

01177 91



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
FACULTAD DE INGENIERÍA**

**"MEJORAMIENTO MEDIANTE OZONO DEL
PROCESO DE COAGULACIÓN - FLOCULACIÓN
EN UN TRATAMIENTO FISICOQUÍMICO PARA
AGUAS RESIDUALES"**

TESIS QUE :

**JUAN MANUEL ALTAMIRANO CORRO
PRESENTA PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN INGENIERÍA (AMBIENTAL)**

MÉXICO, D.F. 1997

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

AGRADECIMIENTOS:

A Dios, por darme vida y salud.

A mis padres y abuelos, porque a ellos les debo todo lo que soy.

A mis hermanos, porque son los mejores amigos que puedo tener.

A mi novia, por quererme y aceptarme como soy.

A toda mi familia y amigos, por considerarme parte de ellos.

RECONOCIMIENTOS:

A la Dra. Ma. Teresa Orta de Velásquez, por el invaluable tiempo que dedicó a la asesoría de este trabajo de tesis.

A mis sinodales: Dr. Pedro Martínez Pereda, Dra. Georgina Fernández Villagómez, Dra Rina Aguirre Saldívar y M. en I. Rosario Iturbe Argüelles; por sus valiosas aportaciones en la realización de esta tesis.

Al M. en B. Ignacio Monje Ramírez, por la su gran disponibilidad y paciencia.

Al Lic. José Enrique Álvarez Jácome, por su gran ayuda en todo momento.

ÍNDICE

| | |
|--|-----------|
| 1. INTRODUCCIÓN | 3 |
| 2. ANTECEDENTES Y MECANISMOS DE COAGULACIÓN | 8 |
| 2.1. EL OZONO COMO AYUDA DE COAGULACIÓN | 8 |
| 2.2. MECANISMOS PROPUESTOS EN LA LITERATURA PARA LOS EFECTOS COAGULANTES DEL OZONO | 9 |
| 3. PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DEL OZONO | 14 |
| 3.1. CARACTERÍSTICAS RELEVANTES | 14 |
| 3.2. REACTIVIDAD | 15 |
| 3.3. CINÉTICA DE DESCOMPOSICIÓN | 17 |
| 3.4. TOXICIDAD | 18 |
| 4. MECANISMOS DE DESESTABILIZACIÓN DE PARTÍCULAS | 20 |
| 4.1. CONCEPTOS BÁSICOS DE LA QUÍMICA COLOIDAL | 20 |
| 4.2. SULFATO DE ALUMINIO | 24 |
| 4.3. FLOCULACIÓN USANDO POLÍMEROS | 24 |
| 4.3.1. CARACTERÍSTICAS DE LOS POLÍMEROS | 25 |
| 5. SISTEMAS DE OZONACIÓN | 27 |
| 5.1. FORMAS DE GENERAR OZONO | 27 |
| 5.1.1. ETAPAS DEL SISTEMA DE OZONACIÓN | 27 |
| 5.1.2. PREPARACIÓN DEL GAS DE ALIMENTACIÓN | 28 |
| 5.1.3. GENERACIÓN DEL OZONO | 29 |
| 5.1.4. CÁMARA DE CONTACTO (DISOLUCIÓN DEL OZONO EN MEDIO ACUOSO) | 30 |
| 5.1.5. DESTRUCCIÓN DEL OZONO | 30 |

| | |
|--|-----------|
| 6. METODOLOGÍA | 31 |
| 6.1. MUESTREO EN CAMPO | 31 |
| 6.2. TÉCNICAS ANALÍTICAS Y EQUIPO EMPLEADO | 32 |
| 6.2.1. SISTEMA DE OZONACIÓN A NIVEL LABORATORIO | 34 |
| 6.3. PROCEDIMIENTO PARA DETERMINAR LA TRANSFERENCIA (DOSIS) DE OZONO | 36 |
| 6.3.1. DETERMINACIÓN DE OZONO EN FASE GAS | 37 |
| 6.3.2. DETERMINACIÓN DE OZONO EN FASE ACUOSA | 40 |
| 7. EXPERIMENTACIÓN Y RESULTADOS | 43 |
| 7.1. APLICACIÓN DEL OZONO EN EL TRATAMIENTO PRIMARIO QUÍMICO | 43 |
| 7.2. DOSIS DE OZONO TRANSFERIDO EN EL TRATAMIENTO PRIMARIO QUÍMICO | 44 |
| 7.3. EFECTO COAGULANTE DEL OZONO | 46 |
| 7.4. REDUCCIÓN DE LA DOSIS DE COAGULANTE POR EFECTO DEL OZONO | 48 |
| 7.5. REDUCCIÓN DE LA DOSIS DE DESINFECTANTE POR LA APLICACIÓN DE OZONO | 49 |
| 8. COSTOS | 53 |
| 8.1. PARÁMETROS DE DISEÑO QUE AFECTAN LOS COSTOS | 53 |
| 8.2. CÁLCULOS | 56 |
| 9. CONCLUSIONES | 59 |
| BIBLIOGRAFÍA | 61 |

ÍNDICE DE TABLAS

| | |
|--|-----------|
| Tabla 3.1. Propiedades físicas del ozono. | 14 |
| Tabla 3.2. Toxicidad del ozono. | 19 |
| Tabla 5.1. Ventajas y desventajas de diferentes gases de alimentación. | 28 |
| Tabla 6. 1. Parámetros de importancia y técnicas analíticas empleadas en su determinación. | 32 |
| Tabla 7.1 Valores promedio para los SST (mg l⁻¹) obtenidos en pruebas de jarras | 43 |
| Tabla 7.2. Valores promedio mensuales para los SST (mg l⁻¹) obtenidos en pruebas de jarras | 44 |
| Tabla 7.3. Relación entre el voltaje aplicado y la concentración de ozono en fase gas. | 45 |
| Tablas 7.4 y 7.5. Determinación de ozono en fase gaseosa y líquida | 45 |
| Tabla 7.6. Efecto del ozono agregado a diferentes tiempos de contacto sobre algunos parámetros fisicoquímicos | 46 |
| Tabla 7.7. Efecto por reducción de la dosis de coagulante sobre diversos parámetros | 48 |
| Tabla 7.8. Efecto de la reducción del coagulante sobre la velocidad de sedimentación, sólidos suspendidos, producción de lodos, sólidos disueltos totales y color | 49 |
| Tabla 7.9. Tamaño de los flóculos determinado con el objetivo 4x/0.12 | 49 |
| Tabla 7.10. Coliformes fecales | 52 |
| Tabla 7.11. Coliformes fecales | 52 |
| Tabla 8.1. Costos de capital para generación de ozono. | 57 |
| Tabla 8.2. Costos de mantenimiento y operación. | 57 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|---|-----------|
| Fig. 1.1. Tipos de partículas, sus diámetros promedio y formas de separación. | 4 |
| Fig. 1.2. Correlación entre los SST y los huevos de helminto presentes en agua residual tratada con sulfato de aluminio. | 6 |
| Fig. 1.3. Tratamiento primario químico. | 7 |
| Fig. 2.1. Pérdida de materia orgánica de la superficie de las partículas de arcilla. | 10 |
| Fig. 2.2. Polimerización de la materia orgánica. | 11 |
| Fig. 2.3. Incremento en las asociaciones Aluminio - materia orgánica ozonada. | 12 |
| Fig. 2.4. Rompimiento de complejos organometálicos. | 12 |
| Fig. 2.5. Aumento en el acomplejamiento con calcio por materia orgánica ozonada. | 13 |
| Fig. 2.6. Reacciones con algas. | 13 |
| Fig. 3.1. Adición cíclica. | 15 |
| Fig. 3.1. Adición cíclica. | 16 |
| Fig. 3.3. Reacción electrofílica. | 16 |
| Fig. 4.1. Compresión de la doble capa - agregación. | 22 |
| Fig. 4.2. Polielectrolito Zwitteriónico p-(DAEM). | 26 |
| Fig. 6.1. Sistema de ozonación a nivel laboratorio. | 35 |
| Fig. 6.2. Esquema del sistema de ozonación. | 36 |
| Fig. 7.1. Relación entre la concentración de ozono en fase gas y el voltaje. | 45 |
| Fig. 7.2. Efectos coagulantes del ozono sobre algunos parámetros fisicoquímicos. | 47 |

| | |
|--|-----------|
| Fig 7.4.1. Fotomicrografía de los floculos formados cuando se utiliza el polímero aniónico comercial. (a) tratamiento fisicoquímico solo; (b) cuando además se aplica ozono | 50 |
| Fig 7.4.2. Fotomicrografía de los floculos formados cuando se utiliza el polímero anfotérico no comercial (U.A.M. - U.N.A.M.). (a) tratamiento fisicoquímico solo; (b) cuando además se aplica ozono. | 51 |
| Fig. 8.1.1. Gráfica para estimar costos de capital. | 54 |

OBJETIVOS

El objetivo de este trabajo, fue el de evaluar la capacidad del ozono como mejorador del proceso de coagulación-floculación, cuando éste es añadido en dosis pequeñas durante un tratamiento primario químico.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Plantear un diseño experimental que permita la simulación de un tratamiento primario químico y la dosificación adecuada del ozono.
- Simular el tratamiento primario químico en el laboratorio, determinando las dosis óptimas de coagulante ($Al_2(SO_4)_3$) y polímero.
- Determinar el momento y el tiempo de aplicación más adecuados de ozono para el proceso de coagulación-floculación.
- Determinar la cantidad de ozono transferido (dosis óptima) en el agua residual durante el proceso de ozonación, realizando un balance de masa en el reactor.
- Comparar los resultados obtenidos en el proceso de coagulación-floculación al ozonar el agua durante un tratamiento primario químico, con los obtenidos durante dicho tratamiento sin la adición de ozono.
- Determinar la dosis óptima de coagulante metálico ($Al_2(SO_4)_3$) en un tratamiento primario químico cuando se aplica ozono.
- Evaluar el desempeño de un polímeros aniónico comercial y de polímero anfotérico no comercial (UAM - UNAM), los cuáles son utilizados como ayudas de coagulación o floculantes, cuantificando la eficiencia de remoción de las partículas en suspensión.
- Determinar el tamaño de los flóculos formados por ambos polímeros, mediante su medición en el microscopio.
- Evaluar el efecto desinfectante de las diferentes dosis transferidas, cuantificando las coliformes fecales.
- Realizar una evaluación de costos del proceso de ozonación.

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN

Una gran proporción de los materiales suspendidos presentes en las aguas potables y residuales es eliminada mediante el proceso de sedimentación. Sin embargo, debido a que muchos de estos materiales suspendidos son muy pequeños, resulta difícil llegar a un proceso de eliminación eficiente basado sólo en la gravedad. Por lo que es preciso llevar a cabo su agregación en conglomerados de mayor tamaño y más fácilmente sedimentables mediante un proceso denominado como coagulación (Weber, 1972).

Las partículas no sedimentables presentes en el agua forman suspensiones estables por medio de tres mecanismos principales, los cuáles evitan las colisiones y atracciones entre ellas; y por lo tanto, su agregación. Los mecanismos antes mencionados son: repulsiones electrostáticas debidas a cargas eléctricas superficiales; efectos hidrofílicos ocasionados por moléculas de agua adsorbidas o unidas químicamente a la superficie de las partículas; o bien, efectos estéricos ocasionados por macromoléculas (por ejemplo, sustancias húmicas) adsorbidas en la superficie de dichas partículas (Amirtharajah y O' Melia, 1990).

Las partículas deben removerse por varias razones (Tobiason, 1994):

1) **Estética.**- Las arcillas y las sustancias húmicas son responsables de la turbidez y el color en el agua. En virtud de que además reaccionan con la mayoría de los coagulantes; la turbidez y el color son removidos de manera habitual con sales de aluminio (III) y fierro (III).

2) **Salud.**- Muchos contaminantes de interés para la salud humana son partículas por sí mismos o están asociados con partículas sólidas; por ejemplo, fibras de asbesto, organismos patógenos (virus y bacterias) y ciertos metales tóxicos adsorbidos o acomplejados. Así, la agregación de partículas en conglomerados mediante coagulación constituye un componente importante en la remoción de contaminantes relacionados con la salud.

3) **Remoción de especies disueltas.**- La remoción de variados constituyentes envuelve la precipitación de, o adsorción sobre, una fase sólida. Por ejemplo, precipitación de especies oxidadas de Fe, Mn, Ca, Mg y adsorción de compuestos orgánicos naturales.

4) **Aspectos ingenieriles.**- Las partículas finas (materiales coloidales), además de ejercer una demanda de oxígeno, pueden perjudicar severamente la eficiencia de los procesos utilizados para la remoción de materiales solubles como son el intercambio iónico, adsorción en carbón activado granular y procesos de membranas. Además interfieren en la filtración y la desinfección.

El proceso de coagulación, constituye un componente esencial de una práctica comúnmente aceptada de tratamiento de agua; en la cuál, la coagulación, sedimentación y filtración son combinadas en serie con el objeto de remover las partículas presentes. Algunos de los procesos utilizados para la remoción de partículas contenidas en el agua

(agua de proceso y recirculación en la industria, potable y destilada) se presentan en la figura 1.1.

El desempeño de cada proceso, depende de las características de las partículas presentes (grado de dispersión o diámetro promedio, densidad, carga superficial, etc.).

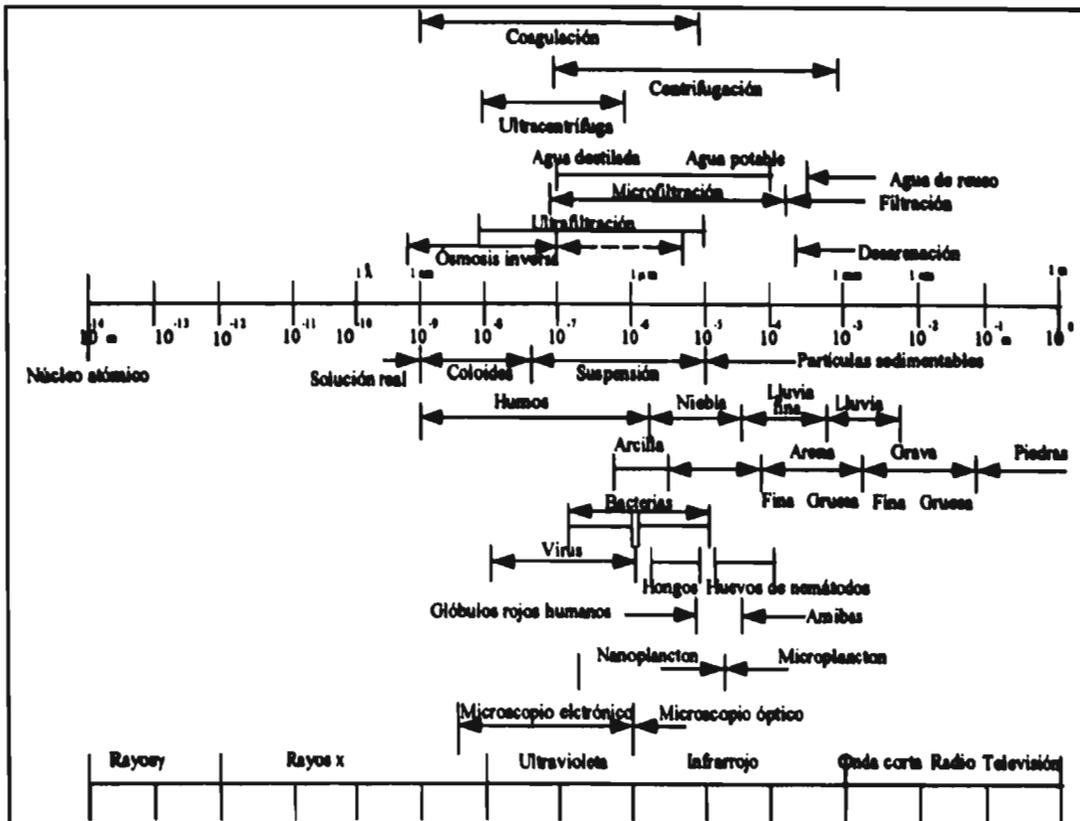


Fig. 1.1. Tipos de partículas, sus diámetros promedio y formas de separación. Adaptado de Metcalf & Eddy, Inc. "Wastewater Engineering: Treatment, Disposal and Reuse". Pág. 54. 1991.

Cabe mencionar que los procesos presentados en la tabla anterior (principalmente los de membrana) resultan ser demasiado caros cuando el objetivo es separar las partículas que no pudieron ser eliminadas mediante el proceso de coagulación-floculación.

Para aguas potables y residuales se emplean de manera común algunas operaciones unitarias que implican separación de partículas y separación sólido-líquido. Las principales son:

- **Coagulación - floculación.** Desestabilización de partículas y agregación usando una sal metálica; sal metálica / polímero; o bien sal metálica / polímero / ozono.
- **Sedimentación y espesamiento.** Remoción de partículas por gravedad.
- **Flotación.** Remoción de partículas por flotación a la superficie con burbujas de aire.
- **Filtración (con o sin preozonación)**
 - En medios granulares las partículas se depositan sobre el medio filtrante.
 - En membrana, existe un "colado" de partículas sobre una membrana porosa.
- **Desecado de lodos.** Remoción de agua de suspensiones concentradas.
- **Formación de precipitados**
 - Uso de sales de Al y Fe para la coagulación
 - Ablandamiento de aguas que presentan dureza (remoción de Ca y Mg)
 - Oxidación de Fe y Mn
 - Remoción de metales pesados de desechos industriales

En la actualidad, el Valle de México produce en promedio de 40 m³/s de un agua residual que es la mezcla de las descargas domésticas, industriales y comerciales. Pero, además, en el drenaje se transportan aproximadamente otros 13 m³/s (promedio anual) de agua de lluvia confiriéndole una alta variabilidad a las descargas en cantidad y en calidad a lo largo del año. El destino final del agua residual es el Valle del Mezquital, donde los suelos que prevalecen son pobres; por lo que la aportación de la materia orgánica, nitrógeno y fósforo por medio del agua negra resulta muy benéfica, alcanzándose un aumento importante en la productividad del maíz, cebada, tomate, alfalfa y avena para forraje (Capella et al, 1996). Ante estos incrementos en la productividad, parecería conveniente dejar el agua sin tratamiento; pero según estudios efectuados por el Instituto Nacional de Salud Pública, el índice de enfermedades gastrointestinales en el área es 13 veces mayor que en las zonas donde se emplea agua tratada para riego. De ahí el interés en la introducción de la NOM-CCA-033-ECOL-1993 que se relaciona con el tipo de enfermedades gastrointestinales presentes en nuestro país, por lo que es necesario que el tratamiento que se proponga para este tipo de agua permita conservar la aportación de los nutrientes necesarios para el desarrollo de los cultivos, bajar el índice de enfermedades gastrointestinales, levantar restricciones a los cultivos en beneficio de la economía local y operar con buena eficiencia aún con gastos variables.

La respuesta a lo anterior es el tratamiento primario químico, que es una tecnología que depura el agua residual a un nivel compatible con las necesidades de riego agrícola a un costo difícilmente logrado por otros procesos. En este tratamiento primario, los reactivos químicos (por ejemplo, sulfato de aluminio y un polímero aniónico o anfotérico) son adicionados en el agua residual cruda con el propósito de mejorar principalmente la remoción de los sólidos suspendidos totales (SST) mediante el proceso de coagulación-floculación; puesto que si existe una alta remoción de éstos, habrá también una alta

remoción de quistes de parásitos como los huevos de helmintos (Capella et al, 1996) como se puede apreciar en la figura 1.2.

