remover materiales suspendidos y coloidales, sustancias orgánicas, bacterias y otros materiales residuales.

El proceso biológico depende de algunas características relacionadas con la degradación de materiales.

Algunos sistemas considerados dentro de los tratamientos secundarios son:

- **Percoladores[8]:** Un filtro percolador convencional consiste en un lecho de sección circular o rectangular de piedra con adición intermitente o continua de agua en la superficie y un distribuidor rotatorio o no que dosifica el aire para la oxigenación.
- **Floculación y coagulación[9]:** A fin de reunir las partículas en suspensión y acelerar su caída, al agua a tratar se añaden coagulantes, éstos forman precipitados que aprisionan las partículas y las grandes moléculas orgánicas. Uno de los coagulantes más usados es el cloruro férrico y se usa para eliminar carbonatos.
- **Oxidación química:** En el tratamiento de aguas residuales se utiliza para modificar las sustancias u organismos, agregando agentes oxidantes (Tanto la oxidación como la reducción química serán tratadas a fondo en el siguiente capítulo).
- **Reducción química:** Se puede llevar a cabo agregando agentes reductores o bien por el método electroquímico.
- **Sistemas aerobios:**
  - **Aireación[10]:** En el tratamiento de agua, el término aireación es aplicado a aquellos procesos donde el agua es llevada a un contacto íntimo con aire con el propósito de disminuir la concentración de las sustancias volátiles contenidas en el agua.
  - **Lodos activados[11]:** Este proceso ha sido empleado ampliamente tanto en su forma original como en sus muy variadas formas modificadas, los aspectos teóricos del proceso incluyen microbiología, cinética de reacción, etc.
  - **Digestión aerobia[12]:** Es un método alternativo para tratar lodos orgánicos, puede ser usada para tratar lodos activados, mezcla de lodos activados, lodos de filtros y lodos primarios; se usa principalmente en plantas pequeñas.

Biodiscos: Este sistema incluye discos giratorios con la mitad sumergida en el sistema por lo que incluye procesos aerobios y anaerobios.

- Procesos biológicos[13]: En los tratamientos biológicos de aguas residuales es, coagular y eliminar los sólidos coloidales inestables y estabilizar la materia orgánica, haciendo crecer bacterias.
- Sistemas anaerobios[14]: Es el más común tratamiento de lodos y se define como la oxidación biológica de lodos orgánicos degradables por microbios en condiciones anaerobias.
- Lagunas de estabilización[15]: Las lagunas de estabilización pueden ser clasificadas como aerobias, anaerobias y facultativas en base a su perfil de oxidación:

Lagunas facultativas[16]: La profundidad del basin de las lagunas facultativas es de 0.6-1.5 m. Generalmente la máxima concentración de DBO a la que trabajan es a 300 ppm para evitar una excesiva profundidad, las concentraciones más altas de DBO requieren ser diluidas. Solo tienen contacto con el aire en la superficie.

Lagunas anaerobias[17]: Para los fangos orgánicos, la digestión anaerobia es el método más usado para modificar las características del fango. Los compuestos biológicamente degradables se destruyen en la digestión anaerobia ya que el potencial para crear condiciones dañinas es prácticamente reducido. También ocurren otros cambios durante la digestión anaerobia. El volumen de sólidos del fango se reduce por licuefacción y gasificación y el fango es más tratable para la deshidratación en lechos de arena y existe una reducción en el número de organismos patógenos. En los digestores anaerobios las condiciones son tales que favorecen el crecimiento de los

microorganismos que metabolizan la formación de CO<sub>2</sub> y metano como productos finales.

**Lagunas aerobias:** En estas lagunas hay oxígeno disuelto en el lodo y el contenido del material orgánico biodegradable de los fangos también puede reducirse mediante un tratamiento biológico aerobio. Las propiedades del fango digerido aerobiamente son similares a las del fango digerido anaerobiamente en el sentido que el producto final contiene sólidos inorgánicos y comparativamente sólidos orgánicos inertes, además de los compuestos de la fase líquida. La digestión aerobia presenta algunas veces la ventaja de menores problemas de operación si se compara con la digestión anaerobia. Sin embargo los gastos de suministro para los organismos aerobios y la pérdida de recuperación de energía a partir del metano constituyen una desventaja.

### **1.3 Tratamientos Terciarios.**

Los tratamientos terciarios están orientados a la remoción de aquellas sustancias que son poco o nada afectadas por los tratamientos que se mencionaron con anterioridad. Estas sustancias pueden ser compuestos solubles orgánicos, inorgánicos, materiales sólidos particulados o bien organismos patógenos.

Los tratamientos terciarios combinan procesos físicos, químicos y biológicos. Son sumamente importantes por la razón de que existe una gran necesidad de mejorar la calidad de los efluentes que se descargan de las industrias a nuestros lagos y corrientes subterráneas, recuperar el agua, minimizando así costos de operación y mantenimiento en las industrias.

Para realizar la selección adecuada de un tratamiento de agua, se requiere del conocimiento de la siguiente información [18]:

1. Características del agua de alimentación.
2. Volumen de agua disponible.
3. Volumen de agua requerido.
4. Estado final deseado.

Algunos de estos métodos son utilizados en combinación con la ozonación para obtener mejores resultados. Los métodos son seleccionados según el estado inicial del agua a tratar y dependiendo del estado final que se requiera de agua.

#### **Referencias Bibliográficas.**

- 1.- L. Germain, L. Colas et J. Rouquet, *Le Traitement des Eaux* : Bordás, Paris, 1982 p.36
- 2.- Sherwood C. Reed et al., *Natural Systems for Waste Management and Treatment*: Mc Graw-Hill, 1988, New York, p.105
- 3.- Metcalf and Eddy *Waste Water Engineering*: Mc Graw-Hill, 1972, New York, p.296
- 4.- L. Germain, L. Colas, J. Rouquet. op.cit. p.37
- 5.- Metcalf and Eddy. op. cit. p.277

- 6.- W. Fresenius et W. Shneider, *Technologie des Eaux Résiduaires. Production, Collecte, Traitement et Analyse des Eaux Résiduaires*: Springer-Verlag, Paris, 1990, p.794
- 7.- John R. Baylis et al., *Filtration, Water Quality and Treatment A Handbook of Public Water Supplies The American Water Works Association*: Mc Graw-Hill, 3th ed, New York, 1971, p.243
- 8.- T. H. V. Tebbut. *Fundamentos de Control de la Calidad del Agua*: Limusa, México, 1990, 3ª ed, Trad. Raúl Arrijo Juárez, p.158
- 9.- Jesse M. Cohen and Sidney A. Hannah, *Coagulation and Flocculation, Water Quality and Treatment a Handbook of Public Water Supplies: The AWWA 3th ed* Mc Graw-Hill, New York, 1971, p 185
- 10.- G. R. Scott, *Aeration, Water Quality and Treatment A handbook of Public Water Supplies: The AWWA, 3th ed*, Mc Graw-Hill, New York, 1971, p.52
- 11.- Metcalf and Eddy op.cit. p.482
- 12.- Metcalf and Eddy op.cit. p.608
- 13.- Metcalf and Eddy op.cit. p.373
- 14.- Tom D. Reynolds, *Unit Operations and Processes in Environmental Engineering*: Books/Cole Engineering Division of Wadsworth, 1982, p.387
- 15.- Paul N. Garay and Franklin M. Cohn, *High-Quality Industrial Water Magnament Manual*: Fairmont Press, Georgia, 1992, p.305-324
- 16.- W. W. Eckenfelder and D. J. O'Connor, *Biological Water Treatment*: Pergamon, New York, 1961, p.191
- 17.- Walter J. Weber, *Control de la Calidad del Agua Procesos Fisicoquímicos*: Reverté, tr. Jorge Bessa, Barcelona, 1979, p.601
- 18.- Chacón Rodríguez Leticia, *Aplicación y Desarrollo de los Tratamientos Terciarios del Agua en la Industria de México*: Tesis UNAM, 1994, p.21-23

## Capítulo 2

### OXIDACIÓN QUÍMICA

#### 2.1 Procesos de Oxidación

La oxidación química es un proceso en el cual se aumenta al estado de oxidación de una sustancia. Inversamente, la reducción química es un proceso en el cual se disminuye dicho estado.

Para reacciones inorgánicas simples o reacciones electroquímicas, la oxidación que se lleva a cabo en el ánodo de una celda electroquímica, equivale a una pérdida de electrones y la reducción que se lleva a cabo en el cátodo de dicha celda, a una ganancia de los mismos. Esta definición no se aplica directamente a las reacciones orgánicas.

Originalmente, Lavoisier describió la oxidación como la combinación de una sustancia química con el oxígeno para formar un óxido. Clark en 1960 atribuyó la oxidación de los compuestos orgánicos a las siguientes tres reacciones [1]:

- 1.- Adición de oxígeno.

2.- Pérdida de hidrógeno.

3.- Pérdida de electrones con o sin pérdida de protones.

Las definiciones más comunes de reacciones orgánicas redox incluyen, además de una transferencia completa de electrones, los mecanismos alternativos de transferencia de especies hidrogenadas u oxigenadas distintas del protón, óxido e ion hidroxilo.

El objetivo de la oxidación en el tratamiento de aguas y aguas residuales es convertir las sustancias químicas nocivas en sustancias que no sean peligrosas ni dañinas. Frecuentemente, no es práctico llevar a cabo una oxidación absoluta. Por ejemplo, la molécula tóxica del fenol puede oxidarse cuantitativamente a anhídrido carbónico y agua con un agente oxidante fuerte. Según las condiciones de oxidación y el tipo de oxidante, se forman productos intermedios de oxidación que son de toxicidad más baja y características menos dañinas, éstos se estudiarán en los capítulos 3 y 4.

Debe tomarse en cuenta que los tiempos de reacción para una oxidación completa son a menudo tan largos, que el equipo requerido no es práctico. Por estas razones, es más realista definir la oxidación química en el tratamiento de aguas y aguas residuales, como un método que modifica de una forma selectiva las sustancias dañinas y/o tóxicas. Estas sustancias incluyen:

1.- Sustancias inorgánicas como son  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $CN^-$ ,  $SO_3^{2-}$  etc.

2.- Sustancias orgánicas como son fenoles, aminas y microorganismos como bacterias, algas, etc.



En el siglo XVIII se empezaron a utilizar los procesos de oxidación química para la conversión y modificación de las sustancias nocivas presentes en el agua. En estos primeros casos se utilizó una simple aireación en los suministros de aguas públicas con el fin de intensificar la oxidación y convertir las materias vegetal y animal descompuestas en sustancias menos dañinas.

En la segunda mitad del siglo XIX, cuando se reconocieron los efectos oxidativos de la aireación y las deficiencias de la oxidación empleando oxígeno atmosférico, se intentó utilizar sustancias oxidantes más fuertes y efectivas para el tratamiento de aguas y aguas residuales. En la mayor parte de las aplicaciones, se encontró que el ozono, el permanganato de potasio, el dióxido de cloro y el cloro eran los oxidantes más eficaces.

En 1891 Ohmüller reportó que el ozono efectivamente destruye las bacterias de la tifo y cólera en una planta comercial instalada en ese mismo año[2], esto trajo como consecuencia la instalación de dos plantas más en 1896.

En 1893 se construyó la primera planta de potabilización de agua con ozono en Oudshorn, Holanda donde Van Ermengen, Roux y Caletette[3] reportaron la efectividad del ozono contra esporas y bacterias patógenas y saprofitas; posteriormente se construyeron plantas en Alemania y en Francia entre 1901 y 1906. Hoy en día, existen más de 1000 plantas de potabilización de agua en Europa que utilizan ozono.

La primera planta de tratamiento de aguas en gran escala que utilizó ozono se construyó en Niza, Francia en 1905. Aunque en Europa cientos de obras públicas utilizan ozono para la purificación y desinfección de los suministros de agua potable, el uso del ozono en los Estados Unidos para este objetivo ha sido bajo. Alrededor de 1913 se utilizó por primera vez permanganato de potasio en el tratamiento de agua, y en los últimos años su

uso se ha incrementado principalmente para controlar el sabor, olor y eliminar hierro y manganeso. Por primera vez en los Estados Unidos se utilizó con éxito el dióxido de cloro en el tratamiento de agua pública. Actualmente existen en los Estados Unidos más de 150 plantas municipales que utilizan este oxidante para una gran variedad de objetivos en la purificación del agua. El cloro se utiliza corrientemente para la oxidación química de los cianuros de las aguas residuales industriales y para la eliminación oxidativa del hierro y manganeso de los suministros de agua, pero su mayor uso es como desinfectante, en los tratamientos de aguas y aguas residuales.

Otros agentes oxidantes relativamente fuertes, tales como el peróxido de hidrógeno, han demostrado ser poco prácticos para su uso general en los tratamientos de aguas y aguas residuales debido a que se debe agregar en grandes cantidades y no siempre un buen oxidante es un buen desinfectante[4], el menor tiempo de aplicación es de 3-4 horas a concentraciones de 1.5-5%.

El ferrato de potasio es un agente oxidante fuerte y sus productos de reducción no son tóxicos; estas propiedades le confieren un uso potencial en la purificación de aguas, pero debido a su baja estabilidad termodinámica y elevado costo, su empleo es un tanto problemático. La aplicación de tales compuestos está generalmente restringida a ciertas aguas industriales.

Se ha visto que varios procesos de oxidación indirecte poseen una posible aplicación. La oxidación anódica puede constituir un método excelente para la oxidación de ciertos compuestos nocivos presentes en las aguas residuales, aunque la posibilidad económica de este proceso está limitada a aguas que contengan cantidades apreciables de sustancias electroquímicas activas tales como soluciones agotadas de baños de níquelado.

## **2.2 Limitación de los Procesos de Oxidación en el Tratamiento de Aguas.**

Las aplicaciones de la oxidación están actualmente limitadas principalmente por razones de tipo económico al tratamiento de potabilización de agua, tratamiento de aguas industriales específicas y residuales y tratamiento terciario de aguas residuales.

El reciclado del agua tratada impone ciertas restricciones al tipo de oxidantes que deban usarse, con respecto a los residuos tóxicos u otros efectos perjudiciales. Idealmente, ningún residuo del oxidante debe permanecer al terminar el tratamiento. Existen muchos otros aspectos importantes que deben considerarse al seleccionar los agentes oxidantes adecuados para el tratamiento de aguas y aguas residuales. Estos son:

- 1.- Eficacia del tratamiento.
- 2.- Costo.
- 3.- Facilidad de manejo.
- 4.- Compatibilidad con otras etapas de tratamiento anterior o posterior.
- 5.- Naturaleza de la operación de oxidación.

Existen solamente unos cuantos agentes oxidantes que cumplen estos requisitos:

- 1.- Oxígeno o aire.
- 2.- Ozono.
- 3.- Peróxido de hidrógeno (uso muy limitado).
- 4.- Permanganato de potasio.

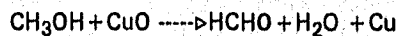
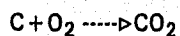
5.- Cloro o hipocloritos.

6.- Dióxido de cloro.

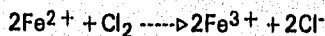
### 2.3 Principios y Teorías de la Oxidación Química.

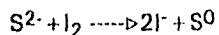
La aplicación adecuada de los procesos de oxidación química a los problemas específicos del tratamiento de aguas y aguas residuales requiere, además de un detallado conocimiento del sistema de tratamiento, una comprensión rigurosa de los principios químicos y fisicoquímicos fundamentales implicados en las reacciones de oxidación química de las soluciones acuosas diluidas.

En el transcurso de los años, han aparecido varias definiciones conceptuales y explicaciones de las reacciones de oxidación. Históricamente, como ya se mencionó, la primera definición estuvo basada en la simple adición de oxígeno o la pérdida de hidrógeno:

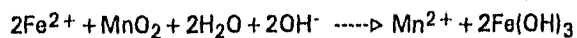


Muy pronto se puso en evidencia que esta interpretación no tenía en cuenta las reacciones de oxidación en las que no son intercambiados ni oxígeno ni hidrógeno como:

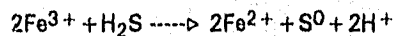




De esta forma se introdujo la teoría general de intercambio electrónico. Según esta teoría, cualquier sustancia que actúe como un aceptor de electrones es un agente oxidante y cualquier sustancia que actúe como un donador de electrones es un agente reductor. Según este razonamiento, un elemento determinado puede comportarse como agente oxidante o reductor según su estado de oxidación y las condiciones de la reacción. Por ejemplo, el ion ferroso(II) es un agente reductor cuando reacciona con el dióxido de manganeso:



mientras que el ion férrico(III) oxida el ácido sulfhídrico a azufre según la reacción:



Toda reacción de oxidación lleva implícita una reacción de reducción y viceversa; por tanto, el proceso total se llama de óxido-reducción o redox.

El concepto de intercambio electrónico es todavía muy útil, particularmente para reacciones inorgánicas, toda vez que proporciona un medio simple y rápido para igualar las reacciones redox.

A continuación se muestra una tabla[5] de potenciales de oxidación de diferentes oxidantes y su poder oxidante relativo al del cloro, donde se muestra que el potencial de oxidación del ozono es 1.52 veces el del cloro, estos

potenciales han sido medidos con el electrodo normal de hidrógeno como referencia.

Compuesto	Potencial de oxidación (Volts)	Relativo al cloro
Flúor	3.06	2.25
Radical hidroxilo OH·	2.80	2.05
Oxígeno atómico O·	2.42	1.78
Ozono	2.07	1.52
Peróxido de hidrógeno	1.77	1.30
Radical perhidroxilo	1.70	1.25
Permanganato	1.67	1.23
Oxido de cloro	1.50	1.10
Ácido hipocloroso	1.49	1.10
Cloro	1.36	1.00
Bromo	1.09	0.80
Yodo	0.54	0.40
Oxígeno	0.40	0.29

### **Referencias Bibliográficas.**

- 1.- Walter J. Weber *Control de la Calidad del Agua Procesos Físicoquímicos:*  
Reverté, Tr. Jorge Bessa, Barcelona, 1979, p.379
- 2.- Ohmüller "Action of Ozone in Bacteria" Arch. Kaiserl. Gesundh V.8, Germany,  
1892, p.228
- 3.- Van Emergen "On the Sterilization of Waters by Ozone" Ann. Institute Pasteur,  
France, 1895, p.673
- 4.- Walter J. Weber op. cit. p.449
- 5.- Seng H. Lin, Kuo L. Yeh. "Looking to Treat Wastewater?: Try Ozone" Chemical  
Engineering V.100, N.5, May 1993, p. 113

## Capítulo 3

### OZONO

#### 3.1 Marco Histórico

El ozono cuya fórmula molecular es  $O_3$ , es un gas azul picante de olor característico al que debe su nombre derivado del griego "*ozein*" que significa oler [1]. Generalmente el ozono es encontrado en una mezcla diluida con aire u oxígeno y es formado fotoquímicamente en la atmósfera de la tierra, pero en la biosfera se encuentra en muy bajas concentraciones. Es producido comercialmente de aire u oxígeno como se explicará a continuación. Forma ozónidos en adición con compuestos insaturados con doble ligadura carbono-carbono, dichos ozónidos, casi siempre al descomponerse, dividen la molécula rompiendo el doble enlace y esta propiedad ha sido usada para hacer análisis estructurales.

