



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

Facultad de Estudios Superiores Zaragoza

**OXIDACIÓN CON OZONO DE UN EFLUENTE BIOLÓGICO PARA LA
RECARGA ARTIFICIAL DE ACUÍFERO**

TESIS

PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

P R E S E N T A:

RAÚL RAMÍREZ HERMENEGILDO

DIRECTOR: DR. IGNACIO MONJE RAMÍREZ

ASESOR TÉCNICO: DRA. MARÍA TERESA ORTA LEDESMA



MÉXICO, D.F. 2008



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES

ZARAGOZA

**JEFATURA DE LA CARRERA DE INGENIERÍA
QUÍMICA**

OFICIO: FESZ/JCIQ/002/08

ASUNTO: Asignación de Jurado

**ALUMNO: RAMÍREZ HERMENEGILDO RAÚL
P R E S E N T E**

En respuesta a su solicitud de asignación de jurado, la jefatura a mi cargo, ha propuesto a los siguientes sinodales:

| | |
|-------------------|--|
| PRESIDENTE | I. Q. Arturo Enrique Méndez Gutiérrez |
| VOCAL | Dr. Ignacio Monje Ramírez |
| SECRETARIO | I. Q. Genaro Sánchez Ramos |
| SUPLENTE | I. Q. Enrique Ortega Valencia |
| SUPLENTE | Dra. María Teresa Orta Ledesma |

Sin más por el momento, reciba un cordial saludo.

A T E N T A M E N T E
“POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU”

México D. F., a 15 de Febrero de 2008

JEFE DE LA CARRERA


I. Q. RAÚL RAMÓN MORA HERNÁNDEZ



AGRADECIMIENTOS

A la UNAM, la FES Zaragoza y el Instituto de Ingeniería, lugares donde me desarrolle como estudiante y así alcanzar este objetivo muy importante en mi vida, el obtener un título profesional.

Agradezco de manera especial al DR. Ignacio Monje Ramírez, director de esta tesis por haberme permitido desarrollar este trabajo, por ser una guía y un gran apoyo en todo el proceso de investigación. Sus consejos fueron muy valiosos para crecer como persona y en lo profesional, muchísimas gracias.

A la Dra. Ma. Teresa Orta Ledesma por brindarme todo el apoyo técnico y económico durante mi estancia en el Instituto de Ingeniería, para llevar a cabo este proyecto, muchas gracias.

A la M. en C. Isaura Yáñez Noguez, porque siempre tiene esa disposición y amabilidad para ayudarnos en lo que sea necesario para realizar nuestro trabajo, muchas gracias.

A mis amigos del instituto Alberto, Carmen, Iván, Ismael, Mauro y Ricardo por su compañía, y por compartir sus anécdotas, muchas gracias por la confianza.

Agradezco las aportaciones y comentarios realizados por los profesores:

I.Q. Arturo Enrique Méndez Gutiérrez,

I.Q. Genaro Sánchez Ramos

I.Q. Enrique Ortega Valencia.

DEDICATORIAS

En memoria de mi madre Cornelia.

A mi padre, el ha sido la persona más importante para lograr este objetivo, su apoyo y comprensión han sido bases para seguir adelante, estoy en deuda con usted, lo admiro, lo quiero mucho e infinitas gracias, papá este título es para usted.

A mi hermana Griselda, una persona muy especial en mi vida, espero que el lazo que nos une como hermanos siga aumentando cada vez más, tienes en mí un amigo y recuerda siempre cuentas conmigo, te quiero mucho, esto es para ti “mima”.

A mis dos grandes hermanos Omar y Juan Carlos, con quienes he compartido momentos muy felices, mejores amigos no podré encontrar, deseando que esta amistad perdure durante toda la vida, gracias carnales.

