

38

207

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE  
MEXICO**

-----  
**FACULTAD DE QUÍMICA**



***OXIDACION DE DDT PRESENTE EN AGUA POR MEDIO DE  
OZONO .***

**T E S I S  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:  
INGENIERO QUIMICO  
P R E S E N T A  
NICOLAS DANTE FLORES CARVENTE**



**MEXICO, D.F.**

**1996**

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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


## JURADO ASIGNADO

<b>Presidente</b>	Prof :	Rebeca Ugalde Vargas.
<b>Vocal</b>	Dra. :	Ma. Teresa Orta Ledesma .
<b>Secretario</b>	Prof :	Rodolfo Torres Barrera.
<b>1<sup>er</sup> suplente</b>	Prof :	José De Jesús García Valdés.
<b>2<sup>o</sup> suplente</b>	Prof :	Victor Manuel Luna Pabello.

**Sitio donde se desarrolló el tema :**

Instituto de Ingeniería, C.U. *UNAM*

**Asesor de tesis**

  
Dra. Ma. Teresa Orta Ledesma

**Sustentante**

  
Nicolás Dante Flores Carvente

Dedico ésta tesis a usted Madrecita con todo mi amor:

**Emilia Carvente Xochipiltecatl**

Por su cariño, apoyo, comprensión y esfuerzo. Gracias Mamá

A mi novia por su comprensión:

**Elba Vargas Castellanos**

A mi padre aunque ya no este presente:

**Felix Flores Castillo**

A mi hermana:

**María Elena Flores Carvente**

A mis tíos que han estado presente en los momentos más difíciles:

**Adrian Carvente Xochipiltecatl**

**Rosa Romero Serrano**

## **AGRADECIMIENTOS**

Con respeto a la Dra. Ma. Teresa Orta Ledesma quien me brindó su orientación para la realización de éste trabajo.

Agradezco a la Dra. Marisa Mazari quien facilitó el Cromatógrafo de Gases para el desarrollo del presente trabajo.

Al Instituto de Ingeniería U.N.A.M. por la facilidad de sus instalaciones.

Al Centro de Ecología por la facilidad de sus instalaciones.

A la Facultad de Química por haberme formado.

A la Universidad Nacional Autónoma de Mexico.

A todos mis maestros y amigos.

# INDICE

	1
1. INTRODUCCIÓN	4
2. ANTECEDENTES	6
2.1. Presencia de DDT en agua a nivel mundial	6
2.2. Situación en México	10
3. TOXICOLOGÍA DEL DDT	17
4. PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS	19
5. METODOLOGÍAS DE TRATAMIENTO	21
5.1. Carbón activado	21
5.2. Coagulación floculación	23
6. OXIDACIÓN POR MEDIO DE OZONO	28
6.1. Antecedentes	28
6.2. Características del ozono	29
6.3. Estabilidad del ozono	31
6.4. Toxicidad	35
6.5. Propiedades físicas y formación del ozono	37
6.6. Sistema de ozonación	39
6.6.1. Preparación del gas de alimentación	39
6.6.2. Generación	42
6.6.3. Equipos generadores de ozono	43
6.6.4. Cámaras de contacto	43
6.6.5. Características del contactor que	45

	2
afectan la ET	
7. COSTOS	47
7.1. Parámetros de diseño que afectan los costos	47
8. METODOLOGÍA	51
8.1. Caracterización del generador	51
8.2. Metodología para conocer la demanda de ozono	54
9. METODOLOGÍA ANALÍTICA	58
9.1. Determinación de ozono en fase gas	58
9.2. Determinación de ozono en fase acuosa	61
9.3. Cromatografía de gases	64
10. RESULTADOS Y ANÁLISIS	68
10.1. Evaluación del voltaje aplicado al generador de ozono	68
10.2. Evaluación de la relación entre el flujo de gas alimentado al generador y la concentración de ozono en fase gas	69
10.3. Relación entre la producción de ozono y flujo de gas alimentado	71
10.4. Dosis aplicada de ozono	73
10.5. Costos	78
11. CONCLUSIONES	82
APÉNDICE A	83
BIBLIOGRAFÍA	87

## OBJETIVO

### OBJETIVO GENERAL

-Determinar si el DDT es oxidado por el ozono y cuantificar el porcentaje de reacción.

### OBJETIVOS ESPECIFICOS

-Conocer el comportamiento de un generador de ozono en función del voltaje aplicado y flujo de aire suministrado, para controlar la dosis en un sistema de tratamiento.

-Determinar el porcentaje de degradación de DDT a una concentración variando la dosis, a un tiempo de contacto constante.

-Determinar la demanda de ozono para la oxidación de DDT.



# **CAPITULO I**

---

## 1. INTRODUCCION

La presencia de ( DDT 1,1,1-tricloro-2,2-di(4-clorofenil)etano) en el medio ambiente, ya sea en cuerpos de agua, suelos, o en la atmósfera, es un grave problema para los seres vivos.

Su presencia y acumulación en tejidos grasos o en órganos, por ejemplo en el hígado, afecta el sistema nervioso central y altera las funciones de los sistemas cardiovascular y renal.

El DDT y sus isómeros se han detectado en pozos de suministro de agua potable, como consecuencia de la actividad agrícola, una vez aplicados son lavados por la lluvia y pueden llegar a pozos de suministro de agua de consumo humano. En zonas de cultivo, específicamente en el Valle del Yaqui, se han encontrado concentraciones de 47  $\mu\text{g/L}$ , muy por encima de la norma que establece un máximo de 0.1  $\mu\text{g/L}$  (Cámara, 1991).

Por lo anterior, dentro del tratamiento de agua potable, se debe implementar un procedimiento o tecnología para poder eliminar estos microcontaminantes hasta llevarlos a niveles aceptables o a cero si es posible.

Dentro del tratamiento convencional, el proceso de floculación puede remover hasta 98% de DDT en agua de río y 99% el de carbón activado granular (Robeck et.al 1965). Sin embargo en estos procesos, el DDT se remueve en el primer caso por acomplejamiento y en el segundo por una barrera física creando la necesidad de tratar los lodos y asegurar su estabilidad.

Una alternativa manejada en otros países para la degradación de este tipo de contaminantes, no específicamente el DDT ya que desde hace varias décadas está prohibido, es el ozono. Las ventajas con

respecto a los anteriores procesos es que se lleva a cabo una oxidación y no un simple cambio de fase.

En este estudio, el primer punto considerado es el de determinar la efectividad del método, ya que el DDT pertenece a una familia de organoclorados caracterizados por bajas constantes de acción directa del ozono sobre las moléculas.

Establecida la factibilidad del método, se implementa el ozono como método de tratamiento determinando la demanda de ozono y el tiempo de contacto requerido para realizar una degradación aceptable. En la presente tesis los anteriores parámetros se determinarán en agua destilada.

## **CAPITULO II**

---

## 2. ANTECEDENTES

### 2.1. Presencia de DDT en agua a nivel mundial

La contaminación de agua por pesticidas puede ser por aplicaciones intencionales, por ejemplo para el control de insectos, de malezas y de algas o por no intencionales, como el movimiento del pesticida producida por el viento, durante su aplicación, a través de la erosión del suelo o por efluentes industriales. La extensión de la contaminación y la duración van a depender de las características del agua y de la naturaleza del pesticida.

La persistencia de los pesticidas depende de un gran número de factores como pH, temperatura, vida acuática, sedimento, materia suspendida y solubilidad. Entre los pesticidas orgánicos, el DDT, dieldrín y endrín son los más persistentes, son relativamente insolubles, y son resistentes a la hidrólisis, tienen alto potencial de persistencia y se asocian en sedimentos por grandes periodos. Por ejemplo el DDT y el metoxicloro són resistentes a álcalis y a ácidos.

Muchos estudios indican que sedimentos en lagos, ríos y estanques actuan como fuentes de almacenamiento de pesticidas persistentes. En sedimentos de los ríos Entiat y Wenatchee, Hindin y colaboradores encontraron DDT en concentraciones de 144 mg/kg y 56 mg/kg (Hindin et.al 1964).

Como se mencionó anteriormente, la persistencia es la característica que diferencia a los organoclorados de los demás pesticidas y junto con los mecanismos de transporte (lluvia y aire) hace de estos un problema que se prolonga por varias décadas aún en lugares donde no se ha tenido contacto con ellos.

En los Estados Unidos las altas concentraciones de DDT encontradas en ambientes marinos han conducido a una prohibición total, Europa y Japón han restringido el uso. Considerables cantidades de pesticidas organoclorados se han detectado en las costas del mar mediterráneo (El-dib Badway, 1985). A su vez en el área de "La Plana de Castellón" se han detectado pesticidas organoclorados frecuentemente aldrín y dicofol (Hernandez et.al 1991).

Por otro lado se han encontrado pesticidas en leche humana en Italia, principalmente DDT y sus metabolitos, hexaclorobenceno, hexaclorociclohexano y otros isómeros (Larsen Bo 1994). En México se han realizado análisis que demuestran la presencia de pesticidas organoclorados en canales de bovinos, procedentes del centro y del sureste del país (Jaramillo et.al, 1994).

Sin embargo, a pesar de que su uso en países desarrollados está prohibido, la exportación a países de América Latina ha continuado (ver Tabla 1).

**Tabla 1** Consumo de pesticidas organoclorados para algunos países de América Latina (kg).

País	Periodo			
	1974-1976	1982	1983	1984
Argentina	-	5217	7858	6267
México	59720	22250	13543	10150
Guatemala	28814	-	-	-
Honduras	-	-	393	-
Brasil	-	121760	17120	-

Fuente: Anuario FAO de producción Vol. 39, 1985

En la actualidad existe una tendencia general a la sustitución gradual de los plaguicidas organoclorados por plaguicidas organofosforados y carbámicos, ya que estos últimos no se acumulan en la cadena alimenticia. Sin embargo, debido a su elevada toxicidad para los mamíferos, presentan mayores riesgos en su aplicación que los organoclorados; esto es importante para los países en desarrollo, los que deben adiestrar al personal y proporcionarle los medios adecuados para la aplicación de estos compuestos.

Los plaguicidas organofosforados son el tipo más importante de insecticida usado en los países en desarrollo y probablemente su demanda se duplique en los próximos 15 años (O.M.S, 1990). Igualmente, es muy posible que el uso de los carbamatos se incremente ligeramente mientras que el de los organoclorados disminuya (ver Tabla 2).

**Tabla 2** Demanda estimada en los países en desarrollo para diferentes plaguicidas en el periodo de (1983-1993)\*.

Plaguicidas	Año		
	1983	1988	1993
Organofosforados	438	755	1050
Carbamatos	220	325	415
Organoclorados	100	80	60

\*Millones de dólares (debe recordarse que hay diferencia de precios) Fuente: Control of Pesticide Applications and Residues in Food A Guide and Directory 1986, B.v. Hofsten y G. Ekstro

La persistencia es el resultado de la interacción de muchos factores. Propiedades fisicoquímicas del pesticida como: volatilidad, solubilidad, estabilidad a la radiación ultravioleta, tendencia a absorberse o disolverse sobre tejidos, fácil hidrólisis, sensibilidad a la humedad, potencialidad a polimerizarse con o sin radiación ultravioleta, posible isomerización u otro arreglo molecular, son importantes para que sean persistentes. Las condiciones climáticas tales como viento, lluvia, cantidad e intensidad de luz, temperatura del aire y humedad también afectan la persistencia.

La persistencia en suelos depende de las propiedades físicas, reactividad química, tipo de suelo, humedad, temperatura, microorganismos y formulación del pesticida. En relación al movimiento de pesticidas en suelos, pueden estar involucrados: lixiviación, fijación por coloides del suelo, descomposición química y microbiana, adsorción, fotodescomposición. Se tiene evidencia de que los insecticidas tienden a persistir más tiempo en suelos con alto contenido de materia orgánica. Los pesticidas organoclorados son más persistentes en suelos que los organofosforados o carbamatos. Por ejemplo residuos de malation estuvieron presentes en 0.1 ppm después de 8 días de haberse aplicado mientras que el Aldrín, cuando se aplicó en la misma concentración, persistió por cinco meses en un 40% de la dosis aplicada (Lichtenstein, 1965).

Aquellos pesticidas que persisten en suelo también persisten en agua o en sedimentos de lagos y ríos. Los pesticidas que son muy solubles en agua, fácilmente se hidrolizan y su vida en el agua es corta. El DDT, Aldrín y Dieldrín son muy persistentes en el agua y debido a su pobre solubilidad son muy resistentes a hidrolizarse (Mcewen, 1979).



## 2.2. Situación en México

El problema de plaguicidas en nuestra agricultura, se inicia a fines del siglo pasado. En 1898, ya se utilizaban 38 compuestos químicos entre ellos arseniato de plomo, arsénico blanco, ácido cianhídrico, acetato arsenito de cobre y sulfato de cobre con cal viva. La mayor preocupación de los productores y del gobierno era la protección de las plantas y la belleza del producto y no la seguridad del hombre y del medio ambiente. Así la primera legislación mexicana emitida en 1924 se basó en la necesidad económica de proteger a los productos agrícolas para consumo nacional y aquellos destinados a la exportación. De ésta manera, el combate de plagas se convierte en la acción estratégica más importante para lograr altas cosechas y la aplicación de plaguicidas como la medida más rentable para los intereses económicos del productor. Esto facilitó la introducción de un número creciente de plaguicidas a partir de la década de los años cuarenta.

Es importante destacar que en el país se hicieron grandes esfuerzos para la fabricación y formulación local de numerosos plaguicidas de uso generalizado en extensas regiones de agricultura comercial y en las de buen temporal. La industria de los plaguicidas se desarrolla en el país a partir de 1947 cuando se elaboran los primeros insecticidas inorgánicos. En 1959 se comienza a fabricar los agroquímicos sintéticos, (DDT, hexaclorobenceno), los fungicidas a base de tiocarbamatos y algunos otros productos inorgánicos. Desde entonces, la industria en mención se vió favorecida y creció gracias al cultivo del algodón altamente tecnificado, que requería gran cantidad de plaguicidas. Las buenas condiciones adecuadas para instalar nuevas plantas químicas y la construcción de grandes obras de irrigación que estimulaban el uso masivo de diversos insumos agrícolas, también estimularon la industria de los plaguicidas.

Con el fin de cubrir el déficit y ejercer un mayor control en el mercado de plaguicidas, el Gobierno Federal inició en 1968 un programa de fabricación de DDT, BHC y toxafeno, a través de Guanomex (hoy FERTIMEX). Es importante mencionar que ya entonces tales productos estaban en decadencia en sus países de origen.

Sin embargo, en la obtención de buenas cosechas y abundantes se hace uso de una exagerada aplicación de plaguicidas que trae como consecuencia un grave problema, el de la contaminación ambiental en especial la de cuerpos de agua (potable, residual o el propio oceano). En los párrafos siguientes, se presentan algunos de los casos de contaminación que han ocasionado estos compuestos clorados.

La contaminación por plaguicidas organoclorados, ha generado problemas en la fauna, en los alimentos, en el hombre y en el medio ambiente. A principios de 1982 se dió a conocer en una reunion de especialistas, que en cualquier mercado del Distrito Federal era posible comprar pescados de agua dulce con concentraciones de plaguicidas hasta cien veces más altas que las consideradas como máximas permisibles (**Restrepo, 1988**). En muestras de huevo en Sonora se encontraron concentraciones de 0.008-0.05 ppm de pesticidas organoclorados con un mínimo de dos compuestos por muestra (**Albert et.al 1986**). En un estudio sobre productos lácteos el 100% de las muestras contenían concentraciones de pesticidas organoclorados (**Albert, 1978**). Estudios realizados en la Comarca Lagunera sobre contaminación por plaguicidas organoclorados, revelan que estos persisten en el ambiente a pesar de que oficialmente han dejado de utilizarse en la región .

El intensivo uso de plaguicidas, su toxicidad y su persistencia, también constituyen un grave peligro para los lagos, lagunas y el mar (**Restrepo, 1988**).

La contaminación del agua es un grave problema, los ríos Nazas y Aguanaval que surcan la región, son contaminados por los escurrimientos de agua que provienen de las tierras tratadas con plaguicidas. El efecto de la introducción de estos compuestos en los ríos es notorio y sólo se informa de ello cuando se causa mortandad a peces y aves. Sin embargo, los insectos, pequeños crustaceos y el zooplacton mueren también en grandes cantidades sin importar la más mínima atención pública (Restrepo, 1988).

Otras de las fuentes de agua factibles de contaminar son los mantos acuíferos de la región. En el municipio de Matamoros Coahuila la gente se ha quejado de que el agua potable de algunos pozos sale contaminada (Restrepo, 1988).

Se han encontrado residuos de plaguicidas organoclorados en tejido graso de habitantes de Torreón, del Distrito Federal y de Puebla. Aunque esta presencia de organoclorados no es en cuerpos de agua, es debido a la gran movilidad a través de la cadena alimenticia. En julio de 1987 en Tepatitlán Jalisco, se intoxicaron más de 200 personas por ingerir agua potable contaminada con plaguicidas y fertilizantes. El líquido proviene de la presa el Chiquihuite que abastece a la planta de tratamiento de agua potable. Debido a las lluvias, los residuos de agroquímicos fueron arrastrados hasta la presa, luego a la planta de tratamiento y posteriormente a la red de distribución.

Algunos acuíferos son receptores de las aguas de escurrimiento de los campos agrícolas en donde se aplican agroquímicos. Varios investigadores han denunciado la presencia de plaguicidas en diversas lagunas del Golfo de México y de la Costa del Pacífico. Un buen ejemplo lo constituyen las lagunas y bahías de Sonora y de Sinaloa. En la primera de estas entidades las más importantes económicamente son Bahía de Lobos, Bahía de Tovari y el complejo Yavaros que se integran con las lagunas Yavaros, Moroncarit y

Etchoropo y constituyen la desembocadura del río Mayo. En Sinaloa, la contaminación se presenta en la Bahía de Altata-Ensenada del pabellón, donde desemboca el río Culiacán y la Huizache-Caimanero, receptora de los ríos Presidio y Baluarte.

Se trata de las zonas de explotación del camarón, la especie pesquera más importante para exportación y de la lisa, la caballa, la platija, la mojarra, el robalo y la almeja. Todas son muy susceptibles y pueden acumular los residuos de plaguicidas a través de la cadena alimenticia lo cual es un peligro para la salud de los depredadores y por supuesto del hombre. A fines de los años sesentas, en la Bahía de Lobos y en el dren colector que descarga en ella, a fines de los años sesenta se encontraron peces y aves muertas, tal cosa ocurrió sobre todo en diciembre, enero y junio. Se comprobó la presencia de niveles tóxicos en las aguas y sedimentos de la bahía y el dren. En aquella época se utilizaban grandes cantidades de plaguicidas tales como aldrín, dieldrín, DDT, BHC (hexacloro ciclobenceno) y endrín (Restrepo, 1988).

También en el sistema Lagunar Huizache-Caimanero, se hallaron en 1983 concentraciones significativas de insecticidas organoclorados en camaron, cangrejo, robalo y lisa. Sobresale la presencia permanente del DDT en concentraciones que van de 0.23 ppb en cangrejos hasta 11.13 ppb en lisa (Restrepo, 1998). La poca actividad agrícola que existe cerca del sistema lagunar citado debería implicar concentraciones mucho menores de residuos agroquímicos en los organismos analizados, sin embargo, la poca circulación y la alta evaporación presentes, explican los altos niveles de DDT en las especies analizadas. Las tres especies que forman la base de la pesquería en el golfo de México son el camarón blanco, el camarón café y el camarón rosa. Las formas juveniles de esta especie habitan en las lagunas y estuarios expuestos a una gran contaminación por organoclorados.

Otra de las pesquerías que tiene México es la del ostión, la cual empieza a ser afectada por la gran contaminación de los esteros donde se cultiva. Una de las especies más solicitada en el mercado es *Grassotrea Virginica*, en la cual se comprobó que la exposición a 1 ppm de DDT durante una semana reduce su tasa de crecimiento en un 95% (Restrepo, 1988).

En diversos estudios del Centro de Investigaciones Científicas y Tecnológicas de la Universidad de Sonora, se han detectado plaguicidas en el agua y en la fauna marina, en camarón y lisa principalmente. Se trata de BHC, DDT, DDD, DDE, aldrín y sus isómeros y de Hepóxido Heptacloro. De los compuestos anteriores se siguen utilizando en la agricultura Sonorense endrín y heptacloro. Los demás se dejaron de aplicar oficialmente, pero todavía se localizan residuos de estos plaguicidas en la fauna marina. Investigaciones efectuadas en 1987 por el Instituto Tecnológico de Sonora, en el sistema estuario La Anastacia-San Domingo del valle del Yaqui, demuestran la presencia de altas concentraciones de plaguicidas organoclorados en sedimento y agua.

El valle del Yaqui por ser una zona altamente agrícola demanda una gran cantidad de plaguicidas, que al ser arrastrados por el agua de los sistemas de riego se convierten en aguas residuales que sumado a las aguas municipales e industriales contaminan o degradan la calidad de aguas superficiales como subterráneas.

Según investigaciones de DIEPTISON (Cámara et.al,1992), se han hecho estudios de monitoreo de la contaminación por agroquímicos tanto en pozos de agua subterránea como en agua freática. En relación a los plaguicidas (González, 1991) se detectó lidano, dieldrín y endrín con sus isómeros respectivos en 6 de 8 pozos monitoreados del Valle del Yaqui, los cuales suministran agua potable a comunidades rurales.

En la tabla 3 se muestra como la mayoría de los pozos en los que se detectaron plaguicidas presentaron concentraciones que rebasan las normas Mexicanas de calidad del agua. A su vez también se comparan con las normas de los Estados Unidos, y como se puede observar, son más estrictas; aunque para el dieldrín, la norma Mexicana establece un límite de tolerancia más bajo.

**Tabla 3** Concentración de plaguicidas (mg/L) en ocho pozos de aprovisionamiento de agua potable en comunidades rurales del Valle del Yaqui.

Población	BHC $10^{-5}$	Dieldrín $10^{-6}$	Endrín $10^{-4}$	DDT $10^{-4}$
Mora Villalobos	4.1	4.9	160	ND
Ejido 31 de Octubre	7.2	ND	250	ND
Quetchehueca	8.2	4.0	ND	ND
Altos de Jecopaco	ND	ND	ND	ND
Ejido 16 de Noviembre	ND	0.5	450	470
Ejido Tesopobampo	9.8	ND	ND	ND
Ejido Fco.Villa	4.2	ND	ND	ND
Ejido Cuahutemoc	ND	ND	ND	ND
NORMA MEXICO	2	1	1	1
NORMA USEPA	1	70	0.1	0.1

ND= No detectado, Fuente: Cámara, 1991.

Por otra parte, la cloración de las aguas de bombeo con el propósito de evitar la contaminación por patógenos, podría aumentar peligrosamente la toxicidad de algunos plaguicidas organoclorados. La concentración de plaguicidas es mayor de diciembre a marzo, es decir, en el periodo de máxima superficie cultivada en el distrito de riego.

En el Soconusco no se habían realizado estudios globales de la contaminación agroquímica de las aguas. Sólo hasta 1985 la delegación de la SEDUE, en Chiapas, efectuó uno de contaminación por dichos insumos en los esteros y cuerpos de agua. Los resultados

indicaron la presencia de insecticidas organoclorados tanto en el agua de los esteros como en la de los ríos y pozos.

El Diario Oficial de la Federación el día 3 de enero de 1991 estableció la relación de plaguicidas prohibidos para su importación, fabricación, formulación, comercialización y uso en México de los plaguicidas relacionados en la tabla 4.