El olor del ozono en la vecindad de una máquina eléctrica fue notado por Van Marumen en 1785, dicho olor fue notado más tarde en 1801 por Cruickshank en el gas que se formaba en el ánodo durante la electrólisis del agua pero no fue sino hasta 1840 cuando Schönbein reportó que el olor era debido a la existencia de una sustancia cuya estructura fue mostrada mucho



tiempo después como oxígeno triatómico, esta estructura muestra un ángulo obtuso de  $116^{\circ} 49'$  en cuyo vértice se encuentra un átomo de oxígeno junto con otros dos átomos también de oxígeno equidistantes a unos  $1.278 \text{ \AA}$ .

La primera vez que se usó el ozono como germicida fue en Francia en 1886 cuando Meritens demostró que una mezcla de ozono diluido en aire podía esterilizar agua contaminada.

### 3.2 Propiedades Físicas.

Como ya se ha mencionado, el ozono es un gas azul, pero este color no es percibido a concentraciones a las que es producido, sin embargo, si es visto a través de una gran profundidad, el color es notable.

El ozono condensa como líquido azul a  $-112^{\circ} \text{C}$ , este líquido es muy explosivo, tanto como lo es la mezcla con oxígeno a una concentración de 20% de ozono sin importar su estado (líquido o gas), las explosiones pueden ser causadas por chispas eléctricas, movimientos bruscos y cambios repentinos de presión o temperatura.

El ozono tiene una solubilidad de  $570 \text{ mg/L}$  a  $20^{\circ} \text{C}$ , es decir, aproximadamente 13 veces más soluble en agua que el oxígeno [15] y debido a que es un agente oxidante mucho más fuerte que el oxígeno, puede oxidar totalmente el sulfuro a sulfato, eliminando por completo el olor del ácido sulfhídrico; esto se tratará mas a fondo en los capítulos siguientes.

En el siguiente gráfico se muestra como la solubilidad del ozono en agua ( $\text{mg/L}$ ) aumenta al disminuir la temperatura [2], así se encuentra que el ozono es sumamente soluble a temperaturas menores a los  $35^{\circ} \text{C}$ .

Solubilidad de ozono en agua.

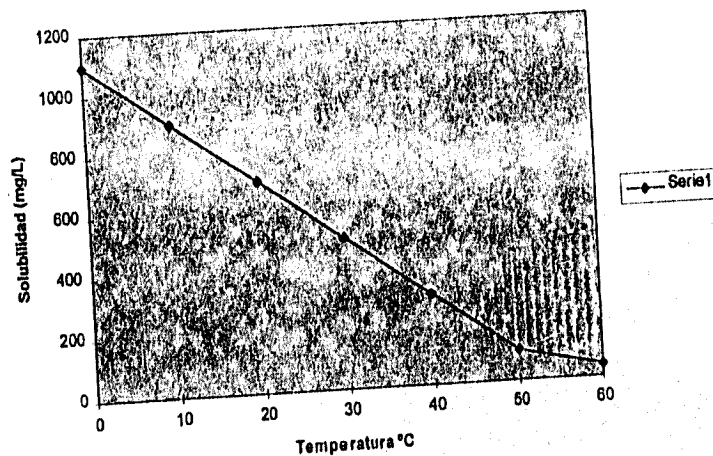


Tabla 3.2.1

Propiedades físicas.

Punto de fusión (°C)	-192.5 +/- 0.4
Punto de ebullición (°C)	-111.9 +/- 0.3
Temperatura crítica (°C)	-12.1
Presión crítica (atm)	54.6
Volumen crítico (cm <sup>3</sup> /ml)	111.0

Continuación de propiedades físicas

Densidad de O <sub>3</sub> sólido g/cm <sup>3</sup> a 77.4 °K	1.728
Viscosidad de líquido, cP a 77.6 °K	4.17
a 90.2 °K	1.56
Tensión superficial, dn-cm a 77.2 °K	43.8
a 90.2 °K	38.4
Constante dieléctrica del líquido a 90.2 °K	4.79
Momento dipolar, debye	0.55
Capacidad calorífica de líquido de 90 a 150 °K	$C_p = 0.425 + 0.0014(t-90)$
Calor de vaporización, kcal/mol a -119 °C	3410
a -183 °C	3650

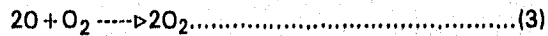
Tabla 3.2.2 Densidad y presión de vapor del ozono en fase líquida.

Temperatura (°C)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Presión de vapor (torr)
-183	1.574	0.11
-180	1.566	0.21
-170	1.535	1.41
-160	1.504	6.73
-150	1.473	24.8
-140	1.442	74.2
-130	1.410	190
-120	1.387	427
-110	1.347	865
-100	1.316	1605

### 3.3 Descomposición del Ozono y sus Reacciones Orgánicas e Inorgánicas.

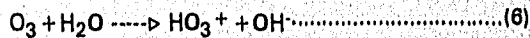
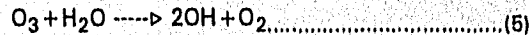
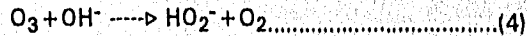
#### Descomposición del Ozono

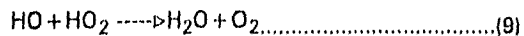
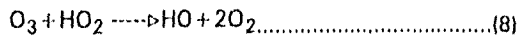
La descomposición térmica del ozono ha sido ampliamente estudiada en el intervalo de 80-500 °C. El mecanismo es el siguiente:



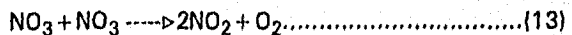
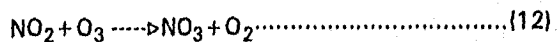
donde M es un tercero que puede ser oxígeno, ozono, nitrógeno o helio presentes en la reacción.

La descomposición del ozono en agua se representa con las siguientes ecuaciones[3][4]:





La descomposición del ozono es catalizada por muchas sustancias. La reacción con  $\text{N}_2\text{O}_5$  se efectúa de acuerdo al siguiente mecanismo:



La vida media del ozono esperada en vasijas de vidrio o de acero inoxidable perfectamente limpios varía de 20 a 100 h. Muchos sólidos catalizan la descomposición de ozono, la actividad de cada catalizador depende de su grado de subdivisión o tamaño de partícula, estructura cristalina, presencia o ausencia de humedad, etc.

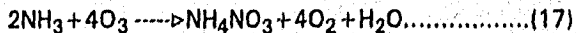
### Reacciones Inorgánicas.

El ozónido potásico,  $\text{KO}_3$ , puede ser preparado por medio de un tratamiento con ozono a bajas temperaturas a partir de hidróxido de potasio seco,  $\text{KO}_2$  o el mismo metal disuelto en amoníaco.



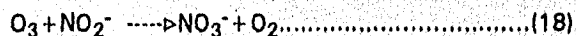
Los ozónidos  $\text{NaO}_3$ ,  $\text{RbO}_3$ ,  $\text{CsO}_3$  y  $(\text{CH}_4)_4\text{NO}_3$  también han sido preparados, estos ozónidos son cristales iónicos que contienen el ion  $\text{O}_3^-$ .

La reacción del ozono con amoníaco ha sido estudiada con gases secos en amoníaco líquido, en solución de tetracloruro de carbono y en solución acuosa; la reacción es rápida y el producto final siempre es nitrato de amonio según la siguiente reacción:



Las sales de amonio no son afectadas por la acción del ozono.

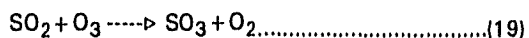
En solución acuosa, los nitritos son oxidados a nitratos y esto es utilizado para la determinación cuantitativa de ozono.



El ozono reacciona rápidamente con el ácido sulfhídrico en mezclas secas gaseosas, el único producto de reacción es el  $\text{SO}_2$  y la cantidad de ozono consumida por mol de ácido sulfhídrico no ha sido aun establecida con certeza. La reacción en solución acuosa no ha sido estudiada a fondo pero hay

estudios que reportan la formación de azufre coloidal como producto intermedio.

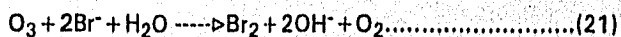
El ozono y el dióxido de azufre reaccionan pobremente en fase gaseosa y en fase líquida se forman sulfatos[5].



En soluciones de bisulfato de sodio, el ozono cataliza la reacción entre el bisulfito y el oxígeno, este efecto llega a ser mayor a mayor concentración de ozono.

El ozono libera yodo de las soluciones de yoduro; la cantidad de yodo liberada por mol de ozono depende de la concentración, temperatura y pH. Así una mol de ozono libera una mol de yodo en soluciones con pH alcalino, libera de 1.0 a 1.3 en soluciones con pH neutro y de 2.5 a 3.0 en soluciones con pH ácido.

El ozono también oxida bromuros en solución:

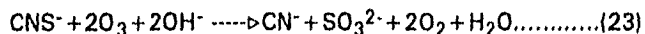


Los cloruros sólo pueden ser oxidados en soluciones ácidas, esta reacción se lleva a cabo lentamente.

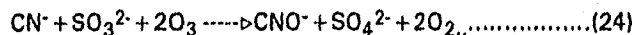
El ion cianuro se oxida a cianato y éste no es atacado posteriormente[6]:



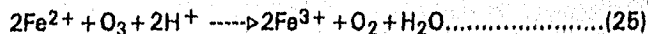
Los tiocianatos se oxidan a cianuros:



pero si se agrega ozono en exceso, la reacción continuaría de la siguiente manera:



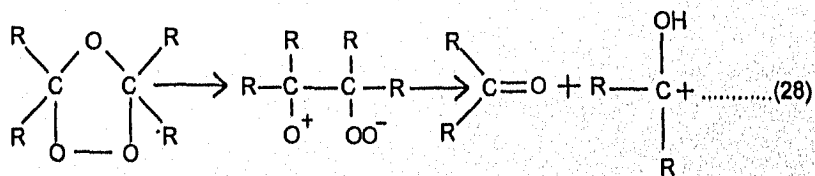
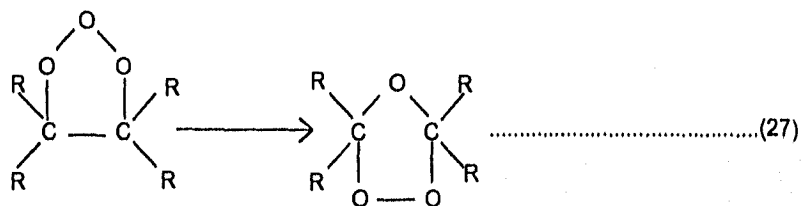
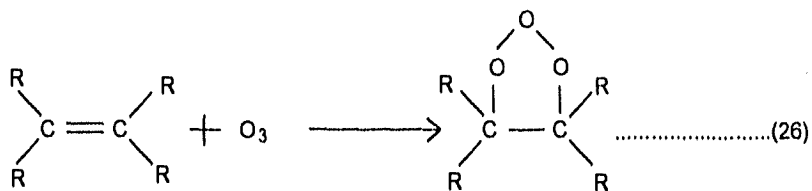
Se pueden producir sales de plata ( $\text{Ag}^{\text{II}}$ ) con ozono si se trata una solución de  $\text{AgNO}_3$ ; también las sales ferrosas se oxidan a sales férricas en solución diluida de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y la reacción es la siguiente:



### Reacciones Orgánicas.

La reacción principal del ozono con compuestos orgánicos es la adición de éste a una doble ligadura carbono-carbono, donde el producto de esta reacción es llamado ozónido, el cual al descomponerse forma una mezcla de productos oxigenados, es decir, una mezcla de cetonas y ácidos carboxílicos que son obtenidos en altos rendimientos sólo por este método.





El ozono también reacciona con compuestos orgánicos que contengan triple ligadura carbono-carbono, y los productos principales de esta reacción son dicetonas, aldehidos y ácidos carboxílicos[7].

La adición de ozono al benceno es muy lenta, sin embargo, los bencenos sustituidos por grupos alquílicos reaccionan rápidamente, por ejemplo el hexilbenceno reacciona miles de veces más rápido que el benceno, los

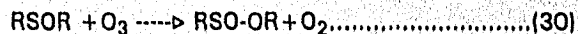
productos de dicha reacción son los compuestos carbonílicos que se obtienen usualmente en reacciones de ozonólisis.

En los compuestos aromáticos, cada núcleo de dobles ligaduras tiene diferente reactividad que los otros, por lo tanto, la reacción con el ozono es muy compleja y es difícil predecir los productos que se formarán finalmente. Mientras algunos compuestos aromáticos pueden ser atacados por el ozono rápidamente y formar ozónidos, otros pueden ser oxidados y producir quinonas. Generalmente, los compuestos aromáticos reaccionan de ambos modos y el resultado de la reacción es una mezcla de productos de oxidación y de ozonólisis.

Los hidrocarburos saturados reaccionan lentamente con el ozono a temperatura ambiente pero a altas temperaturas, la cinética de la reacción aumenta notablemente; en la mezcla de productos suelen encontrarse cetonas, peróxidos, aldehídos, alcoholes y ácidos.

El ozono oxida a los éteres atacándoles en el carbón que contiene el oxígeno del éter formando ésteres, los cuales por lo tanto se encuentran entre los productos de oxidación.

Los sulfuros orgánicos son oxidados por el ozono para producir sulfóxidos, los cuales pueden ser aislados o a su vez ser oxidados para producir sulfonas[8]:



El ozono sólo puede degradar a las aminas primarias y secundarias; en cuanto a la química del fósforo, los fosfatos orgánicos se preparan mediante la

oxidación de fosfitos con ozono; igualmente, los óxidos de fosfinas se obtienen de fosfinas simples.

En la tabla 3.3.1 se muestra una lista de compuestos tóxicos y los productos de oxidación con ozono los cuáles son menos tóxicos que los primeros[9].

Compuesto	Producto de oxidación con O <sub>3</sub>
Ácido fórmico	CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O
Ácido glioxílico	ácido oxálico, CO <sub>2</sub>
Ácido maléico	ácido fórmico, ácido glioxílico
Ácido fumárico	ácido fórmico, ácido glioxílico, ácido oxálico, ácido mesoxílico, aldehidos, CO <sub>2</sub>
Glioxal	ácido glioxílico, ácido oxálico, CO <sub>2</sub>
Ácido tartrónico	ácido mesoxálico
Ácido malónico	ácido tartrónico, ácido mesoxálico, CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Ácido dihidrofumárico	ácido oxálico, ácido hidroxitartárico, CO <sub>2</sub>
Ácido oxaloacético	ácido fórmico, ácido glioxílico, ácido oxílico, ácido mesoxálico, CO <sub>2</sub>
Ácido p-toluensulfónico	metil glioxal, ácido acético, ácido pirúvico, ácido fórmico, ácido oxálico, CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
2-nitro-p-cresol	metil glioxal, ácido glioxílico, ácido pirúvico, ácido fórmico, ácido oxálico, CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , HNO <sub>3</sub>
4-cloro-o-cresol	metil glioxal, ácido acético, ácido pirúvico, ácido fórmico, ácido oxálico, CO <sub>2</sub> , HCl, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>

### 3.4 Generación de Ozono.

La conversión de oxígeno (O<sub>2</sub>) a ozono (O<sub>3</sub>) requiere de la ruptura de una molécula de oxígeno, la cual es muy estable [3].



La ruptura del enlace oxígeno-oxígeno requiere de tanta energía como la de una descarga eléctrica. Si se realiza dicha descarga por medio de oxígeno, habrá choques de electrones y moléculas de oxígeno, algunos de estos choques se darán con electrones que tengan suficiente energía cinética como para separar la molécula:



así cada átomo de oxígeno tiene la posibilidad de formar una molécula de ozono:



Los choques o colisiones capaces de disociar la molécula de oxígeno, también se pueden realizar cuando el oxígeno es bombardeado con partículas alfa o beta procedentes de fuentes radioactivas o de rayos catódicos.

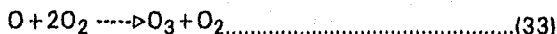
La disociación del oxígeno junto con la subsecuente formación de ozono, puede ser realizada por absorción de radiación gamma o rayos ultravioleta, donde se obtiene un rendimiento de 0.1-0.01% en peso y además por disociación térmica; por ejemplo si el oxígeno se calentase a una temperatura

de alrededor de 3000 °C y repentinamente se enfríase con oxígeno líquido, una cierta cantidad de ozono se encontraría como resultado.

El proceso de fabricación de ozono tiene un problema si se considera que también es capaz de destruirlo siguiendo la siguiente ecuación:



pero esto por supuesto no importa, siempre y cuando se siga formando ozono con la ecuación antes descrita:



desafortunadamente existe otra ecuación que no se había considerado:

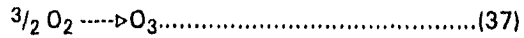


Esto lleva a pensar que a mayor concentración de ozono, mejor será la destrucción del mismo; por lo tanto, cuando se quiera producir ozono por cualquier método, la concentración de éste no deberá rebasar un valor límite en el que las velocidades de formación y de destrucción de ozono sean iguales.

El ozono también se puede producir a partir de agua mediante electrólisis bajo condiciones especiales como alta densidad de corriente, baja temperatura, cierta concentración de ácido perclórico o sulfúrico y otros. Se ha encontrado que los gases que se forman en el ánodo, son una mezcla de oxígeno y ozono. El proceso:



es más endotérmico que el proceso:



cuyos calores de formación son 207.5 y 34.1 kcal lo que afirma que no es de sorprenderse obtener bajos rendimientos en la producción.

En la siguiente tabla se muestran diferentes métodos para producir ozono con sus concentraciones de producción y el requerimiento energético requerido para ello. Con estos datos se podría pensar que el mejor camino para obtener ozono con alto rendimiento es la electrólisis de agua, pero el ozono no siempre es requerido en concentraciones tan altas.