| ÍNDICE | Pág. |
|--|-------------|
| CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES | 1 |
| 1.1 Fuentes de abastecimiento de agua potable en el Valle de México | 1 |
| <i>1.1.1 Sobreexplotación del acuífero del Valle de México y problemas asociados</i> | 1 |
| 1.2 Recarga natural del acuífero del valle de México | 2 |
| 1.3 Recarga artificial de acuífero con aguas residuales tratadas | 3 |
| 1.4 Tratamiento y reúso de aguas residuales en la Ciudad de México | 7 |
| 1.5 Aplicación de tecnologías avanzadas en el tratamiento de agua | 9 |
| <i>1.5.1 Cloración</i> | 10 |
| <i>1.5.2 Radiación Ultravioleta</i> | 11 |
| <i>1.5.3 Filtración por membranas</i> | 11 |
| <i>1.5.4 Ozonación</i> | 12 |
| | |
| CAPÍTULO 2 MARCO TEÓRICO | 13 |
| 2.1 Oxidación química con ozono | 13 |
| <i>2.1.1 Propiedades del ozono</i> | 14 |
| <i>2.1.2 Reactividad del ozono con la materia orgánica</i> | 16 |
| <i>2.1.3 Generación del ozono</i> | 20 |
| <i>2.1.4 Componentes básicos del sistema de ozonación</i> | 22 |
| 2.2 Cinética de reacción | 24 |
| <i>2.2.1 Cinética de las reacciones de oxidación con ozono</i> | 25 |
| 2.3 Demanda de ozono | 29 |
| 2.4 Transferencia de masa del ozono | 31 |
| 2.5 Contactores gas-líquido para el tratamiento de agua con ozono | 37 |
| <i>2.5.1 Contactor convencional con difusor de burbujas (Columna de burbujeo)</i> | 37 |
| <i>2.5.2 Contactor tipo turbina</i> | 38 |
| <i>2.5.3 Inyectores y mezcladores estáticos</i> | 39 |
| <i>2.5.4 Tubo profundo en forma de "u"</i> | 41 |
| <i>2.5.5 Unidad de ozonación-flotación</i> | 42 |
| 2.6 Aplicaciones del ozono en el tratamiento de aguas residuales con fines de reúso | 43 |

| | |
|---|----|
| CAPÍTULO 3 METODOLOGÍA | |
| 3.1 Agua residual a tratar: efluente biológico secundario | 46 |
| 3.2 Métodos analíticos | 46 |
| 3.3 Pruebas de oxidación y transferencia de masa | 48 |
| <i>3.3.1 Arreglo experimental</i> | 48 |
| <i>3.3.2 Experimentos de oxidación en columna de burbujeo en modo semicontinuo</i> | 49 |
| <i>3.3.3 Experimentos de transferencia de masa en columna de burbujeo operada en forma continua y a contracorriente</i> | 51 |
| CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIONES | 52 |
| 4.1 Caracterización fisicoquímica del efluente biológico secundario | 52 |
| 4.2 Curvas de demanda de ozono del efluente biológico secundario. | 54 |
| 4.3 Efecto del ozono en la reducción de materia orgánica del efluente biológico secundario en modo semicontinuo | 59 |
| 4.4 Influencia de pH y oxidación avanzada en la remoción de parámetros | 61 |
| 4.5 Cinética de remoción en el proceso de oxidación | 65 |
| 4.6 Proceso de oxidación en continuo | 67 |
| 4.7 Coeficiente volumétrico de transferencia de masa | 70 |
| CAPÍTULO 5 CONCLUSIONES | 73 |
| BIBLIOGRAFÍA | 77 |
| ANEXOS | 82 |