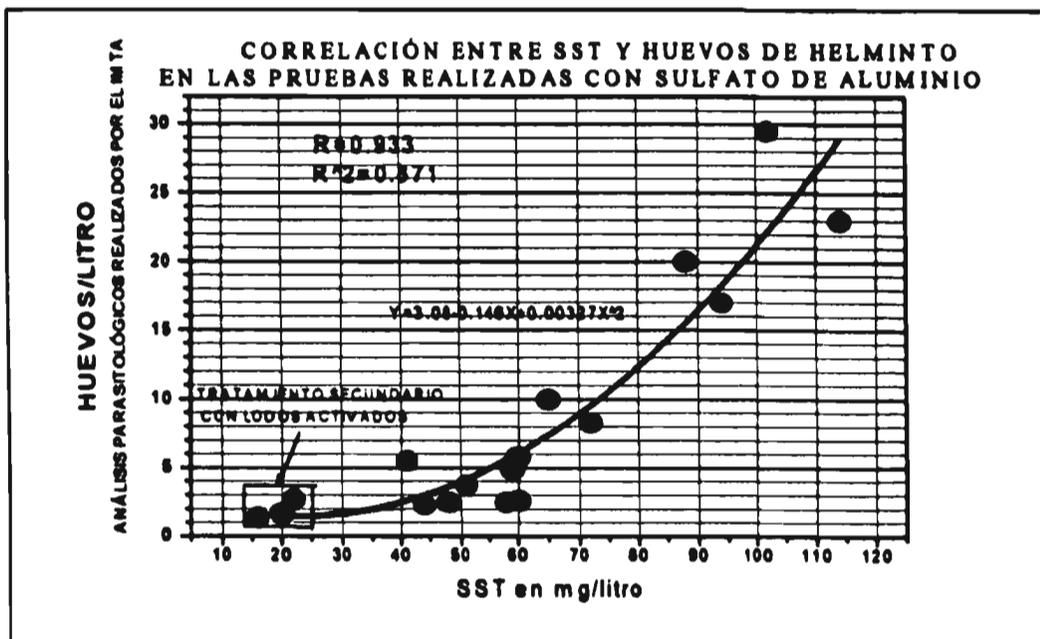


Fig. 1.2. Correlación entre los SST y los huevos de helminto presentes en agua residual tratada con sulfato de aluminio. Fuente: Capella Vizcaíno, A.; Hernández López, O.; Ortiz García, M.; Soto Martínez, E.; Cifuentes García, E. "Tratamiento y Reuso de las Aguas Residuales Generadas en el Valle de México". Agua y Ambiente A. C. - W.E.F.

Si se desea eliminar totalmente la presencia de huevos de helmintos, deberá utilizarse un filtro adecuado después del sedimentador y antes de la desinfección (con cloro, ozono, dióxido de cloro o radiación ultravioleta). Además, se busca que la demanda bioquímica de oxígeno (DBO₅) se mantengan dentro de los límites estipulados por la norma para riego agrícola a partir de aguas residuales de origen urbano y municipal (NOM- CCA-032-ECOL-1993); ya que en los demás parámetros que contempla dicha norma, se detectaron valores inferiores a los especificados por ésta (incluyendo metales pesados). La esquematización de dicho tratamiento primario químico se presenta en la figura 1.3.

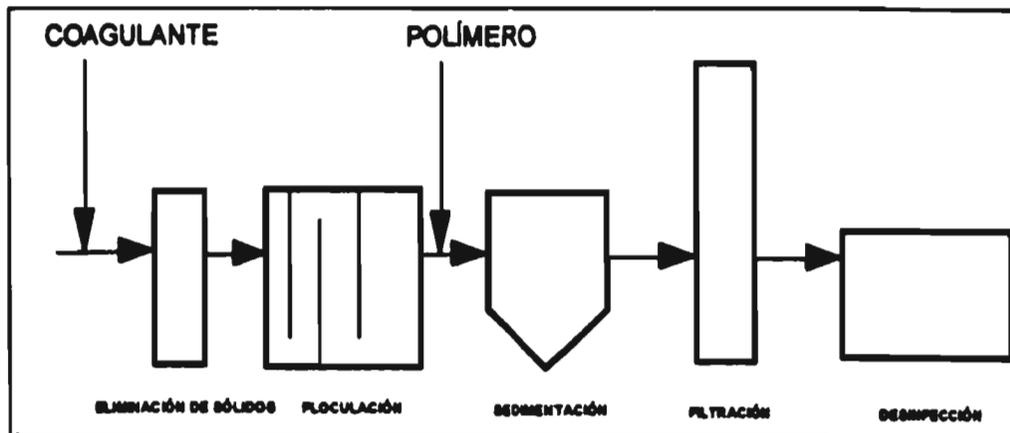


Fig. 1.3. Tratamiento primario químico. Adaptado de Y. J. Shao, A. Liu, J. Crosse y D. Jenkins. 'Advanced Primary Treatment: An Alternative to Biological Secondary Treatment. The City of Los Angeles. Hyperion Treatment Plant Experience'. Water Quality International '96. 18 th. I.A.W.Q. Biennial International conference & exhibition.

Además de lo anterior, se debe disponer de un sitio adecuado para la estabilización y la disposición de los lodos generados durante el proceso.

Como se mencionó en los objetivos, el propósito de este trabajo fue el de simular el tratamiento primario químico mediante pruebas de jarras; adicionando además pequeñas dosis y tiempos de contacto de ozono con el propósito de aprovechar su efecto coagulante y de esta manera optimar el proceso de coagulación-floculación.

CAPÍTULO II

ANTECEDENTES Y MECANISMOS DE COAGULACIÓN

2. ANTECEDENTES Y MECANISMOS DE COAGULACIÓN CON OZONO

2.1. EL OZONO COMO AYUDA DE COAGULACIÓN

Desde hace más de 3 décadas, fueron reportados los primeros efectos de la preozonación sobre las subsecuentes técnicas de remoción de partículas. Desde esos años, se han realizado numerosos trabajos de investigación sobre los posibles mecanismos básicos, las aplicaciones, los éxitos y los fracasos de la preozonación.

En los años sesenta en Francia y Alemania, el ozono fue usado especialmente para oxidar al hierro y al manganeso. A mediados de este período, se observó en Francia y Escocia, que el ozono causaba una floculación espontánea al entrar en contacto con el agua; lo cuál condujo al desarrollo del proceso de "Miscelización-Desmiscelización" para aumentar la remoción de partículas en el agua de lagos. En dicho proceso, el agua era pretratada por filtración a través de micromallas con el objeto de remover las partículas que pudieran consumir ozono. Entonces, después de la preozonación, las nuevas partículas resultantes eran removidas por filtración rápida en arena, con la ayuda de un polímero o un coagulante de aluminio. En los casos en que la turbiedad coloidal no era apreciable después de la ozonación, la filtración podía ser omitida. Lo anterior era llamado proceso "Microzon"; cabe hacer mención que la eliminación de la filtración final no resultaba siempre exitosa (Langlais et al, 1991).

Además de "miscelización - desmiscelización", se han utilizado variados nombres para describir estos efectos poco usuales del ozono (Jekel, 1993); algunos de ellos son:

"efectos microfloculantes"

"desestabilización de partículas inducida por ozono"

"ozono como coagulante o como ayuda de coagulación"

A partir de la década pasada (Jekel, 1993), los efectos coagulantes del ozono han sido usados con éxito en plantas potabilizadoras modernas de floculación-sedimentación-filtración y en plantas de filtración directa que usan una amplia variedad de medios filtrantes para el control de la turbidez. Mientras que en la mayoría de los casos la ozonación aplicada antes de un tratamiento convencional tiene un ligero efecto sobre la remoción última de las partículas (esto es, la remoción que puede lograrse a dosis óptimas de coagulante), el ozono con frecuencia facilita la remoción de los materiales fácilmente coagulables. Esto tiene como resultado un ahorro en los costos del coagulante, en los del tratamiento de los lodos y en los de la disposición de los lodos. En el caso de la filtración directa, existen indicios de que la preozonación puede mejorar la remoción de las partículas que pudieran no ser removidas de cualquier otra manera, independientemente de la dosis de coagulante.

Existen comparativamente pocos estudios publicados para aguas residuales domésticas e industriales sobre los efectos coagulantes del ozono en relación con los publicados para aguas con fines de potabilización. Numerosos investigadores de todo el mundo han observado que cuando el ozono es adicionado en el agua, éste afecta el comportamiento de las partículas presentes, de manera tal que se presentan cambios en la distribución del tamaño de éstas en dirección a tamaños mayores; formación de partículas coloidales a partir de materia orgánica "disuelta"; una mejor remoción de la turbidez, SST y COT durante los tratamientos subsecuentes como son la filtración rápida o lenta y la coagulación / floculación / sedimentación o flotación. También se logra una reducción en la dosis requerida de coagulante para alcanzar la remoción deseada en los parámetros del efluente antes mencionados; se produce un mejoramiento en las propiedades de sedimentación de los floculos; un aumento en el tiempo de corrida de los filtros debido a una menor acumulación de pérdida de carga; etc. (Singer, 1990). Los anteriores se llaman efectos secundarios debido a que no ocurren instantáneamente en el momento de la reacción con el ozono. Por el contrario, éstos empiezan a manifestarse sólo después de un periodo de mezclado o después de la adición de un coagulante típico.

Es importante entender que los efectos coagulantes del ozono van más allá de cualquier efecto oxidante directo sobre los macrocontaminantes orgánicos (por ejemplo, la disminución del color, el incremento en la biodegradabilidad de los compuestos y la oxidación directa de los precursores de trihalometanos). Finalmente, los efectos coagulantes del ozono tal vez no puedan ser observados con todos los tipos de aguas, sean potables o residuales. Siempre que se considere el uso del ozono como una ayuda de coagulación, los efectos de la aplicación del mismo deben evaluarse en estudios a nivel piloto que incorporen los controles apropiados.

2.2. MECANISMOS PROPUESTOS EN LA LITERATURA PARA LOS EFECTOS COAGULANTES DEL OZONO

El ozono puede reaccionar tanto con los compuestos orgánicos presentes en el agua como con los inorgánicos para formar un grupo de productos de reacción. La formación de estos productos es instantánea o casi instantánea. Estos efectos son llamados efectos primarios. Se ha propuesto que estos efectos primarios pueden dar origen a una variedad de efectos secundarios, los cuales pueden manifestarse como un comportamiento coagulante inducido por el ozono. Aunque los mecanismos de remoción se refieren de manera explícita a los procesos de coagulación y floculación, deben considerarse importantes con respecto a la subsecuente filtración. Aún en ausencia de una floculación mejorada, la desestabilización de las partículas puede conducir a una mejor remoción en general durante la filtración (Langlais et al, 1991).

El efecto que el ozono tiene sobre la estabilidad de las partículas es frecuentemente atribuido a una modificación en las propiedades de la materia orgánica e inorgánica natural presente en el agua. Los mecanismos propuestos a continuación no pretenden ser una lista

exhaustiva, pero tienen la intención de ejemplificar la manera en la cual el ozono puede impactar sobre un tratamiento convencional o sobre una filtración directa:

2.2.1. PÉRDIDA DE MATERIA ORGÁNICA DE LA SUPERFICIE DE LAS PARTÍCULAS DE ARCILLA.- Las partículas en el agua (Langlais et. al, 1991) están rodeadas en cierto grado por materia orgánica, la cuál tiene influencia sobre las propiedades superficiales de dichas partículas e influye significativamente en la carga superficial y en la estabilidad coloidal. Se espera que cualquier decremento en el peso molecular o cualquier incremento en la hidrofiliicidad de la materia orgánica después de la aplicación de ozono pueda propiciar su desorción de las superficies de arcillas, ya que el ozono reduce el grosor de esta capa, reduciendo su efecto estérico y promoviendo la agregación de las partículas como se muestra en la figura 2.1. Se ha establecido de manera concluyente que pequeñas cantidades de materiales húmicos adsorbidos estabilizan las partículas en el agua. Además, se ha demostrado que las fracciones que detentan pesos moleculares mayores se adsorben con mayor fuerza a las partículas de Al_2O_3 y poseen una mayor capacidad de estabilización de las suspensiones de alúmina y sílica (Langlais et al, 1991).

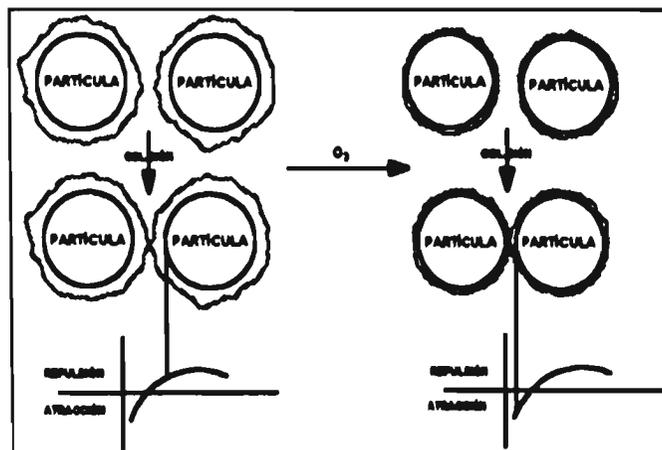


Fig. 2.1. Pérdida de materia orgánica de la superficie de las partículas de arcilla. Fuente: Langlais et al. "Ozone in Water Treatment / Application and Engineering". Pag. 195. 1991.

2.2.2. POLIMERIZACIÓN DE LA MATERIA ORGÁNICA.- El ozono reduce la aromaticidad de la materia orgánica natural (MON), con el correspondiente incremento en la concentración de grupos funcionales ácidos. Estos grupos pueden ocasionar que el material orgánico interactúe de manera diferente con la superficie de las partículas y con los coagulantes metálicos que el material orgánico original. Tales reacciones tienen comúnmente como resultado la formación de compuestos orgánicos metaestables como los ozónidos, los peróxidos orgánicos y los radicales libres orgánicos, los cuales siguen reaccionando tiempo después de que el ozono ha desaparecido. Al dar tiempo suficiente y concentraciones suficientemente altas de material orgánico, los compuestos orgánicos

metaestables llegan a encontrar otros compuestos orgánicos estables o metaestables y originan reacciones de condensación o polimerización como las que se muestran en la figura 2.2. Estas reacciones conducen a la formación de un polímero que puede: (a) precipitar espontáneamente; (b) llegar a ser más fácilmente atrapado por el $\text{Al}(\text{OH})_3$; (c) asociarse con más fuerza a las superficies sólidas; (d) actuar como un polielectrolito de "puenteo"; (e) sólo en virtud de su tamaño, "consumir" menos coagulante de aluminio por átomo de carbono removido. Independientemente del mecanismo de remoción, existe una evidencia empírica significativa que indica que se tienen mejores remociones para el Al y el Fe con las especies orgánicas de alto peso molecular que con los compuestos de bajo peso molecular (Langlais et al, 1991).

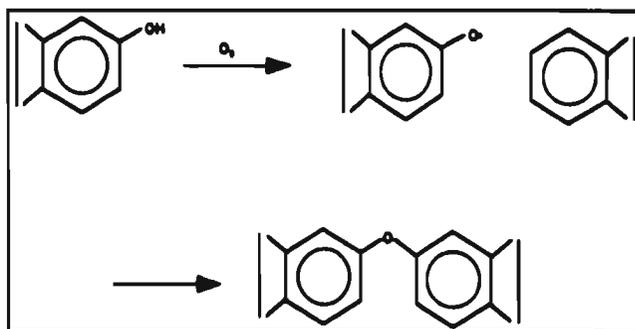


Fig. 2.2. Polimerización de la materia orgánica. Fuente: Langlais et al. "Ozone in Water Treatment / Application and Engineering". Pag. 196. 1991.

2.2.3. INCREMENTO EN LAS ASOCIACIONES ALUMINIO - MATERIA ORGÁNICA OZONADA.- El ozono propicia también una mejora en las asociaciones aluminio-materia orgánica ozonada debido a un incremento en los grupos funcionales oxigenados (especialmente en los ácidos carboxílicos). Y son los grupos funcionales carboxílicos y fenólicos presentes en la materia orgánica los que interactúan con los óxidos de aluminio y la superficies de las arcillas para formar dichas asociaciones. Algunos investigadores han demostrado que la preozonación llega a incrementar el grado de adsorción de la MON con la alúmina activada y con el hidróxido de aluminio. Un corolario presentado de manera común para estas observaciones es que el incremento en los grupos carboxílicos y fenólicos conduce a una mejor remoción de COD o arcillas rodeadas de COD por coagulación con aluminio debido a: (a) la mayor formación de "humatos insolubles de aluminio"; (b) neutralización de cargas de los complejos de Al y (c) la mayor adsorción de materiales húmicos sobre los floculos de hidróxido de aluminio. La figura 2.3 presenta de una manera simplificada la manera en que podría realizarse el proceso. El ligando orgánico y el coagulante metálico pueden estar presentes inicialmente en un estado disuelto o unidos a una superficie coloidal o que este precipitando. Debe hacerse notar que mientras que este mecanismo hace más susceptible el COD a la coagulación, esto conduce con frecuencia a una mayor demanda de coagulante. Además, si los grupos funcionales ácidos no forman complejos fuertes con el aluminio, la carga adicional y la polaridad de los compuestos puede hacerlos más solubles y menos susceptibles a remoción por medio de la coagulación, independientemente de la dosis de coagulante (Singer, 1990).

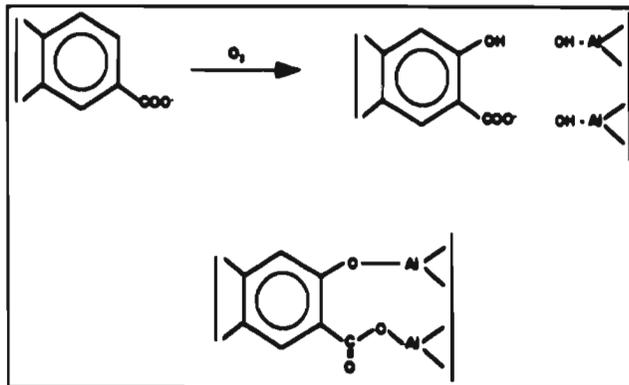


Fig. 2.3. Incremento en las asociaciones Aluminio - materia orgánica ozonada. Fuente: Langlais et al. "Ozone in Water Treatment / Application and Engineering". Pag. 192. 1991.

2.2.4. ROMPIMIENTO DE COMPLEJOS ORGANOMETÁLICOS.- La ozonación ha demostrado su utilidad, al liberar en el medio acuoso especies metálicas oxidadas como el Fe(III) y el Mn(IV); las cuáles se forman a partir de la oxidación de las especies reducidas presentes en los complejos organometálicos. Lo anterior se considera como una producción *in situ* de coagulantes metálicos. Las sales de hierro son usadas ampliamente como coagulantes primarios y, se ha comprobado que las especie hidratadas de Mn(IV) pueden remover cantidades significativas de material orgánico por adsorción, principalmente en presencia de calcio (Dowbiggin y Singer, 1989). La pérdida de cationes metálicos puede incrementar la carga negativa neta de la materia orgánica desacomplejada, ocasionando que los compuestos orgánicos se vuelvan más hidrofílicos y menos capaces de estabilizar partículas vía adsorción sobre su superficie. De manera alterna, llegan a ser más susceptibles a adsorberse sobre los precipitados polares de hidróxido de aluminio como se muestra en la siguiente figura 2.4. (Singer, 1990).