Métodos	Rendimiento energético (g/kWh)	Concentración de ozono.
Descarga eléctrica en oxígeno	mayor de 150	mayor de 6 % en vol
Electrólisis de agua	mayor de 12	mayor de 20 % peso
Fotoquímico 1850-2537 A	mayor de 25	mayor de 0.25 % peso
1400-1700 A		mayor de 3.50 % peso
Radioquímico con oxígeno líquido	108	5 % mol
Disociación térmica	56	0.33 % mol

## Referencias Bibliográficas

- 1.- Kirk Othmer Encyclopedia 4<sup>a</sup> ed. V.14 p.410-420
- 2.- Seng H. Lin, Kuo L. Yeh, "Looking to Treat Wastewater?: Try Ozone" Chemical Engineering V.100, N.5, May 1993, p.112
- 3.- Geo. Clifford White, *Disinfection of Wastewater and Water for Reuse*: Van Nostrand Reinhold Environmental Engineering Series, Van Nostrand Reinhold Company, Atlanta, 1978, p.319
- 4.- A. F. Barrero et al., "Preferential Oxidation Reactions of the Side Chain of Unsaturated Labdanes" Bulletin de la Société Chimique de France V.130, 1993, p.700
- 5.- B. J. Alloway, D.C. Ayres, *Chemical Principles of Environmental Pollution*: Blackie Academic and Professional, London, 1993, p.130
- 6.- W. Fresenius et W. Shneider, *Technologie des Eaux Résiduales. Production, Collecte, Traitement et Analyse des Eaux Résiduales*: Springer-Verlag, Paris, 1990, p.562
- 7.- Geo. Clifford White op.cit. p.320
- 8.- John Mc Murry, *Química Orgánica: Iberoamérica, México*, 1994, p.660
- 9.- W. Fresenius et W. Shneider op.cit. p.415
- 10.- Benjamin W. Likins, Robert McClarck and James A. Goodrich *Point of Use/ Point of Entry for Drinking Water Treatment*: Lewis Publishers, USA, 1992, p.73
- 11.- Kirk Othmer Encyclopedia 4<sup>a</sup> ed. V.14 p.420-421

## Capítulo 4

### USOS DEL OZONO.

En los años 20 como un resultado de las investigaciones que trajeron las guerras, el cloro se convirtió en el mejor desinfectante debido a sus cualidades como ser fácil de conseguir, barato y fácil de transportar. Así que los estudios referentes al ozono fueron abandonados durante este tiempo dejando las técnicas de ozonación, los equipos y las investigaciones en un estado primitivo, por lo que el desarrollo del uso del ozono para el tratamiento de aguas y aguas residuales fue descontinuado.

Sin embargo, una serie de problemas con la cloración como el dar sabor y olor al agua así como la formación de cloraminas y trihalometanos, ha llevado a los investigadores a buscar nuevas formas de potabilizar el agua.

#### 4.1 Aplicaciones Químicas.

El mayor uso del ozono en este aspecto es la ozonólisis del ácido oleico ( $C_{17}H_{33}COOH$ ). De acuerdo con el proceso, el ácido oleico es primero tratado con ozono y posteriormente tratado con oxígeno, dando lugar a un



rompimiento del doble enlace carbono carbono de su molécula produciendo ( $C_8H_{17}COOH$ ) ácido pelargónico y ( $HOOC(CH_2)_7COOH$ ) ácido azelaico principalmente.

También se usa para la producción de ácido peroxiacético haciendo reaccionar acetaldehído con oxígeno y usando el ozono como catalizador a una temperatura poco menor a los 15 °C.

El ozono es usado en universidades y en laboratorios de investigación para la determinación estructural de compuestos orgánicos[1] así como para estudios de procesos orgánicos[2-14].

#### 4.2 Tratamiento de Aguas.

El ozono es usado en cientos de ciudades europeas para la desinfección y purificación del agua, durante las dos décadas pasadas ha tenido considerable interés en los Estados Unidos principalmente en el tratamiento de aguas residuales, en México no se ha construido una planta potabilizadora de agua a gran escala a base de ozono. El ozono tiene una serie de características que lo hacen atractivo para la purificación del agua como son:

1. Es un oxidante fuerte que reacciona rápidamente con la mayoría de los compuestos orgánicos y microorganismos como esporas, quistes y algas presentes en las aguas naturales y residuales.
2. No imparte gustos ni olores a las aguas.
3. Se produce a partir del oxígeno atmosférico por medio de energía eléctrica, lo que dentro de la tecnología moderna constituye un proceso altamente atractivo considerando la disponibilidad del aire y de los avances en la generación de energía eléctrica.

Las desventajas se refieren principalmente a los costos y rendimientos del equipo generador de ozono, y a la calidad de los métodos de inyección del gas. Estos dos factores han sido mejorados por medio de refinamientos tecnológicos y nuevas técnicas. Además las plantas convencionales de tratamiento no están diseñadas para una aplicación inmediata de la ozonación, puesto que el gas debe inyectarse con una ligera presión con el fin de evitar pérdidas de la mezcla ozono/aire u ozono/oxígeno que es costosa, tóxica y corrosiva.

Por lo general el ozono es aplicado en el tratamiento de aguas y aguas residuales para [15]:

- 1.- Eliminar color.
- 2.- Eliminar gusto y olor.
- 3.- Desinfectar.
- 4.- Eliminar hierro, manganeso y ácido sulfhídrico.
- 5.- Oxidar el fenol.
- 6.- Oxidar el cianuro.

Los problemas más molestos en tratamiento de agua subterránea o agua de pozo son el hierro (Fe), el manganeso (Mn) y el ácido sulfhídrico ( $H_2S$ ), los cuales están contenidos en muchas fuentes de agua subterránea en grandes cantidades causando así graves problemas de olor y sabor que pueden ser asociados con problemas bacteriológicos, éstos no presentan riesgos a la salud pero tampoco es recomendable vivir con ellos.

La mayoría de las fuentes de agua ya sean subterráneas o superficiales, contienen fierro que es un elemento común en la naturaleza, de hecho más del

5 % de la corteza terrestre está constituida de este material. El hierro natural se presenta comúnmente como un óxido insoluble, pero en el agua subterránea se presenta en forma soluble.

El hierro a concentraciones de 0.3 ppm o mayores produce manchas rojas o cafés en tuberías, instalaciones de lavanderías y en superficies de mampostería; y a concentraciones altas produce un desagradable sabor metálico en el agua.

Para muchos de los procesos comerciales se requiere de un agua con una ausencia casi total de hierro, ya que éste puede producir condiciones favorables para el crecimiento de organismos como la *Gallionella*, *Crenothrix* y *Leptothrix*, comúnmente llamados bacterias del hierro [16]; el crecimiento de estos microorganismos, causa una especie de jalea que se incrusta en la tubería y que le da al agua un mal sabor.

Los grandes depósitos de bacterias del hierro pueden ser difíciles de controlar o eliminar, la jalea es a menudo la causa del atascamiento de las bombas y tuberías, los síntomas de estos taponamientos es una disminución en la salida de la bomba, un abatimiento en la capacidad del pozo, una coloración café o rojiza en el agua, baja presión y filtros atascados.

El ion ferroso que comúnmente se encuentra disuelto en el agua no causa grandes problemas, sino hasta que es convertido a su forma férrica, el  $Fe^{3+}$  forma un hidróxido comúnmente llamado herrumbre que mancha instalaciones, ropa y que causa el atascamiento de membranas de ósmosis Inversa [17].

El ozono oxida rápidamente el  $Fe^{2+}$  en agua con baja demanda de ozono, otros contaminantes inhiben la eliminación del ion ferroso, es decir, la reacción del ozono con materia orgánica puede competir con la reacción de

oxidación del hierro, por lo tanto es importante utilizar un ozonador que supere la demanda total de ozono.

El carbón orgánico total (COT), es importante en la determinación de la demanda de ozono, sin embargo, también deben ser considerados los compuestos orgánicos e inorgánicos para hacer una determinación más precisa de la demanda total de ozono, así mismo las bacterias del hierro y del manganeso y el  $H_2S$  deben ser incluidos ya que estos contaminantes se encuentran normalmente en el agua subterránea.

El propósito de la ozonación es oxidar completamente el hierro a su forma insoluble como hidróxido férrico, el cual puede ser filtrado posteriormente.

En cuanto a la liberación del ozono en el agua por medio de los sistemas de contacto, es importante cuidar que el tiempo de retención sea el suficiente para asegurar la completa oxidación y el crecimiento del precipitado a un tamaño adecuado para que éste pueda ser filtrado. Estos tiempos dependen de la química del agua, temperatura, pH, concentración del ozono y otros factores que serán abordados en el siguiente capítulo.

Tretar el manganeso por medio de ozonación es similar a tratar hierro, sólo que el manganeso a menudo es más difícil de eliminar debido a que la velocidad de oxidación del hierro es mayor cuando compete con la del manganeso, de esta forma el manganeso empieza a oxidarse hasta que casi todo el hierro se ha oxidado. Además la cantidad de ozono requerida para oxidar el manganeso es ligeramente mayor que el doble de la requerida para oxidar hierro.

Les dosis teóricas para oxidar  $Fe^{2+}$  son de 0.43 ppm de ozono por una de  $Fe^{2+}$ , de 0.88 ppm de ozono por una de  $Mn^{2+}$  y de 6.0 ppm de ozono por una de  $S^{2-}$ . A continuación se presenta la tabla 4.2.1 con las dosis teóricas

requeridas de ozono para oxidar el ion  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ , y  $\text{S}^{2-}$  y las dosis reales requeridas.

Contaminante	Dosis teórica de ozono por ppm de contaminante	Dosis real de ozono por ppm de contaminante
$\text{Fe}^{2+}$	0.43	0.14-0.5
$\text{Mn}^{2+}$	0.88	0.5-1
$\text{H}_2\text{S}$	6	0.6-1.5

Como ya se mencionó, una buena parte del ozono se gasta en la oxidación de compuestos orgánicos y ácidos húmicos y flúvicos [18], dejando una menor dosis para el fierro y manganeso, pero además las altas concentraciones de bicarbonato o la alcalinidad, producirán un efecto opuesto creando una condición que requiere de menos ozono para oxidar manganeso.

Debe cuidarse la estequiometría de la reacción si se agrega un exceso de ozono, ya que además de aumentar los costos de operación, si la estequiometría alcanza 2.2 ppm de ozono por una de  $\text{Mn}^{2+}$  se forma el permanganato que tiñe el agua de un color rosa, así que debe mantenerse la estequiometría indicada anteriormente.

El manganeso es comúnmente encontrado disuelto en agua junto con el fierro a concentraciones de 0.05 ppm o mayores, el manganeso puede causar manchas negras en instalaciones de lavandería y en superficies de mampostería.

El manganeso se puede depositar en sistemas de plomería y puede producir sedimentación de color negro o café y turbiedad negra en el agua, además el manganeso puede producir condiciones favorables para el

crecimiento de organismos comúnmente llamados bacterias del manganeso, las cuales son como las bacterias del fierro y al igual pueden causar el atascamiento de mallas, bombas y tuberías.

Las bacterias del fierro y manganeso juntas causan un deterioro general de la calidad del agua, ya que crean sabor, olor y problemas de manchado en superficies.

El ácido sulfhídrico es un gas con un desagradable sabor y olor al que comúnmente se le relaciona con el del huevo podrido, este ácido normalmente se encuentra en agua subterránea, es tóxico en concentraciones mayores a 10 ppm y puede corroer a la mayoría de los metales.

La mayoría de la gente puede detectar el  $H_2S$  a concentraciones tan bajas como 0.01 ppm, ya que es molesto para la nariz y el paladar.

El ácido sulfhídrico se encuentra en agua subterránea que contiene productos orgánicos pero que no contiene oxígeno disuelto, ya que las condiciones anaerobias causan la descomposición microbológica de sustancias orgánicas que dan como resultado la formación del  $H_2S$ .

El ácido sulfhídrico produce condiciones favorables para el crecimiento de organismos, entre los que se encuentran los *Thiobacillus* o bacterias reductoras de sulfatos que son anaerobios [7], estos organismos unicelulares pueden vivir dentro de las tuberías, especialmente dentro de los sitios calientes y de los filtros que son un sitio propicio para el crecimiento de bacterias anaerobias.

Los materiales húmicos son los precursores de los THM (trihalometanos), estos materiales son oxidados completamente mediante la ozonación, por lo tanto si se aplica un tratamiento de ozono previo a la cloración, se reduce significativamente la producción de THM [19].

Así encontramos que el ozono es capaz de reducir la turbidez, la DBO, DQO, eliminar la materia en suspensión, quitar el sabor y el olor del agua y fraccionar detergentes no biodegradables[20].

Una planta en Kansas, Estados Unidos fue la primera instalación que se hizo para la oxidación de cianuros y fenoles por medio de ozono, esta planta tenía una capacidad de 60 kg/día de ozono, dicha capacidad ya ha sido triplicada para tratar corrientes de agua residual de otras industrias. Otra planta en Ontario, Canadá, produce agua residual sin fenoles, esta planta utiliza dos etapas de oxidación biológica y una etapa final de tratamiento con ozono para la eliminación de fenoles, la capacidad de generación de ozono de esta planta es de 95kg/día [21].

#### **4.3 Propiedades Desinfectantes del Ozono.**

El ozono tiene la capacidad de oxidar la mayor parte de los elementos y compuestos a su más elevado estado de oxidación, sin embargo, esto implica unas condiciones de reacción ideales que raramente se encuentran en los sistemas de tratamiento de aguas y aguas residuales [22]. El curso y grado de las oxidaciones por ozono puede variar considerablemente de un caso al otro, dependiendo de factores tales como, la naturaleza y concentración de los reactivos, temperatura, pH y tiempo de reacción. En la práctica, no puede esperarse una degradación completa de los compuestos poco reactivos tales como hidrocarburos saturados y aun compuestos alifáticos halogenados.

El ozono es un agente oxidante particularmente poderoso desde el punto de vista termodinámico y cinético. Las propiedades bactericidas inmediatas del ozono son superiores a las del cloro y son bastante independientes del pH.

El ozono oxida el fenol produciendo ácido oxálico y ácido acético, también lo hace con los trihalometanos (THM) en presencia de luz ultravioleta.

El DDT se puede destruir con una combinación de ozono y luz ultravioleta, el malatión puede ser transformado a CO<sub>2</sub>, sin embargo la ozonólisis de algunos pesticidas puede producir epóxidos de los cuáles algunos han mostrado ser carcinogénicos[23].

En una prueba de laboratorio se midió el tiempo de vida media para 16 compuestos orgánicos tóxicos, es decir el tiempo requerido para oxidar el 50% de la concentración inicial de cada uno de los compuestos. El cloro y el permanganato de potasio fueron alimentados al reactor en concentraciones de 45-140 mg/L y de 95 mg/L respectivamente, mientras que el ozono fue burbujeado en el reactor a un flujo de 14.5 mg/min. En la siguiente tabla se muestran los resultados que muestran la gran superioridad del ozono [24].

Compuesto	Cloro	Permanganato	Ozono
Acetofenona	26 d	43 d	25 m
Benzaldehido	> 3.2 d	36 m	28 m
Benzotiasol	8.2 m	> 5.8 d	22 m
1,2-Bis(2-cloroetoxi)etano	> 20 d	67 d	50 m
Bis(2-cloroetil)éter	> 20 d	15 d	21 m
Borneol	1.4 d	7 d	53 m
Camfor	> 32 d	> 58 d	> 12 m
p-diclorobenceno	> 4.2 d	> 22 d	N/D
p-nitrofenol	2.1 h	1.1 d	2 m
Metil-m-toluato	> 20 d	22 d	5.5 m

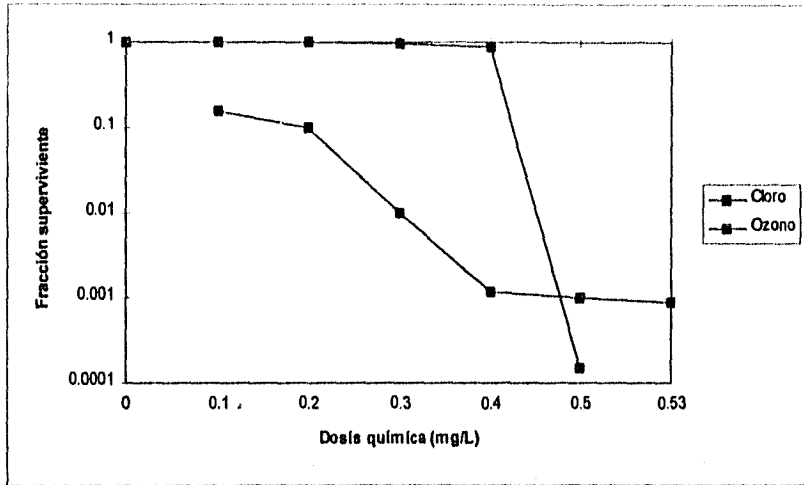


Continuación

Compuesto	Cloro	Pernanganato	Ozono
p-tolunitrilo	> 20 d	28 d	6.4 m
Diacetona-l-sorbosa	100 d	> 14 d	2.8 m
Diacetona-l-xilosa	> 15 d	> 14 d	2.3 h
Tolueno	N/D	N/D	2.8 m
Etilbenceno	N/D	N/D	2.8 m
1,2,3-trimetilbenzeno	N/D	N/D	1.9 m

N/D = No Disponibles

Las técnicas frecuentemente usadas para la eliminación del olor de las aguas a tratar, están basadas en la transformación de sustancias olorosas a otras formas inocuas. La cloración usada originalmente para desinfección es el método de oxidación más usado en esta época[25]. Sin embargo, debido a las elevadas velocidades de reacción y grandes fuerzas impulsoras para las oxidaciones con ozono, resulta que las reacciones con las impurezas químicas y el ataque a los microorganismos son dos procesos competitivos. Ingols y Fetner demostraron que la destrucción de las células de *Escherichia coli* con ozono es mucho más rápida que con cloro, una vez satisfecha la demanda inicial de ozono. Estas mismas observaciones fueron hechas por Wuhrman y Mayrath en unos estudios en 1958, donde indican que se obtenía una destrucción del 99% de *E. coli* en menos de 100 segundos con una concentración de 0.010 ppm de ozono libre disponible [26].



El gráfico muestra en el eje de las ordenadas la fracción superviviente de E coli y en el eje de las abscisas la dosis química.

La desinfección comparativa entre el cloro y el ozono, muestra que este último reduce notablemente la fracción superviviente con la misma dosis.

Hartemann, Block y Mugas de Francia, reportaron en resultados preliminares de sus estudios, que la toxicidad inducida por la ozonación de productos orgánicos era más baja que la inducida por los productos de cloración. En 1976 Spangord y McClurg del Instituto de Investigaciones de Stanford (Stanford Research Institute) encontraron que una muy alta concentración de ozono produce compuestos mutagénicos cuando reacciona con alcohol. Sin embargo en el mismo año, Simmon y Eckford, del mismo Instituto, encontraron un incremento en compuestos mutagénicos después de la ozonación del etanol, bencidina y ácido nitrotriacético, así mismo estudiaron otros 26 compuestos que no presentaron subproductos mutagénicos después del tratamiento con ozono[27].

La reactividad del ozono presenta un problema en la desinfección de aguas que contengan elevadas cargas de materia orgánica o impurezas inorgánicas oxidables, aunque en estos casos, la mejor calidad del agua por efecto global de la ozonación justifica su uso. La descomposición del ozono en el agua presenta un nuevo problema ya que no permite una protección a largo plazo contra el nuevo crecimiento de organismos patógenos y/o una recontaminación, y obliga a una posterior cloración de las aguas tratadas con ozono [28].