ÍNDICE DE TABLAS

| | Pág. |
|---|------|
| Tabla 1.1: Extracciones por uso en el acuífero de la Ciudad de México | 1 |
| Tabla 1.2: Límites máximos permisibles de las características Microbiológicas | 5 |
| Tabla 1.3: Límites máximos permisibles de las características Físicas | 5 |
| Tabla 1.4: Límites máximos permisibles de las características químicas | 6 |
| Tabla 1.5: Plantas de tratamiento de aguas residuales existentes en la Ciudad de México | 8 |
| Tabla 1.6: Comparación técnico-económica de tecnologías avanzadas en el tratamiento y desinfección de aguas y aguas residuales | 12 |
| | |
| Tabla 2.1: Propiedades fisicoquímicas del ozono | 15 |
| Tabla 2.2: Potencial de oxidación para diferentes agentes oxidantes | 15 |
| Tabla 2.3: requerimientos típicos de energía para los componentes del sistema de ozonación | 23 |
| Tabla 2.4 Constantes de velocidad específicas para reacciones vía ozono molecular (O_3) en solución acuosa, con compuestos orgánicos a 20°C | 28 |
| Tabla 2.5 Constantes de velocidad específicas para reacciones vía ozono molecular (O_3) en solución acuosa, con compuestos inorgánicos a 20°C | 29 |
| | |
| Tabla 4.1 Características fisicoquímicas del efluente biológico secundario | 52 |
| Tabla 4.2 Resumen del balance de masa de ozono en el reactor. $[O_3]_{ge}$: 2.3 mg/L; Q_g : 0.3 L/min | 58 |
| Tabla 4.3 Resumen del balance de masa de ozono en el reactor. $[O_3]_{ge}$: 4.6 mg/L; Q_g : 0.3 L/min | 58 |
| Tabla 4.4 Resumen del balance de masa de ozono en el reactor. $[O_3]_{ge}$: 25.3 mg/L; Q_g : 0.3 L/min | 58 |
| Tabla 4.5 Constantes cinéticas globales para el proceso de oxidación en modo continuo y semicontinuo | 69 |
| Tabla 4.6 Valores experimentales de k_{La} ($U_{SG} = 0.152$ m/min, $U_{SL} = 0.015$ m/min) | 72 |

ÍNDICE DE FIGURAS

Pág.

| | |
|--|----|
| Figura 2.1 Resonancia de la molécula de ozono | 16 |
| Figura 2.2 Rutas de reacción del ozono con compuestos orgánicos y formación de oxidantes secundarios | 16 |
| Figura 2.3 Formación del ozónido primario a partir de una ciclo adición bipolar y posterior descomposición en medio acuoso | 17 |
| Figura 2.4 Ataque electrofílico a una estructura aromática por un grupo donador de electrones | 18 |
| Figura 2.5 Reacción de radicales OH, producto de la descomposición del ozono | 19 |
| Figura 2.6 Esquema de generación de ozono por corona de descarga | 21 |
| Figura 2.7 Esquema general de los cinco componentes básicos de un sistema de ozonación | 23 |
| Figura 2.8 Curvas típicas de absorción de ozono en el agua (columnas de Burbujeo) | 31 |
| Figura 2.9 Modelo de transferencia de masa de la doble capa Lewis-Whitman | 32 |
| Figura 2.10 Esquemas de transferencia de masa del ozono en el tratamiento de agua y agua residual | 35 |
| Figura 2.11 Ejemplo de un contactor convencional de ozono con difusor de burbujas de 5 etapas | 38 |
| Figura 2.12 Contactor tipo turbina | 39 |
| Figura 2.13 Inyector proceso GDT ^{MR} | 40 |
| Figura 2.14 Esquema de un mezclador estático | 41 |
| Figura 2.15 Tubo en “U” Industrial | 42 |
| Figura 2.16 Unidad de ozonación-flotación | 43 |
| Fig. 3.1 Arreglo Experimental de unidad de oxidación con ozono | 48 |
| Figura 4.1 Espectro efluente biológico secundario (promedio de los diferentes lotes de muestreo) | 54 |
| Figura 4.2 Curva de demanda de ozono. [O ₃]ge: 2.3 mg/L; dosis aplicada 0.38 mg/L·min. | 56 |
| Figura 4.3 Curva de demanda. [O ₃]ge 4.6mg/L; dosis aplicada 0.75 mg O ₃ /L·min | 56 |
| Figura 4.4. Curva de demanda. [O ₃]ge: 25.3 mg/L; dosis aplicada 4.22 mg O ₃ /L·min. | 56 |
| Figura 4.5 Remoción de la materia orgánica en el efluente biológico secundario medida como DQO | 60 |
| Figura 4.6 Remoción de color en el efluente biológico secundario | 61 |
| Figura 4.7 Remoción de color en función de pH | 63 |