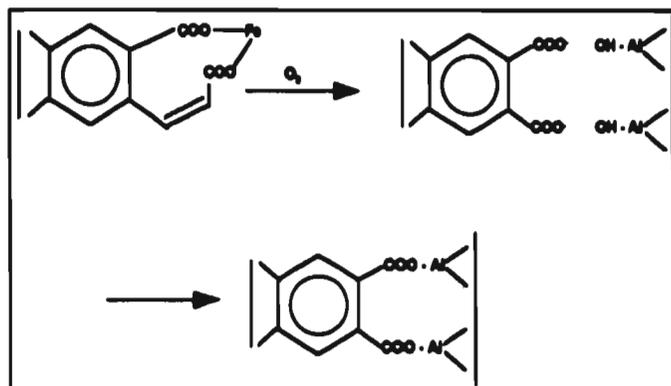


Fig. 2.4. R rompimiento de complejos organometálicos. Fuente: Langlais et al. "Ozone in Water Treatment / Application and Engineering". Pag. 197. 1991.

2.2.5. AUMENTO EN EL ACOMPLEJAMIENTO CON CALCIO POR MATERIA ORGÁNICA OZONADA.- Investigaciones recientes también demostraron que el ozono resulta efectivo induciendo a la coagulación debido a que el incremento en los grupos carboxílicos en presencia de calcio conduce a un incremento en la formación de complejos con este último. Lo anterior puede conducir a una precipitación directa de la MON o a un incremento en el grado de desestabilización de las partículas por medio de un puente polimérico; en el caso último, los cabos de MON adsorbidos de dos partículas llegan a formar un puente al unirse sobre una misma molécula de calcio como se muestra en la figura 2.5 (Dowbiggin y Singer, 1989. Langlais et al, 1991):

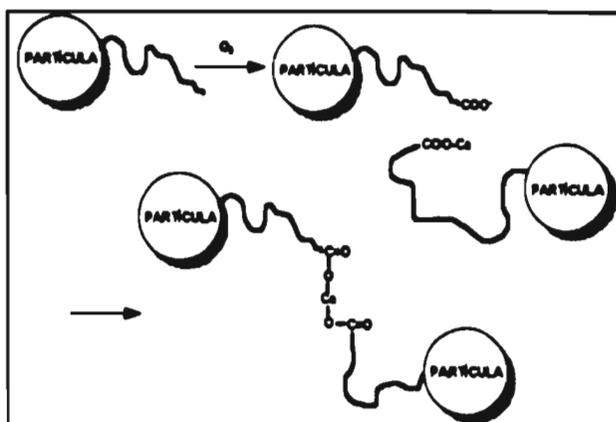


Fig. 2.5. Aumento en el acomplejamiento con calcio por materia orgánica ozonada. Fuente: Langlais et al. "Ozone in Water Treatment / Application and Engineering". Pag. 194. 1991.

2.2.6. REACCIONES CON ALGAS.- El ozono provoca el lisamiento de muchos tipos de algas con la consecuente liberación de compuestos poliméricos de alto peso molecular (biopolímeros) como los ácidos nucleicos, las proteínas y los polisacáridos que podrían ayudar a la floculación (ver figura 2.6) . De manera alterna, los biopolímeros liberados de manera natural pueden inhibir la coagulación; pero el uso del ozono minimiza este efecto negativo (Petruševski, 1994).

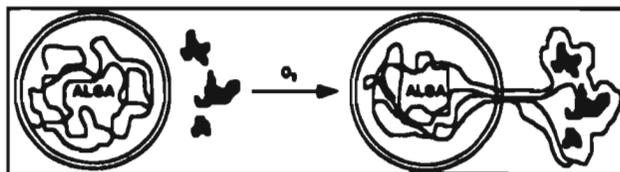


Fig. 2.6. Reacciones con algas. Fuente: Langlais et al. "Ozone in Water Treatment / Application and Engineering". Pag. 197. 1991.

CAPÍTULO III

PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS **DEL OZONO**

3. PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DEL OZONO

3.1. CARACTERÍSTICAS RELEVANTES

El ozono es una molécula poco estable, que se descompone rápidamente a medida que aumenta la temperatura. En la Tabla 3.1 se presentan algunas de las propiedades físicas del ozono.

Tabla 3.1. Propiedades físicas del ozono.

| Propiedad | Cantidad |
|---------------------|-------------|
| Peso molecular | 48.0 gr/mol |
| Punto de ebullición | -11.9 °C |
| Punto de fusión | -251 °C |
| Densidad | 2.144 g/l |

Fuente: Polymetrics. "Manual del Usuario". 1994

En comparación con el oxígeno el ozono es 1.5 veces más denso y 13 veces más soluble en agua (Langlais et al, 1991). La reacción de formación del ozono se puede describir como una reacción endotérmica:



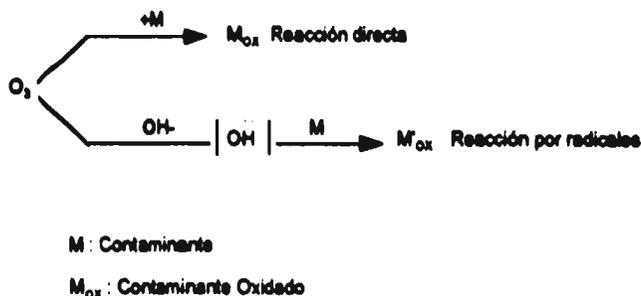
Esta reacción de generación es reversible; por lo tanto, si ocurre un incremento en la temperatura se producirá una disminución de la producción. Por lo anterior, la remoción efectiva del calor resulta crítica ya que a temperaturas mayores de 35° C el ozono se descompone de nuevo en oxígeno.

Como ya se ha mencionado, la molécula del ozono es muy inestable y debido a ello su producción presenta algunas dificultades desde el punto de vista práctico. Al ozono se le considera como una forma alotrópica del oxígeno.

Basándose en los principios termodinámicos; el ozono no puede ser licuado por compresión. El ozono disuelto en oxígeno líquido arriba del 30%, es seguro, mientras que a más del 72% de ozono en peso es explosivo (Langlais et al, 1991). Se ha intentado la conservación del ozono en freón, pero su aplicación al tratamiento de agua se vuelve un problema. Por todo lo anterior, el ozono se debe generar en el lugar donde se va aplicar.

3.2. REACTIVIDAD

El ozono en solución acuosa actúa como un fuerte oxidante sobre compuestos variados. Las reacciones de oxidación pueden llevarse a cabo por medio de dos mecanismos competitivos: por acción directa del ozono en su forma molecular sobre los sustratos; o por reacción indirecta por medio de radicales, los cuáles se forman cuando éste se descompone en el agua (Langlais et al, 1991).



La molécula de ozono puede actuar como un dipolo; como un agente electrofílico o bien como un agente nucleofílico. Estas tres maneras de actuar han sido evidenciadas principalmente en solventes orgánicos (Langlais et al, 1991).

Adición cíclica.- A esta adición también se le conoce como mecanismo de Criegee (figura 3.1). Como resultado de la estructura dipolar de la molécula de ozono, ésta puede conducir a una cicloadición dipolar del tipo 1-3 sobre los enlaces no saturados, produciéndose un ozónido primario (I).

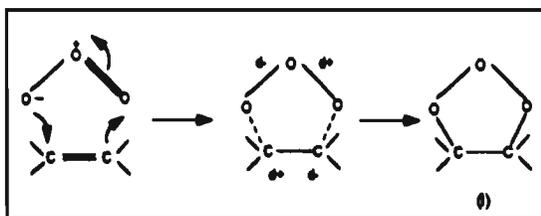


Fig. 3.1. Adición cíclica. Fuente: Langlais et al. "Ozone in Water Treatment / Application and Engineering". Pag. 12. 1991.

En solventes protónicos como el agua, el ozónido primario se descompone para formar un compuesto carbonilo (un aldehído o una cetona) y un zwitterión (II); este último también se descompone rápidamente y forma un hidroxi-hidroperóxido (III), el cual finalmente se transforma en un compuesto carbonilo y peróxido de hidrógeno. Ver figura 3.2.

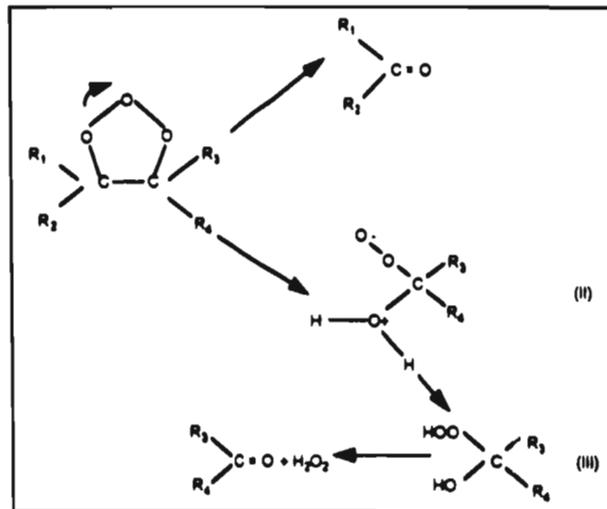


Fig. 3.2. Descomposición del ozonido. Fuente: Langlais et al. "Ozone in Water Treatment / Application and Engineering". Pag. 12. 1991.

Reacción electrofílica.- La reacción electrofílica del ozono esta restringida a sitios moleculares que ostentan una alta densidad electrónica; en particular, ciertos compuestos aromáticos. Los compuestos aromáticos, en particular aquellos que están sustituidos con grupos donadores de electrones (OH, NH₂ y compuestos similares), presentan densidades electrónicas elevadas sobre los carbonos localizados en las posiciones Orto y Para; por lo tanto, son altamente reactivos con el ozono en esas posiciones. Por el contrario, los compuestos aromáticos sustituidos con grupos que demandan electrones (-COOH, -NO₂), reaccionan débilmente con el ozono. En este caso el ataque inicial de la molécula de ozono ocurre principalmente en la posición Meta (figura 3.3). El resultado de esta reactividad es que los compuestos aromáticos que soportan al grupo donador de electrones D (por ejemplo, fenol y anilina) reaccionan rápidamente con el ozono.

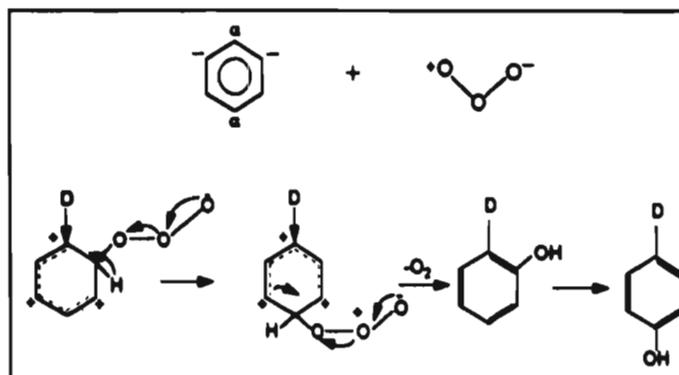


Fig. 3.3. Reacción electrofílica. Fuente: Langlais et al. "Ozone in Water Treatment / Application and Engineering". Pag. 13. 1991.

Reacción nucleofílica.- La reacción nucleofílica se lleva a cabo sobre sitios moleculares con deficiencia de electrones y; frecuentemente, sobre carbonos que soportan grupos que demandan electrones.

En conclusión, las reacciones moleculares del ozono son extremadamente selectivas y están limitadas a compuestos aromáticos y alifáticos insaturados; o bien, a grupos funcionales específicos. En el caso de las reacciones vía radicales libres el efecto es el contrario; es decir, las reacciones son no selectivas.

3.3. CINÉTICA DE DESCOMPOSICIÓN

La estabilidad del ozono se ve afectada por el pH, luz ultravioleta (UV), concentración de ozono y por los radicales libres (Langlais et al, 1991). La velocidad de descomposición, medida en presencia de exceso de radicales libres (los cuales provienen de reacciones secundarias), pueden expresarse por una relación que se asemeja a una ecuación cinética de primer orden, ésta se representa en la siguiente ecuación:

$$-\ln[O_3]_t/[O_3]_0 = k't \quad (\text{Ec. 3.2})$$

Donde:

$[O_3]_0$: concentración inicial de ozono.

$[O_3]_t$: concentración final ozono.

k' : velocidad de la constante de primer orden, para un determinado valor de pH.

t: tiempo

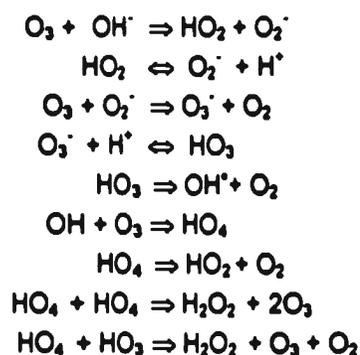
Esta evolución refleja el hecho de que la velocidad de descomposición del ozono es de primer orden con respecto a los iones ozono e hidróxidos, dando como resultado:

$$-d[O_3]/dt = k[O_3][OH^-] \quad (\text{Ec. 3.3})$$

Donde:

$$k = k'/[OH^-]$$

La descomposición del ozono es un proceso en cadena (Staehelin y Hoigne, 1985), según las siguientes reacciones:



De acuerdo a este mecanismo, los radicales OH^\cdot son los iniciadores de la descomposición del ozono. De hecho existe una amplia variedad de compuestos que son capaces de iniciar, promover o inhibir el proceso de descomposición por radicales (Holgne y Bader, 1985).

Los iniciadores de la descomposición son aquellos compuestos capaces de inducir la formación del ión superóxido (O_2^\cdot) por medio de una molécula de ozono; algunos de estos compuestos son los iones hidropéroxido, hidroxilo, algunos cationes, compuestos orgánicos (ácido glioxílico, ácido fórmico y sustancias húmicas) y ciertos compuestos inorgánicos; la luz ultravioleta a 237 nm también induce la descomposición en radicales (Holgne y Bader, 1985).

Los promotores de la reacción con los radicales libres son las moléculas orgánicas e inorgánicas capaces de regenerar el ión superóxido (O_2^\cdot) a partir del radical hidroxilo. La proporción a la cual el superóxido, reacciona con el ozono es grande comparada con las reacciones anteriores. Algunos promotores son los grupos anilo, ácido fórmico, ácido oxálico, ácidos húmicos y fosfatos (StaeHELLN y Hoigne, 1985).

Los inhibidores de la reacción con los radicales libres, son aquellos compuestos capaces de consumir radicales OH^\cdot sin regenerar el ión superóxido. Algunos de los inhibidores más comunes incluyen los iones bicarbonato y carbonato, grupos alquilo, alcoholes terciarios y sustancias húmicas (Holgne y Bader, 1985).

Con el fin de obtener un adecuado rendimiento de la aplicación del ozono en el tratamiento de agua es necesario conocer las características físicoquímicas del agua a tratar.

3.4. TOXICIDAD

El ozono (dependiendo de su concentración), ha sido considerado como un contaminante peligroso; los efectos toxicológicos se deben a su gran reactividad y su alto potencial redox

(2.07); lo que lo hace capaz de oxidar numerosos compuestos bioquímicos, incluyendo los ácidos grasos insaturados, aminoácidos, nucleótidos, flavinas y proteínas (Carmichel, 1982). Inicialmente el ozono ataca los pulmones, causando edema pulmonar, acompañado de una hemorragia capilar y de una inflamación del tracto respiratorio; una prolongada exposición puede causar una intoxicación de las células de la sangre y proteínas.

En la tabla 3.2 se muestra cómo a medida que aumenta la concentración de ozono en el ambiente, éste se puede volver nocivo e incluso mortal, de aquí la importancia de tener un buen sistema de eliminación o destrucción de la fracción remanente. (Polymetrics, 1994). En suma, es importante conocer siempre la concentración del ozono cuando se trabaja con él de manera directa o indirecta.

Tabla 3.2. Toxicidad del ozono.

| Nivel | Concentración (mg l ⁻¹) | Tiempo de exposición | Efecto |
|-----------|-------------------------------------|----------------------|--|
| Aceptable | 0.01-0.4 | varias horas | Olor Irritación en ojos, nariz y garganta |
| | 0.1 | 8 Hrs | |
| Peligroso | >0.1 | Pocos minutos | Dolor de estómago, respiración disminuida, función pulmonar reducida |
| | 0.250-0.5 | 2-5 Hrs | |
| | 0.3 | Máximo 15 min. | |
| | 0.4 | 2 Hrs | Disminuye la función de los pulmones Tos y dolor de pecho Irritación de los pulmones, fatiga Habilidad reducida para pensar claramente y cansancio que podría durar hasta 20 semanas, severa irritación de los pulmones Neumonía severa |
| | >0.6 | 2 Hrs | |
| | 1 | 1-2 Hrs | |
| | >1.5 | 2 Hrs | |
| | 9 | Intermitente | |
| Crítico | 10 | | Inmediat. peligroso a la vida humana Inconsciencia rápida Riesgo fatal |
| | 11 | 15 | |
| | 50 | 30 | |

Fuente: Polymetrics. "Manual del usuario". 1994.

CAPÍTULO IV

MECANISMOS DE DESESTABILIZACIÓN DE PARTÍCULAS

4. MECANISMOS DE DESESTABILIZACIÓN DE PARTÍCULAS

4.1. CONCEPTOS BÁSICOS DE LA QUÍMICA COLOIDAL

Las dispersiones coloidales consisten en partículas discretas separadas por un medio de dispersión. En este caso solo se consideran los *soles* (sólidos dentro de un líquido), los cuales pueden estar constituidos por agregados de átomos, moléculas o mezclas de materiales que oscilan en un rango aproximado de 1 a 100 nanómetros. Cualquier material que sea razonablemente insoluble en el medio de dispersión puede formar una dispersión coloidal. Los coloides pueden ser hidrofóbicos o hidrofílicos (Sawyer y McCarty, 1990).

Las partículas que forman las dispersiones coloidales son muy pequeñas y poseen un área superficial muy grande en relación a su masa; por lo anterior, se puede decir que la masa de dichas partículas es tan pequeña que los efectos gravitatorios pueden ser considerados despreciables. Las partículas coloidales están cargadas eléctricamente y el signo y magnitud de su carga dependerá de las características del coloide, del pH y las características iónicas generales del agua. Toda partícula coloidal presenta un movimiento *Browniano*; es decir, se mueve a merced de las colisiones que tiene contra las moléculas del medio de dispersión. Los coloides también interfieren en el paso de luz en virtud de que el tamaño de las partículas es mayor que la longitud de onda promedio de la luz blanca - efecto Tyndall - (Amirtharajah y O' Mella, 1990).

La estabilidad del coloide depende de la carga eléctrica primaria que posee. Esta carga resulta, ya sea de grupos cargados dentro de la superficie de las partículas o puede ser debida a la adsorción de una capa de iones del medio circundante (Sawyer y McCarty, 1990).

Una dispersión de sólidos dentro de un líquido (*sol*) vista como un todo no puede tener una carga eléctrica neta, por lo que la carga primaria que posee cada partícula debe estar balanceada por una capa de contraiones con carga opuesta proveniente de la solución. Esta necesidad de electroneutralidad resulta en una doble capa eléctrica en la interfase del sólido con el líquido. La capa de contraiones se acumula en el agua, en las cercanías de la superficie de las partículas. Aunque la capa de contraiones es atraída electrostáticamente y concentrada en la región de la interfase, los iones se retienen muy débilmente y pueden difundirse fácilmente como resultado de una agitación térmica, siendo reemplazados por otros iones. Estas fuerzas competitivas (atracción eléctrica y difusión) distribuyen la carga a través de la capa difusa de manera tal que la concentración de los contraiones es mayor en la interfase y decrece gradualmente a medida que se aleja de ella. Cuando el agua posee una alta concentración de iones, la capa difusa es mucho más compacta y ocupa un menor volumen (Amirtharajah y O' Mella, 1990).