Aunque los mecanismos bactericidas del ozono no estaban completamente entendidos, algunos investigadores sostuvieron que funcionaba de forma similar al cloro. Sykes [29] propuso que la acción del ozono puede atribuirse a su capacidad para destruir la dehidrogenasa elaborada o unida a las células, y por lo tanto interfiriendo con el proceso de respiración celular.

En investigaciones más recientes, se encontró que la desinfección con ozono es un resultado directo de la desintegración de la pared celular. Así que el mecanismo de desinfección con ozono es diferente al del cloro ya que el cloro residual en solución acuosa se difunde a través de la pared celular del microorganismo y ataca al grupo enzimático destruyéndolo por lo que el microorganismo muere. Los productos de la descomposición del ozono, los radicales altamente reactivos ( $\text{OH}$ ,  $\text{HO}_2$ ), pueden también influir en el proceso de desinfección.

Para lograr una adecuada oxidación o desinfección con ozono, se tiene que cuidar de dos factores importantes[30]: la dosis y el tiempo de contacto. Debido a que todas las aguas a tratar son diferentes, es difícil predecir con exactitud la dosis de ozono y el tiempo de contacto requeridos. Para la inactivación, control o destrucción de bacterias, virus y quistes, se puede determinar un valor llamado Ct, éste es el producto de la concentración de

desinfectante (C en mg/L) y el tiempo de contacto del mismo en el agua (t en min.). En la siguiente tabla se muestran los valores de Ct par la inactivación de diferentes microorganismos con ozono.

Microorganismo	Valor Ct de desinf. con O <sub>3</sub> a pH = 6-7
E. Cloi	0.02
Polio 1	0.1-0.2
Rotavirus	0.006-0.06
Phage f2	no detectable
Quiste G. Lambia	0.5-0.6
Quiste G. Muris	1.8-2.0
Cryptosporidium/parvum	5.10

\*Todos los valores para inactivación de 99% a 5°C excepto Cryptosporidium/parvum con inactivación de 99% a 25°C.

La desinfección con ozono tiene la ventaja de ser efectiva contra ciertos patógenos resistentes al cloro, como los quistes y ciertas formas de virus. Kessel[31] reportó que el ozono a una concentración de 0.3 ppm actuaba mucho más rápido contra el *Endamoeba histolytica* que el cloro. La eliminación simultánea de muchos compuestos dañinos presentes en los suministros de agua, hace que la ozonación sea un proceso único para el tratamiento del agua. (al contrario del cloro, el ozono no comunica gustos, malos olores al agua, ni produce sustancias tóxicas como los hidrocarburos clorados resultantes del proceso de cloración).

## Desinfección de microorganismos en agua sin demanda de O<sub>3</sub>

a 20°C pH = 7 [32]

Microorganismo	O <sub>3</sub> aplicado mg/l	O <sub>3</sub> residual después de 40 s	Conc. inicial del virus (Pfu/mL)	% de inactivación en 10 s.	% de inactivación en 20 s.	% de inactivación en 30 s.
Virus Porcine Pigona	0.024	0.017	$1.1 \cdot 10^1$	100	100	100
Bacteria Phage f2	0.33	0.28	$1.3 \cdot 10^7$	99.99	99.99	99.99
Virus Coxsackie	0.51	0.023	$1.5 \cdot 10^4$	99.98	100	100
Virus polio	0.012	0.004	$5.1 \cdot 10^2$	100	100	100
Virus polio	0.015	0.011	$1.4 \cdot 10^4$	99.6	99.98	99.98
Escherichia coli	0.53	0.49	$2.0 \cdot 10^8$	99.99	100	100
Escherichia cloi	0.239	0.174	$9.8 \cdot 10^7$	99.999	99.999	100
Escherichia coli	0.59	-----	$3.6 \cdot 10^{10}$	99.992	99.999	100

El ozono ha probado ser un efectivo virucida, tal que en Francia se ha adoptado como un estándar el uso del ozono para inactivar virus. Se considera desactivación viral cuando se mide un ozono residual de 0.4 mg/lit 4 minutos después de haber aplicado la demanda inicial de ozono. Cuando se combina la ozonación con una filtración con carbón activado, se logra un alto grado de purificación de productos orgánicos[33].

Relativo a la toxicidad de los productos de oxidación y a los compuestos que se forman vía ozonación, existe mucha información que indica la ausencia de sustancias dañinas a la salud asociadas con el uso del ozono en el tratamiento y potabilización de aguas y aguas residuales aun que no se descartan los ya citados en este capítulo.

#### 4.4 Otros Usos.

En los Estados Unidos el mayor mercado de los sistemas de generación de ozono es el control de olor. Gran parte de su aplicación se da en plantas tratadoras de aguas negras, otra de las aplicaciones es en el control de olor de las cocinas de los restaurantes; en fermentadores farmacéuticos de carne y pescado; en procesamiento de alimentos, de plástico y hule, y en plantas de pinturas y barnices.

El ozono también se usa para inhibir el crecimiento de bacterias y moho en grandes frigoríficos donde se procura mantener una concentración de más de 10 ppm para la conservación de huevo, carne y vegetales.

Otro de los usos a nivel industrial que desde hace mucho tiempo se ha dado al ozono, en Europa, es como blanqueador de algodón [34].

Igualmente el ozono en muy bajas concentraciones, ha sido usado en sistemas cerrados de aire acondicionado, para reducir la cantidad de aire externo que se tiene que mezclar en la recirculación del sistema.

La forma más reciente para producir ozono es también la más barata, pero tiene un uso limitado. El ozono se produce en el sitio de aplicación por la mitad del costo de la ruta convencional de descarga eléctrica a través del proceso llamado "Pozono" desarrollado en la Universidad de Berkeley en California [35]. La nueva ruta promete hacer del ozono un atractivo sustituto en el blanqueo de pulpa de madera. Este proceso genera ozono y  $P_4O_{10}$  haciendo reaccionar fósforo amarillo con el oxígeno del aire: el fósforo es calentado en agua a poco más de 45 °C para derretirlo, la mezcla es agitada para hacer una emulsión y se burbujea aire en ella para producir el ozono

mientras la pulpa de madera se sumerge en la emulsión. El  $P_4O_{10}$  se combina con el agua y produce ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ) que es un muy útil subproducto.

El ozono últimamente se ha usado en el tratamiento de suelos contaminados [36]. En recientes pruebas, este agente oxidante ha demostrado su efectividad en tratamientos de compuestos orgánicos peligrosos; por ejemplo, funciona bastante bien en el tratamiento de cloroetenos y complejos aromáticos, los cuales son resistentes a otros tratamientos tradicionales como la biorremediación aeróbica y la volatilización.

La ozonación de suelos presenta grandes ventajas como:

- El ozono gaseoso se mueve fácilmente a través del suelo cuando se introduce apropiadamente.
- La oxidación con ozono es muy rápida, generalmente se lleva a cabo en algunos segundos.
- Los complejos orgánicos son normalmente descompuestos para producir agua, bióxido de carbono o moléculas más simples.

La volatilización o la biorremediación tardan años en alcanzar altos niveles de descontaminación de suelos y de agua subterránea, mientras que la ozonación debido a su efectiva distribución en suelos y aguas, destruye rápidamente compuestos orgánicos peligrosos alcanzando altos niveles de descontaminación en cuestión de meses.

El ozono en combinación con luz ultravioleta afecta el contenido de ácidos flúvicos en la salmuera, por lo que si se aplica este tratamiento previo a la electrodiálisis, se contribuye a alargar la vida de las membranas, ya que los productos formados por la oxidación  $O_3$ -UV no envenenan las membranas de intercambio; además si se trata agua con  $O_3$ -UV, el ozono degrada al ácido algínico polisacárido y lo convierte en alimento de bacterias y el UV solo no [37].

En estudios hechos en el Jet Propulsion Laboratory del Claifornia Institute of Technology[38] se comparó el comportamiento de torres de enfriamiento de aire acondicionado operadas con agua desinfectada por diferentes métodos y se encontraron los mejores resultados en las torres que utilizaron agua ozonada, después de 21 meses de trabajo continuo de las torres, al abrirlas se encontró una delgada capa de sedimento orgánico, sin embargo, el interior estaba libre de carbonatos, los grados de corrosión alcanzados en cobre y acero fue del 50% menor que en las torres que utilizaron otros métodos.

#### 4.5 Aplicaciones Específicas.

Mientras que en Europa utilizan el ozono para el tratamiento de agua potable, en Estados Unidos lo utilizan para el tratamiento de aguas residuales, principalmente procedentes de la industria.

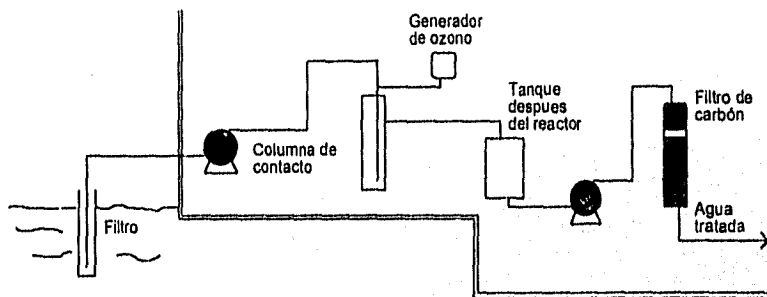
Por cuestiones de tipo económico, con el uso del ozono se han limitado las operaciones de tratamiento que implican concentraciones relativamente bajas de materia que deba oxidarse y a las aguas que tratadas de otra forma ocasionarían problemas difíciles.

En el tratamiento de las aguas negras es lógico aplicar ozono como un tratamiento terciario para eliminar la materia orgánica residual resistente, una vez que se haya eliminado la mayor parte de la materia orgánica mediante un tratamiento más barato.

Un ejemplo de aplicación es la planta de ozonación de la Ciudad de Dusseldorf, Alemania [39]. Debido a la gran contaminación progresiva del Río Rín que es fuente de suministro de agua, dicha ciudad se enfrentó con difíciles problemas de sabor y olor, así como de hierro y manganeso en el suministro de



agua. Una investigación profunda y resultados de planta piloto, indicaron que un tratamiento combinado a base de ozonación y filtración con carbón activado era la mejor solución para estos problemas. Los objetivos del tratamiento global eran desinfección, eliminación de sabor y olor, y eliminación de hierro y manganeso.



**Esquema de la planta de tratamiento que se construyó en Dusseldorf**

Debido a unas condiciones geológicas e hidrológicas favorables, la planta de 143,830 m<sup>3</sup>/dfa puede filtrar el agua en la orilla del río. La mezcla ozono/aire se introduce en el inyector llevando un flujo de agua tratada a una presión de 6.33 kg/cm<sup>2</sup>. La mezcla gas/agua se une con el flujo principal antes de entrar a la columna de contacto de relleno Rashing. El tanque después del reactor provee un tiempo de reacción adicional antes de que el agua se filtre por último en un lecho de carbón activado. Los gases que se liberan en este tanque pasan a través del citado lecho, donde las trazas de ozono se eliminan catalíticamente con el fin de evitar la contaminación atmosférica y los problemas de corrosión. La función del filtro de carbón activado es múltiple; la primera etapa actúa como una barrera mecánica para sólidos, incluyendo el

dióxido de manganeso e hidróxido férrico, además actúa como catalizador para descomponer el ozono residual y el permanganato formado durante la oxidación del manganeso. La segunda etapa sirve para eliminar los compuestos que dan sabor y olor y otra materia orgánica que no se degradara por el ozono.

A continuación se presentan los datos de operación para el tratamiento con ozono de la planta de Dusseldorf.

Demanda de ozono	1-1,5 ppm
Concentración de ozono en el aire de entrada	15-25 g/m <sup>3</sup>
Pérdidas de ozono en el aire de salida	1-2 %
Consumo de potencia para la generación de ozono	24-28W-h/grO <sub>3</sub>
Consumo total de potencia incluyendo inyección	30-33W-h/grO <sub>3</sub>

#### Referencias Bibliográficas

- 1.- Bozo Plesnicar et al., "Chemistry of Hydrotrioxides. Preparation, Caracterization and Reactivity of Dimethylphenylsilyl Hydrotrioxides" Journal of American Chemical Society V.113, 1991, p.4946
- 2.- Cynthia Meredith et al., "Open Chain and Cyclic Protonated Ozone: The Ground State Potential-Energy Hypersurface" Journal of American Chemical Society V.113, 1991, p.1186

- 3.- G. W. Gillies et al., "Van der Waals Complexes in 1,3-dipolar Cycloaddition Reactions: Ozone-Ethylene" Journal of American Chemical Society V.113, 1991, p.2412
- 4.- J. Z. Guillies et al., "Van der Waals Complexes of Chemically Reactive Gases: Ozone-Acetylene" Journal of American Chemical Society V.113, 1991, p.6408
- 5.- X. Yang, and A. W. Castelman, "Chemistry of Large Anion Clusters  $X-(H_2O)_n$   $0 < n < 50$  and  $X = OH, O, O_3$ . Reaction of  $CO_2$  Possible Application in Understanding of Enzymatic Reaction Dynamics" Journal of American Chemical Society V.113, 1991, p.6766
- 6.- William H. Bunelle et al., "Cationic Ring Expansion of an Ozonide to a 1,2,4-Trioxane" Journal of American Chemical Society V.113, 1991, p.8168
- 7.- Michael J. S. Dewar et al., "An AM1 Study of Reactions of Ozone With Ethylene and 2-Butene" Journal of American Chemical Society V.113, 1991, p.735
- 8.- Kevin J. McCullough et al., "Stereochemical Effects on the Mechanism of the Ozonolysis of (E) and (Z)-o-(2-Phenyl-3-Methoxy-2-Propenyl)benzophenone" Journal of American Chemical Society V.113, 1991, p.1786
- 9.- William H. Bunelle and Sang-yl Lee, "First Determination of Carbonyl Oxide Geometry. Effect of Ring Size on the Stereochemistry of Carbonyl Oxides from Ozonolysis of Cycloalkenes" Journal of American Chemical Society V.114, 1992, p.7577
- 10.- James A. Marshall and Albert W. Garofalo, "Oxidative Cleavage of Mono-, Di- and Trisubstituted Olefins to Methyl Esters Through Ozonolysis in NaOH" Journal of Organic Chemistry, 1993, p.3675
- 11.- Toshiya Sugimoto et al., "Ozonolysis of 1,2-Diphenyl- and 2-Phenylindane" Journal of Organic Chemistry, 1993, p.135
- 12.- Robert W. Murray et al., "The Ozonolysis of Tetramethylethylene. Concentration and Temperature Effects" Journal of Organic Chemistry, 1993, p.315

- 13.- Tomohito Sugiyama, Hideyuki Yamakoshi and Masatomo Nojima, "Ozonolysis of  $\beta$ -(Alkoxy carbonyl)- and  $\beta$ -Acyl Substituted Vinyl Ethers" Journal of Organic Chemistry, 1993, p.4212
- 14.- T. Ohmi, T. Isagwa and T. Imaoka "Native Oxide Growth and Organic Impurity Removal on Si Surface With Ozone-Injected Ultrapure Water" Journal of Electrochemistry Society, V.140,1993, p.804
- 15.- Walter J. Weber *Control de la Calidad del Agua Procesos Fisicoquímicos: Reverté* Tr. Jorge Bessa, Barcelona, 1979, p.397
- 16.- Carl S. Schleicher, "Ozone Handcuffs a Troublesome Trio. In Arrests Iron, Manganese and Sulfur Problems" Water Technology 1995, p.33
- 17.- Chacón Rodríguez Leticia *Aplicación y Desarrollo de los Tratamientos Terciarios del Agua en la Industria de México: Tesis UNAM*, 1994, p.21
- 18.- Feng Xlong, Jean-Phillipe Crové and Bernard Legube, "Long-term ozone Consumption by Aquatic Fluvic Acids Acting as a Precursors of Radical Chain Reactions" Environmental Science and Technology, V.26, N.5, 1992, p.1059
- 19.- V. D. Grebenyuk et al., "Electrodialysis of Solutions Containing Products of Oxidizing Destruction of Fluvic Acids of Natural Waters" Journal of Water Chemistry and Technology V.15, N.1, 1993, p.61
- 20.- W. Fresenius et W. Shneider, *Technologie des Eaux Résiduales. Production, Collecte, Traitement et Analyse des Eaux Résiduales*: Springer-Verlag, Paris, 1990, p.755
- 21.- Kirk Othmer Encyclopedia 4<sup>a</sup> ed. V.14 p.410-420
- 22.- Walter J. Weber, op. cit. p.399
- 23.- Metcalf and Eddy, *Waste Water Engineering*: Mc Graw-Hill, 1972, New York, p.320
- 24.- Seng H. Lin and Kuo L. Yeh."Looking to Treat Wastewater?: Try Ozone" Chemical Engineering V.100, N.5, May 1993, p.113

- 25.- Griffin A. E., "Chlorination-A Ten Year Review" Journal of Waterworks Association V.68, 1954, p.97
- 26.- Walter J. Weber op.cit. p.465
- 27.- Metcalf and Eddy op.cit. p.321
- 28.- Aguado Villalbaso César, *Desinfección del Agua Potable Mediante la Clorinación y la Ozonización*: Tesis UNAM, 1987.
- 29.- N.F. Gray *Biology of Wastewater Treatment*: Oxford University, 1989
- 30.- Benjamin W. Likins, Robert McClarck and James A. Goodrich, *Point of Use/ Point of Entry for Drinking Water Treatment*: Lewis Publishers, USA, 1992, p.166
- 31.- Kessel, J.F. et al., "The Cysticidal Effects of Chlorine and Ozone on *Entamoeba histolytica*, Together With a Comparative Study of Several Encystment Media" American Journal of Trop. Medicine V.29, 1949, p.669
- 32.- Paul N. Garay and Franklin M. Cohn, *High -Quality Industrial Water Magnament Manual*: The Fairmont Press, Georgia, 1992, p.324
- 33.- Mark H. Stenzel, "Ozone-Activated Carbon" Chemical Engineering Progress V.90, N.5, 1993, p.36
- 34.- Chementator "Ozone Replaces Chlorine in Bleaching Viscose Fibers" Chemical Engineering V.100, N.5, May 1993, p.19
- 35.- Chementator "A Cheaper Way to Make Ozone" Chemical Engineering V.101, N.11, November 1994, p.25
- 36.- Christopher H. Nelson and Richard A. Brown "Adapting Ozonation for Soil and Groundwater Cleanup" Chemical Engineering V.101, N.11, November 1994, p.EE-18
- 37.- M. Shahid Akhlay et al., "Degradation of Polysaccharide Alginic Acid: A Comparison of the Effects of UV Light and Ozone" Environmental Science and Technology V.24, N.3, 1990, p.375
- 38.- Paul N. Garay op. cit. p.305
- 39.- Walter J. Weber op.cit. p.401

## Capítulo 5 OZONACIÓN.

### 5.1 Producción de Ozono.

Los únicos métodos para producir ozono a los que se les ha encontrado aplicación práctica son el de descarga eléctrica y el fotoquímico, este último sólo es usado cuando se requieren muy bajas concentraciones de ozono; el método de descarga eléctrica es generalmente usado en la industria y en laboratorios [1].