Por su alto riesgo para la salud humana, su elevada persistencia y su característica de bioacumulación, el plaguicida DDT sólo podrá ser utilizado por las dependencias del ejecutivo, en campañas sanitarias.

**Tabla 4** Relación de plaguicidas prohibidos

Plaguicida	
Cianofos	Dinitroamina
Cloranil	Dinoseb
Dhcp	Erbón
Dialifor	Formotion
Fumisel	Fluoruroacetato de sodio
Mirex	Kepone
Nitrofen	Monuron
Triamifos	Scharadan
Dieldrin	Propionato de fenil mercurio
Acido 2,4,5-t	

Fuente: Catálogo Oficial de Plaguicidas, 1992

## **CAPITULO III**

---



### 3. TOXICOLOGÍA DEL DDT

Con el fin de disminuir los efectos tóxicos o evitar que ocurran intoxicaciones, se debe conocer la acción tóxica de los plaguicidas organoclorados. Para esto es necesario saber cómo llegan y cómo se transportan en los tejidos, dónde actúan y que funciones comprometen en el nivel celular o molecular. La acción tóxica se produce cuando el plaguicida alcanza el sitio de acción y ocasiona un daño bioquímico que se revela en el organismo vivo mediante un conjunto de síntomas que lo caracterizan.

Los efectos tóxicos provocados por estos compuestos dependen del tiempo de exposición, de los niveles de concentración, de la capacidad de penetración, de la estabilidad, de la distribución, de la persistencia, de la degradación y de las características del organismo afectado: (edad, estado nutricional, sexo, etc.). Estos efectos varían entre compuestos y además entre las diversas formulaciones del mismo ingrediente activo.

Para clasificar los plaguicidas con respecto a su toxicidad aguda, puede emplearse una prueba simple en animales. Inicialmente, antes de autorizar el uso de un plaguicida, era necesario determinar su dosis letal media ( $DL_{50}$ ) esto es: "la cantidad de producto químico necesaria para matar el 50% de la especie a prueba", usualmente la rata de laboratorio. La dosis se aplicaba por vía oral, dérmica o respiratoria. Sin embargo la  $DL_{50}$  no proporciona ninguna información sobre efectos crónicos ni sobre citotoxicidad de un compuesto.  $DL_{50}$  reportadas para el DDT se presentan en la Tabla 5.

En el DDT, los grupos p-clorofenilos (apolares) le permiten solubilizarse en el tejido y la acción tóxica la ejerce el triclorometilo al liberar el ácido hidroclicórico. Este ácido ataca el sistema nervioso central y se acumula en órganos, como hígado, glándulas suprarrenales y el bazo.

Se puede presentar el caso en que un organismo contaminado al utilizar sus reservas se intoxique y el compuesto tóxico pase a través de la cadena alimenticia, se acumule en el mar, reduciendo la fotosíntesis de las algas y por lo tanto el contenido de oxígeno atmosférico (Matolcsy et.al,1988).

En organismos de sangre caliente el DDT es metabolizado a DDD (2,2-bis(p-clorofenil)-1,1-dicloroetano) por la microflora del tracto gastrointestinal (Matolcsy et.al, 1988). Además el DDD es metabolizado a 2,2-bis(p-clorofenil) ácido acético y a sus conjugados glicina y alanina, que son excretados parcialmente en la orina y parcialmente convertido al metabolito (2,2-bis p-clorofenil)acetona, el cual es insoluble en agua.

**Tabla 5** DL<sub>50</sub> para DDT (mg/kg). Determinación en ratas hembras.

Plaguicida	DL <sub>50</sub> Oral	DL <sub>50</sub> Dérmica
DDT	113-118	300 (aceite)

Fuente: OMS, 1990

Las estadísticas sobre intoxicación de humanos, se correlacionan razonablemente bien con los índices de toxicidad aguda de cada plaguicida; siendo mayores para aquellos compuestos que presentan DL<sub>50</sub> más bajas (OMS,1990).

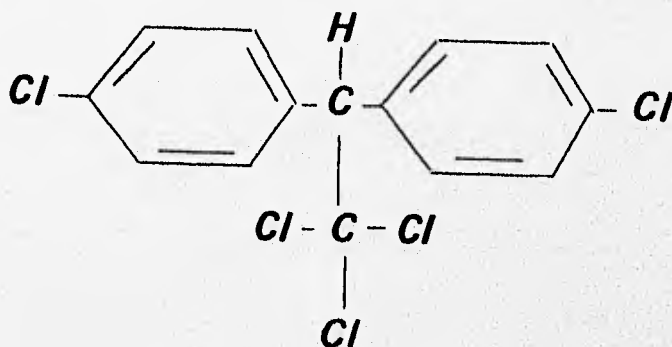
## **CAPITULO IV**

---

#### 4. PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DEL DDT

A continuación se relacionan algunas propiedades físicas y químicas del DDT:

DDT.- Su nombre químico es *p,p*-DDT, en el Chemical abstracts, lo nombra como 1,1-(2,2,2-tricloroetilideno)-bis(4-clorobenceno), otras nomenclaturas que han sido utilizadas son, 1,1,1-tricloro-2,2-bis(*p*-clorofenil)etano, 1,1,1-tricloro-2,2-bis(4-clorofenil)etano y 1,1-bis(4-clorofenil)-2,2,2-tricloroetano. Las formas abreviadas para referirse al DDT son *p,p*-DDT y *o,p*-DDT. Su estructura es la siguiente:



Las tablas 6 y 7 relacionan algunas de sus propiedades físicas y solubilidad en solventes orgánicos

**Tabla 6 Propiedades Físicas**

Propiedad	Cantidad
Peso molecular	354.5 g/mol
Punto de fusión	108.5 - 109 °C
Punto de ebullición	185 °C
Presión de vapor	$1.5 \times 10^{-7}$

**Tabla 7 Solubilidad en Solventes Orgánicos**

Solvente	Solubilidad g/100 ml de solvente
Acetona	58
Etanol	2
Benceno	106
Tetracloruro de Carbono	45
Ciclohexano	116
Etil eter	28
Eter de Petróleo	4-10
Morfolina	No reportada
Piridina	No reportada

Fuente: Montgomery et.al,1990

Solubilidad en agua reportada: 0.04 mg/L a temperatura ambiente (con tamaño de partícula de  $5\mu$ ) y 0.016 mg/L (con tamaño de partícula de  $0.05\mu$ ) (Montgomery et.al,1990).

Es un compuesto cristalino blanco químicamente estable, el grado técnico es una mezcla de varios compuestos similares.

El DDT es un insecticida de acción persistente. Suele ser estable bajo la mayor parte de condiciones ambientales y resistente a su completa ruptura por parte de las enzimas presentes en los microorganismos del suelo y en organismos superiores. Algunos de sus metabolitos, en especial el 2,2-bis(p-clorofenil)-1,1-dicloroetileno, p,p-DDE, posee una estabilidad igual, o mayor que la del compuesto de origen.

El DDT es una mezcla de los siguientes isómeros o,p-DDT, p,p-DDT, o,o-DDT. El p-pDDT representa el 70% del producto, es resistente a la luz, oxígeno atmosférico y a ácidos débiles inorgánicos, pero es rápidamente descompuesto a p,p-DDE y p,p-DDA (2,2-bis(p-clorofenil)ácido acético) por la acción de altas temperaturas o luz ultravioleta con la eliminación de ácido hidrocórico. El o,p-DDT es convertido a o,p-DDE (Matolcsy et.al,1988).

## **CAPITULO V**

---

## 5. METODOLOGÍAS DE TRATAMIENTO

En la eliminación de cualquier contaminante presente en el agua, se tienen que evaluar diferentes métodos y comparar sus eficiencias de remoción. En la literatura se registran algunos métodos de remoción del DDT, entre los cuales están: cloración, coagulación-floculación, carbón activado y ozonación. A excepción del ozono, estos métodos forman parte de un proceso convencional. El método de ozonación será expuesto en el capítulo 6.

### 5.1. Carbón Activado

Por su capacidad absorbente, el carbón activado tiene la habilidad de retener moléculas como: gas, iones metálicos y moléculas orgánicas. Por lo tanto hay una transferencia de masa de la fase líquida o de la fase gaseosa a la superficie del sólido.

La capacidad de adsorción del carbón activado depende de los siguientes parámetros:

- a) Del área superficial específica (600 a 1200 m<sup>2</sup>/g).
- b) De la naturaleza del enlace absorbente-absorbato.
- c) Del tiempo de contacto entre el sólido y el soluto.

El carbón activado retiene principalmente a moléculas ligeramente polares y pesos moleculares relativamente altos. Las principales aplicaciones del carbón activado son:

- a) En el tratamiento de agua potable. En este caso retiene compuestos orgánicos disueltos, microcontaminantes (pesticidas, sustancias que imparten olor y sabor) y trazas de ciertos metales pesados.

b) En el tratamiento de agua residual. Cuando el efluente no es biodegradable o cuando contiene elementos tóxicos orgánicos.

c) En el tratamiento terciario de aguas municipales e industriales. En este caso retiene materia orgánica disuelta, la cual ha resistido el tratamiento biológico y además remueve la mayor parte del (COD) carbono orgánico disuelto.

Una propiedad del carbón activado es su acción catalítica particularmente sobre la oxidación del cloro libre del agua. Este es un método usado para la decloración de agua sujeta a un excesivo tratamiento por cloro (**Water Treatment Handbook 1991**).

El carbón activado esta disponible en dos formas, carbón en polvo (PAC) y carbón granular (GAC).

El PAC toma la forma de gránulos con un tamaño de entre 10 y 50 micrómetros y su uso es generalmente combinado con un tratamiento de clarificación. Este es añadido continuamente al agua junto con agentes floculantes.

Existen pocos datos sobre la remoción de DDT con carbón activado, en la tabla 8 se presentan las remociones obtenidas con carbón activado granular y en polvo, aunque no se especifica las características del agua en que esta presente el DDT.

**Tabla 8** Remoción de DDT por Carbón Activado

Activado	Porcentaje de Remoción
PAC	90-100
GAC	>99

Fuente: Robeck et.al, 1965



## 5.2. Coagulación Floculación

Otro método para degradar al DDT es el proceso de coagulación-floculación. La coagulación es la desestabilización de partículas coloidales, por la adición de un agente químico conocido como coagulante que puede ser:

- Sales de aluminio
  - sulfato de aluminio
  - cloruro de aluminio
  - sulfato de aluminio más carbonato de sodio
  - aluminato de sodio
  - polímeros de aluminio
  
- Sales de hierro
  - cloruro férrico
  - cloruro férrico más cal
  - sulfato férrico
  - sulfato férrico más cal
  - sulfato ferroso
  - sulfato ferroso más cloro
  - sulfato ferroso más cal
  - mezclas de  $Al^{3+} / Fe^{3+}$
  - sulfato de cobre

La floculación es la aglomeración de partículas desestabilizadas en microflóculos, por la adición de:

- Floculantes inorgánicos
  - sílica activada
  - aluminosilicato
  
- Floculantes orgánicos
  - polímeros naturales
  - alginatos

El proceso de floculación-coagulación facilita la remoción de sólidos suspendidos y coloides. Los coloides son partículas que no pueden sedimentar naturalmente.

Los factores que determinan la estabilidad de suspensiones coloidales son:

Fuerzas de atracción de Van der Waals

Fuerzas de repulsión electrostática

La estabilidad depende de estas dos fuerzas. Por lo tanto hay que desestabilizar la suspensión, para esto hay que promover la aglomeración de los coloides, reduciendo las fuerzas de repulsión electrostática.

Gordon y colaboradores evaluaron los métodos de remoción de cloración, coagulación, y ozonación comparando las diferentes eficiencias de DDT. Este estudio se hizo en aguas del Little Miami River (E.U). Los resultados se presentan en la tabla 9

**Tabla 9** Remoción de DDT por tres procesos diferentes

Proceso	[DDT] ( $\mu\text{g/L}$ )	Dosis ( $\text{mg/L}$ )	Porcentaje de Reducción de DDT
Cloración	1	8	< 10
		50	< 10
Coagulación-Floculación (Sulfato de aluminio- sílica activada)	1	NR	98
		25	97
Ozonación	20	11	< 10
		36	30

Fuente: Robeck et.al, 1965 NR= No reportado

El agua del estudio mencionado tiene las siguientes características presentadas en la Tabla 10.

**Tabla 10** Características del agua del Little Miami River

Característica	Rango
Turbiedad	5-250
Temperatura	2-27°C
pH	7.3-8.5
Alcalinidad como CaCO <sub>3</sub>	85-310 mg/L
Dureza como CaCO <sub>3</sub>	130-330 mg/L
COD disuelto	5-35 mg/L
Cloro orgánico	<0.000013->0.009 mg/L
Azufre orgánico	<0.0001-0.0063 mg/L

Fuente: Robeck, et. al. 1965.

De acuerdo a las remociones reportadas, el cloro se descarta como un proceso de remoción efectivo del DDT.

En la tabla 11 se presentan las ventajas y desventajas entre el carbón activado y el proceso de coagulación-floculación.

**Tabla 11** Ventajas y desventajas para la remoción de DDT con carbón activado y coagulación-floculación.

Proceso	Ventajas	Desventajas
Carbón Activado	Alta eficiencia de remoción	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Altos costos de capital</li> <li>-Regeneración del carbón que ha perdido su capacidad de adsorción, por lo tanto aumentan los costos.</li> <li>-El DDT no se degrada, solamente pasa de una fase a otra.</li> <li>-En la regeneración se puede contaminar el aire ambiente.</li> </ul>
Coagulación Floculación	Alta eficiencia de remoción	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Al igual que el carbón activado, no hay degradación sólo pasa de una fase a otra.</li> <li>-Se tienen que tratar posteriormente los lodos que han sedimentado después del tratamiento.</li> </ul>

Fuente: A.W.W.A, 1987

En la figura 1 se presenta un esquema de tratamiento con carbón activado y coagulación-floculación.



**Proceso de coagulación - floculación**



**Aplicación de carbón activado**

**Figura 1** En la parte superior se muestra una aplicación de coagulación-floculación y en la parte inferior una aplicación de carbón activado

## **CAPITULO VI**

---

## 6. OXIDACIÓN POR MEDIO DE OZONO

### 6.1. Antecedentes

La habilidad del ozono como desinfectante de agua contaminada fue reconocido en 1886 por Meritens (*Ozone in Water Treatment, 1991*). En 1889, el químico francés Marius Paul Otto empezó estudios sobre ozono en la universidad de París. La primera aplicación a escala industrial, del ozono en el tratamiento de agua, fue en 1893 en Holanda. A partir de ese momento, en Europa se extendió su aplicación. Durante la primera guerra mundial se descubrió el cloro el cual sustituyó al ozono debido a su costo más bajo.

Después de la segunda guerra mundial, el ozono vuelve a utilizarse en el tratamiento de aguas. Las aplicaciones del ozono tenían como objetivo la desinfección y el control del olor y el sabor. Además en la mayoría de los casos era la última etapa del tratamiento. En 1960 se da una amplia introducción de nuevas aplicaciones para el ozono y algunas requerían que él fuera añadido durante las etapas tempranas de tratamiento, dando origen al término preozonación. En Francia y Alemania durante los años sesenta el ozono fue usado específicamente para oxidar hierro y manganeso.

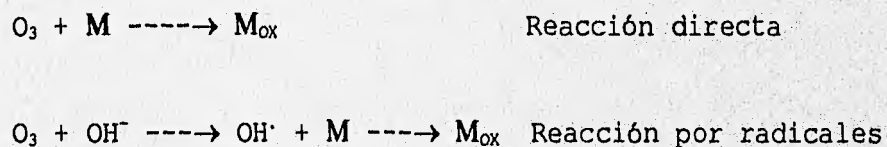
Durante la mitad de los años sesentas, los efectos de coagulación del ozono fueron explotados. En Escocia y en Francia se hicieron observaciones de que el ozono causaba floculación espontánea durante el contacto con el agua, lo cual conduce al desarrollo del proceso de micelización-desmicelización, una aplicación temprana del ozono para aumentar la remoción de partículas. Los procesos de coagulación con ozono han evolucionado en aplicaciones modernas de preozonación para el control de la turbiedad (*Ozone in Water Treatment, 1991*). Al mismo tiempo, el ozono fue usado en Alemania y

Suiza para oxidar ciertos microcontaminantes específicos, en particular compuestos fenólicos y varios pesticidas. Las más recientes aplicaciones del ozono son para desinfección de subproductos, control y estabilización biológica o minimización del crecimiento potencial microbiológico en el agua.

El descubrimiento de trihalometanos como subproductos de cloración en 1973, la promulgación de un estándar en U.S.A. en 1979 y la promulgación de la Comunidad Económica Europea proporciona las razones para su particular aplicación.

## 6.2. Características del ozono

En solución acuosa, el ozono puede actuar sobre varios compuestos en dos formas: Reacción directa con el ozono molecular o Reacción indirecta por medio de radicales formados cuando el ozono se descompone en el agua. En la figura 2, se presenta el esquema respectivo.



(M: contaminante,  $\text{M}_{\text{ox}}$ : contaminante oxidado)

**Figura 2** Forma de reaccionar del ozono (Ozone in Water Treatment, 1991).

Las dos formas de reaccionar del ozono tiene las siguientes características:



Reacción en forma directa:

- 1.-Las velocidades de reacción son de primer orden con respecto al ozono y al sustrato.
- 2.-El ozono es un oxidante altamente selectivo.
- 3.-Para muchos sustratos la constante cinética esta en el rango de  $10^{-3}$  a  $10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ .
- 4.-La formación de productos, cambia con la dosis. Pero principalmente caen en el rango de aldehidos, cetonas, ácidos e incluso polímeros.

Reacción en forma indirecta por radicales OH:

- 1.-En agua los radicales  $\text{OH}^\cdot$  son los principales oxidantes secundarios producidos por la descomposición del ozono.
- 2.-Los radicales OH son producidos por reacciones en cadena donde el  $\text{OH}^\cdot$  y  $\text{OH}_2^\cdot$  actúan como iniciadores. Algunos solutos orgánicos actúan como promotores, pero el bicarbonato y algunos compuestos orgánicos actúan como inhibidores de la descomposición del ozono.
- 3.-En pocos casos, los subproductos de oxidación de microcontaminantes han sido identificados. En general los subproductos de estas reacciones son diversos y complejos de identificar y cuantificar (Stucki, 1988).

En solventes orgánicos, se han observado tres tipos de acción del ozono: dipolo, como agente nucleofílico o electrofílico (Bailey, 1978).

Cuando actúa como dipolo, reacciona interaccionando con los dobles enlaces de las moléculas formando un ozónido. En solventes protónicos, como el agua, este ozónido se descompone en un compuesto carbonilo (aldehído o cetona) y un zwitterion (compuesto con carga positiva y negativa) que fácilmente se descompone a un

hidroxi-hidroperóxido que a su vez se descompone en un compuesto carbonilo y peróxido de hidrógeno.

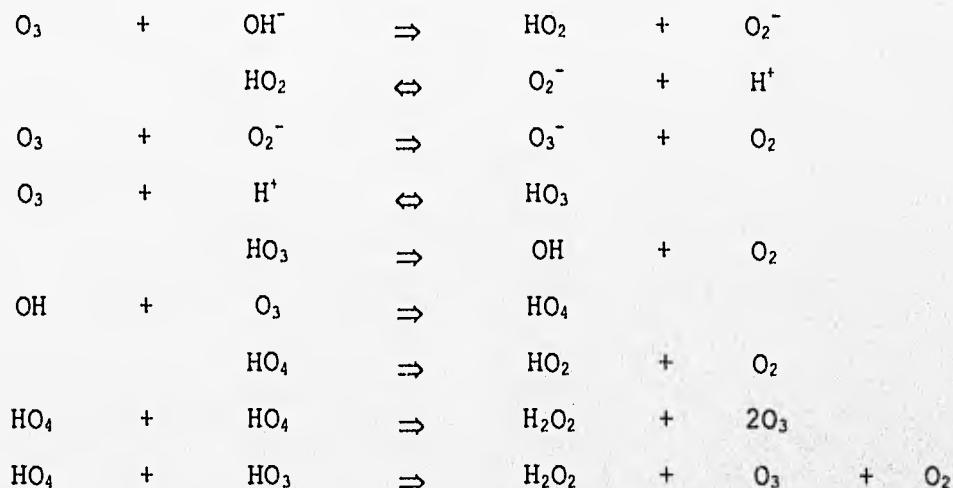
La reacción electrofílica del ozono se lleva a cabo sobre sitios con fuerte densidad electrónica. Por ejemplo, en compuestos aromáticos sustituidos con grupos donadores de electrones (OH, NH<sub>2</sub>) los carbonos localizados en posiciones orto y para son altamente reactivos con el ozono. Por el contrario los aromáticos sustituidos con compuestos de baja densidad electrónica reaccionan debilmente con el ozono. En este caso el ataque inicial de la molécula de ozono toma lugar principalmente en la posición meta la cual es menos activa.

La reacción nucleofílica se encuentra sobre sitios moleculares que muestran un déficit de electrones. En resumen, las reacciones de ozono molecular son extremadamente selectivas y limitadas a aromáticos insaturados y compuestos alifáticos.

### **6.3. Estabilidad del ozono**

La estabilidad del ozono en agua es afectado por el pH, luz ultravioleta, materia orgánica y tiempo de dosificación. Por ejemplo a un pH de 1,85 el orden de reacción de descomposición de ozono en agua destilada, con respecto al ozono, cambia de 2 a 1 a 0 para un periodo de ozonación de 15 minutos, mientras que a las mismas condiciones anteriores pero a un pH de 6.65 el orden de reacción cambia de 3 a 2. Por otro lado cuando se dosifica por periodos de 30s y 15s, muestran un orden de reacción de 2 sin ningun cambio, mientras que para un periodo de 5 minutos de dosificación hay una transición en el orden de reacción de 2 a 1 (Minchew et.al,1987).

La descomposición del ozono es un proceso en cadena (Weiss 1935; Staehelin et.al 1984) según el siguiente esquema de reacción, figura 3.



**Figura 3** Descomposición del ozono en agua

Según este mecanismo, los radicales  $\text{OH}^-$  son los iniciadores de la descomposición del ozono. De hecho hay una amplia variedad de compuestos que son hábiles de iniciar, promover o inhibir el proceso de descomposición por radicales.

Los iniciadores son aquellos compuestos capaces de inducir la formación del ion superóxido  $\text{O}_2^-$  de una molécula de ozono. Son compuestos inorgánicos como, iones hidroxilo  $\text{HO}^-$ , iones hidroperóxido y algunos cationes y compuestos orgánicos como el ácido glioxílico, el ácido fórmico y sustancias húmicas. La luz ultravioleta, a 237 nm, también induce la descomposición de radicales .

Los promotores son especies capaces de regenerar el anión superóxido,  $\text{O}_2^-$ , del radical hidroxilo. La velocidad a la cual el

superóxido reacciona con el ozono es muy grande comparada con otros solutos presentes. Algunos promotores son los grupos arilo, el ácido fórmico, el ácido oxálico, los alcoholes primarios los ácidos húmicos y los fosfatos (Staehelin et.al, 1985).

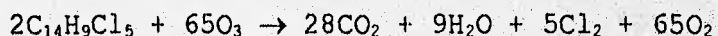
Los inhibidores son compuestos capaces de consumir radicales OH sin regenerar el anion superóxido. Algunos inhibidores más comunes incluyen iones bicarbonato y carbonato, grupos alquilo, alcoholes terciarios y sustancias húmicas (Hoigne et.al, 1985).