Debido a la carga primaria superficial de las partículas, existe un potencial eléctrico entre la superficie y la solución; con un máximo en la superficie de la partícula, decreciendo conforme aumenta la distancia a dicha partícula. Cuando dos partículas coloidales con carga primaria similar se acercan una a otra, sus capas difusas comienzan a interactuar, y conforme se acercan sus cargas primarias dan como resultado fuerzas de repulsión, las cuales se incrementan cada vez más conforme se reduce la distancia entre ellas. Dichas fuerzas repulsivas poseen una contraparte: las fuerzas atractivas de *van Der Waals* que poseen todos los coloides, no obstante su carga y composición. La magnitud de estas fuerzas son función de la composición y densidad del coloide, pero son independientes de la composición de la fase acuosa. Las fuerzas de *van Der Waals* decrecen rápidamente conforme se incrementa la distancia entre las partículas. La coagulación se puede definir como el proceso mediante el cual las fuerzas que mantienen los sólidos en suspensión son vencidas o neutralizadas, ya que dichos sólidos en suspensión (coloides) son demasiado pequeños para ser removidos por una sedimentación gravitacional sola (Amirtharajah y O' Mella, 1990).

Al parecer existen 5 maneras diferentes por medio de las cuales los agentes coagulantes (polielectrolitos incluidos) llevan a cabo la desestabilización de las suspensiones acuosas:

Neutralización de cargas (compresión de la doble capa).- Como se mencionó anteriormente, las partículas coloidales mantienen su estabilidad debido al movimiento Browniano que evita que las partículas sedimenten y a la repulsión electrostática por parte de las superficies cargadas, la cual previene la colisión y agregación de las partículas. La estructura de carga que rodea a la partícula es llamada la *doble capa eléctrica*. Para que las partículas hagan contacto y se agreguen, el potencial de la capa primaria debe ser vencido. La energía de interacción neta entre 2 partículas coloidales se determina como una función de la distancia que las separa. Así, a distancias mayores que el ancho de la doble capa eléctrica, el término de repulsión electrostática predomina. A una distancia menor, son las fuerzas de atracción de corto alcance como las de *van Der Waals* o las de puentes de hidrógeno las que predominan. A distancias intermedias la energía potencial de interacción es una función de ambas. La magnitud de estos términos a estas distancias determina la magnitud de la barrera de energía potencial. Si la magnitud de máxima energía potencial es grande en comparación con la energía cinética de las partículas, el sistema es estable. Al incrementar la fuerza iónica del medio (por ejemplo, agregando una concentración alta de un electrolito $Al^{+3} > Ca^{+2} > Na^{+1}$) se reduce el grosor de la doble capa por un incremento en la concentración de iones en la capa difusa, permitiendo la agregación de las partículas al reducir el grado de repulsión entre ellas (Amirtharajah y O' Mella, 1990). (Figura 4.1)

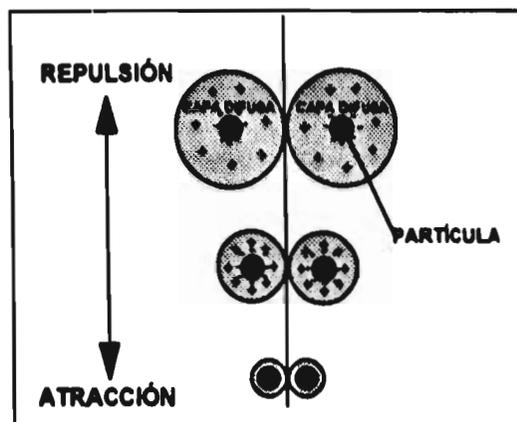
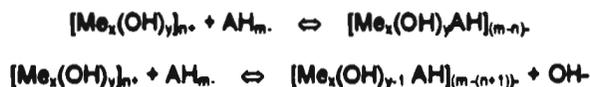


Fig. 4.1. Compresión de la doble capa - agregación.

Adsorción de iones.- Los coloides poseen una gran área superficial; y por ende grandes poderes de adsorción. Además, esta adsorción se da de una manera preferencial ya que algunos iones son adsorbidos y otros excluidos; produciéndose entonces partículas eléctricamente cargadas.

El potencial superficial de la carga primaria de un coloide no puede medirse directamente. Sin embargo, un valor puede ser calculado a partir de mediciones del movimiento de las partículas dentro de un campo eléctrico (Movilidad electroforética); la cuál se aproxima, pero es generalmente menor que el verdadero potencial superficial. Este valor es llamado *potencial zeta*. Mediciones en el *potencial zeta* muestran que probablemente al menos 2 mecanismos toman lugar en el fenómeno de adsorción, el cuál solo es posible en la superficie de los floculos. Un mecanismo es rápido e involucra una atracción entre las cargas positivas de los floculos y las cargas negativas de, por ejemplo, los ácidos húmicos (precipitación). El segundo mecanismo es lento e involucra una reacción de intercambio, consistente en la liberación de un ión hidroxilo por las partes aniónicas de las sustancias orgánicas (ácidos húmicos). En conclusión podemos decir que la materia orgánica (ác. fúlvicos y húmicos por ejemplo) es adsorbida sobre la superficie de los floculos del hidróxido metálico principalmente durante el proceso de coagulación-floculación; y que la neutralización o disminución de la carga coloidal es causada parcialmente por la precipitación de los coloides sobre la superficie microscópica cargada positivamente del hidróxido metálico (Rebhun y Lurie, 1993).

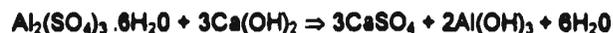


$[Me_x(OH)_y]_{n^+}$ = Hidróxido metálico amorfo con cargas positivas; AH_m = Ácido húmico con cargas negativas

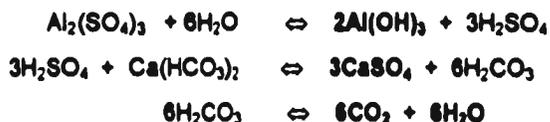
4.2. SULFATO DE ALUMINIO

El sulfato de aluminio $[Al_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O]$ es uno de los coagulantes utilizados con mayor frecuencia en el proceso de clarificación de las aguas residuales por su bajo costo. Puede ser obtenido en forma sólida (cristales blancos) o líquida. Sus principales aplicaciones en el tratamiento de aguas residuales son: la remoción de los sólidos suspendidos que dan origen a la turbidez; la remoción de color; la precipitación de sales orgánicas e inorgánicas y la optimización de los procesos de sedimentación y filtración directa. A pesar su buena acción en la mayor parte de los casos, tiene la desventaja de producir cantidades considerables de lodo. Los polielectrolitos de peso molecular bajo y medio reducen el volumen de lodos; sin embargo, son más caros que el $Al_2(SO_4)_3$ y no son eficientes en la remoción de sales y color. Por lo anterior, el $Al_2(SO_4)_3$ es utilizado con frecuencia combinado con un polielectrolito (Eckenfelder, 1989).

Cuando el sulfato de aluminio es añadido al agua en presencia de alcalinidad, la reacción es la siguiente:



El hidróxido de aluminio tiene la forma química $Al_2O_3 \cdot xH_2O$; es anfotérico y puede actuar en forma de ácido o de base. Además, el floculo de aluminio alcanza su menor solubilidad a un pH de 7.0. Las reacciones complejas que tienen lugar después de su adición al agua, se resumen de la manera siguiente:



En resumen, cuando las sales de aluminio son agregadas en el agua, ocurren variadas reacciones de hidrólisis y se producen moléculas neutras o cargadas negativamente. Finalmente, estas moléculas llevan a cabo la coagulación (desestabilización) de las partículas por medio de alguno de los mecanismos mencionados anteriormente; o bien, por una combinación de ellos.

4.3. FLOCULACIÓN USANDO POLÍMEROS

La floculación es el proceso mediante el cual los sólidos suspendidos desestabilizados son conjuntados mediante la utilización de polímeros (principalmente orgánicos) para formar agregados de mayor tamaño llamados floculos. El objetivo de esta floculación es permitir la

rápida separación de la fase líquida de la fase de sólidos en suspensión, minimizando los sólidos remanentes en dicha fase líquida y maximizando el contenido de sólidos en la fase sólida.

4.3.1. CARACTERÍSTICAS DE LOS POLÍMEROS

Un polímero es una molécula de gran tamaño que contiene subunidades llamadas monómeros, los cuales forman una cadena. Muchos polímeros sintéticos contienen dos o tres tipos de subunidades diferentes. El peso molecular de un polímero, depende del número de monómeros que lo forman. Los polímeros pueden ser lineales o ramificados y, si una unidad monomérica contiene grupos ionizables (carboxilo, amino, grupos sulfónicos), el polímero se llama polielectrolito. Los polielectrolitos son polímeros orgánicos sintéticos de alto peso molecular que poseen una alta tendencia a adsorberse en la superficie de partículas en suspensión (Martínez, 1996).

Los polímeros se dividen en 4 grandes grupos (Edzwald, 1994):

Aniónicos.-

Tienen una predominancia de sitios negativos (por ejemplo, ácido poliacrílico, poliacrilamida hidrolizada, poliestireno sulfonado, etc).

Catiónicos.-

Tienen una predominancia de sitios positivos (por ejemplo, polidialildimetilamonio).

No iónicos.-

No tienen sitios con carga o que tienen una tendencia muy baja a desarrollarla (por ejemplo, óxido de polietileno, poliacrilamida, etc.). Estos se adsorben y floculan produciendo un puente de hidrógeno entre una superficie sólida y uno de sus grupos no polares.

Zwitteriónicos (anfotéricos o anfóliticos).-

Poseen tanto sitios positivos como negativos como es el caso de las proteínas.

Los pesos moleculares van desde 10^4 a cerca de 10^7 , y su límite inferior es dictado por un tamaño mínimo requerido, por su solubilidad o por limitaciones en el proceso de síntesis. Si el polímero está constituido de monómeros iguales se le llama *homopolímero*; y si no, *copolímero*.

Los polielectrolitos catiónicos son denominados de manera común como *coagulantes primarios*. Los aniónicos y no iónicos son conocidos como *ayudas de coagulación*.

Polielectrolitos aniónicos.- Son agregados después de que se desarrolló el proceso de floculación (con la sal metálica), con el fin de aumentar la consistencia de los flóculos e incrementar su tamaño; o bien, se añaden en la filtración directa justo antes de llevarla a cabo.

Estos polielectrolitos contienen ácidos carboxílicos en la cadena (-COOH). Además, pueden contener ésteres, alquil carboxílicos, fenilos, alquilos, halógenos, amidas, grupos hidroxilo y grupos alcoxi. A continuación se esquematiza la reacción de ionización a pH alcalinos:



Nota: El polímero comercial aniónico utilizado en este estudio, fue una poliacrilamida hidratada denominada Prosifloc A-252.

Polielectrolitos zwitteriónicos (anfotéricos o anfóliticos).- Las características más relevantes del nuevo polímero con el que se experimentó en este trabajo, el cuál posee un peso molecular $\approx 1 \times 10^5$ g / mol (Cardoso, 1990) se aprecian en la figura 4.2:

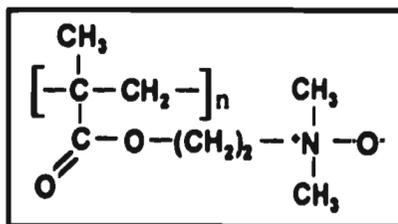


Fig. 4.2. Polielectrolito Zwitteriónico p-(DAEM)
(poli N-óxido de metacrilato de N,N-Dimetilamino etilo)

Se estudiaron las propiedades floculantes de estas macromoléculas iónicas (polímeros con grupos N-óxido); demostrándose que éstas poseían una gran solubilidad en agua y una adecuada estabilidad química. Además, presentaban una expansión en las dimensiones de su cadena cuando se incrementaba la fuerza iónica de la solución acuosa (Manero et. al. 1991). Los zwitteriones poseen cargas de signo contrario unidas por enlaces covalentes y no por fuerzas electrostáticas.

CAPÍTULO V

SISTEMAS DE OZONACIÓN

5. SISTEMA DE OZONACIÓN

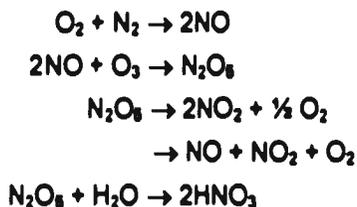
5.1. FORMAS DE GENERAR EL OZONO

Las formas comunes de generar ozono son cuatro:

- a) Descarga de corona
- b) Generación fotoquímica
- c) Generación electrofílita
- d) Generación radioquímica.

De éstas, la generación de ozono por descarga en corona (como la que se usó) es la más común, ya que consiste en aplicar una descarga eléctrica de alto voltaje a un gas que contenga oxígeno. Dicho gas puede ser aire seco, oxígeno puro o una combinación de ellos.

Cuando la generación de ozono se realiza a partir de aire, la humedad debe ser eliminada. El aire contiene nitrógeno, y éste reacciona con el oxígeno para formar óxidos nitrosos. Si además existe agua presente se produce ácido nítrico, el cuál genera problemas de corrosión. A continuación se presentan las reacciones que se llevan a cabo:



En sistemas que funcionan de manera adecuada se obtiene un máximo de 3 a 5 gramos de ácido nítrico por cada kilogramo de ozono producido a partir de aire (Langlais et al, 1991)

5.1.1. ETAPAS DEL SISTEMA DE OZONACIÓN

Un sistema de ozonación está constituido por los siguientes procesos (Lin y Yeh, 1993):

- a) Preparación del gas de alimentación
- b) Generación del ozono
- c) Disolución del ozono en el medio acuoso dentro de una cámara de contacto
- d) Destrucción del ozono que no reaccionó en la cámara de contacto

5.1.2. PREPARACIÓN DEL GAS DE ALIMENTACIÓN

Se han probado diferentes gases de alimentación durante la ozonación; tales como:

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

Cada uno de ellos tiene sus ventajas dependiendo del objetivo que se tenga para su aplicación. En la Tabla 5.1 se presentan algunas ventajas y desventajas de las diferentes formas de alimentación de gases.

Tabla 5.1. Ventajas y desventajas de diferentes gases de alimentación.

| Gas alimentado | Ventajas | Desventajas |
|----------------------------------|--|---|
| Aire | Sistema comúnmente aplicable en plantas pequeñas y grandes. | Alto consumo de energía (kw-h/kgO ₃). Máxima concentración de ozono 2.5% en peso. |
| Oxígeno de alta pureza | Aproximadamente genera el doble de ozono, que el anterior, bajo consumo de energía; altas concentraciones de ozono (5-8%). | Requiere mayor atención a la seguridad y selección de materiales de construcción del sistema. |
| Oxígeno reciclado de alta pureza | Ahorro de oxígeno, altas concentraciones de ozono (10%). | Consideraciones especiales para el manejo recirciamiento de contaminantes, altos costos de operación. |
| Aire enriquecido con oxígeno | Reduce costos de capital, es flexible en satisfacer demandas de ozono. | Es muy compleja su operación. |

Fuente: Langlais et al. "Ozone in Water Treatment / Application and Engineering". 1991.

La calidad del gas de alimentación es algo crítico para el buen funcionamiento de cualquier sistema de generación de ozono. Para una buena operación con un mínimo de mantenimiento, el gas de alimentación (ya sea aire u oxígeno) debe estar seco, libre de partículas, hidrocarburos y otros contaminantes.

Como se mencionó anteriormente, la humedad impacta a la producción del ozono; ya que ésta puede reaccionar con los óxidos de nitrógeno para formar ácido nítrico y causar corrosión en el generador. El contenido de humedad generalmente se expresa como punto de rocío (temperatura a la cual la humedad se empieza a condensar a una presión dada). En las aplicaciones que involucran al ozono, el punto de rocío debe ser extremadamente bajo. Normalmente los sistemas de ozonación están diseñados a una temperatura de -80°C , y para propósitos de operación una temperatura de -60°C se considera aceptable. Las partículas y otros contaminantes (orgánicos o inorgánicos) pueden causar problemas en diferentes puntos del sistema de ozonación; por ejemplo, los compresores deben ser protegidos con filtros y los desecadores deben ser protegidos contra los hidrocarburos y el polvo. Esto último con el propósito de que no se bloqueen los poros y se conserve la capacidad de retención de humedad (Lin y Yeh, 1993).

5.1.3. GENERACIÓN DEL OZONO

La producción de ozono se realiza haciendo pasar oxígeno, aire, o una mezcla de ambos, entre dos electrodos que poseen un determinado potencial de corriente alterna. Para asegurar una descarga completa, ambos electrodos son cubiertos con un material dieléctrico para formar una superficie equipotencial; la diferencia de potencial aplicada entre los dos electrodos dependerá de la naturaleza, espesor del dieléctrico empleado y de la separación de los electrodos. Generalmente el voltaje aplicado es de 6000 a 18000 volts (Lin y Yeh, 1993).

A una diferencia de potencial dada, la eficiencia del generador depende principalmente de la forma geométrica de sus componentes, de la temperatura y de la presión del gas. La producción de ozono depende principalmente de la diferencia de potencial aplicada y del flujo de gas alimentado. Para evitar la descomposición del ozono a oxígeno, el generador debe tener un sistema de enfriamiento que sea capaz de retirar el calor que se genera en el ozonador.

Los generadores de ozono se agrupan comúnmente en tres categorías (Polymetrics, 1994):

- 1) Frecuencia baja (50-60 Hz)
- 2) Frecuencia media (60-1000 Hz)
- 3) Frecuencia alta (>1000 Hz).

El tipo de generador más empleado es el de frecuencia media. En la actualidad los generadores se fabrican exclusivamente de forma tubular, ya sea de tubo abierto o de tubo cerrado. Pero los generadores de tubo abierto son difíciles de enfriar, por lo que su eficiencia de producción es menor que la que se obtiene en un generador de tubo cerrado.

5.1.4. CÁMARA DE CONTACTO (DISOLUCIÓN DEL OZONO EN MEDIO ACUOSO)

El contacto entre el ozono y el agua a tratar es un elemento muy importante en el sistema de ozonación, y debe diseñarse de tal manera que se maximice la transferencia del ozono gaseoso a la fase líquida. Esto se puede conseguir si existe una buena combinación en la cámara de contacto y un buen sistema de difusión del ozono (Lin y Yeh, 1993).

Para la disolución del ozono en el agua, se deben tomar en cuenta aspectos tales como: diseño, condiciones de operación, funciones específicas del ozono, puntos de aplicación y el diseño de las cámaras de contacto. Los sistemas de reacción están limitados por la transferencia de masa o por la cinética de reacción; es decir si la reacción es muy rápida, la velocidad de transferencia del ozono gaseoso a la fase líquida será el paso controlante por lo que se requerirá de un alto coeficiente de transferencia de masa, esto se puede lograr empleando difusores en U. En caso contrario, es decir cuando la reacción es muy lenta, el sistema está limitado o controlado por la cinética de reacción por lo que se pueden usar difusores de burbujeo con o sin agitación mecánica (Langlais et al, 1991).