En el método de descarga eléctrica, un par de electrodos se acomoda como lo indica la figura 5.1.1, los electrodos están separados entre sí por al menos una capa de aislante o dieléctrico, como es el vidrio, además de un espacio con aire.

Cuando se aplica corriente alterna de alto voltaje (3000 a 50000 V), el espacio con aire que tiene un espesor de 2 a 3 mm., comienza a resplandecer y a esto se le llama efecto corona o descarga del ozonador. Si se utiliza aire seco, el resplandor de la descarga del ozonador será púrpura y uniforme, pero si el aire contiene trazas de vapor de agua o el espacio es mayor de 3 mm.

aparecerán en el resplandor un gran número de chispas, en cambio si se usa oxígeno seco, el resplandor será blanco y en lugar de ser uniforme será rayado.

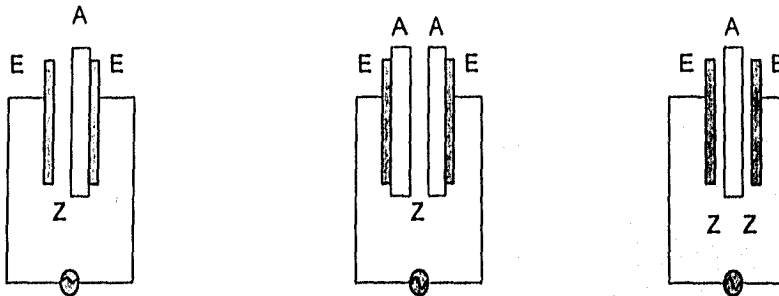


Figura 5.1.1 Tres arreglos diferentes de ozonadores donde E representa los electrodos, A representa el aislante y Z representa la zona de descarga del ozonador.

La siguiente relación muestra los factores que deben ser considerados para el diseño de generadores de ozono [2]:

$$V \propto p g$$

$$(Y/A) \propto (f \epsilon V^2 / d)$$

donde:

Y/A = rendimiento de ozono por unidad de área del electrodo.

V = voltaje aplicado.

p = presión del gas en la zona de descarga.

g = espesor de la zona de descarga.

f = frecuencia del voltaje aplicado.

$\epsilon$  = constante dieléctrica del aislante.

$d$  = espesor del aislante.

Los siguientes requerimientos facilitan la optimización del rendimiento de ozono:

1. La relación presión/zona de descarga se debe mantener tal que el voltaje sea lo más bajo posible para una presión relativamente baja, así el bajo voltaje no dañará al dieléctrico ni al electrodo, se recomienda usar presiones entre 0.7 y 1.1 atmósferas manométricas.
2. Para alta eficiencia se recomienda usar un dieléctrico delgado con una constante dieléctrica grande, el vidrio es lo más utilizado. Se tiene que encontrar el punto óptimo entre la resistencia mecánica para evitar fracturas y el mínimo espesor para aumentar el rendimiento y la transferencia de calor.
3. Se debe usar corriente alterna de alta frecuencia para prolongar la vida del equipo y evitar algunos problemas que impliquen mayor mantenimiento, ya que la alta frecuencia no daña la superficie del material dieléctrico tanto como el alto voltaje.
4. Se debe tener un enfriamiento eficiente.



## 5.2 Ozonadores Comerciales.

Todos los ozonadores comerciales tienen un arreglo similar, sin embargo, existe una gran cantidad de diferencias en cuanto a dimensiones, forma, voltaje y frecuencia de operación, implementos para enfriamiento y disposición de electrodos y aislamientos.

La mayoría de los ozonadores de baja capacidad están contruidos de un par de electrodos y casi siempre son de forma tubular. Los implementos para enfriamiento no son complicados sino que se basan en simples pérdidas de calor por radiación, conducción y convección en uno o en ambos electrodos. También se usa el mismo aire ozonado para arrastrar consigo el calor generado, por lo que la concentración de ozono debe mantenerse baja a lo largo de su recorrido dentro del ozonador. A pesar de esto, se han adaptado sistemas complejos de enfriamiento para los ozonadores de gran capacidad y también para los de alta concentración.

Existen tres modelos de generadores de ozono u ozonadores, estos son (6):

- 1.- El generador de plato Otto.
- 2.- El generador tubular.
- 3.- El generador de plato Lowther.

Tabla 5.2.1

Características de operación	Otto	Tubular	Lowther
Alimentación	aire	aire-oxígeno	oxígeno
Punto de rocío de la alimentación	-60	-60	-40
Enfriamiento a base de	agua	agua	aire
Presión (atm)	0	3-15	1-12
Zona de descarga (pulg)	0.125	0.10	0.05
Voltaje kV	7.5-20	15-19	8-10
Frecuencia Hz	50-500	60	2000
Espesor del aislante (pulg)	0.12-0.19	0.10	0.02

**Requerimientos energéticos.**

Alimentación de aire kwh/lb	10.2	7.5-10.0	6.3-8.8
Alimentación de oxígeno kwh/lb	---	3.75-5.0	2.5-3.5

El menos eficiente de estos tres modelos es el generador de plato Otto que fue desarrollado a principios de siglo, los generadores de tubo y de plato Lowther poseen innovaciones tanto en su diseño como en los materiales que se utilizan para su construcción.

El generador de plato Lowther es el modelo más eficiente debido en gran medida a las ventajas que le da su sistema de enfriamiento.

**Ozonador de plato tipo Otto.**

Este tipo de ozonador es ampliamente usado en Francia principalmente en plantas de tratamiento de agua.

El diseño original fue desarrollado por Otto en 1905, la planta de tratamiento de aguas que se instaló en París en 1950 produce la mitad de su capacidad en un ozonador de este tipo.

La construcción del ozonador consiste en tres bloques que funcionan como electrodos, entre los cuales se insertan un par de platos de vidrio, estos platos están separados entre sí por aproximadamente tres milímetros.

Los bloques o electrodos son de aluminio o hierro fundido, éstos están huecos y por su interior circula agua de enfriamiento. El electrodo conectado a la corriente tiene en el centro una perforación que coincide axialmente con la perforación de uno de los electrodos conectado a tierra, lo mismo sucede con los platos de vidrio, esto es para que el aire ozonado pueda fluir (Ver fig. 5.2.1).

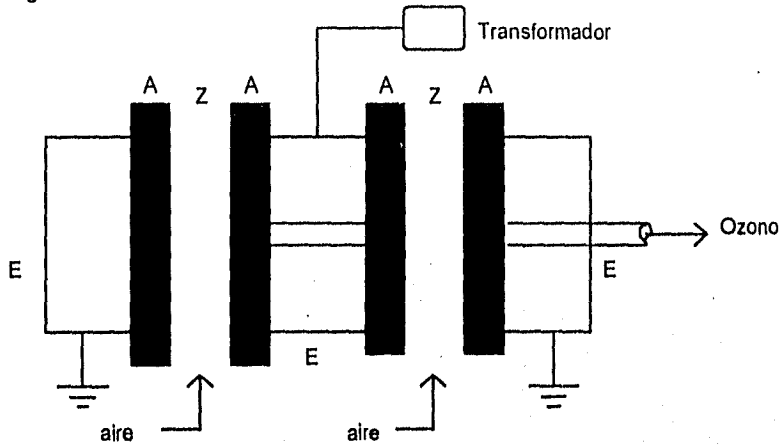
El aire es enviado dentro del ozonador y entra a la zona de descarga, posteriormente pasa a través de los orificios del electrodo y de los platos de vidrio, saliendo finalmente por un tubo de desalojo como una mezcla de ozono/aire.

Normalmente los electrodos tienen un área de  $135 \text{ cm}^2$  y un orificio de  $20 \text{ cm.}$ , a diferencia de los platos de vidrio que tienen un área de  $175 \text{ cm}^2$  y un orificio de  $10 \text{ cm.}$  de diámetro y de  $3$  a  $5 \text{ mm.}$  de espesor; el voltaje que se aplica a los electrodos de las unidades de alta capacidad es de unos  $2000 \text{ V.}$  de corriente alterna de  $500$  ciclos.

El rendimiento energético es de  $45 \text{ g/kWh}$  y la producción de la unidad más grande construida es de  $3.8 \text{ kg/h.}$

La unidad más grande de este tipo está construida de noventa y seis platos de vidrio y cuarenta y ocho espacios donde se realiza la descarga eléctrica.

Figura 5.2.1



Ozonador de plato tipo Otto donde E representa el electrodo, A representa el aislante de vidrio y Z representa la zona de descarga.

### Ozonador tubular.

Este tipo de ozonador fue desarrollado por Welsbach, está hecho para funcionar con aire u oxígeno, la presión utilizada en este tipo de ozonadores es de 1.2 a 2.0 atmósferas. Cada ozonador puede estar construido de diferente número de elementos tubulares (fig. 5.2.3), los electrodos exteriores son tubos de acero inoxidable sujetos a una lámina perforada también de acero inoxidable y todo esto está rodeado de agua de enfriamiento, aquí sólo se enfría un electrodo. Dentro de dichos tubos, se encuentra un tubo de vidrio concéntrico que está soportado por un cilindro metálico que funge como electrodo interno (fig. 5.2.2).

El aire se distribuye por medio de mamparas en todos los tubos y pasa a través de las zonas de descarga desembocando del otro lado del equipo como mezcla ozono/aire por un tubo de desalojo.

Figura 5.2.2

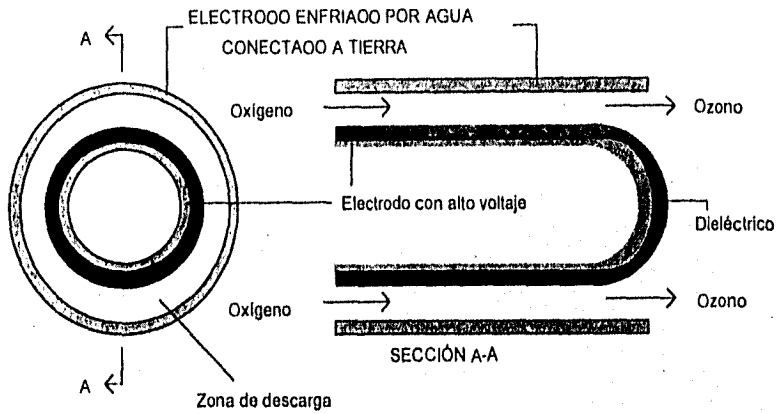
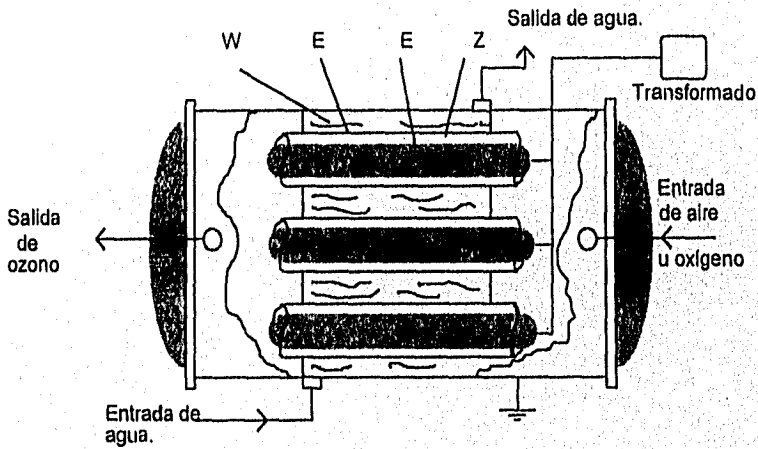


Figura 5.2.2 Típico de un tubo fuera del arreglo Welsbach del ozonador tubular



Ozonador de arreglo de tubos tipo Welsbach donde W representa el agua de enfriamiento, E representa los electrodos, y Z representa la zona de descarga.

Estos ozonadores operan con un voltaje de 1500 a 19000 volts y 60 a 50 ciclos.

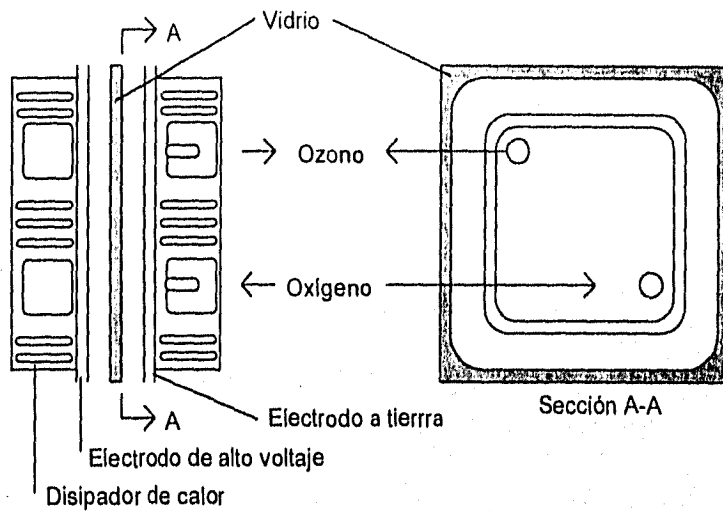
Si se utiliza oxígeno, la concentración de ozono obtenido es normalmente de 1.5 a 2.0 % en peso y se ha encontrado un rendimiento energético de 109 a 130 g/kWh, la producción de ozono registrada para la unidad más grande es de 6.5 kg/h.

Si en la alimentación se usa aire en vez de oxígeno, la concentración de ozono disminuirá a 1 %, el rendimiento energético igualmente disminuirá a entre 49 y 63 g/kWh y la unidad más grande producirá tan sólo 3.25 kg/h.

El ozonador Welsbach tiene grandes ventajas sobre el tipo Otto europeo, ya que puede usar aire u oxígeno, produce concentraciones mucho mayores con una mayor eficiencia energética y tiene un amplio margen para la presión de operación.

#### **Ozonador Lowther.**

Éste es parecido a los dos que ya se contemplaron, sólo que el plato Lowther posee ciertas ventajas sobre los demás debido a su diseño y tipo de operación. A diferencia del plato Otto y del tubular, el plato Lowther, en lugar de aire, sólo utiliza oxígeno en su alimentación, su ventajoso sistema de enfriamiento por medio de aire incluye paletas de dispersión de calor construidas de aluminio que permiten la transferencia al medio ambiente prescindiendo de un sistema de enfriamiento con agua.



**Fig. 5.2.4** Generador de ozono de plato Lowther elaborado con disipadores de calor de aluminio.

Otra de las ventajas que tiene el plato Lowther es el manejo de bajas presiones de operación 1-12 atm. y un voltaje menor al del ozonador tubular. Si se consulta la tabla 5.2.1, se verá que también los requerimientos energéticos por unidad de masa de producto son menores para este sistema.

Gas	0 °C	10 °C	20 °C	30 °C
<b>Oxígeno</b>				
a 100%	70.5	54.9	44.9	38.2
a 21%	14.8	11.5	9.4	8.0
<b>Ozono</b>				
a 100%	1374.3	1114.9	789.0	499.6
a 21%	55.0	44.6	31.6	20.0
<b>Cloro</b>				
a 100%	14816.5	9963.4	7263.6	5688.8
a 99.8%	14879.4	9943.5	7294.1	5677.4

**Tabla 5.2.2 Comparación de solubilidades (mg/L) de ozono, cloro y oxígeno en agua a diferentes temperaturas y concentraciones.**

### **5.3 Sistemas de Contacto para el Ozono.**

En los procesos de oxidación es imprescindible un contacto inmediato del ozono con la solución a tratar con el fin de obtener una aplicación eficiente. Se han diseñado varios métodos para aumentar la eficiencia de la transferencia gaseosa, en algunos casos se han alcanzado rendimientos de un 90 % y aun superiores [3].

El diseño de los sistemas de contacto para ozono es importante debido a que se desea aumentar lo más posible la eficiencia en la transferencia de ozono para reducir el costo del tratamiento.

Los tres principales problemas que se encontraron para hacer el contacto del ozono en el agua son:



- El ozono es relativamente poco soluble en agua como lo muestra la tabla 5.2.2.
- Las bajas concentraciones de ozono producidas en los ozonadores.
- La inestabilidad del ozono.

Existen muchos mecanismos para el contacto como inyectores, difusores y equipos Ventury. Los sistemas de contacto pueden ser diseñados específicamente para la aplicación de ozono a diferentes tipos de agua residual.

Con el fin de definir el equipo de contacto ideal para cada caso, se debe especificar lo siguiente:

- El objetivo: desinfección, reducción de DBO o DQO y en que grado.
- Velocidad relativa de las reacciones competitivas con la destrucción de ozono como son: reacciones de oxidación química orgánica e inorgánica, muerte de bacterias, desactivación de virus, etc.
- Velocidad de transferencia de masa del ozono a la solución.
- Características de calidad del agua como sólidos suspendidos totales, etc.
- Presión de operación del sistema.
- Concentración de ozono utilizada.

Hay otras consideraciones como materiales de construcción, el tipo de contacto: lecho empacado, columna, cocorriente, contracorriente, etc.

Los equipos de contacto usados principalmente en tratamientos de agua son[4]:

1. Difusor poroso de burbujas finas en multietapas, el cual consta de una aplicación de gas en el fondo de una cámara de contacto profunda por medio de difusores porosos, con el flujo de la disolución en contracorriente con el flujo del gas, reciclando los gases de salida de las etapas subsecuentes a la primera etapa.
2. El inyector de ozono con presión positiva o negativa comprende inyección del gas en el líquido a  $0.43 \text{ kg/cm}^2$ . Debido a la pérdida de presión a través del inyector, se succiona aire ozonizado que se mezcla con la disolución en varias etapas, donde los gases de salida de las etapas subsecuentes se reciclan en la primera etapa.
3. Mezclador de turbina con presión positiva o negativa, también llamado Sistema Kerag, que utiliza un propulsor giratorio rápido con una base perforada, a través de la cual se introduce el ozono que se mezcla con la disolución en el fondo de la columna de contacto.
4. Columna con lecho empacado que es un tratamiento a contracorriente de la mezcla ozono/aire u oxígeno con la solución.
5. Difusor de cámara de dos niveles que es la aplicación de ozono a la cámara baja donde los gases de salida se inyectan en la cámara alta.
6. Técnicas de vanguardia como el contacto por tubo profundo en U.

La selección de un sistema de contacto, está en función de la aplicación de éste, a continuación se citarán las aplicaciones más comunes para ozonación y el tipo de sistema de contacto que se utiliza normalmente o que ha demostrado ser el más eficiente.

Desinfección primaria: Con el fin de mantener una concentración residual del agente desinfectante, se ha tenido éxito con el sistema difusor de burbujas finas en multietapas.

Para oxidar hierro y manganeso: Normalmente se realiza esta oxidación en etapas primarias o intermedias. La formación de precipitados de estos compuestos favorece el empleo de varios sistemas de contacto que no produzcan burbujas finas, sin embargo, se ha observado que a pesar de utilizar burbujas finas, su aplicación ha tenido éxito.