De acuerdo a lo expuesto en los párrafos anteriores, se puede concluir que en medio acuoso el pH afecta la estabilidad del ozono, de tal manera que a pH alto el tiempo de vida es corto (2.5 horas a pH de 6.65, mientras que a pH de 1.85 es de 14 horas) (Minchew et.al, 1987).

Con el fin de obtener un adecuado rendimiento de la aplicación del ozono en el tratamiento de agua es necesario conocer las características químicas de esta última. En la figura 4 se ilustra el punto de aplicación del ozono en un proceso de tratamiento.

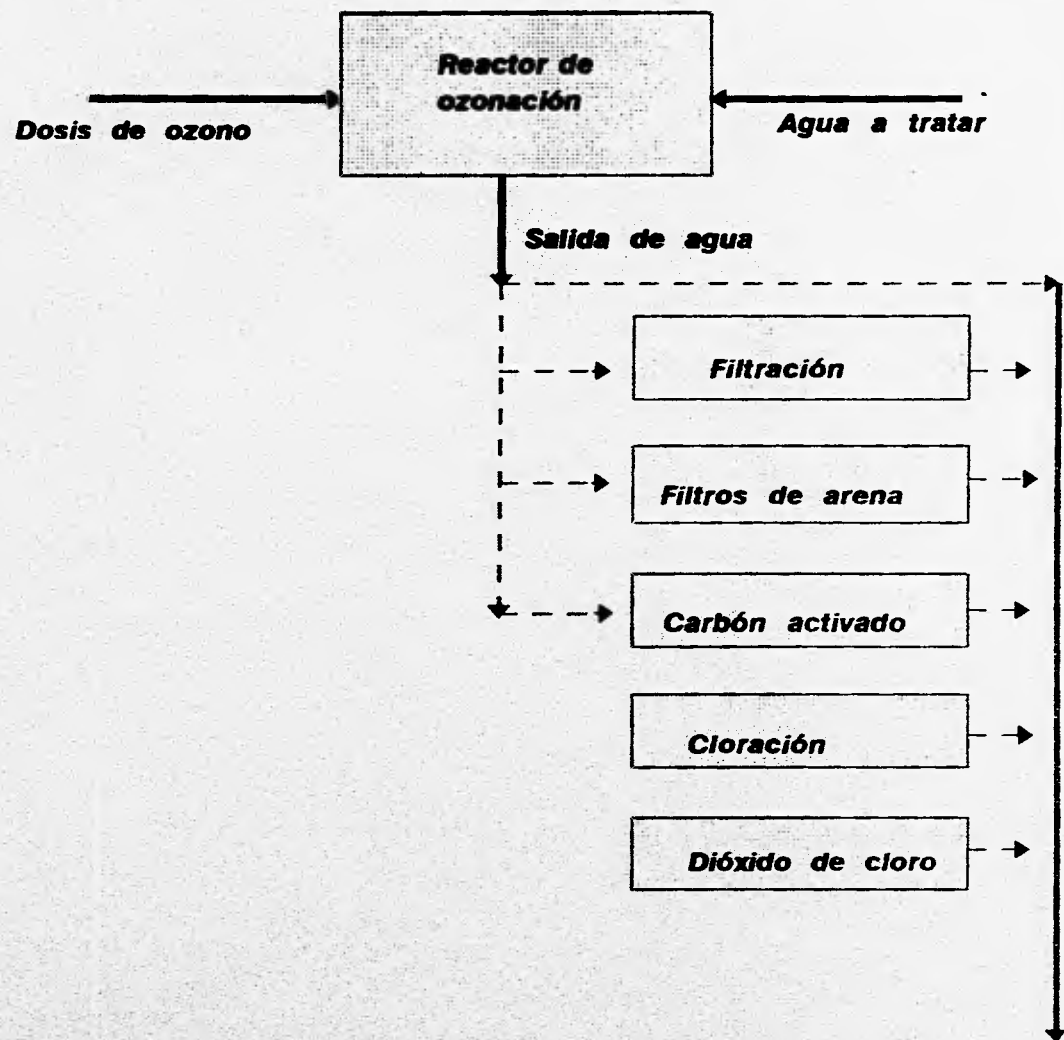
En los procesos convencionales de ozonación para agua potable y agua residual se emplea una dosis del orden de miligramos de ozono por litro de agua. El tiempo de residencia del agua en el reactor está en el rango de 100 a 1000 segundos. El proceso de tratamiento es seguido generalmente por más pasos de tratamiento (Stuki, 1988).

La reacción del DDT y el ozono es la siguiente:



por lo tanto estequiométricamente se necesitan 4.4 mgO<sub>3</sub>/mg de DDT (Rice Rip et.al, 1976).

Algunos autores reportan las siguientes degradaciones con ozono sin especificar el tipo de agua ni condiciones de esta ver tabla 12.



**Figura 4** Proceso de tratamiento con ozono, la dosis aplicada oscila entre 1 mg/l y 10 mg/l, el tiempo de contacto entre 100s y 1000s y la concentración de ozono en el agua de 0.5 mg/l y 5 mg/l.

**Tabla 12** Oxidación reportada de DDT por ozono

Referencia	Conc. de Pesticida (mg/L)	Dosis de ozono (mg/L)	Porcentaje de remoción
Robeck et.al	20	11 - 36	<10 - 30
Gardiner, Montgomery 1968	2	11.7 - 38.2 (ozono absorbido)	73 - 93
Hoffman Eichelsdorfer	2 (agua/acetona 90:10)	4 - 17	3 - 78

Fuente: Reynolds G., et.al, 1989

#### 6.4. Toxicidad

El ozono ha sido considerado como un contaminante peligroso, los efectos toxicológicos se deben a su gran reactividad y a su potencial redox de 2.07 V. Por lo tanto es capaz de oxidar numerosos compuestos bioquímicos, incluyendo ácidos grasos insaturados, aminoácidos, nucleótidos, flavinas y proteínas (Carmichael et.al, 1982). La reacción más importante es la producción de radicales altamente reactivos de corta vida, los cuales reaccionan con enlaces insaturados en membranas lipídicas.

El ozono inicialmente ataca al pulmón causando edema pulmonar acompañado por hemorragia capilar e inflamación del tracto respiratorio. Una prolongada exposición atraviesa los alveólos, y causa intoxicación en las células de la sangre y a proteínas.

En la tabla 12 se observa cómo a medida que aumenta la concentración del ozono en el ambiente, éste se vuelve más nocivo e incluso fatal (Polymetrics, 1994). Es importante conocer estas concentraciones cuando se esté trabajando ya sea directamente con él o en lugares cercanos, de aquí la importancia de tener un buen

sistema de eliminación de ozono. En la tabla 13 se presenta su toxicidad.

**Tabla 13 Toxicidad del Ozono**

Nivel	Concentración (mg/L)	Duración de Exposición tiempo	Efecto
Aceptable	0.010 - 0.04	-	olor
	0.1	-	Irritación en ojos, nariz y garganta.
	0.1	8 hrs promedio	"
Peligroso	>0.1	pocos minutos	Dolor de estómago Respiración disminuida.
	0.250 - 0.5	2-5 hrs	Función reducida del pulmon e inhabilidad para el trabajo (para personas enfermas del corazón y de los pulmones).
	0.3	máximo 15 minutos	"
	0.4	2 hrs	Disminuye la función del pulmón.
	>0.6	2 hrs	Dolor de pecho y tos.
	1	1-2 hrs	Irritación del pulmón, severa fatiga.
	>1.5	2 hrs	Habilidad reducida para pensar claramente, tos continua y cansancio que podría durar hasta por 20 semanas. Severa irritación del pulmón.
Crítico	9	intermitene	Neumonía severa.
	10		Inmediatamente peligroso a la vida y la salud.
	11	15 minutos	Inconciencia rápida.
	50	30 minutos	Riesgo fatal.

Fuente: Polymetrics, 1994

## 6.5. Propiedades físicas y formación del ozono

El ozono es una molécula poco estable, se descompone rápidamente a medida que aumenta la temperatura. En recipientes cerrados, en aire seco y a temperatura ambiente, la vida media del ozono se encuentra en el rango de 20 a 100 horas (Manley et.al 1967). A 120°C la vida media se reduce al rango de 11 minutos a 112 minutos y a 250°C su vida media es de 0.04 a 0.4 segundos.

En la tabla 14 se presentan algunas propiedades físicas del ozono:

**Tabla 14 Propiedades Físicas**

Propiedad	Cantidad
Peso Molecular	48.0 g/mol
Punto de ebullición	-111.9 °C
Punto de fusión	-251.0
Densidad del gas	2.144 g/L

En comparación con el oxígeno el ozono es 1.5 veces más denso y 13 veces más soluble en agua (McCarthy J.et.al 1974).

La reacción de generación de ozono es reversible y un aumento en la temperatura causa una disminución de este. Es importante tener un buen control de la temperatura en el generador a través de un buen sistema de eliminación de calor.

La reacción de formación de ozono es:



Desde el punto de vista termodinámico, el ozono no puede ser licuado por compresión. Disuelto en oxígeno líquido arriba del 30%



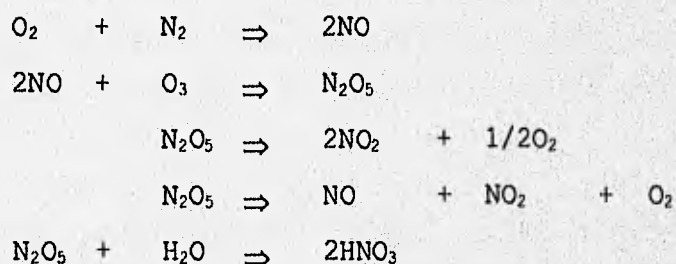
es relativamente seguro, mientras que a más del 72% de ozono en peso es explosivo. Se ha intentado la conservación del ozono en freón pero su aplicación al tratamiento de agua se vuelve un problema. Por todo lo anterior, en el proceso de tratamiento de agua, el ozono debe ser generado en el lugar donde se utilizará.

Las formas de generar el ozono son:

- por descarga de corona
- por generación fotoquímica
- por generación electrofílica
- por generación radioquímica

La primera es la más común y consiste en aplicar una descarga eléctrica al gas ya sea aire seco u oxígeno. Más adelante se explicará.

La generación del ozono es a partir de aire, por lo tanto, en la generación la humedad tiene que ser eliminada. Debido a que el aire contiene nitrógeno, éste reacciona con el oxígeno para formar óxidos nitrosos. Si hay agua presente se produce ácido nítrico el cual genera problemas de corrosión. El esquema de esta reacción se presenta en la figura 5.



**Figura 5** Reacción de formación de ácido nítrico en el generador de ozono.

## **6.6. Sistema de Ozonación**

Un sistema de ozonación requiere de las siguientes etapas:

- a) Preparación del gas de alimentación.
- b) Generación de ozono.
- c) Contactor de ozono.
- d) Equipo para la destrucción de ozono escapado en el contactor.

En cualquier proceso de tratamiento , los cinco componentes anteriores siempre estarán presentes; la selección y el diseño de cada equipo está en función del objetivo deseado, de los parámetros de diseño (dosis, tiempo de contacto, calidad del agua a tratar, demanda de ozono), de los aspectos económicos, etc.

### **6.6.1. Preparación del gas de alimentación**

El gas suministrado a un generador de ozono puede ser:

- a) Aire.
- b) Oxígeno de alta pureza.
- c) Oxígeno de alta pureza reciclado.
- d) Aire enriquecido con oxígeno.

Cada uno de ellos tiene sus ventajas dependiendo de las metas de aplicación y equipo propuesto. A continuación se presentan los factores que se deben considerar en la selección del gas:

- Demanda de ozono.
- Requerimiento de mantener un residual en desinfección.
- Capacidad inicial y crecimiento proyectado del sistema;
- Sofisticación del personal, encargado del mantenimiento y operación (Rosen et.al, 1976).

En la tabla 15 se presenta un resumen de las ventajas y desventajas del uso de los diferentes gases de alimentación.

**Tabla 15** Ventajas y desventajas de distintos gases de alimentación

Gas alimentado	Ventajas	Desventajas
Aire	Sistema comunmente usado, aplicable a sistemas grandes y pequeños.	Alto consumo de energía específica (Kwh/KgO <sub>3</sub> ), requerimiento de gran manejo de gas. Máxima concentración de ozono 2.5% en peso.
Oxígeno de alta pureza	Aproximadamente el doble de capacidad de producción de un generador dado, bajo consumo de energía específica. Con concentraciones de ozono (5 a 8%), por lo tanto mayor transferencia de gas, bajos requerimientos de gas.	Mayor atención a la seguridad y selección de materiales. El diseño del contactor requiere atención especial.
Oxígeno de alta pureza reciclado	Ahorro de oxígeno. Altas concentraciones de ozono, arriba del 10%.	Consideraciones especiales del gas de preparación para reciclar contaminantes y concentraciones altas de oxígeno. Asociado a altos costos de operación y capital. No es exitoso en aplicaciones de agua en Estados Unidos.
Aire enriquecido con oxígeno	Proporciona flexibilidad en satisfacer demandas de ozono	No hay aplicaciones de operación en Estados Unidos; hace muy complejo operar la planta.

Fuente: Ozone in Water Treatment, 1991

La calidad del gas de alimentación es crítico para el buen desempeño de cualquier sistema de generación de ozono. Para una exitosa operación con un mínimo mantenimiento, el gas de alimentación ya sea aire u oxígeno, debe estar extremadamente seco, libre de partículas, hidrocarburos, y otros contaminantes y relativamente frío. Esa es la función del sistema de preparación de gas de alimentación.

La humedad impacta a la producción de ozono; este puede reaccionar con los óxidos de nitrógeno para formar ácido nítrico y causar subsecuente daño al generador por corrosión. El contenido de humedad se expresa por el punto de rocío "temperatura a la cual la humedad empieza a condensar a una presión dada" (**Ozone in Water Treatment, 1991**).

El punto de rocío debe ser establecido a presión ambiente, debido a que la capacidad de retener humedad varía inversamente con la presión. En las aplicaciones del ozono, el punto de rocío del aire a ozonar debe ser extremadamente bajo. En la actualidad los sistemas de ozono están siendo diseñados  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; para propósitos de operación,  $-60^{\circ}\text{C}$  se considera como aceptable.

Las partículas y otros contaminantes (ya sea orgánicos o inorgánicos) causan problemas en diferentes puntos a lo largo del sistema de ozonación; los compresores deben ser protegidos con filtros, los desecadores deben ser protegidos de hidrocarburos y polvo los cuales pueden bloquear los poros, y reducir la capacidad de retención de humedad. Además, debido a que el generador actúa como un precipitador electrostático, partículas e hidrocarburos atacarían la superficie dieléctrica. Finalmente los difusores de burbujeo ( en caso de ser usados) deben ser protegidos para evitar que se tapen.

### 6.6.2. Generación

El ozono es producido haciendo pasar aire u oxígeno (o una mezcla de ambos) entre dos electrodos que tienen un potencial de corriente alterna. Para asegurar una completa descarga, uno de los electrodos o ambos es cubierto con un material dieléctrico para formar una superficie equipotencial; la diferencia de potencial aplicada entre los dos electrodos dependerá de la naturaleza y espesor del dieléctrico usado, de la separación de los electrodos (garganta), de la presión de operación. Generalmente el voltaje aplicado es de 6000 a 18000 Volts.

A una diferencia de potencial dada, la eficiencia del generador depende principalmente de la forma geométrica, de sus partes componentes, de la temperatura y de la presión del gas.

La producción de ozono depende de la potencia aplicada y del flujo del gas de alimentación. Bajo condiciones normales (1 atmósfera y 0 °C) la energía específica requerida para producir un Kg de ozono es:

-Para aire: de 13 a 18 Kwh/Kg para generar una concentración de 18 mg/l de ozono en fase gas.

-Para oxígeno 6 Kwh/Kg para generar una concentración de 70 mg/l de ozono en fase gas.

Para evitar la descomposición del ozono a oxígeno, el generador debe tener un sistema de enfriamiento capaz de retirar el calor generado al suministrar la energía eléctrica.

### **6.6.3. Equipos generadores de ozono**

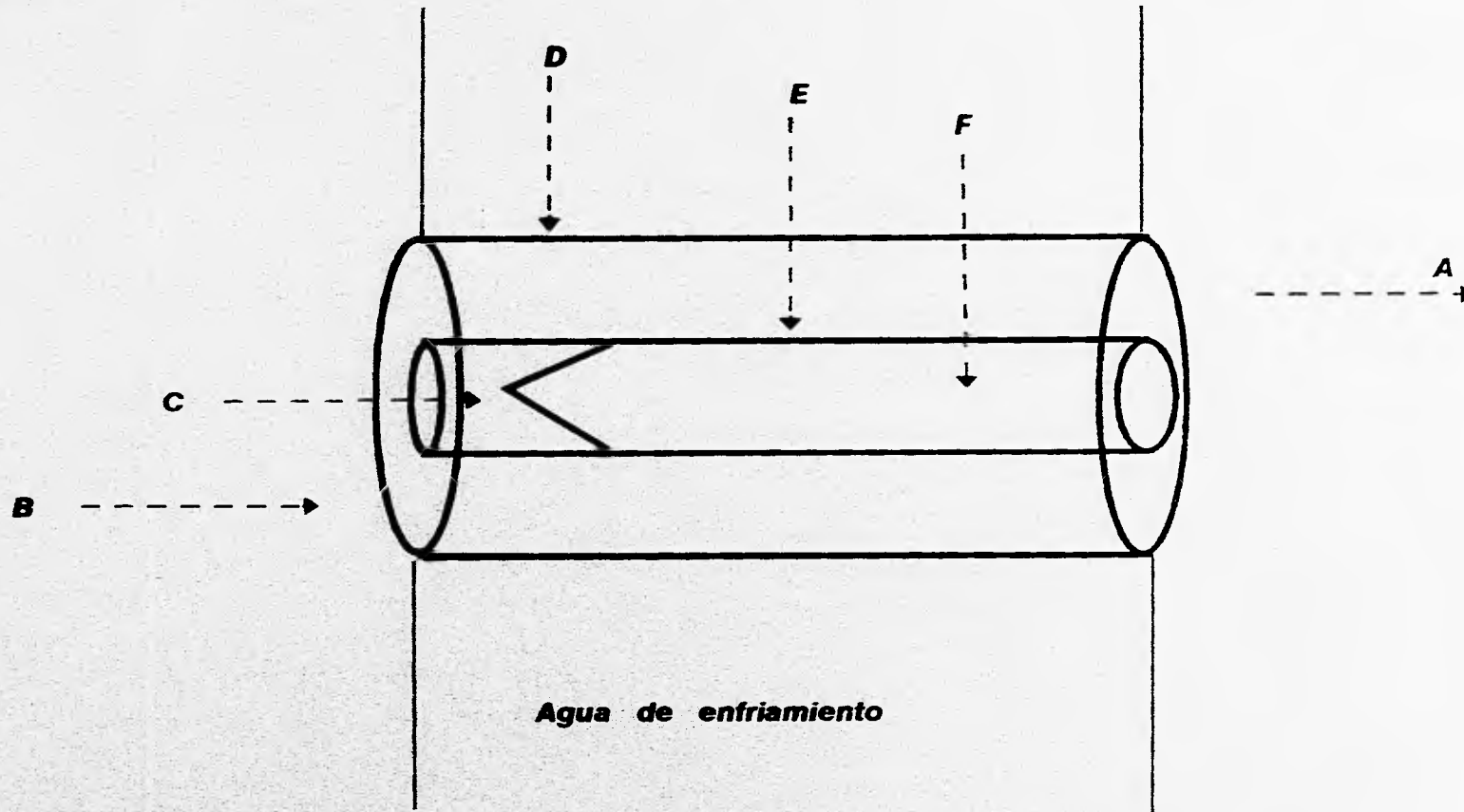
En la actualidad los generadores son exclusivamente de forma tubular ya sea de tubo abierto o tubo cerrado. En los generadores de tubo abierto son difíciles de enfriar y no se obtiene buena productividad. La mayor eficiencia que se ha logrado con los generadores de tubo cerrado. Estos constan de dos electrodos concéntricos separados por un tubo dieléctrico, y es el tipo de generador más encontrado, en la figura 6 se presenta un diagrama.

Los generadores de tipo horizontal, hechos por la firma Degremont consisten de un tubo exterior de acero inoxidable encerrando a un tubo horizontal dieléctrico, el cual esta cerrado al final. El tubo exterior es enfriado con agua y actua como electrodo a tierra; el electrodo de alto voltaje está formado por la cara interna del dieléctrico y está recubierto con aluminio puro. El tubo interno esta centrado dentro del externo por medio de espaciadores para asegurar una descarga constante (**Water Treatment Principles and Design, 1985**). El ozono es producido en el espacio anular entre el tubo interno y el externo.

### **6.6.4. Cámaras de contacto**

El contacto entre el ozono y el agua a tratar es un elemento muy importante para una instalación y debe diseñarse de tal manera que maximice la transferencia del ozono gaseoso a la fase líquida. Esto se consigue con una buena combinación de la cámara de contacto y un eficiente mecanismo de difusión.

- A: Salida de gas ozonado**
- B: Entrada de gas a ozonar**
- C: Alto voltaje**
- D: Electro de acero inoxidable**
- E: Dieléctrico**
- F: Electrodo**



**Figura 6 Diagrama de un generador de ozono tubular**

Los sistemas de reacción pueden estar limitados por la transferencia de masa o por la cinética de reacción. Si la reacción es muy rápida (con una constante de velocidad en el rango de  $10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ), la velocidad de transferencia del ozono gaseoso a la fase líquida será el paso controlante y se requiere un alto coeficiente de transferencia de masa el cual se logra con contactores en U ). En el caso contrario cuando la reacción es muy lenta (un valor más pequeño de  $10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ), el sistema está limitado o controlado por la cinética de reacción y se pueden usar difusores de burbujeo, con o sin agitación mecánica.

La experiencia muestra que la (ET) eficiencia de transferencia es más sensible a cambios en el flujo de gas que a la concentración en el gas portador. Esto es importante e implica que un incremento en el flujo de gas, podría no resultar en un incremento lineal de la cantidad de ozono absorbido.

Los factores que afectan la ET son: presión, temperatura, tamaño de burbuja, características de flujo, concentración de ozono y demanda de ozono en el agua (**The Handbook of Chlorination, 1992**)

La eficiencia de la transferencia del ozono a la fase gaseosa también es afectada por la calidad del agua. Cuando está muy contaminada se pueden tener propiedades fisicoquímicas que disminuyen la difusividad y el coeficiente de transferencia de masa.

#### **6.6.5. Características del contactor que afectan la ET**

El ingeniero de diseño, debe tener presente que el comportamiento hidráulico y la profundidad del difusor son importantes para obtener una buena ET.



A continuación se presentan algunos criterios que ayudan al diseño de equipo con adecuada ET.

Para plantas localizadas al nivel del mar, se recomienda que la profundidad del contactor para difusores sea de 5 a 6 metros. Para un difusor de disco poroso de  $0.04 \text{ m}^2$ , el flujo no debe ser excedido de  $3.4 \text{ m}^3/\text{s}$ . Cada uno de estos discos deben sujetarse con soportes de acero inoxidable y sellarse con materiales resistentes al ozono (como Teflón). Los difusores deben producir burbujas de 2-3 mm de diámetro y tener buena permeabilidad. Los discos generalmente están localizados de 15 a 30 cm de la base del contactor. El patrón de flujo del gas debe oponerse a la dirección del flujo del líquido y la localización de los difusores es importante. El punto inicial de aplicación de ozono requerirá más difusores y depende de la demanda inmediata de ozono (**The Handbook of Chlorination, 1992**).