Mezcladores mecánicos, difusores, inyectoros o columnas empacadas o de burbujeo, son utilizados para optimizar la disolución del gas. Los más usados son los difusores, ya que tienen una alta tasa de transferencia (70%) y un bajo consumo de energía. Los difusores pueden introducir 1-1.5 kg de ozono al agua por cada kWh consumido. La eficiencia en la transferencia (ET) del ozono, es más sensible a cambios en el flujo del 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 concentración de ozono absorbido (ozono transferido). La eficiencia de transferencia del ozono, también es afectada por la calidad del agua. Cuando está muy contaminada se pueden tener reacciones que pueden disminuir la difusividad y el coeficiente de transferencia de masa (Langlais et al, 1991).

5.1.5. DESTRUCCIÓN DEL OZONO

Todo el ozono residual gaseoso (el que no logra disolverse en el medio acuoso) debe pasar a través de un proceso de destrucción antes de ser liberado a la atmósfera. Las unidades de destrucción pueden ser catalíticas (dióxido de manganeso o alúmina con una capa de paladio y temp. de 50° C), térmicas (3000° C y de 3-5 min. de retención), termocatalíticas o con carbón activado (Lin y Yeh, 1993).

CAPÍTULO VI

METODOLOGÍA

6. METODOLOGÍA

La metodología se dividió en tres partes:

- 1) Muestreo en campo
- 2) Técnicas analíticas empleadas.
- 3) Procedimiento para determinar la transferencia de ozono

6.1. MUESTREO EN CAMPO

El valor de un resultado de laboratorio depende de la representatividad de la muestra. A continuación se ennumeran algunas recomendaciones prácticas:

- a) La muestra de agua residual debe tomarse en un lugar en donde se presente un flujo turbulento, para asegurar su homogeneidad.
- b) Debe cuidarse no incluir partículas grandes, sedimentos, crecimientos de las paredes y material flotante en la muestra, ya que no serían representativos.
- c) Debe colectarse un volumen de muestra lo suficientemente grande como para llevar a cabo todos los análisis programados.
- d) Las muestras deben preservarse y analizarse lo antes posible.
- e) Los recipientes de muestreo deben estar perfectamente limpios.

El muestreo para este trabajo de tesis se dividió en 2 etapas:

Primera etapa.- Muestreo realizado en la planta Ecatepec (influyente de la planta de tratamiento de aguas negras de la CFE), ubicada al noreste del Distrito Federal, en el municipio de Ecatepec, Estado de México, en la colonia H. Mex., después de la confluencia del Gran Canal, el Río de los Remedios y el Dren General del Desagüe. La duración del muestreo fue de 5 meses; a razón de 3 muestreos por semana.

Segunda etapa.- Muestreo realizado en la planta localizada en cerca del poblado de Ojo de Agua (influyente de la planta piloto de tratamiento de aguas negras de Degremont), localizada en el km 27.5 del Gran Canal (con una duración y frecuencia igual que en la primera etapa).

Los análisis correspondientes a los parámetros fisicoquímicos y microbiológicos fueron realizados en los laboratorios del Instituto de Ingeniería de la UNAM (edificio 5). Las muestras de agua residual cruda utilizadas en dichos análisis se traían en garrafones de 1 galón de capacidad y eran preservadas en hielo, ya que el tiempo de recorrido entre ambas plantas y Ciudad Universitaria era de aproximadamente 2 hrs.

6.2. TÉCNICAS ANALÍTICAS Y EQUIPO EMPLEADO.

Las técnicas analíticas y el equipo empleado se resumen en la tabla 6.1.

Tabla 6. 1. Parámetros de importancia y técnicas analíticas empleadas en su determinación.

| PARÁMETRO A MEDIR: | MÉTODO | EQUIPO EMPLEADO |
|----------------------------------|---|---|
| Turbidez | Nefelométrico | Turbidímetro marca HACH Mod. 2100P |
| Conductividad Eléctrica | Electrométrico | Conductímetro marca HACH -Mod. 49800-00 |
| pH | Potenciométrico | Potenciómetro marca HACH -Mod.43800 |
| Demanda Química de Oxígeno (DQO) | Oxidación con $KMnO_4$ (digestión) y lectura en Espectrofotómetro . | Digestor de HACH Mod. 45800-00 y Espectrofotómetro HACH DR-2000 Ver.3.1, Mod. 44853-00 |
| Carbono Orgánico Total (COT) | Infrarrojo | Analizador Beckman Industrial modelo 915-B |
| Sólidos | Filtración y secado | Cápsulas de porcelana o filtros, mufa y estufa |
| Sólidos Sedimentables | Óptico | Cono de Himmhoff |
| Coliformes Fecales | Filtros de membrana | Equipo de filtración, baño María, discos filtrantes, alimohedillas, cajas Petri, medio MF y cuantacolonias. |
| Tamaño de floculo | Microscopía | Microscopio óptico WILD LEITZ MOD. LEITZ LABORLUXS |

Todas las técnicas analíticas se llevaron a cabo de acuerdo con lo estipulado en los métodos estándar (A.P.H.A., A.W.W.A., W.P.C.F.;1992).

Determinación de coliformes fecales (CF).-

Mediante este análisis se determina la presencia de microorganismos patógenos provenientes de las descargas intestinales de hombres y animales en los depósitos de agua (bacilos aerobios o anaerobios facultativos, Gram negativos no esporulados denominados coliformes fecales). En esta prueba se hace pasar un volumen de agua definido a través de un disco filtrante; en el cual son retenidas las bacterias. Posteriormente, se deposita dicho disco filtrante sobre una almohadilla absorbente saturada con medio de cultivo específico y, se colocaba en una caja petri. Finalmente, se incuban las muestras en un Baño María durante 24 hrs. a 45 °C. Al término de ese tiempo, se cuentan las colonias que presentan una coloración metálica característica y se reportan en términos de un número más probable por cada 100 ml.

Fotomicrografía y determinación del tamaño de los flocúlos.-

La fotomicrografía, a diferencia de la microfotografía, es el arte de tomar fotografías en el microscopio, una microfotografía es una fotografía pequeña, una fotomicrografía es la fotografía de un objeto pequeño.

Con el microscopio pueden medirse distancias lineales y áreas, permitiendo la determinación del tamaño de las partículas y el análisis cuantitativo de mezclas físicas. La unidad de longitud usual para medidas microscópicas es la micra (1×10^{-3} mm). El límite práctico para la medición del tamaño de las partículas con el microscopio óptico es de 0.5 micras ($0.5 \mu\text{m}$).

La medida de partículas menores da lugar a errores de hasta $\pm 100\%$. La medida de distancias en una partícula se efectúan con un ocular de medida (generalmente con 10 mm = 100 divisiones). Antes de comenzar con la medida debe conocerse el valor micrométrico del objetivo empleado. Bajo valor micrométrico se entiende aquel tramo del plano del objeto, que es representado por el objetivo entre 2 divisiones de la placa de trazos del ocular de medida. Debido a que los valores ópticos de los objetivos están sujetos a ligeras variaciones; se recomienda determinar previamente y una única vez, los valores micrométricos con ayuda de un preparado micrométrico.

Para determinar el valor micrométrico con la ayuda de un preparado micrométrico de 2 mm = 200 divisiones y un ocular de medida con placa de trazos de 10 mm = 100 divisiones; se hacen coincidir los trazos "0" del ocular de medida y del preparado micrométrico y se hace la lectura del valor micrométrico al final de las divisiones del ocular. Por ejemplo, si 1.22 mm del preparado micrométrico coinciden con las 100 divisiones del ocular; el valor micrométrico será: $1.22 : 100 = 0.0122 \text{ mm} = 12.2 \mu\text{m}$. En el caso de objetivos de poco aumento, que representan la escala del preparado micrométrico de un tamaño menor a

aquel de la escala del ocular, se emplearán solamente 10 divisiones de éste último para la determinación del valor micrométrico. Por ejemplo, si 0.36 mm del preparado micrométrico coincide con 10 divisiones del ocular, el valor micrométrico será: $0.36 : 10 = 0.036 \text{ mm} = 36 \mu\text{m}$.

6.2.1. SISTEMA DE OZONACIÓN A NIVEL LABORATORIO

Unidad de tratamiento para el gas de alimentación.- Se utilizó aire enriquecido con oxígeno como gas de alimentación para el generador, dicho aire enriquecido se suministra por medio de un separador AIRSEP y posee las siguientes características: presión de 62.1 kPa, punto de rocío de -73 °C y una pureza de oxígeno de 90% +/- 5%.

Generador de ozono.- El ozono fue obtenido por medio de un generador EMERY TRAILIGAZ LABO 76 con una capacidad de producción de 19 gO₃/h. Dicho generador fue operado a un gasto de salida a través del difusor de ~0.65 - 0.7 l/min y un 28% del máximo voltaje de salida (0.6 amperes). Este 28% del máximo voltaje de salida utilizado corresponde a aproximadamente el 80% del voltaje óptimo recomendado por el fabricante; ya que para prolongar la vida útil del generador se recomienda operarlo a no mas de 1 ampere de intensidad de corriente, lo cuál se logra cuando se opera hasta un 34% del máximo voltaje de salida.

Las pruebas de jarras que simulan el tratamiento primario avanzado se realizaron mediante la utilización de un aparato de agitación controlada PHIPPS & BIRD STIRRER, MOD-7790-400 con la siguiente secuencia: una agitación a 100 r.p.m. durante los 30 seg. posteriores a la adición del coagulante, ozonación, adición del polielctrolito seguida de 2 min. de agitación a 70 r.p.m., 2 min. a 55 r.p.m., 2 min. a 30 r.p.m. y 10 min. de sedimentación.

Mecanismo de contacto ozono-agua.- Se construyó un reactor (cámara de contacto) adaptado a pruebas de jarras, constituido por vasos disolutores cerrados herméticamente con tres entradas de 24/40 en las cuales se colocaron tapones de teflón. La entrada central permite la entrada del agitador, el ozono es aplicado por medio de un difusor de vidrio poroso ubicado en el fondo del contactor que entra lateralmente. El sistema cuenta también con una entrada disponible para la aplicación de los reactivos. En los agitadores restantes de la prueba de jarras se ponen vasos de precipitados normales para el blanco y los testigos.

Equipo de destrucción de ozono.- El ozono fue atrapado con yoduro de potasio (KI) dentro de lavadores de gases (burbujeadores).

El sistema de ozonación utilizado se esquematiza a continuación en la figura 6.1.

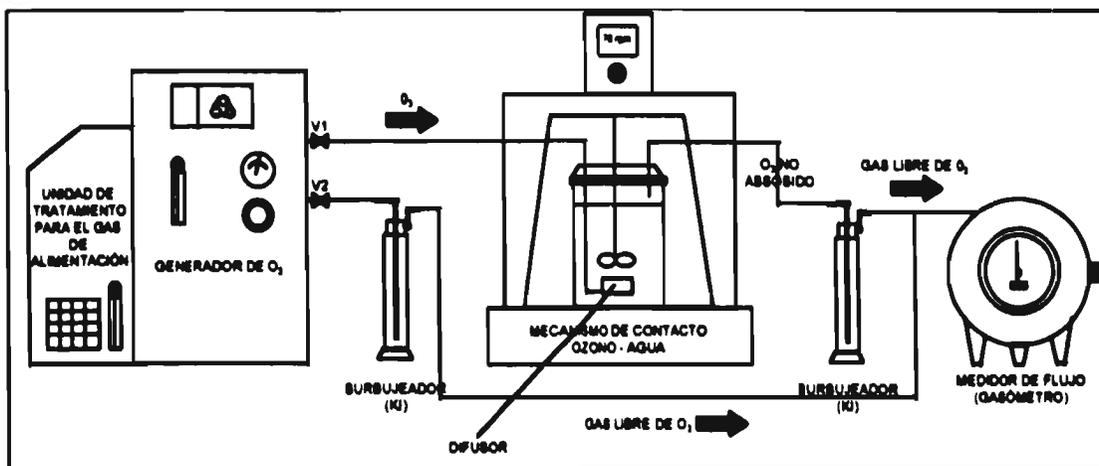


Fig. 6.1. Sistema de ozonación a nivel laboratorio.

6.3. PROCEDIMIENTO PARA DETERMINAR LA TRANSFERENCIA (DOSIS) DE OZONO

La cantidad de ozono que se transfiere al agua residual (dosis) durante los diferentes tiempos de contacto, fue determinada haciendo uso del procedimiento que se describe a continuación:

El reactor acoplado a la prueba de jarras (descrito con anterioridad en el mecanismo de contacto ozono-agua) se llena con 1 litro de agua residual cruda (figura 6.2). Una vez realizado lo anterior, se procede a simular el tratamiento fisicoquímico y a suministrar ozono, abriendo la válvula No. 1 (V1). Además, para que el sistema esté correctamente controlado se debe corroborar que dicho reactor no presente fugas.

El ozono que no alcanza a disolverse en el agua se conduce por una salida del reactor hacia una botella de lavado de gases (B2) que contiene una solución de yoduro de potasio. El gas ya libre de ozono entra entonces a un gasómetro, en el cual se registra el volumen de gas que escapa del reactor y; con esta información, se calcula la concentración de ozono a la salida del reactor. Una vez que se completa el tiempo de ozonación, se suspende la adición de ozono cerrando la válvula No. 1 (V1) y, se procede a abrir de manera inmediata la válvula No. 2 (V2). Lo anterior se realiza con 2 finalidades; la primera, detener la adición de ozono entre mediciones consecutivas sin variar las condiciones de flujo; y la segunda, determinar la cantidad de ozono que se suministra al reactor haciendo uso de la botella de lavado de gases restante (B1). También se toman dos muestras de 10 ml con el fin de determinar el ozono residual. Finalmente, con los datos anteriores se lleva a cabo un balance de materia y se calcula la cantidad de ozono transferido (dosis).

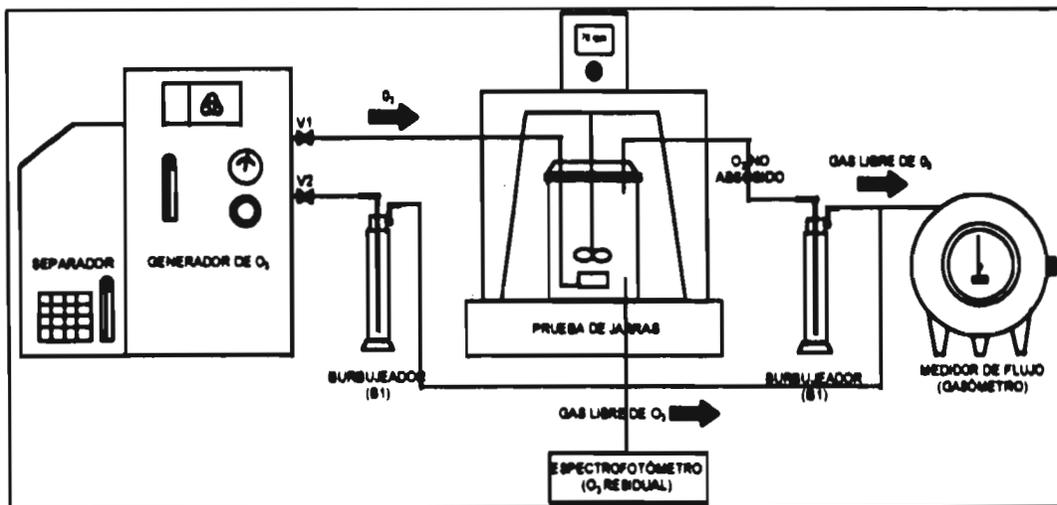
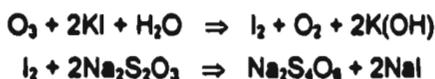


Fig. 6.2. Esquema del sistema de ozonación.

6.3.1. DETERMINACIÓN DE OZONO EN FASE GAS

Existen numerosos métodos para la determinación del ozono en fase gaseosa, todos basados en poder de desplazar el yodo a diferente pH de una solución de yodo alcalina de acuerdo a la siguiente reacción:



El yodo liberado es titulado con una solución reductora, la cual puede ser arsenito de sodio o tiosulfato de sodio (Birdsall et al, 1952 - Rip et al, 1986 - APHA, 1992).

Reactivos:

- a) Solución 0.1 N de tiosulfato de sodio. Disolver 25 gr de tiosulfato de sodio en un litro de agua destilada.
- b) Solución 1 N de ácido sulfúrico.
- c) Solución 0.1 N de dicromato de potasio para estandarizar la solución de tiosulfato. Disolver 4.0904 gr de dicromato de potasio en un litro de agua destilada.
- d) Solución de yoduro de potasio al 2%. Disolver 20 gr de yoduro de potasio en 1 litro de agua destilada.
- e) Solución indicadora de almidón

Equipo:

- a) Gasómetro húmedo
- b) Pipetas
- c) Bureta
- d) Matrazes aforados de 1 L
- e) Manguera de teflón o PVC.

Técnica:

En un matraz Erlenmeyer colocar 80 ml de agua destilada, añadir con agitación 1 ml. de ácido sulfúrico concentrado, 10 ml de solución de dicromato y 1 gr. de yoduro de potasio.

Dejar que reaccione el dicromato por 6 minutos en la oscuridad 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 solución de tiosulfato de sodio debe estandarizarse semanalmente.

La normalidad del tiosulfato se calcula de la siguiente forma:

Normalidad del tiosulfato = 1 / ml de tiosulfato consumido.

Determinación:

- 1.- Llenar un matraz burbujeador con 200 ml de solución de 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 litro/min. Desconectar la manguera del matraz con solución de KI y conectarlo a la botella de medición (otro matraz con KI). Lo anterior se realiza con el fin de ajustar el flujo de ozono y evitar que se escape al aire.
- 4.- Burbujear un volumen de aproximadamente 2 litros. Este volumen se mide con el gasómetro y al mismo tiempo se registran la temperatura y la presión del gas.
- 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 con la titulación hasta decolorar.
- 8.- Registrar el volumen gastado de tiosulfato.

Cálculos:

$$[O_3]_{eqE} = (T)(N)(24) / 2 \quad (Ec. 6.1)$$

$$[O_3]_{eqS} = (T)(N)(24) / V_1 \quad (Ec. 6.2)$$

$$[O_3]_{ET} = ([O_3]_{eqE})(t)(F) / V_r \quad (Ec. 6.3)$$

$$[O_3]_S = ([O_3]_{eqS})(t)(F) / V_r \quad (Ec. 6.4)$$

Donde:

$[O_3]_{\text{egE}}$ = Ozono que sale del generador en fase gas, medido a la entrada del tratamiento
(mg l^{-1})

$[O_3]_{\text{egS}}$ = Ozono que sale del generador en fase gas, medido a la salida del tratamiento
(mg l^{-1})

$[O_3]_{\text{ET}}$ = Ozono que entra al tratamiento en fase acuosa (mg l^{-1})

$[O_3]_s$ = Ozono que sale del tratamiento en fase acuosa (mg l^{-1})

T = ml de tiosulfato de sodio consumidos

N = Normalidad del tiosulfato de sodio

24 = Factor, 1 ml de tiosulfato de sodio corresponde a 24 mg de ozono

2 = los 2 litros que se dejan pasar de gas con ozono a través del gasómetro

V_i = Volumen de gas que pasa a través del gasómetro en un tiempo de contacto dado a la salida del reactor

t = tiempo de aplicación de ozono (min)

F = Flujo de gas (l/min)

V_r = Volumen del reactor (l)

Las fórmulas anteriores dan concentraciones a la temperatura y presión de la Cd. de México. Si se quiere determinar la concentración a la temperatura y presión estándar (0°C y 760 mm de Hg) se debe corregir el volumen utilizando la siguiente fórmula:

$$(P_i \cdot V_i) / T_i = (P_f \cdot V_f) / T_f \Rightarrow V_f = (P_i \cdot V_i \cdot T_f) / (T_i \cdot P_f) \quad (\text{Ec. 6. 5})$$

En donde:

i = Condiciones iniciales

f = Condiciones finales (estándar)

P_i = Presión atmosférica + Presión manométrica - Presión de vapor

P_f = Presión estándar = 1 atm = 760 mm de Hg

V_i = Volumen medido en el gasómetro

T_i = Temperatura medida en el gasómetro

V_f = Volumen corregido

T_f = Temperatura estándar (0°C)

6.3.2. DETERMINACIÓN DE OZONO EN FASE ACUOSA

La dificultad de medir el ozono residual en una solución acuosa es estrictamente una consecuencia de su naturaleza, ya que el ozono se descompone con suma facilidad. Además, reacciona de manera instantánea con muchos contaminantes orgánicos e inorgánicos comúnmente presentes en el agua. La ozonación del agua no solo genera ozono residual, ya que el ozono también interviene en la formación de otras clases de oxidantes como son los ozónidos y los hidropéroxidos; los cuáles causan interferencia en los análisis cuantitativos de dicho ozono residual.