| | |
|--|----|
| Figura 4.8 Remoción de DQO en función de pH | 63 |
| Figura 4.9 Espectros del efluente biológico durante la oxidación a pH inicial de reacción: (a) de 3, (b) de 7.7 y (c) de 10 | 64 |
| Figura 4.10 Cinética de remoción de DQO, en función de la dosis aplicada | 66 |
| Figura 4.11 Cinética de remoción de color, en función de la dosis aplicada | 66 |
| Figura 4.12 Absorción de ozono en el efluente biológico secundario en un proceso continuo | 68 |
| Figura 4.13 Remoción de color y DQO con ozono en continuo | 68 |
| Figura A1 Generador de ozono (Emery Trailigaz) | 82 |
| Figura A2 Columna de burbujeo | 82 |
| Figura A3 Analizador de ozono en fase gaseosa | 82 |
| Figura A4 Difusor de placa porosa de 10 a 15 μm | 83 |
| Figura A5 Destructor de ozono | 83 |
| Figura A6 Arreglo experimental en modo semicontinuo | 84 |
| Figura A7 Operación en proceso continuo | 84 |

NOMENCLATURA

[B]: Concentración del componente B (mol/L)

COT: Carbono orgánico total (mg/L)

C^* : Concentración de ozono interfacial en el equilibrio (mg/L)

C^*_E : Concentración de ozono interfacial en el equilibrio a la entrada (mg/L)

C^*_S : Concentración de ozono interfacial en el equilibrio a la salida (mg/L)

$(C^* - C_L)mLn$: Concentración media logarítmica a lo largo de la columna (mg/L)

$C[O_3]$: Consumo de ozono (mg/L)

DQO: Demanda química de oxígeno (mg/L)

$D[O_3]$: Dosis aplicada de ozono (mg/L)

$D[O_3]_T$: Dosis de ozono transferida (mg/L)

DO_3 : Coeficiente de difusividad del ozono (m^2/s)

E: Factor de aceleración

ET: Eficiencia de transferencia (%)

H_A : Constante aparente de Henry (5190 atm/fracción molar del ozono en el líquido)

H_a : Número adimensional Hatta

k_{color} : Constante cinética de remoción de color (min^{-1})

k_{DQO} : Constante cinética de remoción de demanda química de oxígeno (min^{-1})

K_G, K_L : Coeficientes de transferencia de masa globales gas y líquido (m/s)

k_G, k_L : Coeficientes de transferencia de masa para cada fase gas y líquido (m/s)

$k_L(R)$: Coeficiente de transferencia de masa del ozono presencia de reacción química

k_{La} : Coeficiente volumétrico de transferencia de masa (min^{-1})

k_M : Constante cinética de remoción de compuestos orgánicos e inorgánicos (min^{-1})

k_2 : Constante cinética de velocidad ($L/ mol \cdot s$)

n: Orden de reacción aparente

N_A : Transferencia de masa del ozono (mg/min)

$[O_3]_{ge}$: Concentración de ozono en fase gas a la entrada del reactor (mg/L)

$[O_3]_{gs}$: Concentración de ozono en fase gas a la salida del reactor (mg/L)

$[O_3]_L$: Concentración de ozono en la fase líquida (mg/L)

Qg: Flujo de gas ozono (L/min)

P: Presión total (atm)

SDT: Sólidos disueltos totales (mg/L)

t: Tiempo de ozonación (min)

TRH: Tiempo de residencia hidráulico (min)

U_{SG} : velocidad superficial del gas (m/min)

U_{SL} : velocidad superficial del líquido (m/min)

V_R : Volumen de reactor (L)

y_{O_3} : Fracción molar del ozono (moles de ozono/moles totales de los gases)

RESUMEN

El desarrollo de esta investigación tuvo como propósito estudiar la remoción de materia orgánica en un efluente biológico secundario mediante oxidación química con ozono como una alternativa para depurar aguas residuales con fines de reúso en la recarga artificial de acuíferos.