Eliminación de color y olor: Lo más usado frecuentemente y con mayor eficiencia para este fin, es el sistema de contacto de difusor poroso de burbujas finas en multietapas.

Eliminación de algas: Es usada la formación de altos niveles de burbujas finas de gas en el líquido bajo tratamiento para la eliminación de algas porque induce la flotación de éstas. El modelo de turbina sumergida o sistema Kerag, está específicamente diseñado para la remoción de algas.

Eliminación de partículas: Para deshacerse de partículas en etapas primarias de tratamiento se han empleado diferentes sistemas de difusión de gas presentando todos resultados satisfactorios.

Oxidación: La aplicación de ozono para la oxidación de compuestos orgánicos disueltos, requiere de la participación de ingenieros expertos para la selección del sistema más eficaz.

El tratamiento de los gases de salida es muy importante, este tratamiento puede ser dilución, destrucción vía carbón activado, descomposición térmica o catalítica o bien recirculación.

En el sistema Otto de inyección parcial, la disolución e tratar pasa a través de un inyector bajo una presión de  $0.43 \text{ kg/cm}^2$ . Debido a la pérdida de presión a través del inyector se succiona aire ozonizado que se mezcla con la disolución. Después, esta mezcla se transfiere a un reactor de flujo ascendente donde tiene lugar la oxidación. En algunos casos, parte de la disolución se

mezcla con un exceso de ozono y se añade después al caudal principal antes de entrar al reactor.

El sistema Kerag utiliza un propulsor giratorio rápido con una base perforada a través del cual se introduce el ozono que se mezcla con la disolución en el fondo de una columna de reacción (ver fig 5.4.2).

En Estados Unidos se ha aplicado con éxito para la potabilización de agua un sistema de contacto de burbujas finas así como el sistema de inyectores.

#### 5.4 Descripción del Proceso.

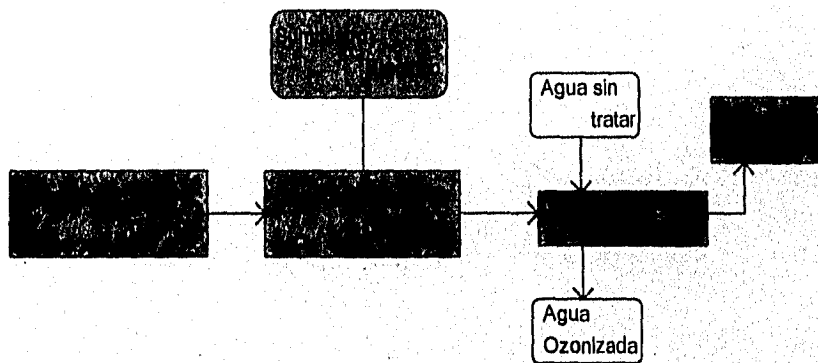


Fig. 5.4.1 Componentes principales del proceso de Ozonización

El proceso de una planta de potabilización de agua con ozono consiste de cinco subsistemas básicos que son:

- 1.- Sistema de preparación del gas.

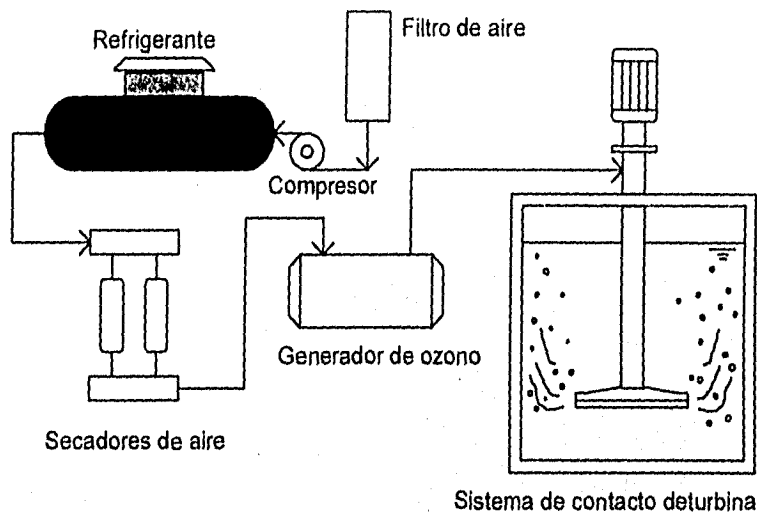
**ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

- 2.- Sistema de generación de energía.
- 3.- Generación de ozono.
- 4.- Equipo de contacto del ozono con el agua.
- 5.- Eliminador de ozono

Se requiere de una preparación del gas antes de enviarlo al generador de ozono, el aire deberá ser secado para evitar la formación de ácido nítrico y para aumentar la eficiencia del generador. La humedad acelera la descomposición del ozono, el ácido nítrico se forma cuando el nitrógeno o sus óxidos se combinan con la humedad en la zona de descarga, de esta forma el ácido nítrico atacará al equipo.

La calidad y la concentración de ozono producido depende del secado del aire de alimentación, para la producción de ozono por descarga eléctrica, los proveedores recomiendan que el aire sea secado al menos a unos  $-60^{\circ}\text{C}$  para aumentar la producción de ozono por lo que se requerirá un higrómetro como elemento de control en cualquier sistema de preparación.

Para seleccionar el sistema de preparación del gas se debe considerar el sistema de contacto seleccionado, el sistema de contacto normalmente cuenta con un refrigerante para llevar al gas a su punto de rocío y un secador maximizando así la producción de ozono[5].



**Figura 5.4.2 Esquema del proceso de ozonación con un sistema Kerag como equipo de contacto.**

La eficiencia de conversión de oxígeno a ozono se puede incrementar en gran medida, sin embargo, el uso de oxígeno de alta pureza para la desinfección de agua es muy costosa. A pesar de ello existen dos plantas en Bélgica que son las únicas potabilizadoras de agua que hasta el momento usan oxígeno de alta pureza para sus ozonadores.

El sistema de suministro eléctrico varía considerablemente entre un fabricante y otro. El consumo de energía y la capacidad de generación de ozono son directamente proporcionales al voltaje y a la frecuencia, así la generación de ozono puede ser controlada por uno de dos métodos: la variación del voltaje o de la frecuencia.

Existen tres modelos usados comercialmente para los equipos de suministro eléctrico:

- Baja frecuencia (60 Hz) con voltaje variable.
- Alta frecuencia (600 Hz) con voltaje variable.
- Frecuencia variable con voltaje fijo.

El modelo más usado es el de baja frecuencia con voltaje variable con una potencia en el intervalo de 50-100 watt/h. La técnica de descarga eléctrica para producir ozono es considerada la única utilizable a niveles de planta industrial.

La unidad de tubos horizontales es recomendada para sistemas de gran tamaño, los platos enfriados por agua son a menudo utilizados para sistemas de poca capacidad, sin embargo, requieren un mayor espacio que la unidad de tubos horizontales.

El diseño del plato Lowther enfriado por aire que es relativamente nuevo, tiene la cualidad de simplificar los equipos de generación de ozono, aunque todavía no ha sido muy utilizado en plantas potabilizadoras.

Después de que el ozono ha sido generado, es mezclado con la corriente de agua a tratar en un mecanismo llamado equipo de contacto. El objetivo de esta operación es aumentar la disolución del ozono en el agua al menor costo.

Es importante mencionar que se debe contar con un eliminador de ozono en los gases de salida[6]; el ozono que no se quedó en la solución acuosa, pasará a través de un convertidor térmico que trabaja a 300°C o a través de un convertidor catalítico donde deberá ser transformado en oxígeno por acción de un óxido metálico[7] (usualmente dióxido de manganeso), quedando finalmente con una concentración menor a 0.1% vol. en los gases de salida.

En las plantas ozonadoras existe una gran variedad de parámetros a medir con el fin de mantener en ellas un control adecuado de producción; además de controlar el punto de rocío en los secadores del gas como ya se mencionó, existen otra serie de parámetros que se deben vigilar como son:

- Temperatura, presión velocidad de flujo del gas y concentración de ozono generado.
- En la alimentación de energía a los ozonadores, los parámetros a medir son: amperaje, voltaje, potencia y frecuencia.
- La velocidad de flujo y la temperatura del agua de enfriamiento; esto es importante para mantener la producción de ozono constante y para proteger los aislantes del equipo de generación.

Las medidas de la concentración de ozono se pueden hacer en el ozonador, en los gases de salida del equipo de contacto o con el nivel de ozono residual en el agua ozonada. Los métodos comúnmente usados son: el detector Draeger de tubo, el método de yoduro de potasio, absorción de radiación ultravioleta o mediante instrumentos amperométricos.

La producción de ozono debe estar rigurosamente controlada porque un exceso puede producir sustancias no deseables como se mostró en los capítulos anteriores, además de desperdicios ya que el ozono no se puede almacenar, esto produce gastos innecesarios, así mismo, la carente producción de ozono llevará a producir un agua fuera de especificaciones, lo que también se traduce como costo extra.

Los equipos de ozonación requieren de muy poco mantenimiento, El sistema de preparación de gas requiere de limpieza y cambio de filtro frecuentemente para asegurar un buen secado, pero estas son tareas sencillas.



El mantenimiento que se da a los generadores de ozono, normalmente es programado una vez al año, aunque en muchas plantas, prefieren hacerlo cada seis meses. El tiempo que se requiere para este servicio a un solo generador de tipo Welsbach, es de una semana y lo puede efectuar un solo empleado.

La probabilidad de ruptura de los dieléctricos durante la operación de la planta, es muy baja, alrededor de 1.5 %.

La vida media que se puede esperar de los tubos del generador es de unos 10 años si se considera operar en alta velocidad por periodos no prolongados.

El mantenimiento del equipo de contacto varía según el equipo que se tenga, por ejemplo el de turbina requiere los cuidados del suministro eléctrico para mover los motores mientras que el difusor poroso requiere de una inspección para verificar una distribución homogénea dentro de la cámara de contacto.

El aire que entra al ozonador se seca en lechos empacados de cloruro de calcio o de sílica gel, pero en instalaciones más modernas se usan secadores refrigerantes.

Además de las impurezas presentes en el aire, el aire ozonizado contiene pequeñas concentraciones de pentóxido de nitrógeno ( $N_2O_5$ ) y también de óxido nítrico ( $N_2O$ ) el cual es inerte. La proporción normal entre el pentóxido de nitrógeno y el ozono es de 1 a 2 %, pero con la humedad del aire, el pentóxido de nitrógeno reacciona con el vapor de agua y forma ácido nítrico que se deposita principalmente en superficies sólidas dentro del ozonador o en las tuberías, esta deposición causa corrosión en las superficies metálicas, esto es razón para cerciorarse que el aire que entre al ozonador esté seco.

También con la humedad del aire se forma peróxido de hidrógeno dentro del ozonador; la cantidad es pequeña, representa un 1 % de la concentración

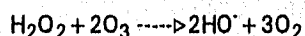
de ozono, al igual que el pentóxido de nitrógeno, el peróxido de hidrógeno se deposita en superficies sólidas.

Debido a sus bajas concentraciones, estas impurezas en el aire han sido ignoradas, además el pentóxido de nitrógeno y el peróxido de hidrógeno pueden ser eliminados si se desea por medio de un raspado con agua, lo que puede causar una pérdida de ozono.

Para evitar esto y obtener ozono libre de impurezas, es recomendable utilizar en la alimentación al ozonador oxígeno puro y seco.

### 5.5 El sistema peroxono.

El sistema ozono-peróxido de hidrógeno ( $O_3-H_2O_2$ ) también llamado peroxono [8] produce radicales hidroxilo ya que las moléculas que participan directamente en su formación por medio de diferentes reacciones comprenden varios iones y moléculas intermediarias como:  $H^+$ ,  $HO^{2+}$ ,  $O^{3+}$ ,  $O^{2+}$ ,  $HO_3$  y  $HO^-$ . La suma de estas reacciones a una temperatura de 30-35 °C da:



así los sistemas de peroxono no dependen de la transmisión de luz ultravioleta para activar moléculas como otros métodos como el  $H_2O_2$ -UV, esto es una gran ventaja toda vez que se trabaja con agua turbia.

En situaciones de tratamiento donde la calidad del agua varía de vez en cuando, el tratamiento con peroxono puede mantener la calidad del agua producida a un nivel de pureza que otros métodos no pueden ya que muestra

una mayor inactivación del quiste *Giardia muris* en relación al tratamiento simple con ozono[9].

Por lo general, los reactores del tratamiento peroxono consisten en torres de contacto hechas de acero inoxidable o bien de acrílico. Las torres contienen un mecanismo para mezclar agua y ozono y mantener un flujo turbulento, el peróxido es inyectado al agua en un mezclador estático previo a la entrada a la columna. El ozono entra a través de un difusor de burbujas finas en el fondo de la columna y burbujea hacia arriba, el flujo de agua puede ser a cocorriente o a contracorriente como ya se vio en los sistemas de contacto para ozonación simple. También se puede proveer la columna con luz ultravioleta para favorecer la posterior destrucción de sustancias orgánicas.

En una planta piloto[10] se demostró que el uso de  $H_2O_2$  junto con  $O_3$  aumentó en 1.7 veces la transferencia del ozono al agua, usando esta combinación, la cantidad de ozono requerida para eliminar el 95 % de TCE (tricloroetileno) y PCE (parcloroetileno) fue del 56 al 64 % menor que usando ozono sólo. A pesar de que el tratamiento  $H_2O_2-O_3$  es un poco más caro en instalaciones y en operación que la aireación, destruye PCE y TCE en vez de transferirlos a otra fase para ser tratados después. Basado en estos estudios, el departamento de agua de Los Ángeles (LADWP) construyó una planta de  $H_2O_2-O_3$  en octubre de 1991 la cual hasta el momento ha operado exitosamente.

Se pueden obtener también radicales hidroxilo con el empleo del ultrasonido[11], la formación de estos radicales a partir de ozono según estudios recientes se logran con la descomposición del gas a alta temperatura en una cámara tratada con ultrasonido [12].

Al capítulo quinto.

- 1.- Kirck Othmer Encyclopedia 4ª ed V.14 1994 p.421-423
- 2.- P. N. Cheremisinoff and N. P. Cheremisinoff *Water Treatment and Water Recovery. Advanced Technology and Applications*: Prentice Hall, 1993, p.82-92
- 3.- Walter J. Weber, *Control de la Calidad del Agua en Procesos Físicoquímicos*: Reverté, 1979, p.399
- 4.- Chacón Rodríguez Leticia, *Aplicación y Desarrollo de los Tratamientos Terciarios del Agua en la Industria de México*: Tesis UNAM, 1994, p.136
- 5.- Benjamin W. Likins, Robert M. Clark and James A. Goodrich, *Point of Use Point of Entry for Drinking Water Treatment*: Lewis Publishers, USA, 1992, p.165
- 6.- Metcalf and Eddy *Wastewater Engineering. Treatment, Disposal and Reuse*: McGraw-Hill, 3ªed, New York, 1972, p.345
- 7.- Benjamin W. Likins op. cit. p.167
- 8.- Lysette Plant and Martin Jeff, "Ozone-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>" Chemical Engineering V.100, N.9, September 1994, p.EE-20
- 9.- Roy L. Wolfe et al., "Inactivation of Giardia Muris and Indicator Organisms Seeded In Surface Water Supplies by Peroxone and Ozone" Environmental Science and Technology V.23, N.6, 1989, p.744
- 10.- E. M. Aelta et al. "Advanced Oxidation Processes for Treating Groundwater Contaminated with TCE and PCE: Pilot Scale Evaluations" Journal of American Water Works Association. May, 1988.
- 11.- Christian Pétrier "Application des Ultrasons au Traitement des Eaux Usées" L'Environmet N.38, Mars, 1994, p.15
- 12.- Suslick K. "Les Effects Chimiques des Ultrasons" Pour la Science N.138, 1989, p.88

## Capítulo 6

### CONCLUSIONES.

Con la ayuda de la información recaudada para la elaboración del presente trabajo, se deducen como conclusiones las siguientes:

- 1.- Muchos compuestos orgánicos empiezan incorporándose a los organismos acuáticos para después terminar dentro de la cadena alimenticia humana, así que se debe prevenir el problema de salud desde su más primitivo origen.
- 2.- Se encontró que el tratamiento con ozono es una buena opción para potabilizar agua de pozo y aguas municipales debido a su eficacia para desactivar virus, matar microorganismos y oxidar la gran mayoría de la materia orgánica e inorgánica. También es eficaz en el tratamiento de aguas residuales que contengan sulfuros y cianuros.
- 3.- El ozono se puede combinar con otras técnicas para obtener mejores resultados a un menor costo. Por ejemplo: en el método que combina las técnicas foto-catalítica con ozonación como pretratamiento[1], ambos pueden reducir el COT pero ninguno por si solo, es decir, cuando se emplea la ozonación como pretratamiento, esta genera productos fotocatalizables haciendo fácilmente biodegradables los compuestos que no lo eran.

El método  $H_2O_2-O_3$  mejora la eficiencia de la ozonación simple, reduciendo los costos del tratamiento[2].

Si se trata el agua con el método UV-Ozono, el ozono degrada al ácido algínico polisacárido y lo convierte en alimento para bacterias[3]. El ozono oxida el fenol produciendo ácido oxálico y ácido acético, también lo hace con los trihalometanos usando este método, así mismo, el DDT, el malatión y otros pesticidas se pueden destruir con una combinación de ozono y luz ultravioleta.

4.- De los tres tipos de generadores de ozono, se pensaría que por sus cualidades, requerimientos energéticos y alta eficiencia, el más usado debería ser el plato Lowther, toda vez que éste presenta las mayores ventajas. Sin embargo, el modelo más usado para la industria en grande y mediana escala es el generador tubular debido a que, por su arreglo (Welsbach) se puede diseñar sin mayor problema para alta, mediana o baja capacidad. Estos arreglos tubulares son actualmente diseñados según requerimientos estándares por compañías como Trailgaz y Ozonia en Francia que tienen distribuidores en Estados Unidos.

5.- La gran variedad de equipos de contacto permiten realizar una elección según el tipo de agua que se vaya a tratar debido a que existen equipos de contacto que funcionan mejor para determinados propósitos o tipos de agua.

Tal es el caso del sistema de difusor de burbujas finas multietapas, que mantiene una concentración residual de desinfectante, o el modelo de turbina sumergida que se utiliza para la remoción de algas[4].