## **CAPITULO VII**

---

## 7. COSTOS

El requerimiento de capital para la construcción y equipo del sistema de ozonación, varía con el tamaño de la planta, tipo de operación y momento en el cual se hace la inversión. También pueden influir factores como las condiciones económicas mundiales. El equipo de una planta puede clasificarse en dos tipos: el equipo para el tratamiento del agua y el equipo necesario para proporcionar los servicios.

### 7.1. Parámetros de diseño que afectan los costos

Debido a que la industria que aplica ozono es relativamente joven en México, no existen índices de costos, por lo tanto se parte de datos de 20 plantas construidas en los Estados Unidos. Los parámetros necesarios para llevar a cabo la evaluación económica son los siguientes: dosis, tiempo de contacto y la cantidad de flujo a tratar.

El costo por metro cúbico de agua para la eliminación de algún contaminante, es la suma de los costos de capital más los costos de operación.

Dentro de los costos de capital de generación de ozono están considerados los costos de tratamiento de aire, equipo de generación de ozono, equipo de destrucción, tubería, válvulas, instrumentación, sistema de disolución de ozono, sistemas de control e instalación.

El porcentaje representado para los componentes que integran los costos de capital (A.W.W.A., 1990) son:

Generación	53%
Construcción	25%

Contactora 22%

48

Como costos de mantenimiento y operación:

- Potencia para el gas de alimentación, generación y sistemas de destrucción de ozono
- Mano de obra para operar el equipo por 24 h/día
- Mantenimiento
- Enfriamiento

Los porcentajes que representan cada uno de los componentes de mantenimiento y operación son los siguientes:

Para pequeños sistemas (menos de 1.89 Kg/h de ozono).

Potencia	22%
Mano de obra	38%
Mantenimiento	38%
Enfriamiento	2%

Para sistemas mayores de 18.9 Kg/h de ozono.

Potencia	75%
Mano de obra	5%
Mantenimiento	15%
Enfriamiento	5%

Se puede observar que el costo mayor para sistemas grandes es el de potencia (A.W.W.A., 1990).

Para la evaluación económica se hace uso de costos estimados de costos de 20 plantas instaladas en los Estados Unidos, que se presentan en la figura 7.

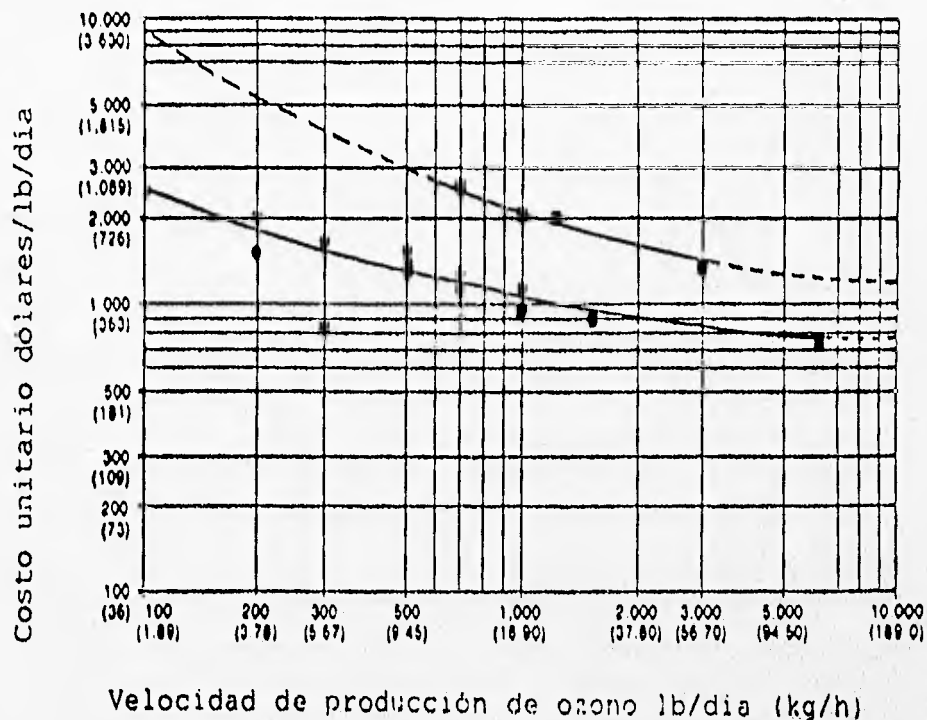


Fig. 7 Gráfica para estimar costos de capital

En la figura 7 hay dos curvas, los costos se estiman con la curva superior, de esta forma se obtiene el costo más alto que con la curva inferior. Los cuadros en la figura 7 representan costos de plantas francesas y los círculos costos de plantas americanas.

La capacidad de producción, la figura 7 y los porcentajes presentados anteriormente, son los datos necesarios para estimar los costos de capital.

La capacidad de producción se calcula de la siguiente forma:

$$P(\text{kg/h}) = Q_L (\text{m}^3/\text{s}) * D (\text{g}/\text{m}^3) * 3.6 \text{ Kg.s}/(\text{g.h}) \quad (1)$$

donde: P = Producción

$Q_L$  = Flujo de agua a tratar

D = Dosis

3.6 es un factor para convertir a Kg/h

Los costos de capital obtenidos tienen que ser anualizados, para poder ser sumados a los costos de mantenimiento y operación, ya que estos últimos se calculan a partir de parámetros de operación anual, es decir, un flujo promedio anual, una dosis promedio anual que son inferiores a los de diseño.

Para anualizar se aplica una depreciación del 10% de interes a 20 años. Se utiliza el método lineal (Solanet et.al,1984).

$$\text{Costo de Capital anual} = Ct * (i * (1 + i)^n) / ((1 + i)^n - 1) \quad (2)$$

donde: Ct = costo de capital total  
i = interes  
n = el número de años a amortizar

Para obtener los costos de mantenimiento y operación, se tiene que calcular el costo de potencia y los porcentajes anteriormente presentados. El costo de potencia se calcula de la siguiente forma:

$$CP (N\$/h) = P_M (Kg/h) * E_e (Kwh/kg) * CE (N\$/Kwh) \quad (3)$$

donde: CP = Costo de potencia  
P<sub>M</sub> = Producción promedio  
E<sub>e</sub> = Energía específica  
CE = Costo de energía

## **CAPITULO VIII**

---

## 8. METODOLOGIA

Para determinar la dosis de ozono que degrada al DDT en algún porcentaje, se divide la metodología en dos partes:

Primero se caracteriza el comportamiento del generador de ozono en términos de observar la relación que existe entre la concentración obtenida variando el voltaje aplicado y variando el flujo del gas de alimentación.

Segundo se aplican diferentes dosis para ver si hay o no alguna oxidación de DDT.

### 8.1. Caracterización del generador

En los capítulos anteriores se explicó acerca de los sistemas de generación, los gases de alimentación, etc. Pero una vez que se cuenta con un sistema de generación, es importante saber cual es la relación que existe entre el voltaje y el flujo del gas de alimentación con la concentración de ozono a la salida del generador.

El sistema de ozonación es el siguiente:

Como gas de alimentación, aire enriquecido con oxígeno producido con un generador AIRSEP que entrega el gas al generador con las siguientes características que se presenta en la tabla 16.

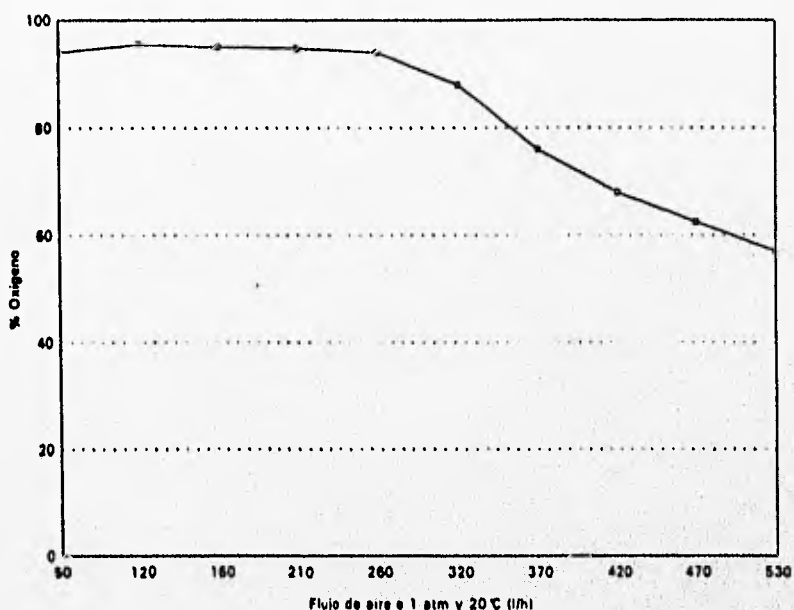
**Tabla 16** Características del gas alimentado al generador de O<sub>3</sub>

Parámetro	Cantidad
Presión	62.1 kPa
Punto de rocío	-73°C
Pureza del oxígeno	90% +/- 5%



En la figura 8 se presenta la pureza del oxígeno como una función del flujo de gas manejado por el generador de oxígeno.

Figura 8 Curva de comportamiento del generador de oxígeno



En el presente trabajo, el ozono es obtenido en un generador marca Emery Trailigaz con una capacidad de producción de 19 g/h. La caracterización se lleva a cabo mediante el método yodométrico que se explica en la técnica experimental.

A su vez, así como es importante conocer el comportamiento del generador, también es importante saber el comportamiento del ozono en fase acuosa, es decir, el ozono que esta disponible en forma molecular y que es susceptible de oxidar un contaminante. La solubilidad del ozono sigue la Ley de Henry, la cual está representada por la siguiente ecuación:

$$X = Y/H \quad \text{Ecuación de la Ley de Henry}$$

donde:

x = Fracción mol del gas en el líquido en condiciones de equilibrio gas-líquido

Y = Presión parcial del gas sobre el líquido

H = Constante de la Ley de Henry, atm/fracción mol

En la tabla 17, se presenta la solubilidad del O<sub>3</sub> en agua, a varias temperaturas.

**Tabla 17 Solubilidad del ozono a diferentes temperaturas**

[O <sub>3</sub> ] fase gas (% peso)	[O <sub>3</sub> ] fase gas (mg/L)	Temperatura del agua °C	Constante de Henry (atm/mol)	Solubilidad [O <sub>3</sub> ](mg/L)
1.0	12.1	0	1.9	8.3
1.0	12.1	5	2.2	7.4
1.0	12.1	10	2.5	6.5
1.0	12.1	15	2.9	5.6
1.0	12.1	20	3.8	4.3
1.0	12.1	25	4.6	3.5
1.0	12.1	30	6.0	2.7
1.5	18.1	0	1.9	12.5
1.5	18.1	5	2.2	11.0
1.5	18.1	10	2.5	9.7
1.5	18.1	15	2.9	8.4
1.5	18.1	20	3.8	6.4
1.5	18.1	25	4.6	5.3
1.5	18.1	30	6.0	4.0
2.0	24.1	0	1.9	16.6
2.0	24.1	5	2.2	14.8
2.0	24.1	10	2.5	13.0
2.0	24.1	15	2.9	11.2
2.0	24.1	20	3.8	8.6
2.0	24.1	25	4.6	7.0
2.0	24.1	30	6.0	5.4
3.0	36.2	0	1.9	24.9
3.0	36.2	5	2.2	22.2
3.0	36.2	10	2.5	19.5
3.0	36.2	15	2.9	16.5
3.0	36.2	20	3.8	12.9
3.0	36.2	25	4.6	10.6
3.0	36.2	30	6.0	8.1

Nota: La concentración de ozono en fase gas se determinó a 20 °C y una atmósfera de presión.

Fuente: Manual de generador Polyozoné, 1994

## 8.2. Metodología para conocer la demanda de ozono

En la evaluación de la capacidad del ozono de oxidar el DDT, se analiza el efecto de la dosis de ozono, para lo cual se utiliza el arreglo experimental presentado en la figura 9.

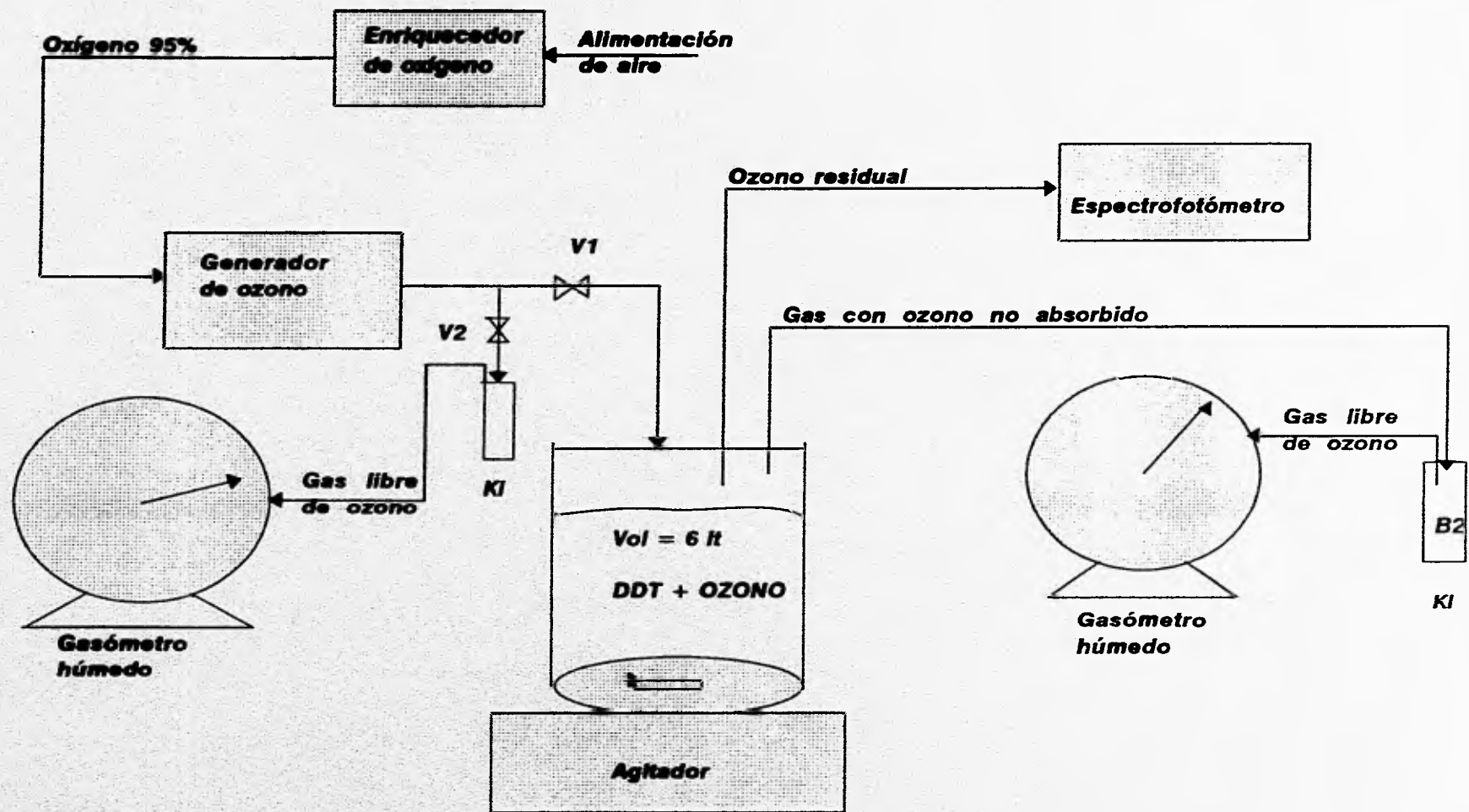
Para lograr una mayor solubilización del DDT, se utiliza acetona como cosolvente, procediendo de la siguiente manera: se prepara una solución concentrada de DDT en acetona y por dilución se lleva a la concentración de 45  $\mu\text{g/L}$ , concentración que se encuentra en el rango reportado de DDT en pozos de agua potable (Cámara, 1991).

El volumen de reacción es de 6 lts. El tiempo de contacto de 5 minutos y se evalúan cuatro diferentes dosis a las mismas condiciones, es decir pH 7, temperatura de 20 °C en agua destilada.

Por cada dosis se realizan 4 replicas y en cada caso, se determina la concentración de ozono antes de inyectar al reactor. Inicialmente se llena el reactor con 6 lts. de agua destilada luego se agita el sistema a 800 rpm (agitación magnética), posteriormente se adiciona el pesticida. Inmediatamente y por un periodo de 5 minutos, se adiciona el ozono, abriendo la válvula V1. El sistema debe estar completamente libre de fugas.

El ozono que no se disuelve es conducido por un desfogue que tiene el reactor a una botella de lavado de gases (B2) que contiene una solución de KI. El gas que sale de esta botella, libre de ozono, entra a un gasómetro húmedo para registrar el volumen que escapa del reactor; y con esta información se calcula la concentración de ozono que sale del reactor.

Después de completar el periodo de reacción se detiene la adición de ozono mediante el cierre de la válvula V1 y se abre la válvula V2, posteriormente se toman dos muestras de 10 ml para determinar la concentración de ozono en la fase acuosa y una tercera muestra



Reactor perfectamente agitado semicontinuo

Figura 9 Diagrama para obtener la demanda de ozono en la oxidación de DDT

de 500 ml para determinar la oxidación de DDT por cromatografía de gases. Para detener la reacción de DDT y ozono se adicionan 10 ml de tiosulfato de sodio a los 500 ml de muestra.

Es importante mencionar que para cada muestra a oxidar, se determina un blanco por cromatografía, es decir se realiza un cromatograma antes y uno después de la oxidación.

De acuerdo al esquema, hay una desviación en la línea que lleva el ozono al reactor, esto es con el fin de detener la adición de ozono entre mediciones consecutivas sin variar las condiciones de flujo y de concentración de  $O_3$  de la fase gaseosa. Sin embargo, hay variaciones en la concentración a un voltaje dado. Esto se debe a razones de cambios de flujos en la alimentación que no se pueden controlar o por variaciones de voltaje en la línea.

Las siguientes ecuaciones son las que se utilizan para calcular la dosis (Gottschalk, 1993).

$$ET = (O_{3e} - O_{3s}) / O_{3e} * 100 \dots\dots\dots (1)$$

$$D = (O_{3e} * Qg * t) / Vr \dots\dots\dots (2)$$

$$OT = D * ET = (Qg * t) / Vr * (O_{3e} - O_{3s}) \dots\dots (3)$$

$$OC = OA - O_{3residual} \dots\dots\dots (4)$$

ET = Eficiencia de transferencia

D = Dosis aplicada, mg/L<sub>agua</sub>

OT = Ozono transferido, mg/L<sub>agua</sub>

OC = Ozono consumido, mg/L<sub>agua</sub>

Qg = gasto de gas ozonado, L/h

t = tiempo de contacto, min

$V_r$  = Volumen del reactor, L

$O_{3e}$  ,  $O_{3s}$  = Ozono que entra y sale del reactor mg/L<sub>gas</sub>

$O_{3\text{residual}}$  = mg/L<sub>agua</sub>

## **CAPITULO IX**

---

## 9. METODOLOGIA ANALITICA

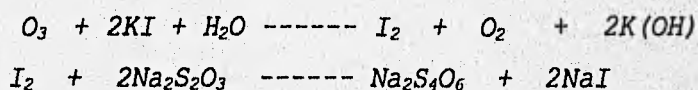
En la cuantificación del ozono y del DDT, se emplean las siguientes técnicas:

- a).- Determinación de ozono en fase gaseosa (Método Yodométrico) **(Birdsall, 1952)**.
- b).- Determinación de ozono en fase acuosa (Método de Indigo) **(Bader et.al, 1981)**.
- c).- Cromatografía de gases para pesticidas **(EPA, 1982)**.

### 9.1. Determinación de ozono en fase gas.

Existen numerosos métodos para la determinación del ozono, todos basados en el poder de desplazar el yodo a diferente pH de una solución de yodo alcalina.

La reacción involucrada es:



El yodo liberado es titulado con una solución reductora, la cual puede ser arsenito de sodio o tiosulfato de sodio **(Rip. G., et. el, 1986)**.

Reactivos:

- a).- Solución 0.1 N de tiosulfato de sodio.
- b).- Solución 1 N de ácido sulfúrico.



c).- Solución 0.1 N de dicromato de potasio (para estandarizar la solución de tiosulfato).

d).- Solución de yoduro de potasio al 2%.

e).- Solución indicadora de almidón.

#### Equipo:

- a) Gasómetro húmedo
- b) Pipetas
- c) Bureta
- d) Matraces aforados de 1 L
- e) Manguera de teflon, PVC o Tygon.

#### Técnica:

En un matraz Erlenmeyer añadir 80 ml de agua destilada, añadir con agitación 1 ml de ácido sulfúrico concentrado, 10 ml de solución de dicromato y 1g de yoduro de potasio. Dejar que reaccione el dicromato por 6 minutos en la obscuridad antes de llevar a cabo la titulación con el tiosulfato. Titular con solución 0.1 N de tiosulfato de sodio hasta que el color amarillo del yodo liberado desaparezca. En ese momento añadir un mililitro de solución de almidón y continuar la titulación hasta que el color azul desaparezca (**Manual del equipo**).

La normalidad del tiosulfato se calcula de la siguiente forma:

Normalidad del tiosulfato = 1 / ml de tiosulfato consumido

Determinación de la concentración de ozono en fase gas.

- 1.- Llenar un matraz Erlenmeyer con 200 ml de solución yoduro de potasio;
- 2.- Conectar la manguera al punto de muestreo del generador e introducir el otro extremo en el matraz que contiene la solución de KI;
- 3.- Ajustar un flujo de aire ozonado a aproximadamente 1 L/min. Desconectar la manguera del matraz de solución de KI (este matraz se le llama botella de lavado) y conectarla a la botella de medición ( es otro matraz que contiene KI también). Esto se hace para ajustar el flujo de ozono y evitar que se escape en el aire.
- 4.- Burbujear un volumen de aproximadamente de 2 a 3 litros. Este volumen se mide con el gasómetro.
- 5.- Acidificar esta solución con 10 ml de ácido sulfúrico 1 N.
- 6.- Titular esta solución con tiosulfato de sodio.
- 7.- Añadir 2 ml de solución indicadora de almidón y continuar la titulación.
- 8.- Registrar el volumen gastado de tiosulfato.

Cálculos:

$Concentración\ de\ ozono = (N * V * 24) / Volumen\ de\ gas$

$N$  = normalidad del tiosulfato de sodio

$V$  = volumen gastado de tiosulfato

24 = factor: 1 ml de tiosulfato corresponde a 24 mg de ozono

La concentración se expresa en mg/L.

## 9.2. Determinación de ozono en fase acuosa

El método de Indigo es cuantitativo, selectivo y simple y reemplaza a los métodos basados en determinación de oxidantes totales. Es aplicable a agua de lagos, ríos, aguas subterráneas conteniendo manganeso, agua subterránea extremadamente dura y agua residual tratada biológicamente (Standard Methods, 1989).

Este método se basa en el siguiente principio: La disminución de la absorbancia es lineal con el incremento de la concentración de ozono. La constante de proporcionalidad a 600 nm es  $0.42 \pm 0.01$  cm/mg/L.