En experimentos realizados en columna de burbujeo operada en modo semicontinuo se encontró que con dosis aplicadas de ozono de 0.38 mg/ L·min, 0.75 mg/ L·min y 4.22 mg/ L·min se obtienen remociones en DQO de 36.6%, 65.6% y 73.3% respectivamente, después de 60 min de tratamiento. Incrementos en la dosis de ozono >0.75 mg/ L·min no mejoran significativamente la remoción de materia debido a la baja reactividad de algunos compuestos orgánicos presentes en el efluente secundario. El color en el agua residual tratada, atribuido a la presencia de sustancias húmicas (ácidos fúlvicos), es removido hasta en un 70% con cierta facilidad y con dosis de ozono bajas. La oxidación química de materia orgánica del efluente secundario es controlada por la cinética reacción, altas tasas de transferencia y altas concentraciones de ozono residual no son necesarias para el proceso. El abatimiento de DQO y de color se ajusta a una cinética de pseudo-primer orden, la presencia de compuestos recalcitrantes con limitada reactividad dan como resultado bajas constantes aparentes de velocidad de remoción (k_{DQO} 0.0161 min^{-1} , k_{color} 0.0205 min^{-1}). Las condiciones de operación y de transferencia de masa para el proceso continuo y a contracorriente en columna de burbujeo de 2 L fueron las siguientes: $[\text{O}_3]_{\text{ge}}$: 10.2 mg/L, $[\text{O}_3]_{\text{L}}$: 0.37 mg/L, U_{SG} 0.152 m/min; U_{SL} 0.015 m/min, TRH 1 h; pH de reacción, 7.7 (el del agua). El coeficiente volumétrico de transferencia de masa k_{La} calculado a partir de condiciones de equilibrio durante la oxidación del efluente secundario fue k_{La} 0.66 min^{-1} . Las eficiencias de remoción obtenidas durante 300 min de operación continua en DQO 62% y color 80% coinciden con lo obtenido en modo semicontinuo.

Finalmente y con base en los resultados obtenidos en este trabajo se concluye que la oxidación con ozono puede ser considerada como una alternativa tecnológica técnicamente viable para remover materia orgánica como parte de un proceso de tratamiento para la depuración de efluentes secundarios con fines de recarga artificial de acuíferos.

OBJETIVO GENERAL

Evaluar el efecto del ozono en la depuración de un efluente biológico secundario para recarga de acuífero estableciendo las variables de operación, dosis, tiempo de retención hidráulico y transferencia de masa para un proceso continuo.

OBJETIVOS PARTICULARES

1. Obtener las curvas de demanda de ozono empleando diferentes concentraciones de ozono en fase gas en una columna de burbujeo operada en modo semicontinuo.
2. Evaluar el efecto de la dosis de ozono y el pH inicial de reacción en la reducción del contenido de materia orgánica del efluente biológico, empleando una columna de burbujeo operada en modo semicontinuo y determinando como parámetros de control, el contenido de color, los espectros de absorbancia en la región UV-visible y la DQO.
3. Determinar la cinética de remoción de color y materia orgánica medida como DQO.
4. Establecer las condiciones de operación, U_{sg} y U_{sl} , para llevar a cabo la oxidación del efluente biológico en forma continua en una columna de burbujeo, tomando en consideración la cinética de reacción y los requerimientos de transferencia de masa de ozono para el proceso.
5. Obtener el coeficiente volumétrico global de transferencia de masa (k_{La}) para el proceso de oxidación en modo continuo.

HIPÓTESIS DE TRABAJO

Considerando su alto potencial de oxidorreducción, el ozono puede reducir el contenido de materia orgánica recalcitrante presente en un efluente biológico secundario, mejorando con ello su calidad con el fin de que pueda ser reutilizado en la recarga artificial de acuífero.

INTRODUCCIÓN

Una problemática que enfrenta actualmente la Ciudad de México con repercusiones ambientales y sociales, es la *excesiva extracción de agua subterránea* para consumo de la población. Actualmente los niveles de recarga natural que se da por medio de la precipitación pluvial e infiltración a través del subsuelo han sido rebasados.

La sobreexplotación del acuífero ha traído consigo la compactación del suelo, provocando hundimientos hasta de 10 cm. por año, aunque en algunos lugares llega a alcanzar los 40 cm (Xochimilco, Tlahuac, Ecatepec, Nezahualcoyotl y Chalco). Daños a las estructuras de casas habitación y edificios, afectación en los niveles de inclinación del sistema de drenajes de la ciudad y un detrimento en la calidad del agua que se extrae del subsuelo, son otras de las afectaciones generadas.