6.- Con el ajustamiento adecuado y la experiencia, los especialistas en tratamiento de aguas pueden aumentar sus negocios y operar en un provechoso mercado menos competido, pero el éxito en este mercado depende de conocer los puntos clave de los análisis de agua de pozo así como los tratamientos para la solución de sus problemas. Los exámenes para cada uno

de estos contaminantes pueden ser hechos en el lugar de aplicación, ya que no se requiere de un laboratorio costoso; por ejemplo, para saber si se tiene fierro en el agua ya sea en forma ferrosa, férrica o como bacterias del fierro, se pueden hacer observaciones visuales y buscar lo siguiente[5]:

- Partículas suspendidas de color rojo o café que precipiten en poco tiempo.
- Coloración rojiza o amarillenta del agua.
- Existencia de lodo gelatinoso dentro del tanque contenedor.
- Esporádico teñimiento negro o rojizo del agua.
- Si el agua pinta o mancha de negro y/o rojo las superficies.

También se usan estuches o "kits" de prueba para cada uno de los contaminantes más importantes como el fierro, manganeso y ácido sulfhídrico con los que existen problemas que deben ser tratados especialmente; la solución de estos problemas debe ser hecha a la medida para cada caso en particular o para cada tipo de agua con características específicas, por lo que no se puede encontrar una solución general.

7.- El desplazamiento que ha dado el uso del ozono al uso del cloro en el tratamiento de desinfección de aguas municipales es de gran importancia en muchas ciudades, principalmente de Europa y de Norte América. En México se ha propuesto la ozonación a pequeña escala para el tratamiento de las aguas residuales en algunos proyectos pero en muchos casos es rechazada por el alto costo inicial, sin embargo, hay proyectos donde ha sido aceptado y ha trabajado exitosamente.

8.- Otro de los problemas de la cloración es que para obtener agua purificada, además de la cloración, se debe posteriormente, realizar una aireación para eliminar los compuestos contaminantes que forma el cloro y después debe recibir otro tratamiento, ya que el oxígeno residual de la aireación por lo general se encuentra fuera del índice de oxígeno disuelto

estándar, así el tratamiento con cloro incluye la cloración, dechloración y aireación.

En contraste con esto, el ozono es un mejor bactericida y un mejor desactivador viral que el cloro y suele dejar un alto residual de oxígeno disuelto en el efluente. Así el ozono logra en un solo paso lo que el cloro logra en tres.

9.- El ozono tiene la capacidad de reducir los requerimientos de coagulante en un 33% también reduce la formación de THM en un 50%, los requerimientos de cloración en 25-30% y el lodo de retrolavado de los filtros[6-7]. Debido a que el ozono es producido en el sitio de aplicación, no se requiere de un almacén para sustancias peligrosas.

10.- De este modo, un sistema de ozonación por simple que parezca, requiere del entendimiento de la intervención de muchos factores con el fin de emplearlos según métodos ingenieriles y optimización de técnicas para su buen funcionamiento.

11.- Las técnicas de tratamiento pueden limitar la aplicación del ozono a solo aquellas aguas que contengan un nivel específico de materia orgánica natural (MON). Se ha observado que en el tratamiento ozonación-postcloración se incrementa la formación de subproductos de desinfección (SPD) como cloropirina y halocetonas cuando el cloro es usado en desinfección secundaria[8], sin embargo hay autores que recomiendan la ozonación-postcloración[9].

12.- Pueden existir problemas en la distribución del agua debido a que el ozono desinfecta pero se destruye fácilmente y no deja residual en el agua así que las bacterias volverán a crecer si el agua desinfectada es almacenada por largos períodos.



13.- El ozono puede producir mediante la oxidación, subproductos orgánicos, subproductos halogenados y subproductos inorgánicos, sin embargo, todos los desinfectantes y oxidantes también lo hacen.

14.- En 1990 la USEPA (United States Environmental Protection Agency) publicó una lista de subproductos de ozonación que deberán ser estudiados en cuanto a su toxicidad por estar presentes en el agua y son los que se enlistan a continuación:

Aldehidos:

Formaldehído

Acetaldehído

Hexanal

Heptanal

Ácidos carboxílicos:

Ácido hexanóico.

Ácido heptanóico.

15.- Una vez más nos encontramos varados en espera de investigaciones que puedan ampliar el panorama del tratamiento de aguas mediante la ozonación. De este modo no hay una última palabra que indique cuán benéfico o dañino pueda ser el tratamiento de ozonación, pero al menos se puede tener una perspectiva basada en todos los estudios hechos hasta el año 1995.

## Referencias Bibliográficas.

- 1.- Keilich Tanaka et al., "Photocatalytic Wastewater Treatment Combined with Ozonation Pretreatment" Environment, Science and Technology V.26, N.12, 1992, p.2534
- 2.- Lysette Plant and Martin Jeff, "Ozone-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>" Chemical Engineering V.100, N.9, Sptember 1994, p.EE-20
- 3.- M. Shahid Akhalay et al., "Degradation of the Polysaccharide Alginic Acid: A Comparison of the Effects of UV Light and Ozone" Environment, Science and Technology V.24, N.3, 1990, p.375
- 4.- Chacón Rodríguez Leticia, *Aplicación y Desarrollo de los Tratamientos Terciarios del Agua en la Industria de México*: Tesis UNAM, 1994, p.136
- 5.- Carl S. Schleicher, "Ozone Handcuffs a Troublesome Trio. In arrests Iron, Manganese and Sulfur Problems" Water Technology 1995, p.33
- 6.- Paul N. Garay, Franklin M. Cohn. *High Quality Industrial Water Magnament Manual*: The Fairmont Press, Georgia, 1992, p.305
- 7.- Rudolf Klute, Hermann Hahn *Chemical Water and Wastewater Treatment II, 5th Gothenburg Symposium, Nice France*: Springer-Verlag New York, 1992, p.88, 263-280
- 8.- Benjamin W. Likins, Robert M. Clark and James A. Goodrich, *Point of Use Point of Entry for Drinking Water Treatment*: Lewis Publishers, USA, 1992, p.25
- 9.- Knud Sehested et al. "The Primary Reaction in the Descompition of Ozone In Acidic Aqueous" Environmet, Science and Technology V.25, N.9, 1991, p.1589

## **APÉNDICE.**

### **Ácidos flúvicos y ácidos húmicos.**

La estructura molecular de los ácidos flúvicos y húmicos puede consistir de[1]:

- a) anillos aromáticos sencillos con tres a seis sustituyentes elqullicos, ácidos carboxílicos, cetonas o grupos hidroxilos.
- b) cadenas cortas de hidrocarburos.
- c) estructuras de enillos policíclicas incluyendo aromáticos polinucleeres, aromáticos policíclicos y posiblemente piridina. .

Para conocer los compuestos derivados de los ácidos flúvicos y húmicos se utilizaron técnicas de oxidación con cuatro diferentes agentes oxidantes, estos son:

1.  $\text{KMnO}_4$
2.  $\text{HOCl}$
3.  $\text{ClO}_2$
4.  $\text{O}_3$

Con cada oxidante se obtuvieron diferentes derivados y así se pudo conocer de que sustancias están constituidos estos ácidos que se pueden encontrar disueltos en el agua.

**COT** Carbón Orgánico Total. Es todo el carbón presente susceptible de ser convertido en  $\text{CO}_2$  e determinada temperature.

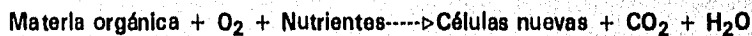
**Coxackie:** Los virus coxackie suelen diseminarse por vía entérica, pero también se pueden transmitir por pequeñas gotas de saliva causando una infección respiratoria. Los enterovirus aislados con más frecuencia son los *Coxackie A9*,

A16 y B2 a B5. Estos virus tienen prevalencia mundial. Como sucede en la infección por poliovirus, la enfermedad en los adultos suele ser más grave que en los niños. El verano es la estación más propicia para el desarrollo de la enfermedad[2].

**Cryptosporidium:** Es un parásito causante de diarreas severas que puede ser transmitido al ingerir alimentos o agua contaminada. La distribución de las especies de *Cryptosporidium* es mundial. La infección se ha descrito en una amplia variedad de animales incluyendo mamíferos, reptiles y peces. Las formas más comunes de infección son por la ruta fecal-oral y oroanal. La enfermedad en individuos previamente sanos, suele caracterizarse por un cuadro de enterocolitis autolimitada con diarrea acuosa y ausencia de sangre, por el contrario la enfermedad en pacientes con SIDA está caracterizada por la emisión de más de 50 heces por día y enormes pérdidas de líquido, lo cual puede ser muy grave y prolongarse durante meses y años[3].

**DQO.** Es una medida indirecta de la materia orgánica en la cual se determina la cantidad de un reactivo oxidante que se necesita para oxidarla, tanto la refractaria como la biodegradable, así como sustancias en estado reducido.

**DBO.** Es una medida de la cantidad de oxígeno necesario para oxidar la materia orgánica en una muestra de agua por medio de una población microbiana heterogénea. De esta forma se conoce la materia orgánica biodegradable presente. Su determinación se basa en que los microorganismos utilizan como alimento a la materia orgánica bajo condiciones aerobias adecuadas para su respiración y cantidades adecuadas de nutrientes (fósforo y nitrógeno). Esto se representa en la siguiente ecuación:



Donde se puede observar que la cantidad de oxígeno utilizado puede tomarse como una medida relativa de la concentración de materia orgánica. La velocidad de reacción depende principalmente de la población de microorganismos y de la temperatura. Por experiencia se ha encontrado que esta determinación debe efectuarse a 20 °C con la adición de un inóculo de microorganismos conocido y en 5 días se logra obtener un porcentaje del 70 a 80 % de la DBO total.

**Entamoeba histolytica:** Es una ameba que produce varias enfermedades que han sido agrupadas con el nombre de amebiasis, entre ellas se encuentran: Síndrome disentérico, diarrea mucosanguinolenta, colitis amebiana no disentérica crónica, ameboma, amebiasis intestinal, amebiasis cutánea por extensión, absceso hepático, amebiasis pulmonar, apendicitis, etc. *E. histolytica* presenta una fase vegetativa y otra quística, que es una fase infectiva de resistencia e inactividad. La infección de *E. histolytica* es de distribución mundial y afecta en promedio a un 20% de esta población. Una gran proporción de los infectados son portadores sanos y sólo la minoría enferma como consecuencia de la invasión amebiana. El mecanismo de la transmisión se establece por la ingestión de alimentos o agua contaminados, o bien, por contacto directo; ano-mano-boca[4-5].

**Escherichia coli:** Está presente en gran parte del tracto gastrointestinal y es la enterobacteria que con más frecuencia causa sepsis bacteriana, meningitis neonatal, infección del tracto urinario y gastroenteritis en los viajeros que visitan países con deficientes condiciones sanitarias. La mayoría de las infecciones son de tipo endógeno, es decir, se producen por la flora microbiana normal del individuo, cuando las defensas normales del huésped son inadecuadas, particularmente durante la lactancia, senectud y etapas terminales de otros padecimientos. El *E. coli* produce infecciones de tipo

exógeno; por ejemplo: la Gastroenteritis y las cepas causantes de éste síndrome clínico se han dividido en cuatro grupos:

*E. coli* enterotoxigénica (ECET).

*E. coli* enteroinvasiva (ECEI).

*E. coli* enteropatógena (ECEP), Son importantes agentes etiológicos de diarrea en los niños, principalmente en países pobres.

*E. coli* enterohemorrágica (ECEP), Causa típicamente colitis hemorrágica, con dolor abdominal grave, diarrea sanguinolenta con o sin febrícula, la enfermedad es más frecuente en los meses cálidos del año, siendo de mayor incidencia en los niños menores de cinco años. Una de las mayores fuentes de infección exógena son los alimentos y aguas contaminadas con materia fecal, lo que favorece las infecciones diarreicas por esta bacteria y otras enterobacterias[6].

**Giardia lamblia:** Es un protozoo flagelado intestinal, sus quistes y trofozoitos se detectan en las muestras de los pacientes infectados. Está distribuida por todo el mundo, infestando de manera natural numerosos ríos, lagos y zonas montañosas. La giardiasis se adquiere bebiendo agua contaminada que no ha sido tratada adecuadamente, por ingestión de frutas o verduras crudas contaminadas o por transmisión interpersonal por la ruta fecal-oral u oral-anal. La infección por *giardia* puede conducir al estado de portador asintomático o producir enfermedad sintomática, que va desde una diarrea leve hasta un grave síndrome de malabsorción[7].

**NOM:** De sus siglas en inglés para materia orgánica natural (MON)

**PCE** Percloroetileno.

**Poliovirus:** La poliomielitis es una enfermedad infecciosa aguda que en su forma grave afecta al sistema nervioso central. La destrucción de las motoneuronas de la médula espinal, da lugar a una parálisis flácida. Esta

enfermedad se distribuye por todo el mundo y los poliovirus se diseminan con mayor facilidad durante el verano y otoño, las infecciones naturales por poliovirus son cada vez más raras debido al éxito de las vacunas, no obstante, se han observado casos de polio asociados a la vacunación además de ciertas poblaciones donde no se aplica la vacuna. La poliomielitis parálitica se caracteriza por una parálisis flácida asimétrica sin pérdida de la sensibilidad. El *poliovirus tipo 1* es el responsable del 85% de los casos[8].

**Rotavirus:** Los *rotavirus* son un gran grupo de virus productores de gastroenteritis, que se detectan en numerosos mamíferos y aves, estos virus se distribuyen por todo el mundo. Los niños se infectan a edades tempranas, se cree que los *rotavirus* se transmiten de persona a persona por la vía fecal-oral, los virus sobreviven adecuadamente en ciertas superficies como manos, muebles y juguetes debido a su resistencia a la desecación. Los *rotavirus* son la causa más frecuente de diarrea grave en niños pequeños; en los países en desarrollo la diarrea neonatal por rotavirus es una enfermedad grave y potencialmente fatal que se observa a lo largo de todo el año. El periodo de incubación de la diarrea por *rotavirus* es de 48 h. Los principales hallazgos clínicos de los pacientes hospitalizados son diarrea, vómito, fiebre, y deshidratación[9].

**SDF Sólidos Disueltos Fijos.** Son los sólidos inorgánicos disueltos.

**SDT Sólidos Totales Disueltos.** Son los sólidos que pasan a través de un filtro, se componen de sólidos disueltos fijos SDF y de sólidos disueltos volátiles SDV.

**SDV Sólidos Disueltos Volátiles.** Son los sólidos orgánicos disueltos.

**TCE Tricloroetileno.**

**THM Trihalometanos.**

### Toxicidad del Ozono y Precauciones.

El olor del ozono puede ser detectado a concentraciones muy bajas, incluso del orden de ppm; la concentración máxima permisible de exposición que se ha establecido por la USEPA[10] es de 0.08 a .012 ppm durante 8 h, sin embargo, se puede estar expuesto a concentraciones un poco más altas durante un pequeño lapso; por ejemplo, no se considera dañina una exposición durante 10 minutos en una atmósfera con una concentración de 1 ppm.

Los síntomas en humanos expuestos a dosis de 0.05 ppm son[11], trastornos en los músculos del ojo; de 0.1 a 1 ppm son cefalea, picor en la garganta, irritación de ojos; exposición de 1 a 100 ppm causa síntomas de asma, cansancio, náusea, pérdida de apetito, exposiciones de mayores concentraciones en corto tiempo causan irritación de garganta, hemorragias y edema pulmonar, puede producir tumores en los pulmones y cáncer; a 8 ppm causa daño en el DNA[12].

Como ya se ha mencionado, el ozono que se produce en ozonadores comerciales, tiene una concentración que puede variar entre 1 y 2 % de ozono disuelto en aire u oxígeno, y en esta proporción su manejo es menos peligroso que otros gases que se acostumbra manejar en concentraciones del 95 al 100%.

Si un ozonador se encuentra dentro de un edificio, se debe vigilar el equipo con el fin de detectar la presencia de cualquier fuga, además de asegurarse de contar con una buena ventilación del lugar, ausencia de humedad, compuestos orgánicos, flamas o chispas.

Para mayor seguridad en caso de una fuga en los equipos productores de ozono, el cuarto donde se encuentran, deberá funcionar al vacío.



El ozono líquido presenta otros problemas de manejo, en concentraciones mayores a 30 % en peso, es muy inestable y puede explotar con el simple contacto con materia orgánica, así que se deben tener mayores precauciones que las que se tienen al manejar oxígeno líquido.

Se he encontrado que los subproductos de la ozonación/cloración y ozonación de aguas que contienen ácidos húmicos son menos dañinos en cuanto a toxicidad y cáncer que las aguas con ácidos no tratadas[13]. Sin embargo, aún no ha sido estudiada la toxicidad de los subproductos que se generan en la ozonación del pesticida Atrazina, que es muy utilizado en los campos de maíz[14]; la EPA no ha raglamentado nada al respecto.

Algunos ozónidos son tan inestables que producen explosiones durante su preparación, sin embargo, los ozónidos pueden ser manejados, por supuesto, con extrema precaución ya que con cualquier golpe mecánico o térmico puede producir que exploten.

A pesar de todos los peligros que conlleva la ozonólisis, estas reacciones son llevadas a cabo en plantas y laboratorios sin ningún problema, debido a que las plantas de ozono son diseñadas y construidas con las más estrictas normas de seguridad. En más de 80 años de uso comercial de ozono, nunca se ha reportado un caso de muerte debido a su exposición.

**Primeros auxilios:** Retirar al lesionado del lugar del accidente a un espacio ventilado, en caso de ausencia de respiración aplicar técnica de reanimación cardiopulmonar (RCP)

#### Efectos de la ozonación en la coagulación

La preozonación del agua puede afectar en gran medida los tratamientos subsecuentes toda vez que altera la demanda de coagulante y el COT (carbón orgánico total).

Se han hecho estudios recientes para entender los efectos de la ozonación en la coagulación, principalmente en sistemas donde se usan coagulantes poliméricos. Los coagulantes de sales metálicas comúnmente usados para potabilizar agua son el cloruro de hierro ( $\text{FeCl}_3$ ) y el cloruro de aluminio ( $\text{AlCl}_3$ ).

La tendencia de las moléculas de materia orgánica natural o moléculas MON a precipitar se incrementa al incrementarse su peso molecular. Los coagulantes pueden facilitar la conversión de moléculas MON solubles a productos de coagulación insolubles. La conversión puede ser causada por precipitación de moléculas MON o adsorción de las mismas en las superficies de partículas suspendidas.

La remoción de MON con sales de hierro o aluminio basada en los procesos de coagulación es mayor a valores de pH ligeramente ácidos, es decir a valores aproximados a 5.0.

Cuando una solución que contiene MON es ozonizada, el peso molecular promedio se reduce debido al COT eliminado por precipitación mientras que la concentración de grupos funcionales ácidos aumenta.

El ozono disminuye la demanda de coagulante cuando el coagulante es el cloruro de hierro.

Otro de los experimentos se hizo con una combinación de dos tipos de coagulante, uno polimérico y una sal metálica y ozono. Los resultados de la ozonación en la coagulación dual representan una mezcla de efectos en cada coagulante, pero en general a bajas concentraciones de coagulante dual, la ozonación disminuye la demanda de coagulante pero en altas concentraciones de coagulante dual, la ozonación hace que la demanda de coagulante aumente[15].