Se tiene conocimiento de que existen algunos compuestos que interfieren en la medición, tal es el caso del peróxido de hidrógeno y de los peróxidos orgánicos, que decoloran el reactivo de indigo muy lentamente. El peróxido de hidrógeno no interfiere si el ozono se mide en menos de 6 horas después de añadir los reactivos. Los peróxidos orgánicos pueden reaccionar con mayor rapidez. Fe(III) no interfiere, Mn(III) no interfiere pero es oxidado por el ozono a formas que decoloran el reactivo. El cloro también interfiere, pero puede ser enmascarado por el ácido malónico. El bromo, que puede formarse por oxidación de  $\text{Br}^-$ , interfiere (1 mol HOBr corresponde a 0.4 moles de ozono).

Instrumental: Espectrofotómetro

**Reactivos:****a) Solución madre Indigo:**

- En un matraz aforado de 1 lt, con 500 ml de agua, agregar 1 ml de ácido fosfórico concentrado y añadir, con agitación, 770 mg de trisulfonato potásico de indigo, aforar con agua destilada. Una dilución de 1:100 exhibe una absorbancia de 0.02 cm a 600 nm. La solución madre es estable por cuatro meses (se debe almacenar en frascos ambar).

b).- Reactivo I. En un matraz aforado de 1 lt , añadir 20 ml de solución madre, 10 g de fosfato monobásico de sodio y 7 ml de ácido fosfórico concentrado. Diluir hasta el aforo (almacenar en frascos ambar).

c).- Reactivo II. Procédase como en el reactivo indigo I, añadiendo 100 ml en lugar de 20 ml.

**Procedimiento espectrofotométrico:**

1).- Para un intervalo de concentración de ozono de 0.01 a 0.1 mg/L. Añadir 10 ml de reactivo de indigo a dos matraces aforados de 100 ml. Llenar uno de ellos hasta el aforo con agua destilada (blanco) y el segundo con la muestra a analizar. Medir la absorbancia de las dos soluciones a 600 nm lo antes posible, y siempre en las cuatro horas siguientes. Utilizar celdas de 10 cm.

2).- Para un intervalo de concentración de ozono, de 0.05 a 0.5 mg/L. Proceder como en 1, pero utilizar 10 ml de reactivo indigo II en lugar del reactivo I. Preferible midase la absorbancia en celdas de 4 o 5 cm.

3).- Para concentraciones superiores a 0.3 mg/L. Proceder utilizando el reactivo indigo II, pero utilizar un menor volumen de muestra. Diluir la mezcla resultante a 100 ml con agua destilada. Dosificar la muestra con una pipeta de vidrio dejarla fluir a través de un Erlenmeyer durante un minuto sin producir burbujas. Lavar la pipeta con muestra y añadir al matraz la cantidad medida, manteniendo la punta de la pipeta por debajo de la superficie.

4).- Cálculos. La concentración de ozono se determina con la siguiente ecuación:

$$\text{mg/l de ozono} = (100 * \text{diferencia de absorbancia}) / f * b * v$$

La diferencia de absorbancia es entre la de la muestra y la del blanco.

$$f = 0.42 \text{ cm/mg/L}$$

$$b = \text{recorrido de la luz en la celda, cm}$$

$$v = \text{volumen de muestra, ml (normalmente 90 ml)}$$

El factor f se basa en un factor de sensibilidad de 20.000/cm para el cambio de absorbancia (a 600 nm) por mol de ozono añadido por litro.

### **9.3 Cromatografía de gases**

El análisis del DDT en la oxidación con ozono se realiza por cromatografía de gases, tomando como referencia el método de la EPA 608 para pesticidas organoclorados y PCBs (polibifenil clorados).

#### Resumen del método:

Un volumen de muestra de aproximadamente 500 ml, extraerlo con una mezcla de cloruro de metileno y hexano al 15% y concentrar a un volumen de 1 ml y diluir a 10 ml con hexano.

El análisis cromatográfico, se realiza en un cromatógrafo modelo SRI 8610 con un detector de captura de electrones Valco, modelo 140 y una columna megaboro de fase estacionaria de Metil Fenil Cianopropil Silicón de 30 metros de longitud, 250 micrómetros de DI y 2 micrómetros de espesor. El gas acarreador es una mezcla de Argón-Metano al 5%. Las condiciones de operación son, una temperatura de 220 °C en la columna y un flujo de gas acarreador de 6 ml/min, atenuación de 1 y línea base de 250. La inyección es "on-column", que consiste en que la jeringa entra directamente a la columna.

#### Interferencias

De acuerdo al método las interferencias que pueden presentarse son los contaminantes en solventes, reactivos, material de vidrio que pueden afectar la línea base del cromatógrafo.

Por lo tanto el material de vidrio debe lavarse tan pronto como sea posible después de su uso, enjuagándolo con el último solvente usado. Enseguida lavar con detergente y agua caliente; enjuagarlo con agua corriente y después con agua destilada. Finalmente secarlo en una mufla a 400 °C en un intervalo de tiempo de 15 a 30 minutos. Algunos materiales térmicamente estables, tales como PCBs, podrían no ser eliminados por este método. En este caso enjuagar con acetona y hexano calidad pesticida, que puede sustituir a la mufla.

Con el uso de reactivos de alta pureza y solventes ayudan a minimizar los problemas de interferencias.

#### Material

- 1.-Embudos de separación de dos litros.
- 2.-Probeta de 100 ml
- 3.-Concentrador Kuderna Danish
- 4.-Viales con tapa de teflón
- 5.-Piedras de ebullición
- 6.-Baño de agua
- 7.-Balanza analítica
- 8.-Cromatógrafo
- 9.-Detector de Captura de Electrones

#### Reactivos

- 1.-Acetona
- 2.-Hexano
- 3.-Cloruro de metileno
- 4.-Sulfato de sodio anhidro

#### Calibración.

Preparar estándares de calibración con un mínimo de tres concentraciones para cada parámetro de interés. Las concentraciones a preparar son las siguientes: 0.17 mg/L, 1.70 mg/L y 3.40 mg/L. En la parte de resultados se muestran los cromatogramas.

#### Extracción y concentración.

La metodología usada consiste en:

La metodología usada consiste en:

Tomar muestras de 500 ml antes de aplicar el ozono (blanco) y después de aplicarlo. Posteriormente, en embudos de separación de 1 L, mezclar las muestras con una solución de cloruro de metileno-hexano al 15 %. Enseguida homogenizar y dejar pasar 10 minutos para que se separen las fases. Separar la fase orgánica (fase pesada) y recibirla en un embudo previamente empacado con sulfato de sodio anhidro, utilizando como soporte lana de vidrio silanizada. Esta misma operación se realiza tres veces. La cantidad de solvente para llevar a cabo la extracción es de 30 ml.

Una vez extraído el pesticida, concentrar en un equipo Kuderna Danish.

La fase orgánica se añade al concentrador (aproximadamente 90 ml) y se coloca en un baño maría a una temperatura de 60 a 65 °C. Permitir que el solvente se evapore hasta alcanzar un volumen de 1 ml, posteriormente añadir 30 ml de hexano y volver a evaporar, pero a 80 °C. Retirar del baño maría hasta alcanzar un volumen de extracto de 1 ml. Durante la evaporación del solvente, colocar perlas de vidrio para controlar la ebullición. Después, de dejar enfriar el concentrado, añadir hexano para completar 10 ml y traspasar esta muestra a frascos viales y sellar con tapón de teflón para su posterior análisis en el cromatógrafo de gases.

Debido a que el equipo se tenía que encender y apagar cada día del análisis, los tiempos de retención varían. Afortunadamente sólo se trabaja con un sólo pesticida, el pico que siempre se registra es el del DDT.

Para conocer la concentración de DDT en la muestra se utiliza la siguiente ecuación:



$$\mu\text{g/L} = (A * V_t) / (V_i * V_s)$$

donde:

A = Cantidad de material inyectado en (ng)

V<sub>i</sub> = Volumen de extracto inyectado en (μl)

V<sub>t</sub> = Volumen de extracto total en (μl)

V<sub>s</sub> = Volumen de agua extraída en (ml)

La cantidad de material inyectado se determina con la curva de calibración que se presenta en el apéndice A.

V<sub>i</sub> = 1 μl

V<sub>t</sub> = 10000 μl

V<sub>s</sub> = 500 ml

# **CAPITULO X**

---

## 10. RESULTADOS Y ANALISIS

### 10.1. Evaluación del voltaje aplicado al generador de ozono.

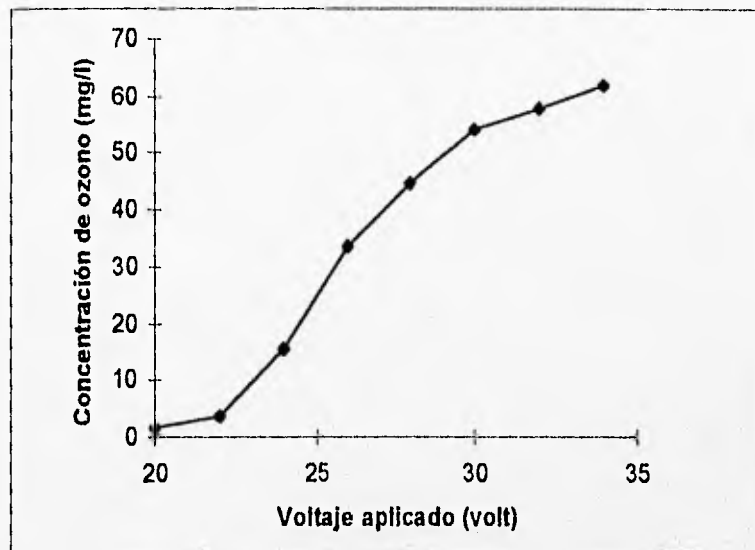
De acuerdo a la planeación del trabajo, el generador se opera a 8 diferentes voltajes, manteniendo un flujo de gas ozonado de 52.8 L/h. El gas de alimentación al generador tiene una concentración del 95% en volumen de oxígeno, a temperatura y presión ambiente (20 °C y 585 mm Hg). Los resultados se presentan en la tabla 18. Cada experimento se hace por triplicado.

**Tabla 18** Datos experimentales para representar la relación entre el voltaje aplicado y la concentración de ozono en fase gas a temperatura y presión ambiente (20 °C y 585 mm Hg\*).

Voltaje (V)	Corrida 1 (mg/L)	Corrida 2 (mg/L)	Corrida 3 (mg/L)	Promedio (mg/L)
20	2.0	1.7	1.7	1.8
22	3.5	3.6	4.1	3.7
24	14.9	16.2	15.8	15.6
26	31.4	33.2	33.2	33.6
28	44.2	45.6	44.2	44.6
30	55.7	51.2	55.3	54.2
32	58.3	58.7	56.4	57.8
34	62.6	60.5	62.3	61.8

\* Es la presión de la ciudad de México

**Figura 10** Relación entre la concentración de ozono en fase gas y el voltaje.



En la figura 10 se observa que aumentando el voltaje aplicado, la concentración de ozono en la fase gaseosa aumenta. Por lo tanto en un sistema de tratamiento, manteniendo constante el tiempo de contacto, el gasto de gas, y el volumen de reacción, la dosis se controla variando el voltaje. En las condiciones del experimento se observa que la máxima concentración de ozono se obtiene a 34 V.

### **10.2. Evaluación de la relación entre el flujo de gas alimentado al generador y la concentración de ozono en fase gas.**

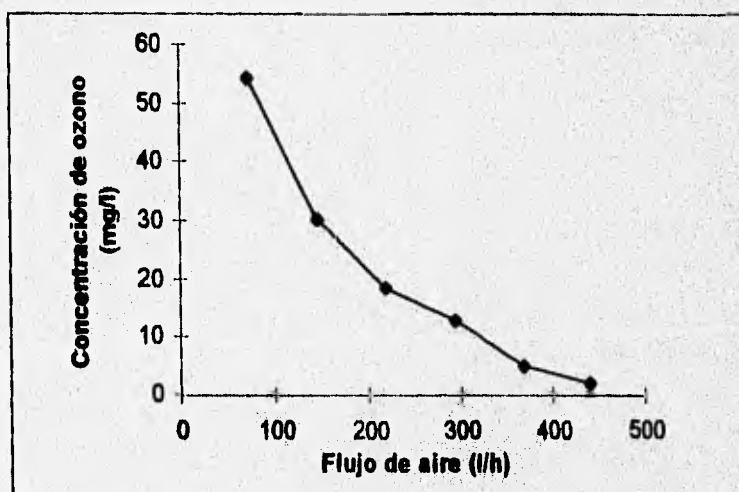
Para realizar los experimentos que permiten evaluar el efecto del flujo de gas de alimentación al generador en la concentración del ozono, se selecciona un voltaje de 30 volts. Este voltaje representa el 88% del máximo voltaje especificado por el fabricante.

Los flujos seleccionados, son aquellos que permiten obtener la máxima concentración de oxígeno según se representa en la figura 8. En la tabla 19 se presenta los datos experimentales obtenidos.

**Tabla 19** Datos experimentales que muestran la concentración obtenida de ozono en fase gas cuando se varía el flujo del gas de alimentación. Se realiza a 30 V, T y P ambientes (20 °C y 585 mmHg)

Flujo de aire (L/h)	Corrida 1 [O <sub>3</sub> ] (mg/L)	Corrida 2 [O <sub>3</sub> ] (mg/L)	Corrida 3 [O <sub>3</sub> ] (mg/L)	Promedio [O <sub>3</sub> ] (mg/L)
73.2	55.7	51.2	55.7	54.2
146.4	28.7	29.8	31.2	29.9
220.2	18.0	19.2	17.4	18.2
293.4	12.6	12.4	13.2	12.7
367.8	4.7	4.4	5.2	4.8
441.0	1.7	2.2	2.0	2.0

**Figura 11** Relación entre la concentración de ozono en fase gas en función del flujo de gas alimentado



Se observa en la figura 11, que al aumentar el flujo de gas de alimentación al generador, la concentración disminuye, esto es debido a que el tiempo de residencia en el generador es menor, por lo tanto el oxígeno tiene menos tiempo de reaccionar.

Sin embargo, aunque a bajos flujos se obtienen altas concentraciones, en la ozonación de sistemas con volúmenes de agua diferentes, un flujo pequeño no tendrá la suficiente presión para alcanzar el agua, pero un flujo mayor si, aunque su concentración de ozono en fase gas sea menor. Por lo tanto una gráfica como la de la figura 11 permite saber que concentración se obtendrá si aumenta el volumen de reacción, por lo tanto la carga hidrostática.

### **10.3. Relación entre la producción de ozono y el flujo de gas alimentado**

La productividad del generador es un parámetro que indica si tiene la capacidad para aplicarse en un sistema de tratamiento y bajo que condiciones de operación de este (flujo de gas, voltaje) cumplirá el objetivo deseado.

Los anteriores resultados del punto 10.2 nos permiten obtener la capacidad de producción y la eficiencia del generador cuando el flujo de gas de alimentación se varía. Las condiciones del gas son las mismas que en el punto 10.2. En la tabla 20 se presentan estos resultados.

**Tabla 20** Productividad del generador de ozono a distintos flujos de aire a 20°C y 585 mmHg de presión

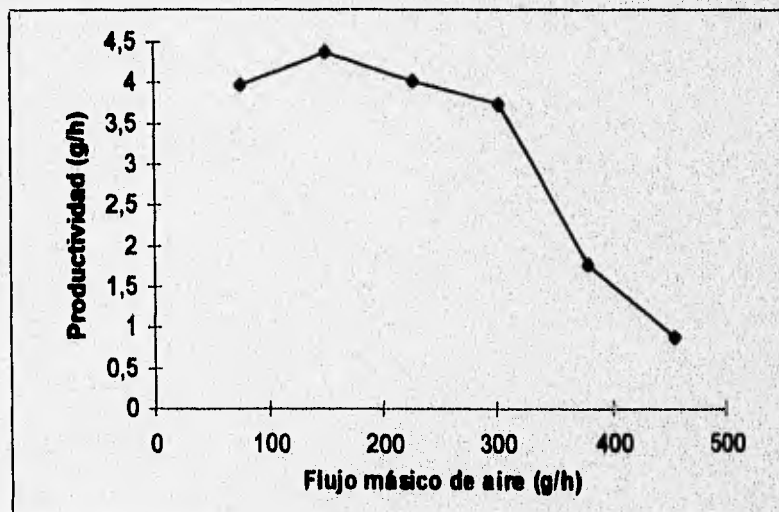
Flujo de aire (L/h)	Flujo masico de aire* (g/h)	[O <sub>3</sub> ] <sub>gas</sub> (mg/L)	(%peso) **	Productividad *** (g/h)
73.2	75.6	54.2	5.3	4.0
146.4	151.2	29.9	2.9	4.4
220.2	226.8	18.2	1.8	4.0
293.4	302.4	12.7	1.2	3.7
367.8	379.2	4.8	0.5	1.8
441.0	454.8	2.0	0.2	0.9

\* El flujo másico = flujo de aire por la densidad del gas de alimentación (1.032 g/L).

\*\*\*Productividad = flujo de ozono por la concentración de ozono en fase gas

\*\* %peso = Productividad entre el flujo másico

**Figura 12** Relación entre la productividad de ozono en función del flujo másico de aire



En la figura 12 se presenta la relación entre producción y flujo de aire a 30 volts. Esta gráfica es importante para seleccionar

el tamaño de un generador cuando se cuenta con la dosis óptima y un flujo de agua a tratar.

En la tabla 20 se observa que no precisamente a la mayor concentración de ozono en fase gas, corresponde la mayor productividad, el comportamiento mostrado en la figura 12 es el mismo al reportado en **Water technology, 1994**. De estos datos podemos concluir que un sistema en el cual, un gasto de 146.4 L/h o 73.2 L/h sea el suficiente para vencer la presión hidrostática, se obtendrá la mayor eficiencia del generador y la mayor productividad, a 30 volts. Si aumenta el sistema este requerirá un flujo mayor y por lo tanto la productividad disminuirá.

#### **10.4. Dosis aplicada de ozono**

En la evaluación de la oxidación del DDT con ozono, se realizan experimentos con cuatro dosis diferentes con sus respectivas repeticiones: 4.1 mg/L, 11.8 mg/L, 16.8 mg/L y 22.8 mg/L. Los resultados se presentan en la tabla 20. Las condiciones de operación són:

Tiempo de contacto: 5 min.

Gasto de gas: 52.8 L/h

Temperatura: 20 °C

pH: 7

En la tabla 21 se presentan los datos que se obtuvieron en el laboratorio.



**Tabla 21** Datos experimentales de la oxidación de DDT con sus respectivas réplicas a cuatro dosis de ozono.

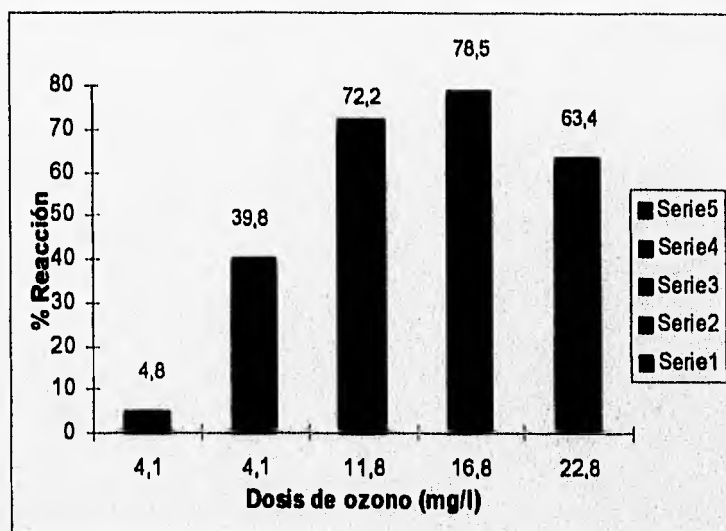
Dosis apli cada mg/L	[O <sub>3</sub> ] <sub>i</sub> fase gas mg/L	[DDT] <sub>i</sub> µg/L	[O <sub>3</sub> ] <sub>e</sub> fase gas mg/L	[DDT] <sub>e</sub> µg/L	[O <sub>3</sub> ] <sub>trans</sub> fase acu. mg/L	[O <sub>3</sub> ] <sub>resid</sub> fase acu. mg/L	[O <sub>3</sub> ] <sub>cons</sub> fase acu. mg/L	§ Reacción de DDT
4.1	5.6	10.2	3.3	9.7	1.8	0.5	1.3	4.8
4.1	ND	20.3	3.4	12.1	1.7	0.5	1.3	40.2
4.1	ND	24.9	3.3	14.9	1.7	0.4	1.3	39.9
4.1	ND	ND	3.4	ND	1.6	0.6	1.1	ND
11.8	16.2	40.4	6.6	18.2	7.0	1.4	5.6	54.9
11.8	18.6	40.4	8.8	7.4	7.2	1.7	5.5	81.5
11.8	14.6	40.4	6.4	7.9	6.0	1.6	4.4	80.3
11.8	14.9	57.8	6.5	31.2	6.1	1.5	4.6	46.0
11.8	16.4	57.8	7.0	15.0	6.9	1.8	5.1	73.9
16.8	21.2	19.9	9.8	0.9	8.4	2.2	6.2	95.7
16.8	21.2	34.6	10.0	11.3	8.2	2.2	6.0	67.3
16.8	22.8	34.6	10.9	9.0	8.7	2.5	6.2	73.8
16.8	24.4	34.6	11.8	2.0	9.2	3.1	6.1	94.3
16.8	25.0	ND	12.6	ND	9.0	3.4	5.7	ND
22.8	31.0	48.4	18.3	10.8	9.3	4.1	5.2	77.5
22.8	ND	48.4	18.0	11.2	9.5	4.2	5.3	76.8
22.8	31.0	48.4	17.2	17.5	10.0	4.3	5.8	63.7
22.8	ND	48.4	18.0	31.3	9.5	4.2	5.4	35.3
22.8	31.0	ND	18.0	ND	9.5	4.2	5.2	ND

ND no determinado. Las concentraciones de ozono se calcularon de acuerdo a las ecuaciones presentadas en el punto 8.2.

De los datos que se presentan en la tabla 21 se pueden hacer tres observaciones, primero examinar la posible relación entre el porcentaje de DDT oxidado y la concentración de DDT inicial, segundo, el porcentaje de oxidación con la dosis de ozono aplicada y

tercero el consumo de ozono con la dosis aplicada. En las figuras 13 y 14 se presentan estas relaciones.

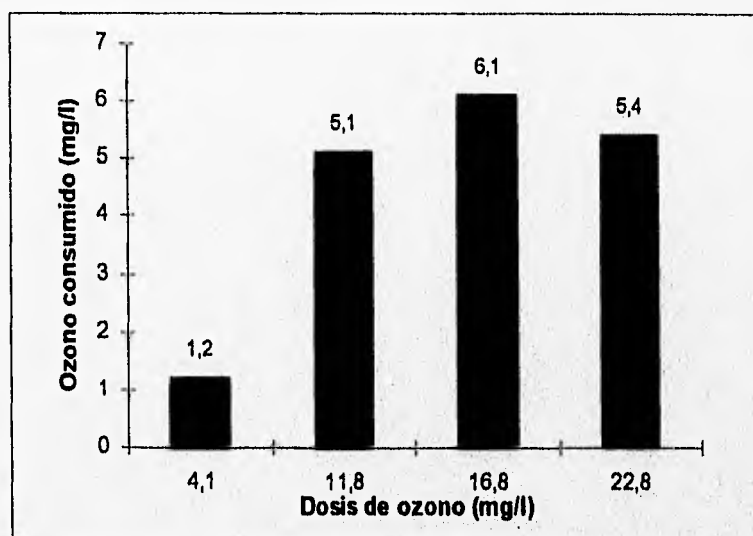
**Figura 13** Relación entre % de reacción y la dosis de ozono y la concentración inicial de DDT. Las series corresponden a 10.1 µg/L serie 1, 22.4 µg/L serie 2, 40.4 µg/L serie 3, 34.6 µg/L serie4, 48.4 µg/L serie 5.