Una alternativa que puede contribuir a la solución de tal problemática es la recarga artificial con aguas residuales tratadas con lo cual se buscaría abatir la diferencia del balance hidráulico aprovechando los grandes volúmenes de agua residual que la ciudad produce. Con este enfoque es que se publica en la Gaceta Oficial del Distrito Federal un proyecto de norma ambiental PROY-NADF-003-AGUA-2002 que establece las condiciones y requisitos para la recarga en el Distrito Federal por inyección directa de agua residual tratada en el acuífero de la Zona Metropolitana de la Ciudad de México. En este proyecto se mencionan los parámetros y límites permisibles con respecto a la calidad de agua requerida para la recarga del acuífero indicando que el agua residual tratada deberá ser sometida a sistemas de depuración para cumplir con lo establecido por dicha norma.

Con la finalidad de contribuir al conocimiento en la aplicación y desarrollo de procedimientos para la depuración de aguas residuales con fines de reúso en la recarga de acuíferos, en el Instituto de Ingeniería de la UNAM se lleva a cabo el proyecto de investigación “*Efecto del ozono y ultrafiltración en agua tratada para recarga de acuíferos*”, cuyo objetivo general plantea, establecer un módulo experimental a nivel laboratorio de tratamiento avanzado de ultrafiltración y ozono para el efluente secundario de la planta de tratamiento Cerro del Estrella, con fines de recarga del acuífero de la Cd. de México. La presente propuesta de tesis forma parte de dicho

proyecto y como estudio de investigación se evalúa en que medida el ozono puede contribuir en la mejora de la calidad de un agua residual tratada que será reutilizada en la reinyección artificial de acuíferos, poniendo especial atención en aquellos aspectos relacionados con los requerimientos específicos de demanda de ozono, cinética de reacción y transferencia de masa.

El tratamiento de aguas residuales es una medida indispensable para proteger el medio ambiente y la salud pública. Actualmente se tiene un creciente interés sobre el tratamiento de aguas residuales domésticas e industriales con el propósito de disminuir el impacto ambiental buscando su reúso. El crecimiento de las poblaciones y la creciente escasez de fuentes de abastecimiento de agua potable, han acelerado el reúso del agua residual en el mundo. Se estima que para el 2008, el 40% de la población mundial vivirá en países con escasez de agua (WHO, 2003). En los últimos años, Estados Unidos ha adoptado un número importante de medidas relacionadas con el manejo del agua, incluyendo el uso de agua residual tratada, para aumentar la disponibilidad en sus fuentes de almacenamiento.

El reúso del agua se define como una aplicación benéfica en la que un agua residual es depurada de forma natural o de manera artificial, a través de procesos físicos, químicos y/o biológicos, para obtener un agua con ciertas características de calidad que permitan su reúso. Gracias a los avances tecnológicos es posible emplear el agua residual para obtener agua para consumo humano. En términos generales esto se logra de dos formas. La primera consiste en tratar el agua mediante procesos secundarios y la subsiguiente reinyección al acuífero, la depuración se logra de manera natural resultado del largo periodo que esta pasa en el manto freático. Otra opción consiste en aplicar métodos avanzados (oxidación química, absorción en carbón activado, filtración en membranas) obteniendo la calidad requerida para su integración al sistema de suministro público.

La recarga artificial de acuíferos se ha convertido en la cuarta aplicación más importante de reúso de agua residuales tratadas. Surge como una alternativa tecnológica para disminuir la sobreexplotación de acuíferos, la escasez de agua y la intrusión salina, además controlar todos aquellos problemas relacionados con el abatimiento del acuífero. Algo importante que considerar en el uso de agua tratada para la recarga es la

presencia de agentes químicos y microbiológicos que pueden ser peligrosos para la salud humana y para el ambiente.