El método de Índigo es cuantitativo, selectivo y simple; además 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, 1992. Bader y Hoigne, 1981)

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 ± 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 índigo 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 la oxidación de Br^- , interfiere (1 mol HOBr corresponde a 0.4 moles de ozono).

Instrumental : Espectrofotómetro.

Reactivos:

a) Solución madre de índigo:

En un matraz aforado de 1 litro, agregar 500 ml de agua, agregar 1 ml de ácido fosfórico concentrado y añadir, con agitación, 770 mg de trisulfonato potásico de índigo, 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 almacenada en frasco ámbar.

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 frasco ámbar).

c) **Reactivo II.** Proceder como en el reactivo índigo I, añadiendo 100 ml de solución madre 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 índigo a 2 matraces aforados de 100 ml. Llenar uno de ellos hasta el aforo con agua del efluente del tratamiento primario (blanco) y el segundo con la muestra a analizar. Medir la absorbancia de las 2 soluciones a 600 nm lo antes posible, y siempre dentro de las cuatro horas siguientes. Utilizar celdas de 10 cm de largo y 1 cm de ancho.

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 índigo II en lugar del reactivo I. Medir preferentemente la absorbancia en celdas de 4 ó 5 cm.

3) Para concentraciones superiores a 0.3 mg/l se procede a utilizar el reactivo índigo II, pero utilizando un volumen menor de muestra. Diluir la mezcla resultante a 100 ml con agua destilada.

4) **Cálculos:**

$$[O_3]_R = (A_b - A_m)(100) / (0.42)(V_m)(C) \quad (\text{Ec. 6.6})$$

Donde:

$[O_3]_R$ = Ozono residual en fase acuosa ($mg\ l^{-1}$)

A_b = Absorbancia del blanco

A_m = Absorbancia de la muestra

0.42 = Factor de sensibilidad de 20 000 / cm para el cambio de absorbancia (600 nm) por mol de ozono añadido por litro.

V_m = Volumen de muestra (ml)

C = Recorrido de la luz en la celda, cm

Finalmente, se realiza un balance de materia para determinar la cantidad de ozono que se transfiere en fase acuosa (dosis):

$$[O_3]_T = [O_3]_{ET} - [O_3]_S - [O_3]_R \quad (\text{Ec. 6.7})$$

Donde:

$[O_3]_T$ = Ozono transferido (mg l^{-1})

$[O_3]_{ET}$ = Ozono que entra al tratamiento en fase acuosa (mg l^{-1})

$[O_3]_S$ = Ozono que sale del tratamiento en fase acuosa (mg l^{-1})

$[O_3]_R$ = Ozono residual en fase acuosa (mg l^{-1})

CAPÍTULO VII

EXPERIMENTACIÓN Y RESULTADOS

7. EXPERIMENTACIÓN Y RESULTADOS

7.1. APLICACIÓN DE OZONO EN EL TRATAMIENTO PRIMARIO QUÍMICO

Para determinar el momento más adecuado en el que se debe aplicar el ozono durante las pruebas de jarras que simulan el tratamiento primario químico, se procedió a ozonar el agua residual antes de aplicar el coagulante metálico $-Al_2(SO_4)_3-$ y el polímero comercial aniónico (los cuales se dosificaron hasta alcanzar concentraciones de 50 mg/l y 0.4 mg/l respectivamente); durante la aplicación de ambos (después del coagulante metálico y antes del polímero) y; después de la aplicación de ambos. Se introdujo ozono en un rango aproximado de 4 a 28 mg/l para los 3 diferentes tiempos de contacto propuestos (10, 30 y 60 segundos); trabajando con un flujo de gas procedente del generador de 0.65 - 0.70 l/m y un 28% del máximo voltaje de salida.

Una vez terminado el proceso de coagulación-floculación, las muestras (por triplicado) se dejaron sedimentar durante 10 minutos y los sobrenadantes fueron filtrados al vacío en filtros WHATMAN No. 40. Finalmente, se determinaron SST al sobrenadante y al filtrado. Los resultados promedio para ambos meses se presentan en la tabla 7.1 (promedio SST_{agua cruda} = 110 mg/l).

Tabla 7.1 Valores promedio para los SST ($mg\ l^{-1}$) obtenidos en pruebas de jarras (Septiembre-Octubre de 1995).

| | S/O ₃ | 10" O ₃ | 30" O ₃ | 60" O ₃ |
|---------------------------------|------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| O ₃ antes PJ (S/F) | 19 | 15 | 12 | 12 |
| O ₃ antes PJ (F) | 12 | 11 | 9 | 9 |
| O ₃ durante PJ (S/F) | 19 | 16 | 9 | 12 |
| O ₃ durante PJ (F) | 11 | 6 | 3 | 5 |
| O ₃ después PJ (S/F) | 19 | 17 | 11 | 12 |
| O ₃ después PJ (F) | 11 | 8 | 6 | 7 |

Nomenclatura: (S/F): sin filtrar; (F): después de filtrar; PJ : Prueba de jarras; S/O₃ : sin aplicar O₃

De estos resultados se puede inferir que la ozonación resulta más efectiva al aplicarla durante y después de pruebas de jarras, principalmente por la remoción obtenida después de filtración. Para comprobar este resultado se diseñó un experimento estadístico por bloques completos aleatorizados (Montgomery, 1991) para las 3 opciones de ozonación (antes, durante y después de pruebas de jarras); manteniendo fijo el tiempo de ozonación más adecuado de los 3 que se probaron (30" de ozonación), las concentraciones de los reactivos y las condiciones de operación. Se utilizaron 5 bloques de datos (uno por cada día de la semana) y se bloqueó el efecto por manejo de muestra; encontrándose diferencias significativas entre los tratamientos para un error tipo α del 5% y; además, que no existen diferencias significativas entre las muestras (tabla 7.2).

Tabla 7.2. Valores promedio mensuales para los SST (mg l^{-1}) obtenidos en pruebas de jarras (Noviembre 1995).

| | Lunes | Martes | Miércoles | Jueves | Viernes |
|------------|-------|--------|-----------|--------|---------|
| Antes PJ | 11 | 11 | 12 | 13 | 12 |
| Durante PJ | 10 | 8 | 8 | 9 | 8 |
| Después PJ | 9 | 8 | 10 | 9 | 8 |

Nomenclatura: PJ : Prueba de jarras

Para determinar a que se debe la diferencia entre los tratamientos se procedió a hacer una prueba de rango múltiple de Duncan donde se encontró que resulta equivalente ozonar durante y después de pruebas de jarras, pero no antes (esto también resultó cierto para los filtrados). Finalmente, se validó estadísticamente una celda, de la cuál se hicieron 30 repeticiones para comprobar la normalidad de los datos mediante su función de distribución y la homocedasticidad por medio de la prueba de igualdad de varianzas de Cochran. Cabe mencionar que cuando se aplica ozono después de pruebas de jarras, se presenta cierto grado de flotación y rompimiento de los flóculos, por lo que las determinaciones de SST en el sobrenadante podrían no corresponder a las remociones reales. Además, los filtros se saturan con mayor rapidez que en los demás casos. En virtud de lo anterior, se optó por ozonar durante la prueba de jarras en los experimentos posteriores.

7.2. DOSIS DE OZONO TRANSFERIDO EN EL TRATAMIENTO PRIMARIO QUÍMICO

Con base en un estudio anterior (Flores, 1996), se determinó la cantidad de ozono suministrado en fase gas para los diferentes porcentajes de salida del voltaje total, manteniendo las condiciones de operación establecidas y cuidando de no exceder el 34% del máximo voltaje de salida; ya que después de éste, se sobrepasaba el amperaje especificado por el fabricante (1 ampere). Una vez logrado lo anterior, se obtuvo que en promedio se suministraban 39.7 mg/l de ozono en fase gas cuando se operaba al 28% del máximo voltaje de salida (tabla 7.3 y figura 7.1).

Como siguiente paso, se determinó el valor de la dosis de ozono transferido para los diferentes tiempos de ozonación (10", 30" y 60") realizando para ello los balances de materia correspondientes (tablas 7.4 y 7.5). Se puede decir, que aunque hubo variaciones en las concentraciones de ozono a la salida del generador debido a variaciones en el voltaje de la red, en promedio se transfirieron alrededor de 0.4, 3.5 y 5.2 mg/l de ozono en fase acuosa para los 10, 30 y 60 segundos de ozonación respectivamente.

Tabla 7.3. Relación entre el voltaje aplicado y la concentración de ozono en fase gas*.

| Voltaje aplicado (Volts) | [O ₃] Promedio (mg l ⁻¹) |
|--------------------------|--|
| 20 | 1.72 |
| 22 | 2.96 |
| 24 | 11.92 |
| 26 | 29.36 |
| 28 | 39.70 |
| 30 | 45.68 |
| 32 | 53.55 |
| 34 | 58.64 |

* Presión y temperatura Ciudad de México

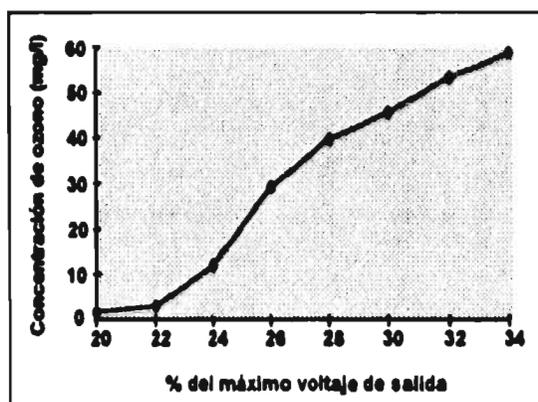


Fig. 7.1. Relación entre la concentración de ozono en fase gas y el voltaje.

Tablas 7.4 y 7.5. Determinación de ozono en fase gaseosa y líquida (noviembre de 1995 y enero de 1996 respectivamente)

| | (O ₃) _{sg (g)} (mg l ⁻¹) | (O ₃) _l (mg l ⁻¹) | (O ₃) _{sg (e)} (mg l ⁻¹) | (O ₃) _o (mg l ⁻¹) | (O ₃) _{resid} (mg l ⁻¹) | (O ₃) _{transf} (mg l ⁻¹) |
|----------------------|--|---|--|---|---|--|
| O ₃ (10") | 39.60 | 4.62 | 35 | 4.10 | 0.05 | 0.47 |
| O ₃ (30") | 39.60 | 13.86 | 29.83 | 10.44 | 0.07 | 3.35 |
| O ₃ (60") | 39.60 | 27.72 | 32.34 | 22.64 | 0.11 | 4.97 |

| | (O ₃) _{sg (l)} (mg l ⁻¹) | (O ₃) _l (mg l ⁻¹) | (O ₃) _{sg (e)} (mg l ⁻¹) | (O ₃) _o (mg l ⁻¹) | (O ₃) _{resid} (mg l ⁻¹) | (O ₃) _{transf} (mg l ⁻¹) |
|----------------------|--|---|--|---|---|--|
| O ₃ (10") | 39.80 | 4.31 | 35.25 | 3.91 | 0.05 | 0.35 |
| O ₃ (30") | 39.80 | 12.93 | 30.13 | 9.13 | 0.09 | 3.71 |
| O ₃ (60") | 39.80 | 25.87 | 32.51 | 20.26 | 0.17 | 5.44 |

Nomenclatura: (O₃)_{sg (g)} : ozono que sale del generador en fase gas (lo que entra al reactor); (O₃)_l : ozono que entra al reactor en fase líquida; (O₃)_{sg (e)} : ozono que sale del reactor en fase gas; (O₃)_o : ozono que sale del reactor en fase líquida; (O₃)_{resid} : ozono residual en el reactor en fase líquida; (O₃)_{transf} : ozono transferido neto.

7.3. EFECTO COAGULANTE DEL OZONO

Con el propósito de corroborar de una manera concluyente el efecto coagulante del ozono en el agua residual, se evaluaron los siguientes parámetros: SST, SDT, COT, DQO, SSed., turbidez, conductividad, pH y color; tanto en el sobrenadante de pruebas de jarras, como en los filtrados para 3 tiempos de contacto diferentes (10", 30" y 60"). Se llevaron a cabo muestreos 3 veces por semana durante 2 meses, realizando cada determinación por triplicado. El tratamiento primario químico se simuló de nuevo mediante pruebas de jarras, utilizando como coagulante principal sulfato de aluminio y un polímero como floculante. Adicionalmente, se evaluó también el desempeño de 2 polímeros diferentes: un polielectrolito aniónico comercial de peso molecular $\approx 1 \times 10^6$ (Prosifloc A-252) a una concentración de 0.4 mg/l y un polielectrolito anfotérico no comercial de peso molecular $\approx 1 \times 10^5$, sintetizado de manera conjunta entre la UAM y el Instituto de Materiales de la UNAM (Orta et al, 1996) a una concentración de 0.1 mg/l. Las concentraciones usadas de los polielectrolitos fueron determinadas en estudios anteriores (Martínez, 1996) con respecto a la remoción de los SST, teniendo como base un 80% de eficiencia. Los resultados promedio arrojados por estos experimentos para los dos meses de experimentación (excepto para el pH, del cual se tomó el valor más representativo) se presentan en la tabla 7.6.

Tabla 7.6. Efecto del ozono agregado a diferentes tiempos de contacto sobre algunos parámetros fisicoquímicos (valores promedio para Febrero-Marzo 1996).

| | Conductividad (mS/cm) | pH | SDT (mg l ⁻¹) | DQO (mg l ⁻¹) | COLOR* |
|----------------|--------------------------|-----|------------------------------|------------------------------|--------|
| ANIO-PJ (S/F) | 2.7 | 8.5 | 1639 | 297 | 200 |
| ANIO-10" (S/F) | 2.7 | 8.3 | 1632 | 293 | 190 |
| ANIO-30" (S/F) | 2.7 | 8.3 | 1605 | 280 | 170 |
| ANIO-60" (S/F) | 2.7 | 8.3 | 1625 | 286 | 140 |
| ANIO-P.J. (F) | 2.7 | 8.5 | — | 288 | 180 |
| ANIO-10" (F) | 2.7 | 8.3 | — | 283 | 150 |
| ANIO-30" (F) | 2.7 | 8.3 | — | 273 | 130 |
| ANIO-60" (F) | 2.7 | 8.3 | — | 284 | 100 |
| ANFO-PJ (S/F) | 2.7 | 8.4 | 1645 | 302 | 205 |
| ANFO-10" (S/F) | 2.7 | 8.3 | 1618 | 298 | 193 |
| ANFO-30" (S/F) | 2.7 | 8.3 | 1601 | 283 | 170 |
| ANFO-60" (S/F) | 2.7 | 8.3 | 1632 | 285 | 135 |
| ANFO-PJ (F) | 2.7 | 8.4 | — | 292 | 180 |
| ANFO-10" (F) | 2.7 | 8.3 | — | 284 | 150 |
| ANFO-30" (F) | 2.7 | 8.3 | — | 278 | 135 |
| ANFO-60" (F) | 2.7 | 8.2 | — | 281 | 100 |
| Agua Cruda | 2.7 | 8.4 | 1649 | 408 | 350 |
| Agua Cruda (F) | 2.7 | 8.4 | — | 303 | 330 |

Nomenclatura: (S/F): sin filtrar; (F): después de filtrar; PJ: Prueba de jarras sin aplicar ozono; ANIO: con polímero aniónico (comercial); ANFO: con polímero anfotérico (UNAM).

* unidades de color en la escala de platino cobalto.

Como se puede observar, la conductividad no se vio afectada por la adición de ozono, ya que las sales son poco reactivas con éste. La DQO presentó remociones modestas debido a que las reacciones de oxidación que resultan de aplicar ozono en dosis pequeñas son poco significativas. Lo anterior resulta benéfico en el caso de que el agua sea utilizada para riego agrícola, ya que se conservan los nutrientes necesarios para el adecuado crecimiento vegetal. En cuanto al pH, éste permaneció prácticamente sin cambios debido a que la generación de sustancias con características ácidas a estas dosis de ozono es pequeña. Con respecto al color, se apreciaron remociones considerables en todos los casos, incrementándose conforme se aumentaba el tiempo de contacto. El proceso de decoloración puede ser explicado como un cambio en la absorción de luz, de la parte visible del espectro, a la invisible, ocasionada por una ruptura de los grupos cromóforos cuando éstos son atacados por el ozono. Dichos grupos contienen enlaces conjugados múltiples (C=C, N=N), anillos aromáticos y anillos heterocíclicos que contienen oxígeno, nitrógeno y/o azufre.

En cuanto a los parámetros restantes para esos 2 meses, se puede constatar que existe un pequeño aumento en la producción de lodos (SSed.) como producto de la mejor remoción del material suspendido y disuelto (fig. 7.2(a)), también se aprecian remociones considerables en algunos parámetros antes y después de filtración; principalmente en la turbidez (217 UTN iniciales para el agua residual cruda), los SST (152 mg l⁻¹ iniciales) y el COT (144 mg l⁻¹ iniciales) –figuras 7.2(b), 7.2(c) y 7.2(d) respectivamente–. La DBO₅ no se monitoreó por las razones expuestas para la DQO; además, se ha comprobado que para este tipo de agua sus valores se mantienen ligeramente por encima de los del COT.