En la figura 13 se puede observar que para una dosis de 4.1 mg/L de ozono, a menor concentración de DDT, menos DDT es oxidado y al aumentar la concentración la oxidación aumenta. En las dosis de 11.8 mg/L y 16.8 mg/L, la concentración de DDT fue la misma y el efecto sólo es de la dosis de ozono. A 22.8 mg/L la oxidación baja ligeramente con respecto a las anteriores dosis, es decir ya no habrá mayor reacción si se aumenta la dosis de ozono.

Estos resultados se pueden correlacionar con el consumo de ozono, que se presenta en la figura 14.

**Figura 14** Datos experimentales que presentan la relación entre la dosis y el consumo de ozono.



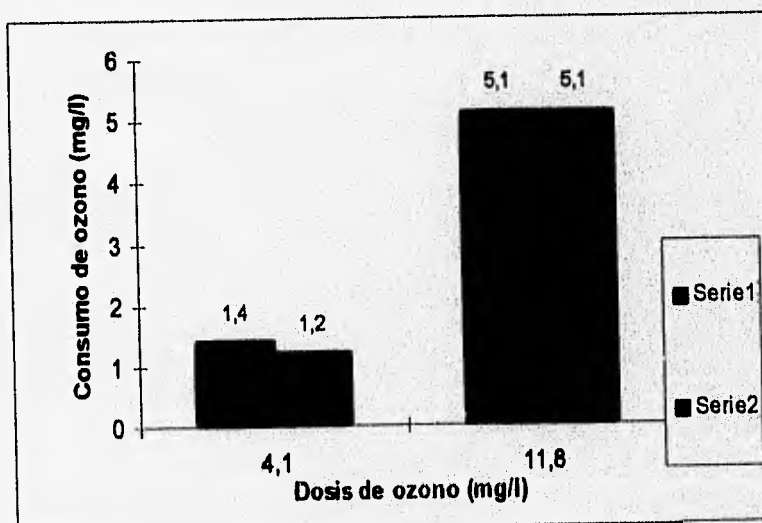
Como puede observarse en las figuras 13 y 14, a la dosis de 16.8 mg/L mayor es el porcentaje de reacción y mayor es el consumo de ozono, de estos datos se concluye que el porcentaje de reacción y el consumo de ozono son directamente proporcionales.

Se llevan a cabo experimentos, en los cuales se aplica ozono a las dosis de 4.1 mg/L y 11.8 mg/L en agua destilada, las mismas condiciones que se llevan a cabo con el pesticida, esto es con el objeto de observar que pasa con el consumo de ozono sin pesticida. En la tabla 22 se presentan estos resultados.

**Tabla 22** Datos experimentales de la ozonación de agua destilada para obtener la demanda de ozono, comparandola con la demanda de ozono con DDT presente.

Dosis (mg/L)	[O <sub>3</sub> ] <sub>i</sub> fase gas mg/L	[O <sub>3</sub> ] <sub>f</sub> fase gas mg/L	[O <sub>3</sub> ] <sub>trans</sub> fase acuo. mg/L	[O <sub>3</sub> ] <sub>residual</sub> fase acuo. mg/L	[O <sub>3</sub> ] <sub>consumido</sub> fase acuo. mg/L	[O <sub>3</sub> ] <sub>consumido</sub> fase acuo. mg/L DDT presente
4.1	4.9	2.6	1.7	0.5	1.2	1.3
4.1	5.5	3.0	1.8	0.6	1.2	1.3
4.1	5.6	2.7	2.2	0.5	1.6	1.3
4.1	5.6	2.7	2.2	0.5	1.7	1.1
4.1	5.0	2.6	1.7	0.5	1.2	ND
11.8	16.2	7.8	6.2	1.5	4.7	5.6
11.8	16.8	7.5	6.8	1.4	5.5	5.5
11.8	18.2	8.6	7.1	1.5	5.6	4.4
11.8	14.5	6.5	5.9	1.4	4.5	4.6
11.8	16.3	7.3	6.4	1.5	5.2	5.2

**Figura 15** Relación entre el consumo de ozono y la dosis aplicada en agua destilada, los datos se comparan con el consumo de ozono a dos dosis con el DDT presente. La serie 1 corresponde al consumo de ozono sin DDT presente y la serie 2 con DDT presente, los anteriores datos son promedios.



En la figura 15 se observa que prácticamente el consumo de ozono con DDT y sin él, es el mismo. De estos datos se puede concluir que la oxidación del pesticida es llevada a cabo por los radicales formados por la descomposición del ozono.

El pH de 7 favorece ésta descomposición, aunque ésta no es completa debido a que se mide un residual de ozono con el pesticida presente y sin él.

### 10.5. Costos

En el capítulo siete se presentó la información y ecuaciones necesarias para estimar los costos. Los costos de capital se obtienen con los parámetros de diseño (dosis, tiempo de contacto, flujo a tratar).

Para estimar el costo de un metro cúbico de agua a tratar con pesticida, se utiliza la dosis que produce mayor oxidación sobre el DDT y el tiempo de contacto de 5 minutos. En la tabla 23 se presentan los parámetros de diseño.

**Tabla 23** Parámetros de diseño para la estimación de costos de capital

Parámetro	Cantidad
Dosis	16.8 mg/L
Tiempo de contacto	5 minutos
Flujo de agua a tratar	1 m <sup>3</sup> /s

Con el uso de la figura 7, los porcentajes que representan cada costo y las ecuaciones 1 y 2 del capítulo siete, se obtienen los siguientes costos que se presentan en la tabla 24.

**Tabla 24** Costos de Capital para Generación de Ozono

Concepto	Costo *
Costo de Generación	N\$ 28,774,625.4
Costo de Construcción	N\$ 13,572,936.5
Costo del Contactor	N\$ 11,944,184.1
Costo de Capital Total	N\$ 54,291,746.0
Costo de Capital Anual	N\$ 6,377,088.0

\* El tipo de cambio fue de N\$6.0 por dolar

Los costos de mantenimiento y operación son función de datos inferiores a los parámetros de diseño, es decir datos promedio, pero para fines de cálculo los datos de diseño se toman como datos promedio. En la tabla 25 se presentan estos datos.

**Tabla 25** Parámetros para estimar Costos de Mantenimiento y Operación

Parámetro	Cantidad
Dosis promedio	16.8 mg/L
Tiempo de contacto	5 minutos
Flujo de agua a tratar promedio	1 m <sup>3</sup> /s
Costo de energía eléctrica* (1-5000 Kwh)	0.1 N\$/Kwh
Energía específica	26.4 Kwh/kg

\* Dato proporcionado por la Compañía de Luz y Fuerza del Centro

Con la ecuación 3 del capítulo siete y la información presentada en ese capítulo se estiman los costos que se presentan en la tabla 26.

**Tabla 26** Costos de Mantenimiento y Operación

Concepto	Costo
<b>Error! Bookmark not defined.</b> Costo de Potencia Anual	N\$ 1,454,632.0
Mantenimiento	N\$ 290,926.4
Enfriamiento	N\$ 95,975.5
Mano de Obra	N\$ 95,975.5
Costo Total de Mantenimiento y Operación	N\$ 1,939,509.4

Con los costos de mantenimiento y operación y los de capital se obtiene el costo unitario, que se presenta en la tabla 27.

**Tabla 27** Costo para tratar un metro cúbico de agua con DDT

	Costo
Costo de Capital	0.20 N\$/m <sup>3</sup>
Costo de M y O	0.06 N\$/m <sup>3</sup>
Costo Total de Ozonación	0.26 N\$/M <sup>3</sup>
Costo Total con Carbón Activado	0.20 N\$/M <sup>3</sup>

Como puede observarse en la tabla 27, el costo mayor es el costo de capital en comparación al de mantenimiento y operación, sin embargo el costo de capital disminuirá, si se elimina el reactor y se utiliza como medio de contacto un venturi.

El costo de mantenimiento y operación es función principalmente del costo de la energía eléctrica, por lo tanto este costo no es fijo y depende de la situación económica del país.

Es importante notar que este costo se estima en un medio en el que el DDT está aislado (agua destilada), pero en una aplicación en una planta de tratamiento, hay otros demandantes de ozono y la dosis aumenta. Por lo tanto el costo también aumenta.

Por otro lado se puede observar que es más bajo el costo de tratamiento con carbón activado que con ozono, para el proceso de floculación no se encontraron datos reportados.



## **CAPITULO XI**

---

## CONCLUSIONES

El mayor porcentaje de reacción del DDT se obtiene a una dosis de 16.8 mg/L de ozono. Por lo tanto, en un estudio posterior se estudiaría el efecto del tiempo de reacción que sería un parámetro más a probar para determinar si hay mayor degradación; en caso de no aumentar la degradación un proceso de oxidación avanzada sería más factible para obtener una mayor oxidación.

El pH al cual se lleva a cabo la reacción, es aquel que provoca la descomposición del ozono, pero esta descomposición es en forma parcial, porque si no fuera así no sería posible medir el ozono residual con el indigo.

Las mediciones efectuadas con agua destilada a dosis de 4.1 mg/L y 11.8 mg/L exhiben los mismos residuales que los exhibidos durante la ozonación con el DDT, esto indica que la oxidación es llevada a cabo por radicales libres.

El porcentaje de degradación está de acuerdo con el reportado en la bibliografía (**Reynolds et.al, 1985**).

Las experiencias llevadas a cabo en el laboratorio, hacen notar que la dosis aplicada al sistema se puede controlar, mediante una medición continua de la concentración de salida de los gases de escape del reactor a un pH, temperatura y velocidad de agitación constante.

# **APENDICE A**

---

**Datos cromatográficos**

Condiciones cromatográficas:

Temperatura isotérmica: 220 °C

Gas: Argón-Metano 5%

Flujo de gas: 6 ml/min

Inyección on-column

Detector: Captura de electrones

Columna: Metil fenil cianopropil silicona

30m longitud, 250µm DI, 2µm espesor de película

Atenuación:1

Línea Base:250

En la tabla 28 se presentan los datos cromatográficos para construir la curva de calibración.

**Tabla 28** Datos cromatográficos de los estándares de DDT.

DDT Estándar de calibración µg/L	Area
170	592
1700	5074
3400	8247

Contantes de la Regresión:

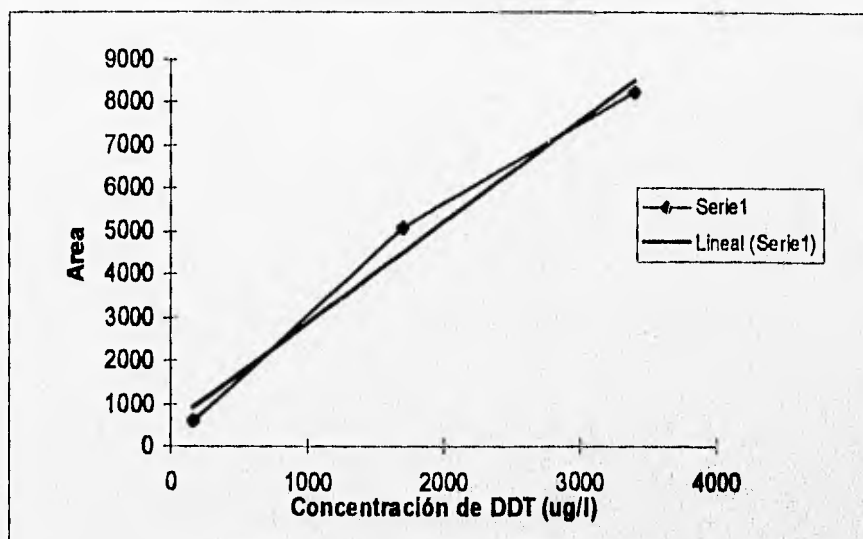
a: 490.74

b: 2.360

r: 0.9917

En la figura A se presenta la curva de calibración junto con la línea de tendencia.

Figura A Curva de calibración del DDT



La serie "1" corresponde a la gráfica de los tres puntos y la recta corresponde a la regresión.

Tabla 26 Datos Cromatográficos

Dosis aplicada mg/L	Area antes ozono	Tiempo de retención minutos	Area después ozono	Tiempo de retención minutos
4.1	1691.5	33.6	2778*	34.1
4.1	2885.5	33.4	3356.7*	33.6
4.1	3433.5	33.0	4026.3*	33.3
11.8	5264	32.5	2643	32.5
11.8	5264	32.5	1372	32.7
11.8	5264	32.5	1432	32.9
11.8	7318	28.0	4176	27.8
11.8	7318	28.0	2270	27.8
16.8	2849.5	28.0	594	27.9
16.8	4575.5	28.0	1824.5	27.8
16.8	4575.5	28.0	1559	28.1
16.8	4575.5	28.0	722.5	27.1
22.8	6198	27.0	1772	26.8
22.8	6198	27.0	1813	26.9
22.8	6198	27.0	4182	27.1
22.8	6198	27.0	2553	26.9

\* el volumen de extracción fue de 1 litro, las demas fueron de 500 ml.

El método que se utiliza para el análisis cromatográfico, es el de estandard externo, por lo tanto, con la curva de calibración se determinan las concentraciones. Cabe hacer notar que los tiempos de retención no són reproducibles, debido principalmente a que hay variaciones en la presión de descarga del cilindro del gas acarreador; pero debido a que se analiza solo un componente, no hay problemas de identificación ya que en un mismo día de análisis, el blanco (que es de mayor concentración) y la muestra ozonada (de menor concentración) muestran el mismo tiempo de retención.

La concentración problema inicial es de 47  $\mu\text{g/L}$  de DDT, pero ya que se utiliza acetona como cosolvente, esta es muy volatil, por

lo tanto la solución inicial que posteriormente se diluye para obtener la concentración deseada, se concentró y por ese motivo es superior a 47  $\mu\text{g/L}$ . Las concentraciones inferiores se obtienen por una deficiente extracción. Por lo tanto la eficiencia de remoción esta en función de lo que se mide y no de lo que teóricamente se tendría.

## BIBLIOGRAFIA

- 1.- Cámara Durán Oscar Alberto, Impacto de la agricultura bajo riego sobre la calidad del agua caso del valle del yaqui Sonora, IX Congreso Nacional I Congreso Internacional de AIDIS de Norteamérica y del Caribe, 1991.
- 2.- Robeck G., Keneneth A. Dostal, Jesse M. Cohen, Effectiveness of Water Treatment Processes in Pesticide Removal, Journal A.W.W.A., Feb. 1965.
- 3.- Hindin E., D.S. May, G.H. Dunstan, Collection and analysis of synthetic organic pesticides from surface and ground water, Res. Rev. 7, 1964, 130-156.
- 4.- El Dib A., Badway I., Organochlorine insecticide and PCBs in water, sediment and fish from the Mediterranean sea. Bull. envir. contam. Toxic. 1985, 34, 216-277.
- 5.- Hernández Hernández F., Morell I., Beltran J., Sancho J.V., Gas chromatographic determination of organochlorine pesticides in water supply from "La plana de Castellon" area (Spain), European Water Pollution Control, v. 1, No. 5, 1991, p 45-55.
- 6.- Larsen Bo R., Baldassarri-Turrio Luigi, Nilsson Torben, Iacovella Nicola, Di Domenico Alessandro, Montagna Maria, Facchetti Sergio, Toxic PCB Congeners and Organochlorine Pesticides in Italian Human Milk, Ecotoxicology and Environmental Safety, Vol. 28, 1994, p. 1-13.
- 7.- Jaramillo Albiter Pastor, Eslava Placencia Emilio, Rosiles Martínez René, Niveles de pesticidas organoclorados en grasa de



canales bovinas procedentes del centro y sureste mexicanos, Vet. Mex.(2) 1994.

8.- Anuario FAO de producción vol. 39, 1985

9.- Plaguicidas Organoclorados, Organización Mundial de la Salud, 1990.

10.- Hofsten B. V., Ekstro G., Control of Pesticide Applications and Residues in Food. A guide and directory, 1986.

11.- Lichtenstein E.P., "Research in Pesticides" Part V, p. 199, Academic Press New York and London, 1965.

12.- McEwen F.L., Stephenson G.R., The use and significance of pesticides in the environment, University of Guelph, Ontario Canada 1979, John Willey & Sons.

13.- Restrepo Ivan, Naturaleza Muerta Los plaguicidas, SEDUE, 1988, Edit. Andrómeda.

14.- Albert L., Alpuche L., Plaguicidas organoclorados en huevo de gallina procedente de la comarca lagunera, Rev. Soc. Quim. Mex, 30: 285, 1986.

15.- Albert L., Plaguicidas Organoclorados. Contaminación de algunos quesos mexicanos por plaguicidas organoclorados, Rev. Soc. Quim. Mex. 22, 1978, p 65-72.

16.- González E. R., Contaminación por groquímicos en el valle del Yaqui, Tesis de maestría en Ingeniería de Administración de Recursos Hidráulicos ITSON Cd. Obregón Sonora México 1991.

- 17.- CICOPLAFEST, Catálogo Oficial de Plaguicidas, 1992
- 18.- Matolcsy Gy., Nadasy M., Andriská V., Pesticide Chemistry, ELSEVIER , Studies in Environmental Science 32, 1988.
- 19.- Montgomery H. Jhon, M. Welkom Linda, Groundwater Chemicals, Lewis Publishers, 1990.
- 20.- Water Treatment Handbook, 1991, vol 2, Degremont Water and the Environment.
- 21.- Robeck G., Keneneth A. Dostal, Jesse M. Cohen, Effectiveness of Water Treatment Processes in Pesticide Removal, Journal A.W.W.A., Feb.1965.
- 22.- A.W.W.A., Seminar Proceedings, Granular Activated Carbon Installations: Conception to Operation, Presented at the A.W.W.A. June 14, 1987.
- 23.- Ozone in Water Treatment, Application and Engineering A.W.W.A., 1991.
- 24.- Stucki Samuel, Process Technologies for Water Treatment, 1988 p.122.
- 25.- Bailey P.S., Ozonation in Organic Chemistry, Academic Press, Inc., New York, 1978.
- 26.- Minchew Eddie P., Gould Joseph P., Saunders Michael F., Multistage Descomposition Kinetics of Ozone in Dilute Aqueous Solutions, Ozone Science and Engineering, 9:165-177 1987.

27.- Weiss J., Investigation on the Radical  $\text{HO}_2$  in Solution, Trans. Faraday Soc., 31:668, 1935.

28.- Staehelin J., Ozone Descomposition in Water Studied by Pulse Radiolysis, Jour. Phys. Chem., 88:599 1984.

29.- Staehelin J., Hoigne J., Decomposition of Ozone in Water in the Presence of Organic Solutes Acting as Promotors and Inhibitors of Radical Chain Reactions, Envir. Sci. Technol., 19:120-126 1985.

30.- Hoigné J., Bader J., Rate Constants of Reactions of Ozone with Organic and Inorganic Compounds in Water III: Inorganic Compounds and Radicals, Water Research, 19:8:993 1985.

31.- Rice Rip G., A. Cotruvo Joseph, Ozone/Chlorine Dioxide Oxidation Products of Organic Materials, Proceedings of a Conference held in Cincinnati, Ohio, November 17-19, 1976.

32.- Reynolds G., Graham N., Perry R., Rice R.G., Aqueous Ozonation of Pesticides: A review, 1989.

33.- Carmichael N.G., The Health Implications of Water Treatment With Ozone, Life Sciences, 30:117-129 1982.

34.- Polimetrics, Manual del Usuario, 1994.

35.- Manley T.C., Niegowsky S.J., Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, v.14, 1967, John Wiley & Sons, Inc., New York, pp 410.432.

- 36.- McCarthy Jeremiah J., Smith Cecil H., A Review of Ozone and its Application to Domestic Wastewater Treatment, Journal A.W.W.A., 718-733 1974.
- 37.- Rosen Harvey mg/L., Ozone Wastewater Disinfection State, Forum on ozone disinfection, proceedings of a forum held June 1976, Chicago Illinois.
- 38.- Water Treatment Principles and Design, James Montgomery consulting Engineers, inc. 1985.
- 39.- The Handbook of Chlorination and Alternative Disinfectants, third edition, 1992.
- 40.- A.W.W.A., Seminar Proceedings Practical Experiences with Ozone for Organics Control and Disinfection, Present at the AWWA Annual Conference June 17, 1990.
- 41.- Solanet Manuel A., Cozzetti Alejandro, Ropetti Eduardo O., Evaluación Económica de Proyectos de Inversión, Edit. Ateneo, 1989.
- 42.- Gooottschalk C., Jekel M., Atrazine Oxidation in Drinking Water by Ozone and Hydrogen Peroxide, Ozone in Water and Wastewater Treatment, Proceedings eleventh Ozone World Congress San Francisco, v. 1, 1993.
- 43.- Birdsall C., Jenkins A.C., Spandinger Edwards, Iodometric Determination of Ozone, Analytical Chemistry, v(24) No.4, 1952.
- 44.- Bader H., Hoigne J., Determination of Ozone in Water by the Indigo Method, Water Research v(15), 1981.

45.- EPA, Test Method Organochlorine Pesticides and PCBs-Method 608, 1982.

46.- Rip G. Rise, L. Joseph Bollyky, Lacy J. William, Analytical Aspects of Ozone Treatment of Water and Wastewater, Lewis Publishers, 1986.

47.- Manual de operación del generador, 1994.

48.- Standard Methods, 1989.

1911  
1912  
1913  
1914  
1915  
1916  
1917  
1918  
1919  
1920  
1921  
1922  
1923  
1924  
1925  
1926  
1927  
1928  
1929  
1930  
1931  
1932  
1933  
1934  
1935  
1936  
1937  
1938  
1939  
1940  
1941  
1942  
1943  
1944  
1945  
1946  
1947  
1948  
1949  
1950  
1951  
1952  
1953  
1954  
1955  
1956  
1957  
1958  
1959  
1960  
1961  
1962  
1963  
1964  
1965  
1966  
1967  
1968  
1969  
1970  
1971  
1972  
1973  
1974  
1975  
1976  
1977  
1978  
1979  
1980  
1981  
1982  
1983  
1984  
1985  
1986  
1987  
1988  
1989  
1990  
1991  
1992  
1993  
1994  
1995  
1996  
1997  
1998  
1999  
2000  
2001  
2002  
2003  
2004  
2005  
2006  
2007  
2008  
2009  
2010  
2011  
2012  
2013  
2014  
2015  
2016  
2017  
2018  
2019  
2020  
2021  
2022  
2023  
2024  
2025

1911 1912 1913 1914 1915 1916 1917 1918 1919 1920 1921 1922 1923 1924 1925 1926 1927 1928 1929 1930 1931 1932 1933 1934 1935 1936 1937 1938 1939 1940 1941 1942 1943 1944 1945 1946 1947 1948 1949 1950 1951 1952 1953 1954 1955 1956 1957 1958 1959 1960 1961 1962 1963 1964 1965 1966 1967 1968 1969 1970 1971 1972 1973 1974 1975 1976 1977 1978 1979 1980 1981 1982 1983 1984 1985 1986 1987 1988 1989 1990 1991 1992 1993 1994 1995 1996 1997 1998 1999 2000 2001 2002 2003 2004 2005 2006 2007 2008 2009 2010 2011 2012 2013 2014 2015 2016 2017 2018 2019 2020 2021 2022 2023 2024 2025

1911 1912 1913 1914 1915 1916 1917 1918 1919 1920 1921 1922 1923 1924 1925 1926 1927 1928 1929 1930 1931 1932 1933 1934 1935 1936 1937 1938 1939 1940 1941 1942 1943 1944 1945 1946 1947 1948 1949 1950 1951 1952 1953 1954 1955 1956 1957 1958 1959 1960 1961 1962 1963 1964 1965 1966 1967 1968 1969 1970 1971 1972 1973 1974 1975 1976 1977 1978 1979 1980 1981 1982 1983 1984 1985 1986 1987 1988 1989 1990 1991 1992 1993 1994 1995 1996 1997 1998 1999 2000 2001 2002 2003 2004 2005 2006 2007 2008 2009 2010 2011 2012 2013 2014 2015 2016 2017 2018 2019 2020 2021 2022 2023 2024 2025

1944

1944

1. The first part of the report is a  
 2. description of the work done during the  
 3. period covered by the report.  
 4. The second part is a summary of the  
 5. results obtained and a discussion of the  
 6. conclusions drawn from the work.  
 7. The third part is a list of the  
 8. references consulted during the work.  
 9. The fourth part is a list of the  
 10. symbols and abbreviations used in the  
 11. report.  
 12. The fifth part is a list of the  
 13. figures and tables included in the  
 14. report.  
 15. The sixth part is a list of the  
 16. pages of the report.  
 17. The seventh part is a list of the  
 18. chapters of the report.  
 19. The eighth part is a list of the  
 20. sections of the report.