## Referencias Bibliográficas.

- 1.- R. F. Christman et al., "Chemical Reactions of Aquatic Humic Materials with Selected Oxidants" EPA Environmental Research Brief Municipal Environmental Research Laboratory Cincinnati Ohio, October 1983, EPA-600/D-83-117.
- 2.- Moore M. and Morens D., *Enteroviruses Including Polioviruses: Textbook of Human Virology*: Littleton Muss PSG Publishing Co., 1984
- 3.- Murray P. R. et al., *Microbiología Médica*: Times Mirror de España, Madrid, 1993
- 4.- Soberón y Parra, *Parasitología Médica y Patología Tropical*: Mendez Oteo, 2ª ed, México, 1975.
- 5.- Ambrosius y Peña, "Patología de la Amibiasis" Boletín Médico del Hospital Infantil de México V.43, N.7, Julio 1986.
- 6.- Jawetz, *Microbiología Médica: El Manual Moderno*, 10ª ed., México, 1983.
- 7.- H. W. Brown and F. A. Neva, *Basic Clinical Parasitology*: Norwak, 5th ed., Connecticut, 1983.
- 8.- Moore op. cit.
- 9.- M. L. Christensen, "Human Viral Gastroenteritis" Clinical and Microbiology Review V.2, 1989
- 10.- "Passage of Environmental Legislation Question This Year. Ozone Standard" Chemical Engineering Progress V.90, N.5, May 1994, p.14
- 11.- Benjamin W. Liikins, Robert M. Clark and James A. Goodrich, *Point of Use Point of Entry for Drinking Water Treatment*: Lewis Publishers, USA, 1992, p.186
- 12.- Ruth Ann Buzzi, *Chemical Hazards at Water and Wastewater Treatment Plans*: Lewis Publishers, Michigan, 1993, p.19
- 13.- F. Bernard Daniel et al., "Subchronic Toxicity Study of Ozonated and Ozonated/Chlorinated Humic Acids in Sprague-Dawley Rats: A Model System for Drinking Water Disinfection" Environmental Science and Technology V.25, N.1, p.93
- 14.- Craig D. Adams, Stephen J. Randtke, "Ozonation Byproducts of Atrazine in Synthetic and natural Waters" Environmental Science and Technology V.26, N.11, 1992, p.2227
- 15.- Marc Edwards, Mark M. Benjamin and John E. Tobiason "Effects of Ozonation on Coagulation of NOM using Polymer alone and Polymer/Metal Salt Mixtures" Journal AWWA V.86, N.1, January 1994, p.105

## Bibliografía.

- 1.- A. F. Barrero et al., "Preferential Oxidation Reactions of the Side Chain of Unsaturated Labdanes" Bulletin de la Société Chimique de France; V.130; 1993; (p.700).
- 2.- Aguado Villalbaso César, *Desinfección del Agua Potable Mediante la Clorinación y la Ozonización*: Tesis UNAM, 1987.
- 3.- Ambrosius y Peña, "Patología de la Amibiasis" Boletín Médico del Hospital Infantil de México V.43, N.7, Julio 1986.
- 4.- Arturo Fernández Lozano, "Sistemas de Tratamiento de Aguas Residuales" Agua Potable; V.9; N.115; Mayo-Junio 1994; (p.17).
- 5.- B. J. Alloway and D.C. Ayres, *Chemical Principles of Environmental Pollution*: Blackie Academic and Professional, London, 1993, (p.130).
- 6.- Benjamin W. Likins, Robert McClark and James A. Goodrich, *Point of Use/ Point of Entry for Drinking Water Treatment*. Lewis Publishers, USA, 1992, (p.25,73-186)
- 7.- Bozo Plesnicar et al. "Chemistry of Hydrotrioxides. Preparation, Characterization and Reactivity of Dimethylphenylsilyl Hydrotrioxides" Journal of American Chemical Society; V.113; 1991; (p.4946)
- 8.- Carl S. Schielcher, "Ozone Handcuffs a Troublesome Trio. In Arrests Iron, Manganese and Sulfur Problems" Water Technology; 1995; (p.33).
- 9.- Cathleen J. Somich et al., "On-site Treatment of Pesticide Waste and Rinsate Using Ozone and Biologically Active Soil" Environmental Science and Technology; V.24; N.5; 1990; (p.745).
- 10.- Chacón Rodríguez Leticia, *Aplicación y Desarrollo de los Tratamientos Terciarios del Agua en la Industria de México*: Tesis UNAM, 1994, (p.21-23,136)
- 11.- Chementator, "A Cheaper Way to Make Ozone" Chemical Engineering; V.101; N.11; November 1994; (p.25).
- 12.- Chementator, "A Faster Phaseout for CFC's and a Slower One for HCFC's" Chemical Engineering; V.99; N.12; December; 1992; (p.25).
- 13.- Chementator, "Ozone Replaces Chlorine in Bleaching Viscose Fibers" Chemical Engineering; V.100; N.5; May 1993; (p.19).
- 14.- Chementator, "The U. S. Acts to Control Climate Exchange" Chemical Engineering; V.100; N.11; November 1993; (p.27).
- 15.- Christian Pétrier, "Application des Ultrasons au Traitement des Eaux Usées" L'Environnement N.38; Mars 1994; (p.15).
- 16.- Christopher H. Nelson and Richard A. Brown, "Adapting Ozonation for Soil and Groundwater Cleanup" Chemical Engineering V.101; N.11; November 1994; (p.EE-18).

- 17.- Claude Martínez, "Reutilización de Aguas Residuales Tratadas" Interface Ciencia y Tecnología de Francia, N.43; Noviembre 1992; (p.5).
- 18.- Craig D. Adams and Stephen J. Randtke, "Ozonation Byproducts of Atrazine in Synthetic and Natural Waters" Environmental Science and Technology; V.26; N.11; 1992; (p.2227).
- 19.- Cynthia Meredith et al., "Open Chain and Cyclic Protonated Ozone: The ground State Potential-Energy Hypersurface" Journal of American Chemical Society; V.113; 1991; (p.1186).
- 20.- E. M. Aeita et al., "Advanced Oxidation Processes for Treating Groundwater Contaminated with TCE and PCE: Pilot Scale Evaluations" Journal of American Water Works Association; May 1988
- 21.- "Entrevista al Gerente Estatal de la CNA Morelos, Ing S.A. Corza Martínez", Agua Potable; V.9; N.115; Mayo-Junio 1994; (p.8).
- 22.- "EPA Requests Data on Ozone Depleting Substances", Chemical Engineering Progress; April 1992; (p.26).
- 23.- F. Bernard Daniel et al., "Subchronic Toxicity Study of Ozonated and Ozonated/Chlorinated Humic Acids in Sprague-Dawley Rats: A Model System for Drinking Water Disinfection" Environmental Science and Technology; V.25; N.1; 1991; (p.93).
- 24.- F. J. López Martínez, "El Principal Problema de Las Plantas de Tratamiento de Aguas Residuales y Saneamiento I" Agua Potable; V.9; N.110; Noviembre 1994; (p.14).
- 25.- F. J. López Martínez, "El Principal Problema de Las Plantas de Tratamiento de Aguas Residuales y Saneamiento II" Agua Potable; V.9; N.111; Diciembre 1994; (p.34).
- 26.- Feng Xiong, Jean-Phillipe Crové and Bernard Legube, "Long-term Ozone Consumption by Aquatic Flúvic Acids Acting as a Precursors of Radical Chain Reactions" Environmental Science and Technology; V.26; N.5; 1992; (p.1059).
- 27.- G. García y Edward Jordan, "Aguas Residuales: Un Recurso Importante" Agua Potable; V.8; N. 99; Enero 1993; (p.11)
- 28.- G. R. Scott, *Aeration, Water Quality and Treatment A Handbook of Public Water Supplies*: The AWWA, 3th ed, Mc Graw-Hill, New York, 1971, (p.52).
- 29.- G. W. Gillies et al., "Van der Waals Complexes in 1,3-Dipolar Cycloaddition Reactions: Ozone-Etylene" Journal of American Chemical Society; V.113; 1991; (p.2412).
- 30.- Geo. Clifford White *Disinfection of Wastewater and Water for Reuse: Van Nostrand Reinhold Environmental Engineering Series*, Van Nostrand Reinhold Company, Atlanta, 1978, (p.319-320).
- 31.- Griffin A. E., "Chlorination-A Ten Year Review" Journal of Waterworks Association V.68; 1954; (p.97).

- 32.- H. W. Brown and F. A. Neva, *Basic Clinical Parasitology*: Norwak, 5th ed., Connecticut, 1983.
- 33.- Ignacio Bernal, *Teotihuacán Historia de México*: Salvat Mexicana de Ediciones, Tomo 2, 1978, (p.263).
- 34.- J. L. Bravo, "Effectively Fight Fouling of Packing" Chemical Engineering Progress, April 1993; (p.74).
- 35.- J. Ongerth, *Quality Control in Distribution Systems. Water Quality and Treatment. A Handbook of Public Water Supplies American Water Works Association*: Mc Graw Hill, 3th ed, New York, 1971, (p.478)
- 36.- J. Z. Guillies et al., "Van der Waals Complexes of Chemically Reactive Gases: Ozone-Acetylene" Journal of American Chemical Society; V.113; 1991; (p.6408)
- 37.- James A. Marshall and Albert W. Garofalo, "Oxidative Cleavage of Mono-, Di- and Trisubstituted Olefins to Methyl Esters Through Ozonolysis in NaOH" Journal of Organic Chemistry, 1993, (p.3875).
- 38.- Jawetz, *Microbiología Médica*: El Manual Moderno, 10ª ed., México, 1983.
- 39.- Jesse M. Cohen and Sidney A. Hannah, *Coagulation and Flocculation, Water Quality and Treatment a Handbook of Public Water Supplies The AWWA*: Mc Graw-Hill, 3th ed, New York, 1971, (p. 185).
- 40.- John Mc Murry, *Química Orgánica: Iberoamérica*, México, 1994, (p.660).
- 41.- John R. Baylis et al., *Filtration, Water Quality and Treatment A Handbook of Public Water Supplies The American Water Works Association*: Mc Graw-Hill, 3th ed, New York, 1971, (p.243).
- 42.- Keilichi Tanaka et al., "Photocatalytic Wastewater Treatment Combined With Ozonation Pretreatment" Environment Science and Technology; V.26; N.12; 1992; (p.2534).
- 43.- Kessel, J.F. et al. "The Cysticidal Effects of Chlorine and Ozone on Endomoeba Hystolytica, Together With a Comparative Study of Several Encystment Media" American Journal of Trop. Medicine; V.29; (1949 p.669).
- 44.- Kevin J. McCulloug et al., "Stereochemical Effects on The Mecanism of The Ozonolysis of (E) and (Z)-o-(2-phenyl-3-metoxi-2-propenyl)benzophenone" Journal of American Chemical Society V.113; 1991; (p.1786).
- 45.- Kirk Othmer Encyclopedia, 4ª ed., V.14, (p.410-428)
- 46.- Knud Sehested et al., "The Primary Reaction in The Descompsition of Ozone in Acidic Aqueous" Environmet. Science and Technology; V.25; N.9; 1991; (p.1589).
- 47.- Kurita Water Industries LTD., *Kurita Handbook of Water Treatment*., Kurita, Japan, 1985, (p.212).

- 48.- L. Germain, L. Colas et J. Rouquet *Le Traitement des Eaux*: Bordás, Paris, 1982, (p.36-37).
- 49.- Liao W. et al., "Structural Characterization of Aquatic Humic Material" *Environmental Science and Technology*; V.16; 1982; (p.402).
- 50.- Lysette Plant and Martin Jeff "Ozone-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>" *Chemical Engineering* V.100; N.9; September 1994; (p.EE-20).
- 51.- M. Shahid Akhlay et al., "Degradation of Polysaccharide Alginic Acid: A Comparison of the Effects of UV Light and Ozone" *Environmental Science and Technology*; V.24; N.3; 1990; (p.375).
- 52.- M. L. Christensen, "Human Viral Gastroenteritis" *Clinical and Microbiology Review* V.2, 1989
- 53.- Marc Edwards, Mark M. Benjamin and John E. Tobiason, "Effects of Ozonation on Coagulation of NOM Using Polymer Alone and Polymer/Metal Salt Mixtures" *Journal AWWA*; V.86; N.1; January 1994; (p.105).
- 54.- Mark H. Stenzel, "Ozonation-Activated Carbon" *Chemical Engineering Progress* V.90; N.5; 1993; (p.36).
- 55.- Metcal and Eddy, *Waste Water Engineering*: Mc Graw-Hill, 1972, New York, (p.227-608).
- 56.- Michael J. S. Dewar et al., "An AM1 Study of Reactions of Ozone with Ethylene and 2-Butene" *Journal of American Chemical Society*; V.113; 1991; (p.735).
- 57.- Moore M. and Morens D., *Enteroviruses Including Polioviruses: Textbook of Human Virology*: Littleton Muss PSG Publishing Co., 1984
- 58.- Murray P. R. et al., *Microbiología Médica*: Times Mirror de España, Madrid, 1993
- 59.- N.F. Gray, *Biology of Wastewater Treatment*: Oxford University, 1989.
- 60.- Norwood, D.L. et al., "Reactions of Chlorine with Selected Aromatic Models of Aquatic Humic Material" *Environmental Science and Technology* V.14; 1980; (p.167).
- 61.- Ohmüller, *Action of Ozone in Bacteria*: Arb. Kalslerl. Gesundh, Germany, V.8, 1892, (p.228).
- 62.- "Origen de Algunos Contaminantes Químicos en el Agua" *Merk de México para Agua Potable* V.8; N.103; Mayo 1993; (p.29).
- 63.- P. N. Cheremisinoff And N. P. Cheremisinoff *Water Treatment and Water Recovery. Advanced Technology and Applications*: Prentice Hall, 1993, (p.82-92).
- 64.- Pablo E. Torres, "La Concesión de Plantas de Tratamiento: Visión de la Iniciativa Privada" *Agua Potable* V.9; N.109; Noviembre 1993; (p.8).
- 65.- "Passage of Environmental Legislation Question This Year. Ozone Standard" *Chemical Engineering Progress*; V.90; N.5; May 1994; (p.14).

- 66.- Paul N. Garay and Franklin M. Cohn, *High-Quality Industrial Water Magnament Manual*: Fairmont Press, Georgia, 1992, (p 305-324).
- 67.- Powell, M. B. et al., "Action of Ozone on Tastes and Odors and Colliform Organisms" Journal of American Water Works Association, V.44; 1952 (p.1144).
- 68.- R. F. Christman et al., "Chemical Reactions of Aquatic Humic Materials with Selected Oxidants" EPA-600/D-83-117 Environmental Research Brief Municipal Environmental Research Laboratory, Cincinnati Ohio; October 1983.
- 69.- Robert W. Murray et al., "The Ozonolysis of Tetramethylene. Concentration and Temperature Effects" Journal of Organic Chemistry, 1993; (p.315).
- 70.- Roy L. Wolfe et al., "Inactivation of Giardia Muris and Indicator Organisms Seeded in Surface Water Supplies by Peroxone and Ozone" Environmental Science and Technology V.23; N.6; 1989; (p.744).
- 71.- Rudolf Klute and Hermann Hahn, *Chemical Water and Wastewater Treatment II, 5th Gothenburg Symposium, Nice France*: Springer-Verlag, New York, 1992, (p.88, 263-280).
- 72.- Ruth Ann Buzzi, *Chemical Hazzards at Water and Wastewater Treatment Plans*: Lewis Publishers, Michigan, 1993, (p.19).
- 73.- Seng H. Lin, Kuo L. Yeh, "Looking to Treat Wastewater?: Try Ozone" Chemical Engineering V.100; N.5; May 1993; (p.113).
- 74.- Sherwood C. Reed et al., *Natural Systems for Waste Management and Treatment*: Mc Graw-Hill, 1988, New York, (p.105).
- 75.- Soberón y Parra, *Parasitología Médica y Patología Tropical*: Mendez Oteo, 2ª ed, México, 1975
- 76.- Suslick K., "Les Effects Chimiques des Ultrasons" Pour la Science N.138; 1989; (p.88)
- 77.- T. Ohmi, T. Isagwa and T. Imaoka, "Native Oxide Growth and Organic Impurity Removal on Si Surface With Ozone-Injected Ultrapure Water" Journal of Electrochemistry Society, V.140; 1993; (p.804).
- 78.- T. H. V. Tebbut, *Fundamentos de Control de la Calidad del Agua*: Limusa, México, 1990, 3ª ed trad. Raúl Arrijo Juárez (p.158).
- 79.- Tom D. Reynolds, "Unit Operations and Processes in Environmental Engineering" Books/Cole Engineering Division of Wadsworth: 1982; (p 387).
- 80.- Tomohito Sugiyama, Hideyuki Yamakoshi and Masatomo Nojima "Ozonolysis of  $\beta$ -(Alkoxy carbonyl)- and  $\beta$ -Acyl Substituted Vinyl Ethers. Journal of Organic Chemistry, 1993; (p.4212).



- 81.- Toshiya Sugimoto et al., "Ozonolysis of 1,2-Diphenyl- and 2-Phenylindine" Journal of Organic Chemistry, 1993; (p.135).
- 82.- V. D. Grebenyuk et al., "Electrodialysis of Solutions Containing Products of Oxidizing Destruction of Fluvic Acids of Natural Waters" Journal of Water Chemistry and Technology V.15; N.1; 1993; (p.61).
- 83.- Van Emergen, "On the Sterilization of Waters by Ozone" Ann. Institute Pasteur, France; 1895; (p.673).
- 84.- W. Fresenius et W. Shneider *Technologie des Eaux Résiduaire. Production, Collecte, Traitement et Analyse des Eaux Résiduaire*: Springer-Verlag, Paris, 1990, (p.562-794).
- 85.- W. W. Eckenfelder and D. J. O'Connor, *Biological Waste Treatment*: Pergamon, New York, 1981, (p.191).
- 86.- Walter J. Weber *Control de la Calidad del Agua Procesos Fisicoquímicos*: Reverté, tr Jorge Bessa, Barcelona, 1979, (p.379-601).
- 87.- William H. Bunelle et al., "Cationic Ring Expansion of an Ozonide to a 1,2,4-Trioxane" Journal of American Chemical Society V.113; 1991; (p.8166)
- 88.- William H. Bunelle and Sang-yi Lee "First Determination of Carbonyl Oxide Geometry. Effect of Ring Size on the Stereochemistry of Carbonyl Oxides From Ozonolysis of Cycloalkenes" Journal of American Chemical Society V.114; 1992; (p.7577).
- 89.- "World Health Organization Epidemiological and Vital Statistics", Geneva, 1960
- 90.- X. Yang and A. W. Castelman "Chemistry of Large Anion Clusters  $X-(H_2O)_n$   $0 < n < 50$  and  $X = OH, O, O_3$ . Reaction of  $CO_2$  Possible Application In Understanding of Enzymatic Reaction Dynamics" Journal of American Chemical Society V.113; 1991; (p.6766).