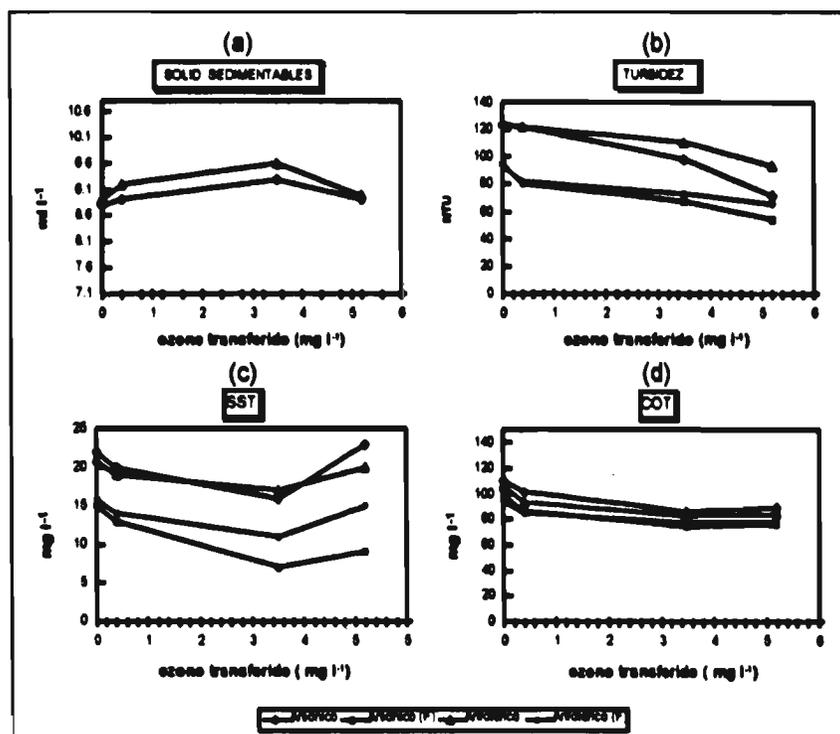


Fig. 7.2. Efectos coagulantes del ozono sobre algunos parámetros fisicoquímicos.

7.4. REDUCCIÓN DE LA DOSIS DE COAGULANTE POR EFECTO DEL OZONO

Otra prueba consistió en determinar el ahorro de coagulante metálico por efecto del ozono. Las pruebas consistieron en disminuir paulatinamente la cantidad de coagulante aplicado, manteniendo la dosis de ozono transferida "óptima" de 3.5 mg l⁻¹ (30" de ozonación), así como también la concentración de los floculantes. Los resultados indican que con una reducción del 20% en la dosis coagulante (de 50 mg l⁻¹ a 40 mg l⁻¹), se consigue una remoción similar a la lograda mediante el proceso químico convencional para todos los parámetros, con la ventaja de una disminución considerable en la producción de lodos (del 20% al 30%, dependiendo del polielectrolito empleado) y de color (entre 15% y 17% antes de filtrar y de aprox. 30% después de filtrar). Además, los tamaños de los floculos y las velocidades de sedimentación también permanecieron equivalentes (tablas 7.7 y 7.8). Cabe hacer mención que cuando no se disminuye la cantidad de coagulante metálico, se obtiene una mejor remoción de los SST y un aumento en la velocidad de sedimentación; lo cual podría redundar en un mejor desempeño de los filtros, pero se producirían más lodos.

Tabla 7.7. Efecto por reducción de la dosis de coagulante sobre diversos parámetros (valores promedio para los meses de Abril-Mayo 1996).

| | Turbiedad (UTN) | Conduct. (mS/cm) | pH | SST (mg l ⁻¹) | SDT (mg l ⁻¹) | COT (mg l ⁻¹) | DQO (mg l ⁻¹) |
|-------------------------------------|-----------------|------------------|------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| ANIO-PJ 60 mg l ⁻¹ (S/F) | 128 | 2.1 | 7.50 | 22 | 1682 | 148 | 359 |
| ANIO-50 mg l ⁻¹ (S/F) | 120 | 2.12 | 7.40 | 13 | 1680 | 78 | 356 |
| ANIO-45 mg l ⁻¹ (S/F) | 126 | 2.12 | 7.35 | 12 | 1686 | 109 | 360 |
| ANIO-40 mg l ⁻¹ (S/F) | 127 | 1.97 | 7.35 | 18 | 1690 | 140 | 365 |
| ANIO-35 mg l ⁻¹ (S/F) | 138 | 1.97 | 7.35 | 24 | 1681 | 156 | 377 |
| ANIO-30 mg l ⁻¹ (S/F) | 139 | 1.98 | 7.38 | 26 | 1692 | 180 | 379 |
| ANIO-PJ 50 mg l ⁻¹ (F) | 120 | 2.0 | 7.48 | 18 | — | 130 | 345 |
| ANIO-50 mg l ⁻¹ (F) | 116 | 2.1 | 7.39 | 11 | — | 70 | 340 |
| ANIO-45 mg l ⁻¹ (F) | 123 | 2.0 | 7.35 | 10 | — | 100 | 345 |
| ANIO-40 mg l ⁻¹ (F) | 121 | 1.98 | 7.35 | 16 | — | 98 | 360 |
| ANIO-35 mg l ⁻¹ (F) | 134 | 1.95 | 7.35 | 20 | — | 143 | 363 |
| ANIO-30 mg l ⁻¹ (F) | 130 | 1.98 | 7.37 | 20 | — | 150 | 371 |
| ANFO-PJ 60 mg l ⁻¹ (S/F) | 129 | 2.11 | 7.45 | 22 | 1676 | 151 | 365 |
| ANFO-50 mg l ⁻¹ (S/F) | 124 | 2.12 | 7.35 | 13 | 1685 | 89 | 355 |
| ANFO-45 mg l ⁻¹ (S/F) | 129 | 2.13 | 7.37 | 14 | 1687 | 130 | 363 |
| ANFO-40 mg l ⁻¹ (S/F) | 128 | 2.15 | 7.35 | 17 | 1689 | 144 | 363 |
| ANFO-35 mg l ⁻¹ (S/F) | 133 | 2.08 | 7.36 | 25 | 1676 | 148 | 369 |
| ANFO-30 mg l ⁻¹ (S/F) | 138 | 1.98 | 7.35 | 27 | 1677 | 168 | 372 |
| ANFO-PJ mg l ⁻¹ (F) | 125 | 2.1 | 7.45 | 20 | — | 126 | 349 |
| ANFO-50 mg l ⁻¹ (F) | 117 | 2.1 | 7.35 | 12 | — | 78 | 343 |
| ANFO-45 mg l ⁻¹ (F) | 119 | 2.11 | 7.38 | 12 | — | 120 | 345 |
| ANFO-40 mg l ⁻¹ (F) | 121 | 2.1 | 7.37 | 14 | — | 124 | 348 |
| ANFO-35 mg l ⁻¹ (F) | 125 | 2.0 | 7.36 | 20 | — | 148 | 348 |
| ANFO-30 mg l ⁻¹ (F) | 130 | 2.0 | 7.35 | 20 | — | 156 | 358 |
| AGUA CRUDA (S/T) | 209 | 2.1 | 7.51 | 68 | 1673 | 192 | 480 |
| AGUA CRUDA (F) | 152 | 2.08 | 7.50 | 20 | — | 164 | 298 |

Nomenclatura : (S/F) : sin filtrar; (F) : después de filtrar; PJ : Prueba de jarres sin aplicar ozono; (S/T) : sin tratamiento alguno; ANIO : Polímero aniónico en pruebas de jarres; ANFO : polímero anfotérico en pruebas de jarres.

Tabla 7.8. Efecto de la reducción del coagulante sobre la velocidad de sedimentación, sólidos suspendidos, producción de lodos, sólidos disueltos totales y color (promedios Junio-Julio 1998).

| | CRUDA (S/T) | ANIO-PJ 50 mg l ⁻¹ | ANIO- 50 mg l ⁻¹ | ANIO- 40 mg l ⁻¹ | ANFO-PJ 50 mg l ⁻¹ | ANFO- 50 mg l ⁻¹ | ANFO- 40 mg l ⁻¹ |
|------------------------------------|----------------|----------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Vsedim. (m/min.) | — | 0.1 | 0.15 | 0.11 | 0.0545 | 0.0571 | 0.0545 |
| SST (S/F) (mg l ⁻¹) | 95 | 24 | 14 | 20 | 24 | 15 | 19 |
| SST (F) (mg l ⁻¹) | 65 | 19 | 11 | 18 | 20 | 13 | 16 |
| SSedim. (ml/l) | 0.4 | 10.5 | 11 | 7.25 | 11 | 12 | 8.75 |
| SDT (mg l ⁻¹) | 1098.5 | 1016 | 979.5 | 996.5 | 994 | 956 | 977 |
| COLOR* | 345 | 190 | 165 | 165 | 195 | 165 | 165 |

Nomenclatura : (S/F) : sin filtrar; (F) : después de filtrar; PJ : Prueba de jarras sin aplicar ozono; ANIO : Polímero aniónico en pruebas de jarras; ANFO : polímero anfotérico en pruebas de jarras. * unidades de color en la escala de platino cobalto.

Para corroborar si el incremento en la velocidad de sedimentación (Vsedim.) se debía a un aumento en el tamaño promedio de los flocúlos después de aplicar ozono, se midió el tamaño promedio con la ayuda de un microscopio, de lo cual se concluyó que efectivamente se generó un incremento en el tamaño promedio. Los resultados se presentan en la Tabla 7.9 y las figuras 7.4.1 y 7.4.2.

Tabla 7.9. Tamaño de los flocúlos determinado con el objetivo 4x/0.12 (Julio de 1996).

| | ANIO PJ | ANIO 30" (50 mg l ⁻¹) | ANIO 30" (48 mg l ⁻¹) | ANIO 30" (48 mg l ⁻¹) | ANFO PJ | ANFO 30" (50 mg l ⁻¹) | ANFO 30" (48 mg l ⁻¹) | ANFO 30" (48 mg l ⁻¹) |
|--------------------------|---------------|---|---|---|--------------|---|---|---|
| #.divisiones (ocular) | 30 a 40 | 35 a 45 | 35 a 45 | 30 a 40 | 15 a 25 | 15 a 28 | 15 a 28 | 15 a 24 |
| Valor en µm | 840 a 1120 | 980 a 1260 | 980 a 1260 | 840 a 1120 | 420 a 700 | 420 a 784 | 420 a 780 | 420 a 672 |

Nomenclatura : PJ : Prueba de jarras sin aplicar ozono; ANIO : Polímero aniónico en pruebas de jarras; ANFO : polímero anfotérico en pruebas de jarras.

7.5. REDUCCIÓN DE LA DOSIS DE DESINFECTANTE POR LA APLICACIÓN DE OZONO

Se determinó el ahorro en la dosificación de hipoclorito de sodio como cloro activo en la desinfección del efluente posterior a la filtración. Para ello se diseñó un experimento bifactorial (Montgomery, 1991) con la finalidad de evaluar el efecto sobre la desinfección de los factores considerados (dosis de cloro activo y dosis de ozono), así como las interacciones entre ellos, de manera simultánea.

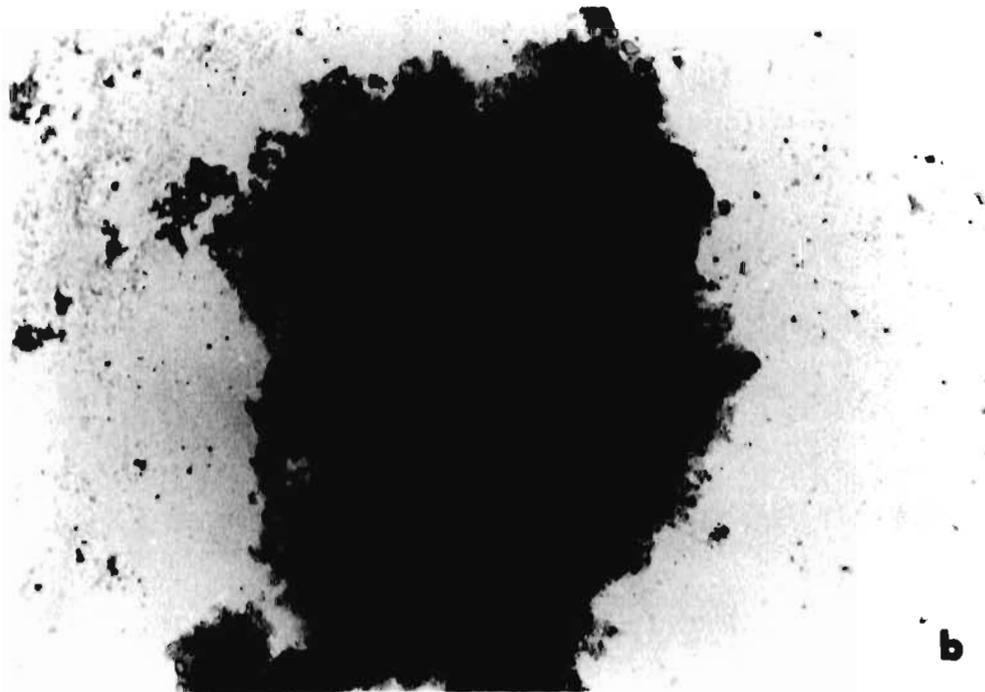


Fig 7.4.1. Fotomicrografía de los floculos formados cuando se utiliza el polímero aniónico comercial. (a) tratamiento fisicoquímico solo; (b) cuando además se aplica ozono.

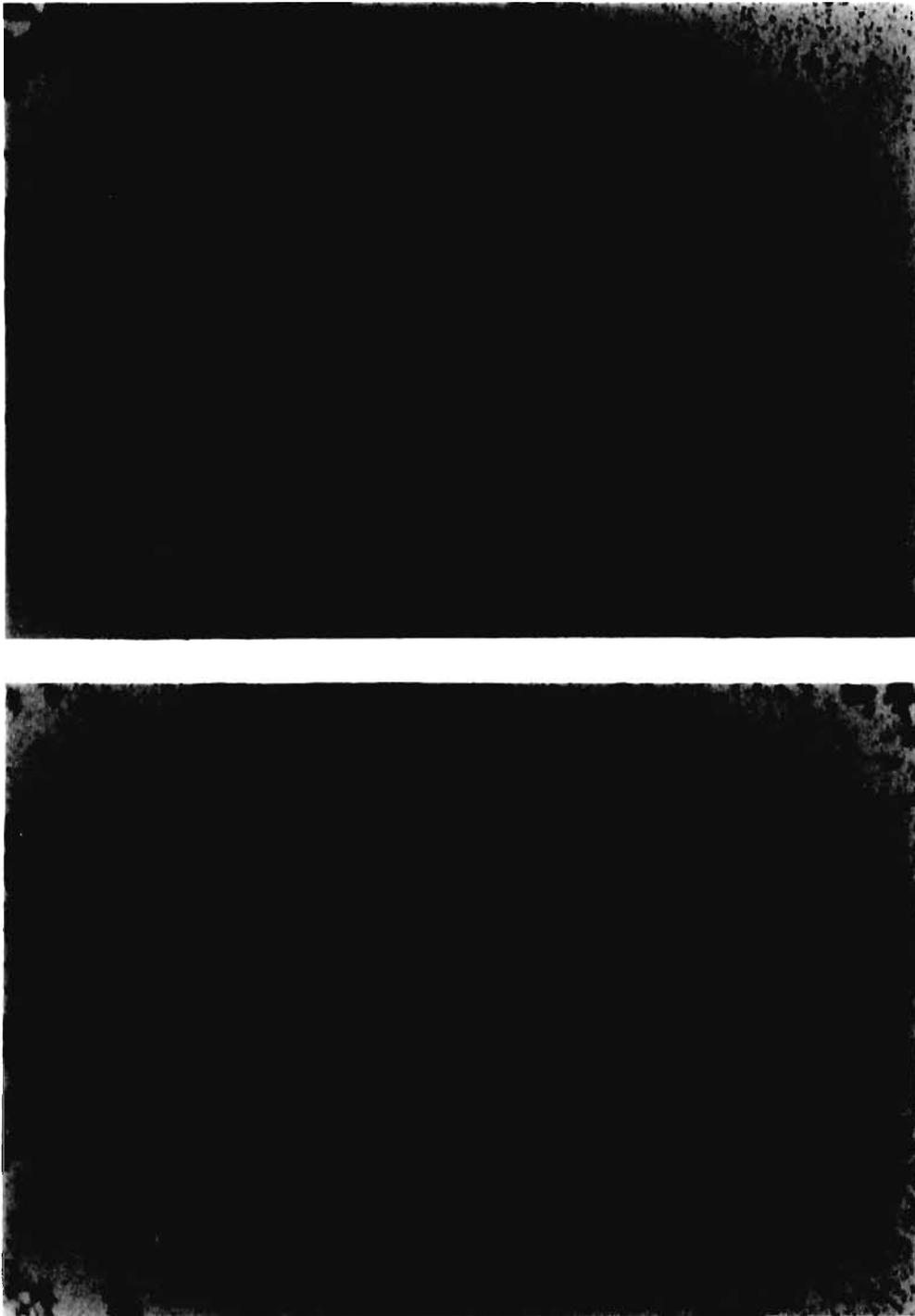


Fig 7.4.2. Fotomicrografia de los flóculos formados cuando se utiliza el polímero anfotérico no comercial (U.A.M. - U.N.A.M.). **(a)** tratamiento fisicoquímico solo; **(b)** cuando además se aplica ozono.

Para el agua residual tratada mediante un proceso primario avanzado, la dosis de cloro activo determinada en estudios realizados por el Instituto de Ingeniería de la UNAM (Orta et al, 1995), es de aproximadamente 20 mg l⁻¹ para cumplir con la norma de riego agrícola en lo referente al contenido de coliformes fecales (1 x 10³ UFC/100 ml).

Los resultados representativos "promedio" para cada celda (tratamiento) se presentan en la tabla 7.10; y de acuerdo al análisis estadístico realizado, se determinó que tanto los efectos principales como los de interacción entre dosis de ozono y dosis de cloro son significativos a un nivel de error tipo α del 5%. De este experimento se puede inferir que la cantidad de cloro necesaria para alcanzar la norma junto con los 30" de ozonación se encuentra entre los 15 y los 20 mg l⁻¹ de Cl₂.

Tabla 7.10. Coliformes fecales (agua cruda -7 Agosto- con 2.6 X 10⁵ UFC / 100 ml.).

| | 10 mg/l Cl ₂ | 15 mg/l Cl ₂ | 20 mg/l Cl ₂ |
|---------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| Sin ozonar | 1.3 • 10 ⁵ | 2 • 10 ⁴ | 0 |
| 30" ozonación | 1 • 10 ⁵ | 1.8 • 10 ³ | 0 |
| 60" ozonación | 3 • 10 ⁴ | 0 | 0 |

Posteriormente, se procedió a delimitar la dosis aplicada de cloro a 15, 17 y 20 mg/l, con el fin de estimar la de cloro que se podría economizar incluyendo ozono como parte del tratamiento. Para este caso se consideró que los coliformes fecales varían a lo largo del año en el orden de 10⁵ a 10⁷ UFC/100 ml en el agua residual en estudio. En la tabla 7.11 se presentan los resultados obtenidos.

Tabla 7.11. Coliformes fecales (agua cruda -21 Agosto- de 1.8 X 10⁷ UFC / 100 ml.).

| | 15 mg/l Cl ₂ | 17 mg/l Cl ₂ | 20 mg/l Cl ₂ |
|---------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| Sin ozonar | 4 • 10 ⁵ | 1.3 • 10 ⁵ | 0 |
| 10" ozonación | 3 • 10 ⁵ | 1.2 • 10 ⁵ | 0 |
| 30" ozonación | 2.8 • 10 ⁴ | 1.5 • 10 ³ | 0 |
| 60" ozonación | 500 | 0 | 0 |

El resultado estadístico es similar al anterior, sin embargo aquí se puede observar que con una dosis de 17 mg/l de cloro activo y 30 segundos de ozonación (3.5 mg/l de ozono transferido), se consigue una buena aproximación con respecto a la cantidad permitida de coliformes fecales en la norma de riego vigente.

CAPÍTULO VIII

COSTOS

8. COSTOS

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

8.1. PARÁMETROS DE DISEÑO QUE AFECTAN LOS COSTOS

Debido a que el tipo de industria que aplica ozono en sus procesos es relativamente joven en México, no existen índices de costos. Por lo tanto, partiremos 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 mas los costos de operación. Dentro de los costos de capital para la generación de ozono se consideran los costos de tratamiento de aire, equipo de generación de ozono, equipo de destrucción, tuberías, válvulas, instrumentación, sistema de disolución de ozono (contactor), sistemas de control e instalación.