THE UNIVERSITY OF CHICAGO LIBRARY  
 5709 S. UNIVERSITY AVE. CHICAGO, ILL. 60637

1975



THE  
SOCIETY  
OF  
MUSICIANS



FOR THE YEAR 1880-81

1948

1948

1900  
1901  
1902  
1903  
1904  
1905  
1906  
1907  
1908  
1909  
1910  
1911  
1912  
1913  
1914  
1915  
1916  
1917  
1918  
1919  
1920  
1921  
1922  
1923  
1924  
1925  
1926  
1927  
1928  
1929  
1930  
1931  
1932  
1933  
1934  
1935  
1936  
1937  
1938  
1939  
1940  
1941  
1942  
1943  
1944  
1945  
1946  
1947  
1948  
1949  
1950  
1951  
1952  
1953  
1954  
1955  
1956  
1957  
1958  
1959  
1960  
1961  
1962  
1963  
1964  
1965  
1966  
1967  
1968  
1969  
1970  
1971  
1972  
1973  
1974  
1975  
1976  
1977  
1978  
1979  
1980  
1981  
1982  
1983  
1984  
1985  
1986  
1987  
1988  
1989  
1990  
1991  
1992  
1993  
1994  
1995  
1996  
1997  
1998  
1999  
2000

1900  
1901  
1902  
1903  
1904  
1905  
1906  
1907  
1908  
1909  
1910  
1911  
1912  
1913  
1914  
1915  
1916  
1917  
1918  
1919  
1920  
1921  
1922  
1923  
1924  
1925  
1926  
1927  
1928  
1929  
1930  
1931  
1932  
1933  
1934  
1935  
1936  
1937  
1938  
1939  
1940  
1941  
1942  
1943  
1944  
1945  
1946  
1947  
1948  
1949  
1950  
1951  
1952  
1953  
1954  
1955  
1956  
1957  
1958  
1959  
1960  
1961  
1962  
1963  
1964  
1965  
1966  
1967  
1968  
1969  
1970  
1971  
1972  
1973  
1974  
1975  
1976  
1977  
1978  
1979  
1980  
1981  
1982  
1983  
1984  
1985  
1986  
1987  
1988  
1989  
1990  
1991  
1992  
1993  
1994  
1995  
1996  
1997  
1998  
1999  
2000

1900 1901 1902 1903 1904 1905 1906 1907 1908 1909 1910 1911 1912 1913 1914 1915 1916 1917 1918 1919 1920 1921 1922 1923 1924 1925 1926 1927 1928 1929 1930 1931 1932 1933 1934 1935 1936 1937 1938 1939 1940 1941 1942 1943 1944 1945 1946 1947 1948 1949 1950 1951 1952 1953 1954 1955 1956 1957 1958 1959 1960 1961 1962 1963 1964 1965 1966 1967 1968 1969 1970 1971 1972 1973 1974 1975 1976 1977 1978 1979 1980 1981 1982 1983 1984 1985 1986 1987 1988 1989 1990 1991 1992 1993 1994 1995 1996 1997 1998 1999 2000

1. 1000  
2. 1000  
3. 1000  
4. 1000  
5. 1000  
6. 1000  
7. 1000  
8. 1000  
9. 1000  
10. 1000

1000  
1000  
1000  
1000  
1000  
1000  
1000  
1000  
1000  
1000

1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000

The following table shows the results of the survey conducted in the year 1998. The data is presented in a tabular format, with columns representing different categories and rows representing specific data points. The table is organized into two main sections, each with its own set of columns and rows.

100  
 100

100

100

100

The following table shows the results of the survey conducted in the year 1998. The data is presented in a tabular format, with columns representing different categories and rows representing specific data points. The table is organized into two main sections, each with its own set of columns and rows.

The following table shows the results of the survey conducted in the year 1998. The data is presented in a tabular format, with columns representing different categories and rows representing specific data points. The table is organized into two main sections, each with its own set of columns and rows.

1. 1000  
2. 1000  
3. 1000  
4. 1000  
5. 1000  
6. 1000  
7. 1000  
8. 1000  
9. 1000  
10. 1000

1000

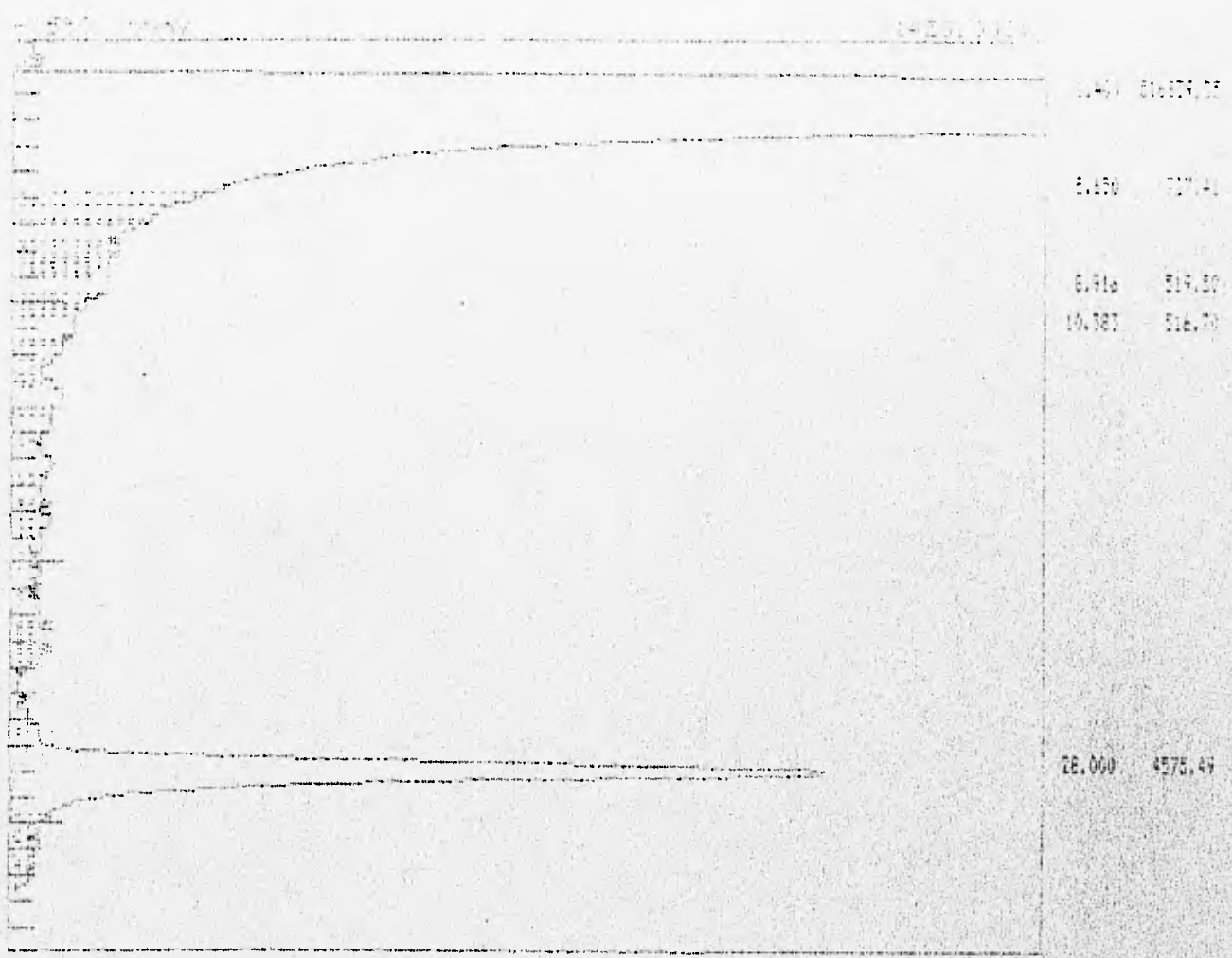
1000

1000

Component	Number	Retention	Height	Area	External	Internal
-----------	--------	-----------	--------	------	----------	----------

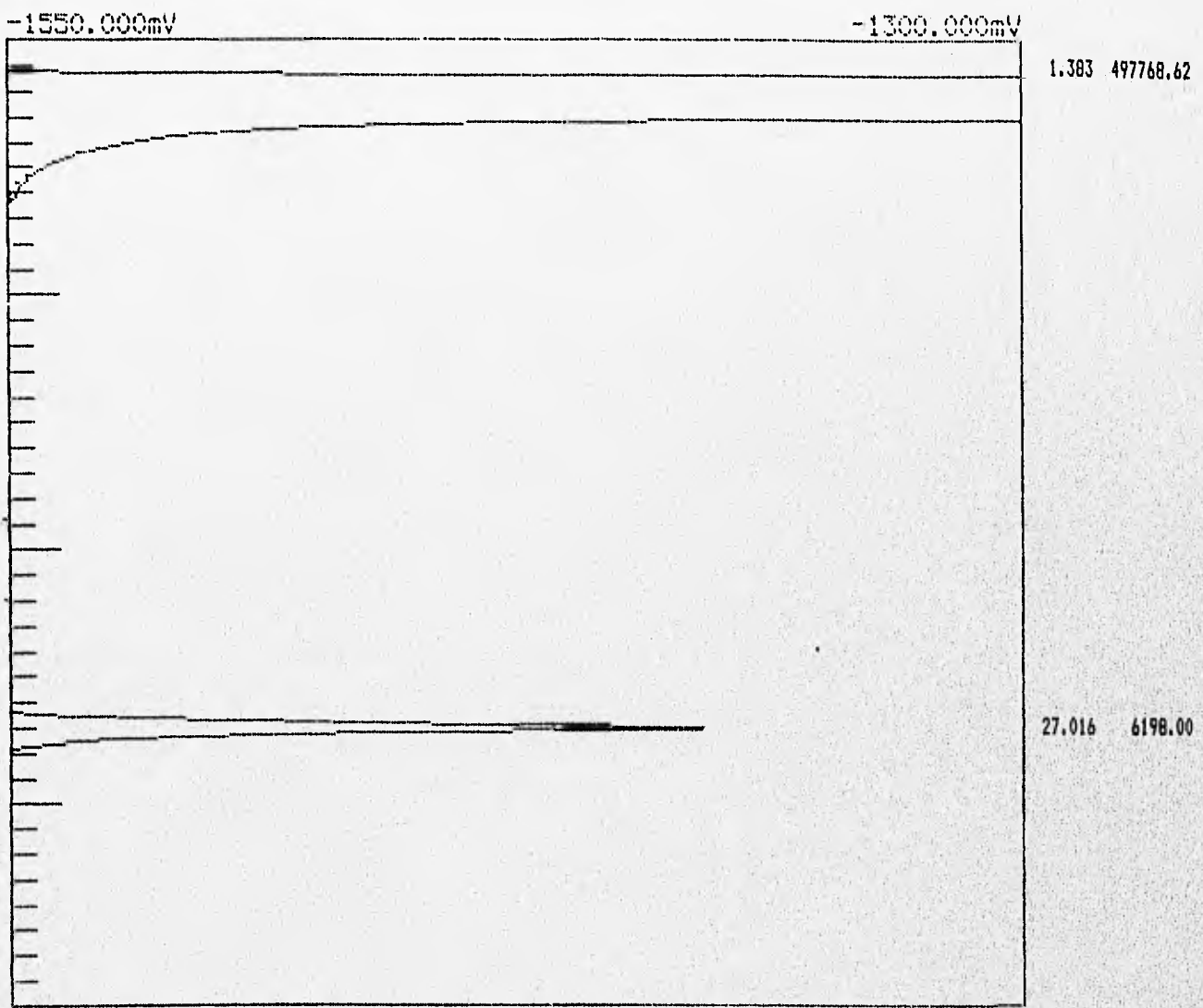
1	1000	1000	1000	1000	1000	1000
---	------	------	------	------	------	------

DATE : 2011-10-11  
 TIME : 23:10:11



Component nits	Number	Retention	Height	Area	External	Internal
(unknown)	0	1.400	4875.733	516539.55	N/A	N/A
(unknown)	0	6.650	24.125	727.41	N/A	N/A
(unknown)	0	6.916	2.533	117.35	N/A	N/A
(unknown)	0	10.387	7.123	512.70	N/A	N/A
(unknown)	0	28.000	11.877	4575.49	N/A	N/A
	5			523178.44	0.00	0.0000

Operator :  
 Instrument :  
 File : DANTE28.CHR  
 Temperature :  
 Components :  
 Date : 05/05/1995  
 Time : 00:59:24



Component nits	Number	Retention	Height	Area	External	Internal	U
(unknown)	0	1.383	4878.852	497768.62	N/A	N/A	
(unknown)	0	27.016	186.140	6198.00	N/A	N/A	
	2			503966.62	0.00	0.0000	



Faint, illegible text at the top of the page, possibly a header or title.

Faint, illegible text in the lower middle section of the page.

Faint, illegible text at the bottom of the page, possibly a footer or signature.



1944

1944

1944

1944  
1945  
1946  
1947  
1948  
1949  
1950  
1951  
1952  
1953  
1954  
1955  
1956  
1957  
1958  
1959  
1960  
1961  
1962  
1963  
1964  
1965  
1966  
1967  
1968  
1969  
1970  
1971  
1972  
1973  
1974  
1975  
1976  
1977  
1978  
1979  
1980  
1981  
1982  
1983  
1984  
1985  
1986  
1987  
1988  
1989  
1990  
1991  
1992  
1993  
1994  
1995  
1996  
1997  
1998  
1999  
2000  
2001  
2002  
2003  
2004  
2005  
2006  
2007  
2008  
2009  
2010  
2011  
2012  
2013  
2014  
2015  
2016  
2017  
2018  
2019  
2020  
2021  
2022  
2023  
2024  
2025

1944  
1945  
1946  
1947  
1948  
1949  
1950  
1951  
1952  
1953  
1954  
1955  
1956  
1957  
1958  
1959  
1960  
1961  
1962  
1963  
1964  
1965  
1966  
1967  
1968  
1969  
1970  
1971  
1972  
1973  
1974  
1975  
1976  
1977  
1978  
1979  
1980  
1981  
1982  
1983  
1984  
1985  
1986  
1987  
1988  
1989  
1990  
1991  
1992  
1993  
1994  
1995  
1996  
1997  
1998  
1999  
2000  
2001  
2002  
2003  
2004  
2005  
2006  
2007  
2008  
2009  
2010  
2011  
2012  
2013  
2014  
2015  
2016  
2017  
2018  
2019  
2020  
2021  
2022  
2023  
2024  
2025

1944  
1945  
1946  
1947  
1948  
1949  
1950  
1951  
1952  
1953  
1954  
1955  
1956  
1957  
1958  
1959  
1960  
1961  
1962  
1963  
1964  
1965  
1966  
1967  
1968  
1969  
1970  
1971  
1972  
1973  
1974  
1975  
1976  
1977  
1978  
1979  
1980  
1981  
1982  
1983  
1984  
1985  
1986  
1987  
1988  
1989  
1990  
1991  
1992  
1993  
1994  
1995  
1996  
1997  
1998  
1999  
2000  
2001  
2002  
2003  
2004  
2005  
2006  
2007  
2008  
2009  
2010  
2011  
2012  
2013  
2014  
2015  
2016  
2017  
2018  
2019  
2020  
2021  
2022  
2023  
2024  
2025

1951  
1952  
1953  
1954  
1955  
1956  
1957  
1958  
1959  
1960  
1961  
1962  
1963  
1964  
1965  
1966  
1967  
1968  
1969  
1970  
1971  
1972  
1973  
1974  
1975  
1976  
1977  
1978  
1979  
1980  
1981  
1982  
1983  
1984  
1985  
1986  
1987  
1988  
1989  
1990  
1991  
1992  
1993  
1994  
1995  
1996  
1997  
1998  
1999  
2000  
2001  
2002  
2003  
2004  
2005  
2006  
2007  
2008  
2009  
2010  
2011  
2012  
2013  
2014  
2015  
2016  
2017  
2018  
2019  
2020  
2021  
2022  
2023  
2024  
2025

1951  
1952  
1953  
1954  
1955  
1956  
1957  
1958  
1959  
1960  
1961  
1962  
1963  
1964  
1965  
1966  
1967  
1968  
1969  
1970  
1971  
1972  
1973  
1974  
1975  
1976  
1977  
1978  
1979  
1980  
1981  
1982  
1983  
1984  
1985  
1986  
1987  
1988  
1989  
1990  
1991  
1992  
1993  
1994  
1995  
1996  
1997  
1998  
1999  
2000  
2001  
2002  
2003  
2004  
2005  
2006  
2007  
2008  
2009  
2010  
2011  
2012  
2013  
2014  
2015  
2016  
2017  
2018  
2019  
2020  
2021  
2022  
2023  
2024  
2025

1951 1952 1953 1954 1955 1956 1957 1958 1959 1960 1961 1962 1963 1964 1965 1966 1967 1968 1969 1970 1971 1972 1973 1974 1975 1976 1977 1978 1979 1980 1981 1982 1983 1984 1985 1986 1987 1988 1989 1990 1991 1992 1993 1994 1995 1996 1997 1998 1999 2000 2001 2002 2003 2004 2005 2006 2007 2008 2009 2010 2011 2012 2013 2014 2015 2016 2017 2018 2019 2020 2021 2022 2023 2024 2025

1951 1952 1953 1954 1955 1956 1957 1958 1959 1960 1961 1962 1963 1964 1965 1966 1967 1968 1969 1970 1971 1972 1973 1974 1975 1976 1977 1978 1979 1980 1981 1982 1983 1984 1985 1986 1987 1988 1989 1990 1991 1992 1993 1994 1995 1996 1997 1998 1999 2000 2001 2002 2003 2004 2005 2006 2007 2008 2009 2010 2011 2012 2013 2014 2015 2016 2017 2018 2019 2020 2021 2022 2023 2024 2025

Faint, illegible text in the upper left quadrant, possibly a header or title.

Faint, illegible text in the middle right section, possibly a date or reference number.

Faint, illegible text at the bottom of the page, possibly a footer or page number.

1944  
1945  
1946  
1947  
1948  
1949

1950  
1951  
1952  
1953  
1954

1955  
1956  
1957  
1958  
1959

1960  
1961  
1962  
1963  
1964

1965  
1966  
1967  
1968  
1969  
1970  
1971  
1972  
1973  
1974  
1975  
1976  
1977  
1978  
1979  
1980  
1981  
1982  
1983  
1984  
1985  
1986  
1987  
1988  
1989  
1990  
1991  
1992  
1993  
1994  
1995  
1996  
1997  
1998  
1999  
2000  
2001  
2002  
2003  
2004  
2005  
2006  
2007  
2008  
2009  
2010  
2011  
2012  
2013  
2014  
2015  
2016  
2017  
2018  
2019  
2020  
2021  
2022  
2023  
2024  
2025

Faint, illegible text in the top left corner, possibly a header or stamp.

Faint, illegible text in the top right corner.

Faint, illegible text in the middle left section.

Faint, illegible text in the middle right section.

Government      Number Retention      Reason      Area      External      Internal

Faint, illegible text at the bottom right, possibly a footer or page number.