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

- Equipo de generación 53%
- Construcción 25%
- Contactor 22%

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 24 hrs. al día.
- Mantenimiento.
- Enfriamiento.

Los porcentajes estimados 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 una estimación de costos de capital obtenida a partir de 20 plantas instaladas en los Estados Unidos y Francia. La figura 8.1, representa los costos de los sistemas de generación, incluyendo los costos de tratamiento de aire, generación de ozono, destrucción de ozono, tuberías, válvulas, instrumentación, difusores, sistema de control e instalación. En dicha figura se pueden observar 2 curvas; las cuales sirven para estimar el costo unitario/libra/día en dólares. Se recomienda utilizar la curva superior, ya que con ella se estima un costo más real. Los círculos representan los costos para las plantas estadounidenses y los cuadros los de las francesas.

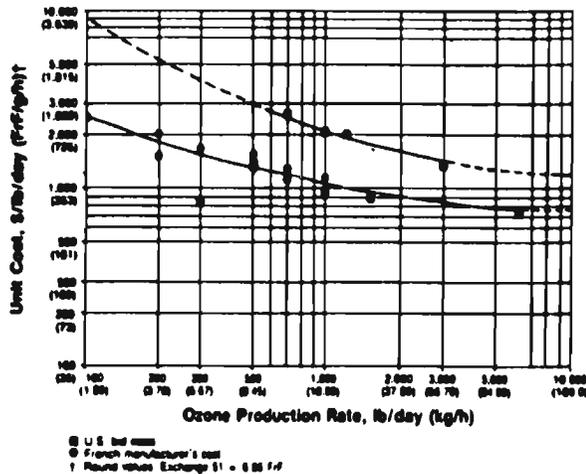


Fig. 8.1.1. Gráfica para estimar costos de capital.

La capacidad de producción (capacidad instalada) se calcula en la siguiente forma:

$$P \text{ (kg / h)} = Q_L \text{ (m}^3 \text{ / s)} \cdot D \text{ (g / m}^3\text{)} \cdot 3.6 \text{ kg.s / (g.h)} \quad (\text{Ec. 8.1})$$

Donde:

P = Producción

Q_L = Flujo de agua a tratar

D = Dosis

3.6 es un factor para convertir a kg / h

La figura 8.1, la capacidad de producción y los porcentajes estimados para los costos de capital; son los datos que se requieren para llevar a cabo la estimación de los costos de capital total. Además, los costos de capital total así obtenidos tienen que ser anualizados para poder ser sumados a los costos de mantenimiento y operación, ya que éstos últimos se calculan a partir de parámetros de operación anual; es decir, un flujo promedio anual y una dosis promedio anual, los cuáles son inferiores a las de diseño.

Para anualizar los costos de capital se aplica una depreciación del 10% de interés a 20 años, utilizando el método lineal (Solonet et al, 1989).

$$\text{Costo de capital anual} = Ct \cdot (i \cdot (1 + i)^n) / ((1 + i)^n - 1) \quad (\text{Ec. 8.2})$$

Donde.

Ct = costo de capital total

i = interés

n = 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:

$$CP \text{ (\$/ h)} = P_M \text{ (kg / h)} \cdot E_o \text{ (kWh / kg)} \cdot CE \text{ (\$/ kWh)} \quad (\text{Ec. 8.3})$$

Donde:

CP = Costo de potencia

P_M = Producción promedio

E_s = Energía específica
 CE = Costo de energía.

Haciendo uso de la figura 8.1, las ecuaciones 8.1, 8.2, y los parámetros de diseño (que en este caso son los promedio de la dosis, tiempo de contacto y flujo a tratar); se obtienen los costos de capital.

| PARÁMETRO | CANTIDAD |
|------------------------|----------------------|
| Dosis | 3.5 mg/l |
| Tiempo de contacto | 30 segundos |
| Flujo de agua a tratar | 1 m ³ / s |

8.2. CÁLCULOS

$$\text{Capacidad instalada} = (1 \text{ m}^3 / \text{s}) * (3.5 \text{ mg/l}) * (1000 \text{ l/m}^3) * (1 \text{ kg}/1'000,000 \text{ mg}) * (3600 \text{ s/h}) \\ = 12.6 \text{ kg/hr}$$

con este valor, obtenemos en la figura 8.1 un valor de 2600 dls/lb/día

$$(2600 \text{ dls/lb/día}) * (24 \text{ h/día}) * (1 \text{ lb}/0.4535 \text{ kg}) = 137,596.47 \text{ dls.h/kg}$$

$$(137,596.472 \text{ dls.h/kg}) * (12.6 \text{ kg/h}) * (8.0 \text{ pesos}(\$/\text{dólar})) = \$13'869,724.4$$

El costo de generación anterior representa aproximadamente el 53% de los costos de capital totales; y en base a éste calculamos los costos para la construcción (25%) y el contactor (22%). La suma de los costos anteriores representa el costo de capital total.

El costo de capital anual se calcula de la siguiente manera:

$$\text{Costo de capital anual} = (Ct) * [(0.1 * (1 + 0.1)^{20}) / ((1 + 0.1)^{20} - 1)]$$

$$\text{Costo de capital anual} = \$26'169,291.28 * (0.117459624773) = \$3'073,835.114$$

El desglose final de costos se puede apreciar en la tabla 8.1:

Tabla 8.1. Costos de capital para generación de ozono.

| CONCEPTO | COSTO* |
|------------------------|------------------|
| Costo de generación | \$ 13'869,724.38 |
| Costos de construcción | \$ 6'542,322.82 |
| Costos del contactor | \$ 5'757,244.08 |
| Costo de capital total | \$ 26'169,291.28 |
| Costo de capital anual | \$ 3'073,835.11 |

El tipo de cambio fue de \$8.0 por dólar

Los costos de mantenimiento y operación se calculan a partir de los datos promedio que se presentan a continuación:

| PARÁMETRO | CANTIDAD |
|---|----------------------|
| Dosis promedio | 3.5 mg/l |
| Tiempo de contacto | 30 segundos |
| Flujo de agua a tratar | 1 m ³ / s |
| Costo de energía eléctrica* (1 - 5000 kWh) | \$0.15 / kWh |
| Energía específica | 26.4 kWh / kg |

Primero, se calcula el costo anual de potencia:

$$(12.6 \text{ kg/h}) * (26.4 \text{ kWh}) = 332.64 \text{ kWh/h}$$

$$(332.64 \text{ kWh/h}) * (24 \text{ h/día}) * (365 \text{ días/año}) * (\$0.15/\text{kWh}) = \$437,088.96 \text{ anuales}$$

El costo anterior representa aproximadamente el 75% de los costos totales de mantenimiento y operación y en base a éste calculamos un 5% para el agua de enfriamiento, un 5% para mano de obra y un 15% para mantenimiento. La suma de los valores anteriores nos da el costo total de mantenimiento y operación. Los costos así obtenidos se presentan en la tabla 8.2.

Tabla 8.2. Costos de mantenimiento y operación.

| PARÁMETRO | CANTIDAD |
|--------------------------------|--------------|
| Costo anual de potencia | \$437,088.96 |
| Costo de mantenimiento | \$ 87,417.79 |
| Costo del agua de enfriamiento | \$ 29,139.26 |
| Costo de mano de obra | \$ 29,139.26 |
| Costos totales de M y O | \$582,785.28 |

Finalmente, si dividimos la suma de los costos de capital anual y los costos de mantenimiento y operación anuales entre el número de metros cúbicos a tratar en un año; obtenemos el costo por ozonar cada metro cúbico de agua residual.

$$(\$3'073835.11/\text{año}) / (31'536,000 \text{ m}^3/\text{año}) = \$0.0975/ \text{m}^3$$

$$(\$582,785.28/\text{año}) / (31'536,000 \text{ m}^3/\text{año}) = \$0.0185/ \text{m}^3$$

$$(\$3'464505.697/\text{año}) / (31'536,000 \text{ m}^3/\text{año}) = \underline{\underline{\$0.116/ \text{m}^3}}$$

Como puede observarse , el costo mayor resulta ser el de capital en comparación al de mantenimiento y operación; sin embargo, el costo de capital puede disminuir si se elimina el reactor y se utiliza como medio de contacto un vénturi. El costo de mantenimiento y operación es principalmente función del costo de la energía eléctrica; por lo tanto, este costo no es fijo y depende de la situación económica del país.

Finalmente, de acuerdo a una estimación realizada por el Ing. Antonio Capella Vizcaino (asesor del director general de la Comisión Nacional del Agua) en el mes de febrero de 1995; el costo total por tratar cada metro cúbico de agua residual cruda del gran canal de la ciudad de México mediante un tratamiento fisicoquímico (sin adicionar ozono), con los reactivos y a las concentraciones usadas en este trabajo de tesis, es de US \$0.03/m³; lo que al cambio actual de 8 pesos por dólar equivaldría aproximadamente a \$0.24.

CAPÍTULO IX

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

Se puede concluir que el ozono efectivamente tiene una influencia positiva en el proceso de coagulación-floculación cuando es aplicado en pequeñas dosis. Debido a la complejidad en la composición en las aguas residuales es difícil inferir acerca de los mecanismos de acción implicados en el proceso, sin embargo se apoya la teoría propuesta en literatura de que después de alcanzar una dosis particular "óptima" ($\approx 3.5 \text{ mg l}^{-1}$ para este tipo de agua), el resultado de seguir aplicando ozono es que conduce a una degradación de los compuestos polimerizados.

En relación al tratamiento estadístico de los datos, se puede concluir que tanto el diseño experimental por bloques aleatorizados como los diseños bifactoriales llevados a cabo cumplieron satisfactoriamente con los requisitos de normalidad, homocedasticidad e independencia necesarios para la realización del análisis de variancia.

En los experimentos en los que sólo se monitoreó el comportamiento de los parámetros a lo largo de 1 ó 2 meses, se obtuvieron respectivamente 36 y 72 valores (3 muestras por semana con 3 repeticiones), los cuales presentaron una distribución normal, por lo que los valores medios aritméticos presentados en las tablas representan el valor más probable para cada parámetro durante el período de experimentación correspondiente.

De la simulación del tratamiento primario químico se encontró que la dosis óptima de sulfato de aluminio para este tipo de agua residual resultó ser de 50 mg l^{-1} y las dosis óptimas para los polímeros utilizados de 0.4 mg l^{-1} para el polímero aniónico y 0.1 mg l^{-1} para el anfotérico, tal y como se había propuesto en estudios anteriores.

Un resultado importante fue la determinación del punto más adecuado para la aplicación del ozono en el tren de tratamiento, para de esta manera aprovechar al máximo los beneficios inherentes a dicha aplicación. Los mejores resultados se obtuvieron cuando se dosificaba el ozono poco después de la adición del coagulante. Una posible explicación a lo anterior sería que existe una mayor cantidad de ozono disponible para las reacciones moleculares directas que favorecen la desestabilización de las partículas suspendidas, principalmente cuando el ozono es transferido en pequeñas cantidades (30 segundos de ozonación $\approx 3.5 \text{ mg l}^{-1}$). Esto tiene como resultado que exista una mayor remoción en algunos parámetros que la que se obtiene mediante el solo tratamiento químico convencional; principalmente para los SST (20-40% mayor remoción antes de filtrar y 20-50% después de filtrar) y el COT (20-40% mayor remoción antes y después de filtrar).

Otros efectos benéficos que resultan de la aplicación del ozono a estas dosis dentro de un tratamiento químico convencional (sin reducir la dosis de coagulante metálico) son: una mayor reducción de la turbidez (4-10% menos antes y después de filtrar) y del color (15-17% menos antes de filtrar y $\approx 30\%$ menos después de filtrar); un aumento en la velocidad de sedimentación de los flóculos (lo cual redundaría en sedimentadores de menor tamaño y

más eficientes) y posiblemente un incremento en la duración de la carrera de los filtros; pero con la desventaja de una mayor producción de lodos. Por otro lado, si se reduce la dosis de coagulante metálico aplicado en un 20%, se presentan incrementos en la remoción de la turbidez y el color similares a los anteriores, pero además se tienen reducciones importantes en la cantidad de lodos generados (de más del 20%).

Con respecto a los polímeros, se aprecia claramente una mayor eficiencia en la remoción de partículas en suspensión por parte del polímero anfotérico (UAM - UNAM), ya que se obtuvieron resultados similares al polímero aniónico comercial con solo la cuarta parte en concentración. Sin embargo, debe tomarse en cuenta que con respecto al tamaño de los flocúlos, éstos resultaron ser menores que los del producto comercial; y por lo tanto, más susceptibles a resuspensión en un proceso continuo.

La dosis de cloro activo requerida para cumplir con la norma vigente para riego agrícola en relación a la cantidad de organismos coliformes presentes pudo ser reducida en aproximadamente un 15% cuando el ozono fue aplicado en la dosis considerada como óptima para el proceso de coagulación-floculación (3.5 mg l^{-1}).

El costo calculado para tratar con ozono cada metro cúbico de agua es de $\$0.116 / \text{m}^3$; si a este costo se le suma el costo del tratamiento fisicoquímico convencional ($\$0.24 / \text{m}^3$) nos da un costo total de $\$0.356 / \text{m}^3$. Este costo puede ser reducido de manera sustancial si se analiza de manera global el proceso, ya que se tendría un ahorro importante tanto por la reducción de la dosis de coagulante a emplear, como por el manejo, estabilización y disposición de los lodos producidos (se manejarían entre 20% y 30% menos lodos).

Se puede decir con certeza que este tipo de tratamiento cumple de manera satisfactoria con los límites máximos permisibles de contaminantes contemplados en la norma vigente para riego agrícola a partir de aguas residuales de origen urbano o municipal (NOM- CCA-032-ECOL-1993); así como con las condiciones bacteriológicas establecidas en la NOM-CCA-033-ECOL-1993.

Finalmente, si se desea caracterizar de una manera más contundente los efectos coagulantes del ozono a bajas dosis transferidas dentro de un agua residual, se recomienda monitorear dichos efectos a lo largo del año para de esta manera tomar en consideración las posibles variaciones estacionales.

BIBLIOGRAFÍA

- A.P.H.A., A.W.W.A., W.P.C.F. (1992). *"Standard methods for the examination of water and wastewater"* 17th ed.
- A.W.W.A. (1990). Seminar proceedings. *"Practical experiences with ozone for organics control and disinfection"*.
- Birdsall C.; Jenkins A. C. y Spandinger E. (1952), *"Iodometric determination of ozone"*. Analytical chemistry, Vol. 24 No. 4.
- Bader H. y Hoigne J. (1981). *"Determination of ozone in water by the indigo method"*. Water Research. Vol. 15.
- Bose P.; Bezbarua B. K.; y Reckhow D. A. (1994). *"Effect of ozonation on some physical and chemical properties of aquatic natural organic matter"*. Ozone science & engineering.
- Capella A.; Hernández O.; Ortiz M.; Soto E.; Cifuentes E. (1996). *"Tratamiento y reuso de las aguas residuales generadas en el valle de México"*. Agua y Ambiente A. C. - W.E.F.
- Cardoso J. M. de L. (1990). *"Síntesis, caracterización y propiedades de polímeros y copolímeros zwitteriónicos"*. Tesis doctoral. U.N.A.M.
- Carmichael N. G. (1982). *"The health implications of water treatment with ozone"*. Life Sciences.
- Dowbiggin W. B. y Singer P. C. (1989). *"Effects of natural organic matter and calcium on ozone-induced particle destabilization"*. J. Am. Water Works Assoc.
- Eckenfelder W. W. (1989). *"Industrial Water Pollution"*. Capítulo 4: *"Coagulation and Precipitation"*. Pags. 84-110.
- Edwards M. y Benjamin, M. M. (1991). *"A mechanistic study of ozone-induced particle destabilization"*. J. Am. Water Works Assoc.
- Edzwald J. K. (1994). Curso: *"Fundamentals of coagulation"*. Institute in Drinking Water Treatment. Environmental Engineering Program - University of Massachusetts.
- Farvardin M. R. y Collins A. G. (1989). *"Preozonation as an aid in the coagulation of humic substances - optimum preozonation dose"*. Water Research.
- Flores N. D. (1996). *"Oxidación de DDT presente en agua por medio de ozono"*. Tesis de licenciatura. U.N.A.M.
- Hoigne J. y Bader J. (1985). *"Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water III: Inorganic compounds and radicals"*. Water Research.

- James C. R. y O' Mella C. R. (1982). *"Considering sludge production in the selection of coagulants"*. J. Am. Water Works Assoc.
- Jekel M. R. (1993). *"Flocculation Effects of ozone"*. Ozone science & Engineering.
- Langlais B.; Reckhow D. A.; Brink D. R. (1991). *"Ozone in water treatment / application and engineering"*.
- Letterman R. D. (1990). *"Contaminants in polyelectrolites used in water treatment"*. J. Am. Water Works Assoc.
- Lin S. H. y Yeh K. L.. (1993). *"Looking to treat wastewater? Try ozone"*. Chemical Engineering.
- Manero O., Cardoso J. y Orta M. T. (1991). *"Synthesis and properties of new polymeric coagulants used in water treatment operations"*. J. Polymer Science, Polym. Phys.
- Martínez G. M. (1996). *"Tratamiento fisicoquímico de agua residual mediante nuevos polímeros"*. Tesis de licenciatura. U.N.A.M.
- Metcalf & Eddy (1990) *"Water Resources and environmental engineering. Wastewater engineering: Treatment, disposal and reuse"*.
- Montgomery, D. C. (1991). *"Diseño y análisis de experimentos"*. Arizona State University. Grupo editorial Iberoamérica.
- Orta M. T.; Manero O.; Cardoso J. (1996). *"Performance and properties of new polymeric coagulants used in water treatment operations"* Water Quality International '96. 18 th. I.A.W.Q. Biennial International conference & exhibition.
- Orta M. T. (1995) *"Estudios de desinfección del agua residual proveniente del valle de México"* Instituto de Ingeniería U.N.A.M.
- Petruševski B.; van Breemen A. N.; van Aelst A. C.; Alaerts G. (1994). *"Pre-ozonation: key for efficient particle and algae removal in direct filtration"*. Proceedings, IOA regional conference Zurich.
- Polymetrics. (1994). Manual del usuario.
- Research report. (1989). *"Impact of ozone on the removal of particles, TOC, and THM precursors"*. A.W.W.A.
- Rebhun M. y Lurie M. (1993). *"Control of organic matter by coagulation and floc separation"*. Water science & technology.

- Rip G. R.; Bollyky L. J. y Lacy J. W. (1986). *"Analytical Aspects of ozone treatment of water and wastewater"*. Lewis Publishers.
- Sawyer, C. N. y McCarty P. L. (1990). *"Chemistry for environmental engineering"*.
- Singer P. C. (1990). *"Assessing ozonation research needs in water treatment"*. J. Am. Water Works Assoc.
- Solanet M. A.; Cozzeti A. y Ropetti E. (1989). *"Evaluación económica de proyectos de inversión"*.
- Staehelin, J. y Hoigne, J. (1985). *"Decomposition of ozone in water in the presence of organics solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reactions"*. Environmental Sci. Technol.
- Tobiason J. E. (1994). Curso: *"Particles in Water"*. Institute in Drinking Water Treatment. Environmental Engineering Program - University of Massachusetts.