Component rate	Number	Retention rate	Height	Area	External	Internal
				15		
				20		
					1	
4				7579.0043	0.00	

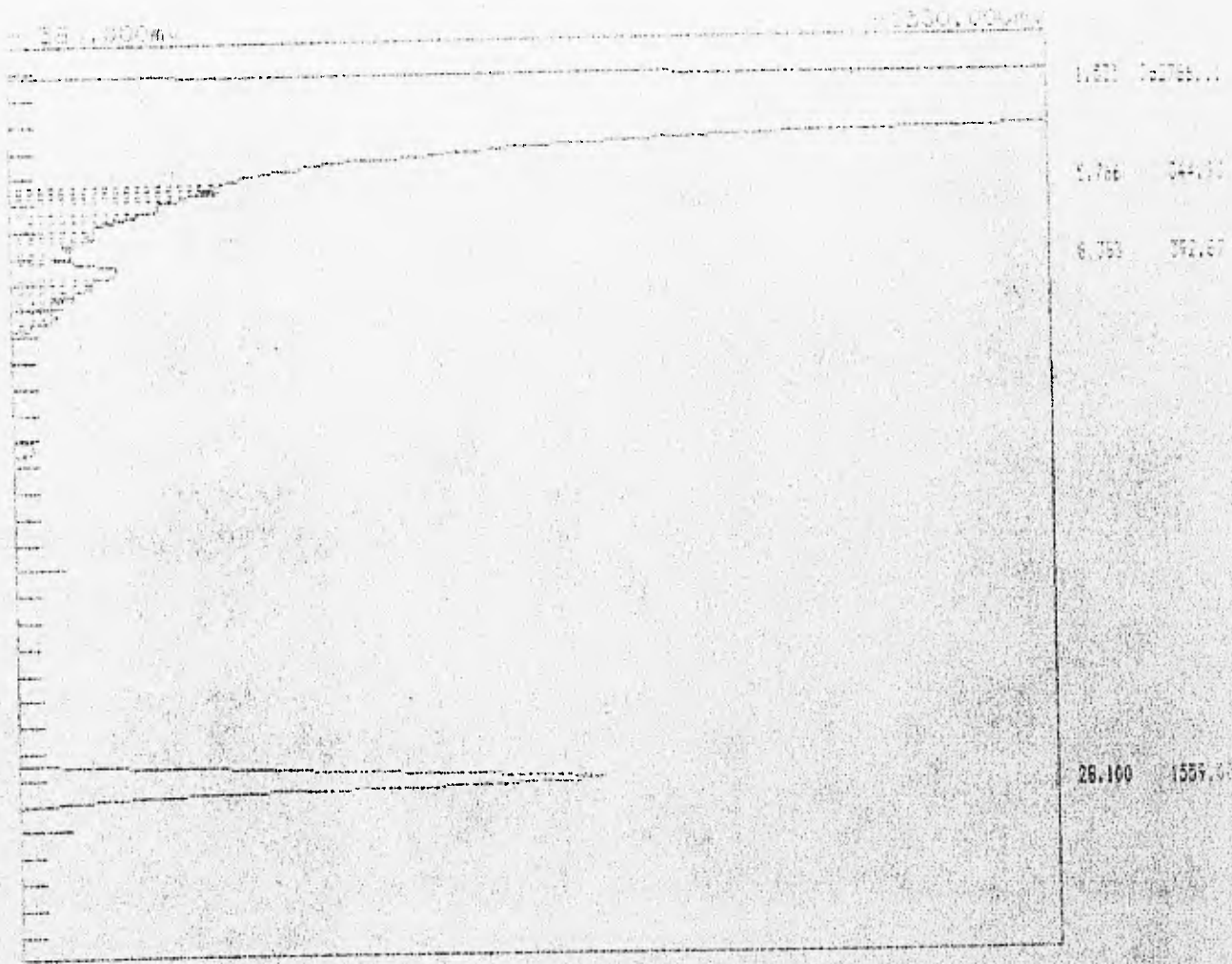
NOV 24 1993  
12 12 12

100  
90  
80  
70  
60  
50  
40  
30  
20  
10  
0



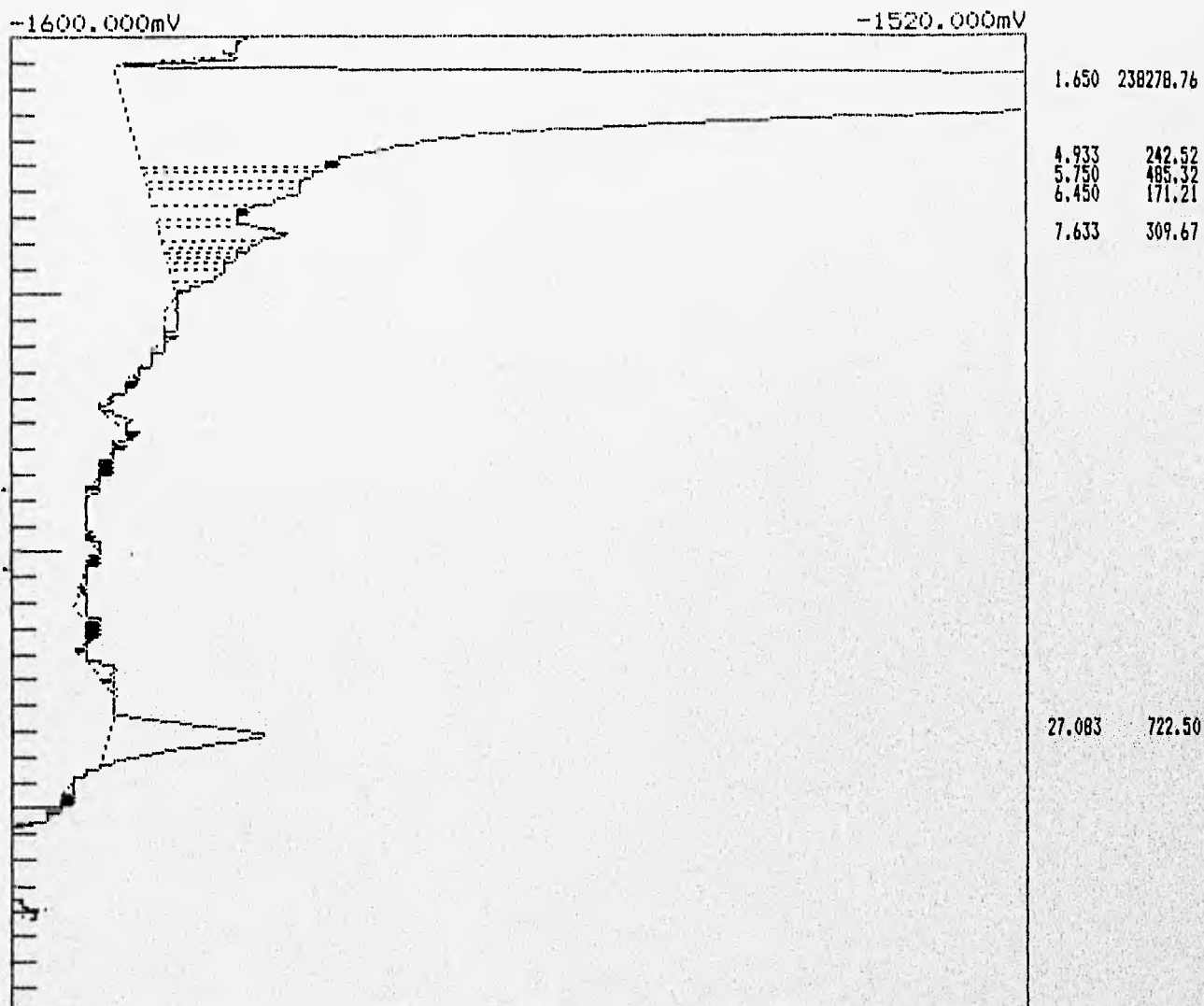
Component bits	Number	Retention	Height	Area	External	Internal
		10.53		713881.45	1.0	1.0

Operator :  
 Instrument :  
 File : DANTE59.CH  
 Temperature :  
 Component :  
 Date : 05/04/1995  
 Time : 01:52:20



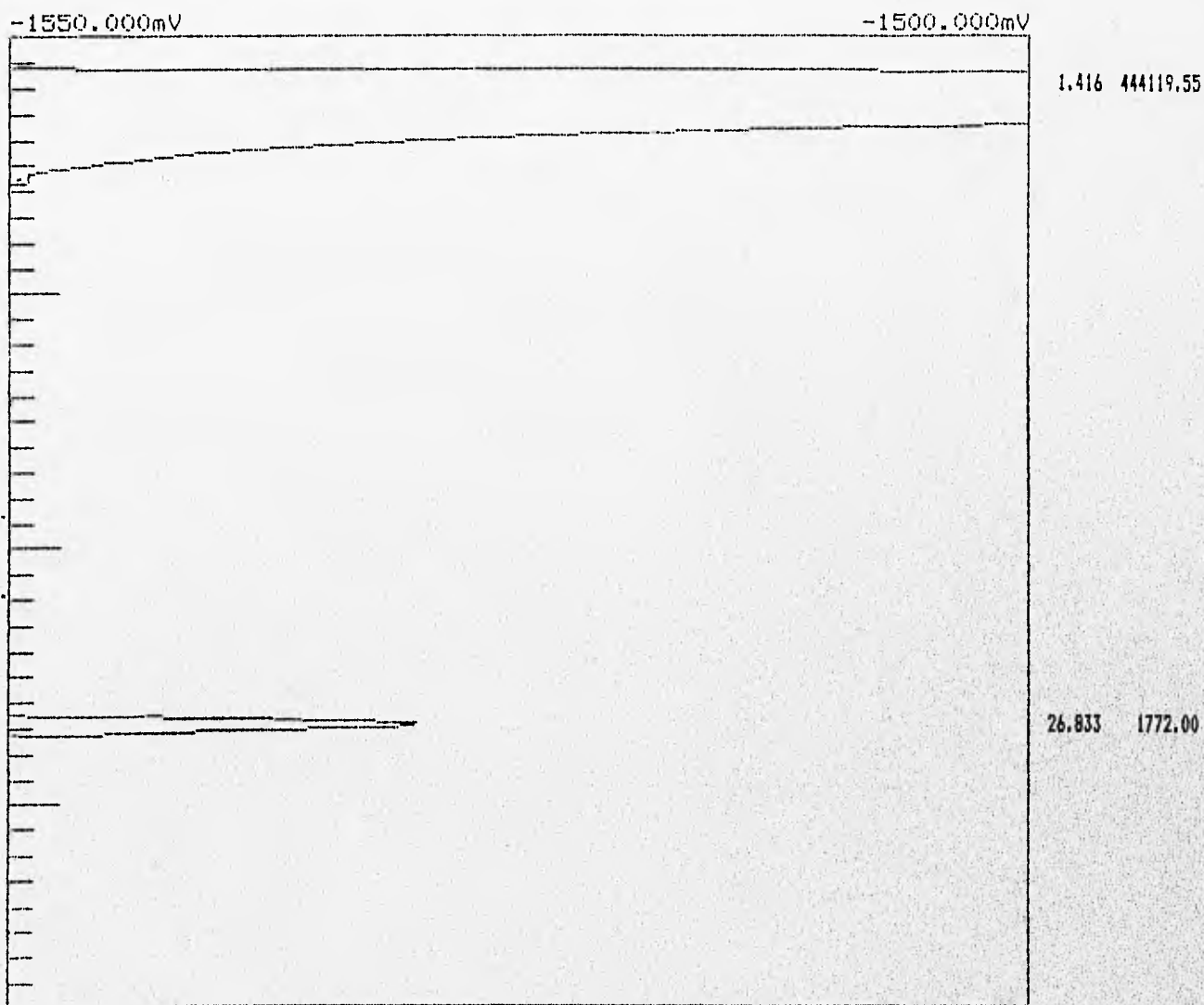
Component	Number	Retention	Height	Area	External	Internal
(unknown)	0	1.533	4891.951	362786.11	N/A	N/A
(unknown)	0	5.766	15.633	344.93	N/A	N/A
(unknown)	0	8.383	10.880	392.87	N/A	N/A
(unknown)	0	28.100	30.032	1559.00	N/A	N/A
	4			365082.92	0.00	0.0000

Operator :  
 Instrument :  
 File : DANTE6.CHR  
 Temperature :  
 Components :  
 Date : 05/05/1995  
 Time : 19:16:45



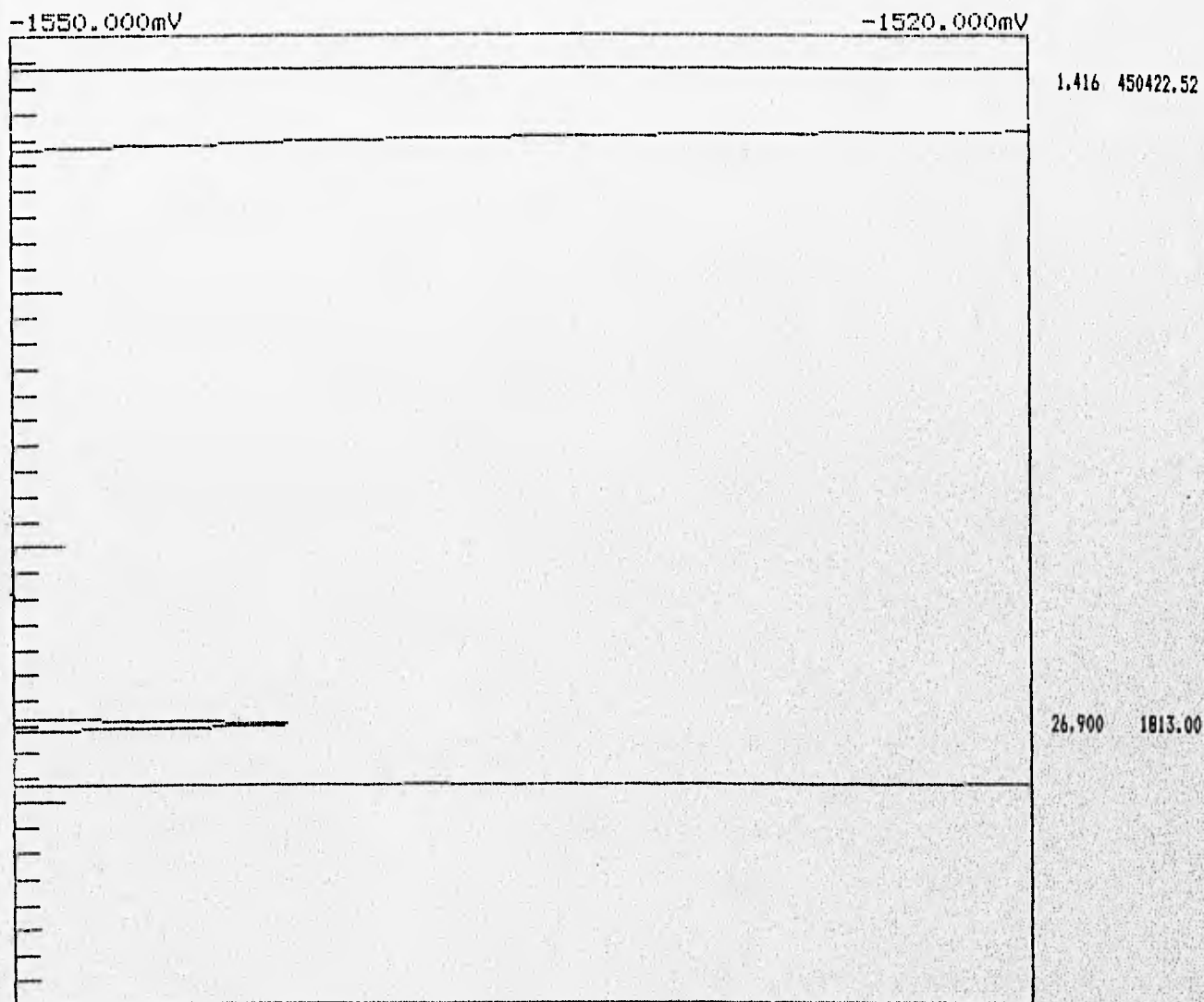
Component nits	Number	Retention	Height	Area	External	Internal	U
(unknown)	0	1.650	4896.675	238278.76	N/A	N/A	
(unknown)	0	4.933	15.847	242.52	N/A	N/A	
(unknown)	0	5.193	14.708	196.00	N/A	N/A	
(unknown)	0	5.750	12.393	485.32	N/A	N/A	
(unknown)	0	6.450	10.003	171.21	N/A	N/A	
(unknown)	0	7.633	10.344	309.67	N/A	N/A	
(unknown)	0	27.083	12.344	722.50	N/A	N/A	
	7			240405.98	0.00	0.0000	

Operator :  
 Instrument :  
 File : DANTE30.CHR  
 Temperature :  
 Components :  
 Date : 05/05/1995  
 Time : 01:33:07



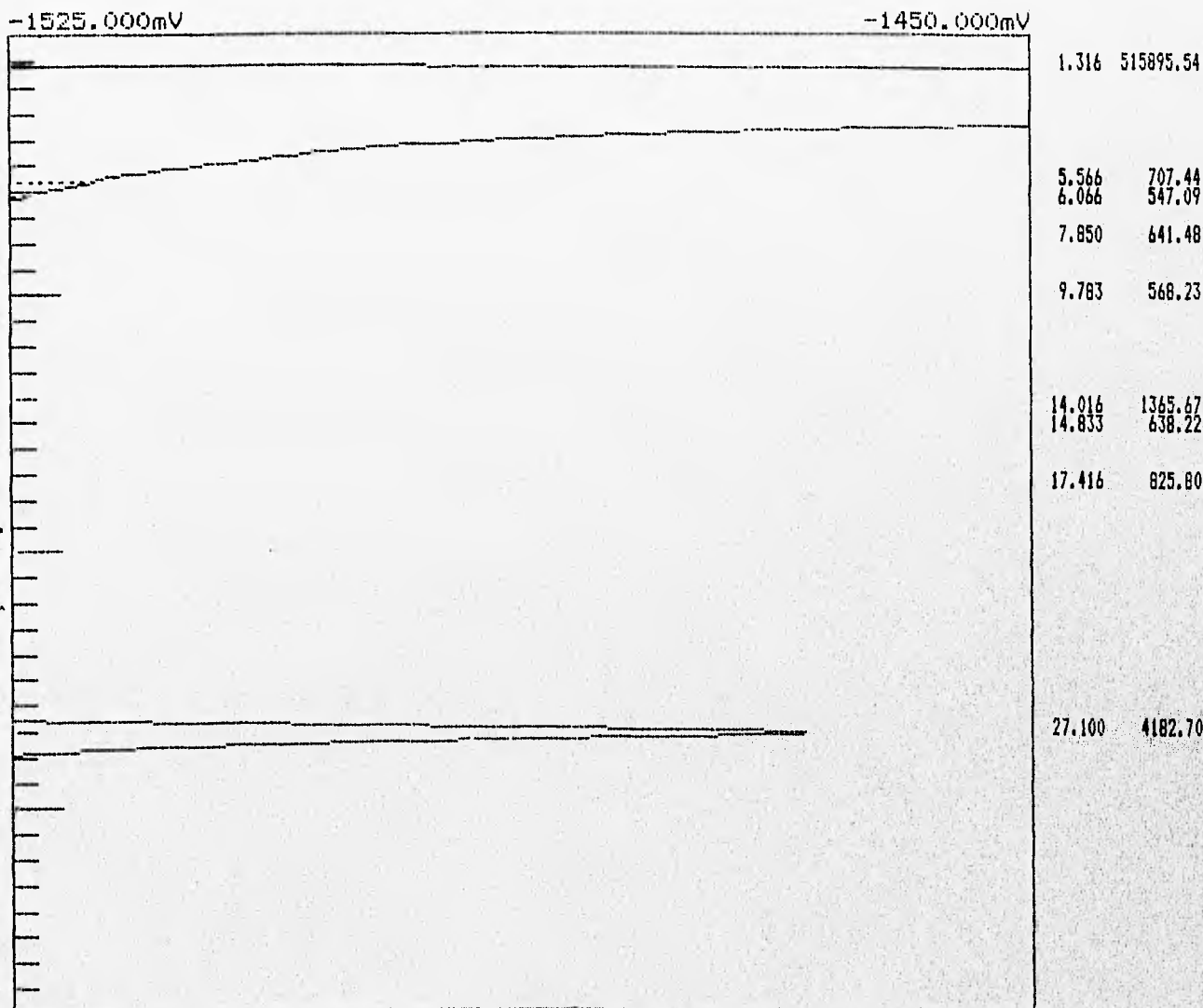
Component nits	Number	Retention	Height	Area	External	Internal	U
(unknown)	0	1.416	4880.823	444119.55	N/A	N/A	
(unknown)	0	26.833	36.000	1772.00	N/A	N/A	
	2			445891.55	0.00	0.0000	

Operator :  
 Instrument :  
 File : DANTE34.CHR  
 Temperature :  
 Components :  
 Date : 05/05/1995  
 Time : 02:14:13



Component nits	Number	Retention	Height	Area	External	Internal	U
(unknown)	0	1.416	4884.788	450422.52	N/A	N/A	
(unknown)	0	26.900	34.000	1813.00	N/A	N/A	
2				452235.52	0.00	0.0000	

Operator :  
 Instrument :  
 File : DANTE24.CHR  
 Temperature :  
 Components :  
 Date : 05/05/1995  
 Time : 23:45:35

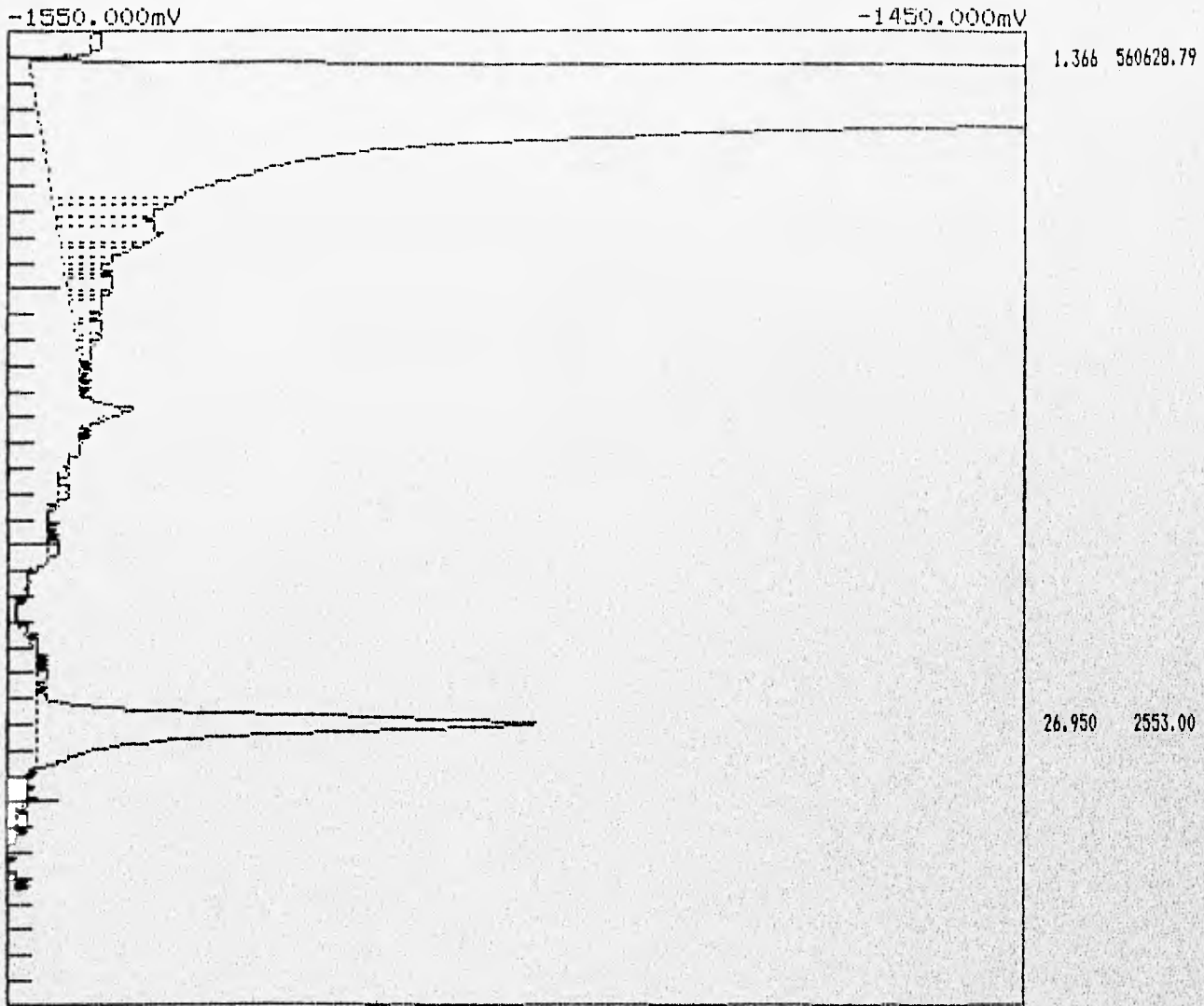


Component nits	Number	Retention	Height	Area	External	Internal	U
(unknown)	0	1.316	4867.266	515895.54	N/A	N/A	
(unknown)	0	5.566	26.040	707.44	N/A	N/A	
(unknown)	0	6.066	21.484	547.09	N/A	N/A	
(unknown)	0	7.850	18.069	641.48	N/A	N/A	
(unknown)	0	9.783	14.786	568.23	N/A	N/A	
(unknown)	0	14.016	15.409	1365.67	N/A	N/A	
(unknown)	0	14.833	17.889	638.22	N/A	N/A	
(unknown)	0	17.416	12.246	825.80	N/A	N/A	
(unknown)	0	27.100	73.087	4182.70	N/A	N/A	

9

525372.17      0.00      0.0000

Operator :  
 Instrument :  
 File : DANTE26.CHR  
 Temperature :  
 Components :  
 Date : 05/05/1995  
 Time : 00:21:27



Component nits	Number	Retention	Height	Area	External	Internal	U
(unknown)	0	1.366	4871.873	560628.79	N/A	N/A	
(unknown)	0	26.950	49.000	2553.00	N/A	N/A	
	2			563181.79	0.00	0.0000	