Por tal razón surge la necesidad de aplicar tecnologías avanzadas de tratamiento para poder cumplir con los requerimientos de calidad. Entre las tecnologías con mayor posibilidad de éxito se encuentra la oxidación con ozono, un oxidante ampliamente utilizado en el tratamiento de agua con diferentes aplicaciones (Langlais et al. 1995): desinfección; remoción de compuestos que imparten color, sabor y olor al agua; como ayuda de la coagulación y la filtración; oxidación de compuestos orgánicos (ejemplo, fenoles, cianuro, plaguicidas, hidrocarburos; control de precursores de subproductos de desinfección e incremento de la biodegradabilidad de compuestos materia orgánicos recalcitrantes. Ocupa el segundo lugar en efectividad después de los radicales hidroxilos entre los productos empleados para desinfección, mismos que pueden ser formados descomposición del ozono, esto bajo condiciones de pH básicas o mediante el uso de promotores de las reacciones de descomposición (ej. H_2O_2 , UV, algunos metales). Por lo tanto, es capaz de oxidar un gran número de compuestos orgánicos e inorgánicos presentes en agua.

En esta investigación se estudió la oxidación química por medio de ozono en un efluente biológico secundario, analizando la cinética de remoción de la materia orgánica presente medida indirectamente como demanda química de oxígeno (DQO); se analizó de igual manera la transferencia de masa del gas (ozono), a la fase líquida (agua residual), influenciados por condiciones de operación como dosis, tiempos de contacto, flujos de gas y líquido, pH, etc.

En el capítulo 1 se describe la situación que presenta la Ciudad de México en lo que se refiere al tema del agua, fuentes de abastecimiento, consumo, generación, tratamiento y reúso de aguas residuales y, la aplicación de procesos avanzados de tratamiento en la depuración de aguas de desecho.

En el capítulo 2 se explican los fundamentos teóricos en referencia a la oxidación química con ozono, como es propiedades físicas y químicas, generación, rutas de reacción, aplicación de esta técnica en aguas residuales, cinética de reacción, transferencia de masa gas-líquido; conceptos básicos para entender el comportamiento

que se presentó en la oxidación del efluente biológico secundario con base a los resultados obtenidos; también se presentan algunos tipos de contactores utilizados en el tratamiento de aguas residuales con ozono.

La metodología y los métodos analíticos utilizados en esta experimentación se describen en el capítulo 3; el capítulo 4 se presentan los resultados y el análisis de estos en base a fundamentos teóricos sobre el tema comparándose comparados con diversas fuentes bibliográficas. Finalmente se muestran las conclusiones de la investigación a partir de la hipótesis y los objetivos planteados en el trabajo.

CAPÍTULO 1 ANTECEDENTES

1.1 Fuentes de abastecimiento de agua potable en el Valle de México

En la actualidad la Ciudad de México se abastece con 35,400 L/s de agua potable, de los cuales el 70% se extrae del acuífero a través de 856 pozos (56% del acuífero de la cuenca de México y 14% del acuífero de la cuenca del río Lerma). El caudal restante es provisto por fuentes superficiales (3% de manantiales ubicados en la región poniente y sur de la ciudad y 27% de aguas superficiales del sistema Cutzamala).

1.1.1 Sobreexplotación del acuífero del Valle de México y problemas asociados

El acuífero de la Ciudad de México se encuentra ubicado al sur poniente de la cuenca del Valle de México, ocupando el 17 % de la superficie de la cuenca, de un total de 1437 Km² (CNA 2006).

La Ciudad de México y su área conurbana dependen principalmente, para el suministro de agua potable, de la explotación del acuífero; realizando extracciones a una profundidad entre 100 y 400 m a razón de 10 m³/s. El agua potable obtenida de esta fuente es utilizada para el consumo de la población (público urbano), para uso industrial, comercial, agrícola, entre otros. El volumen total de extracción es de 507,364,770.0 m³/Año y su aprovechamiento se enlista a continuación para cada fin descrito.

Tabla 1.1: Extracciones por uso en el acuífero de la Ciudad de México (CNA 2006)

| Uso | Flujo (m ³ /año) | Porcentaje (%) |
|----------------------------|------------------------------|----------------|
| Agrícola | 487,620.0 | 0.01 |
| Domestico | 662,587.0 | 0.13 |
| Industrial | 49,419,918.0 | 9.75 |
| Público urbano | 448,499,667.0 | 88.40 |
| Pecuario | 125,197.0 | 0.02 |
| Recreativo | 1,401,382.0 | 0.28 |
| Comercial o servicios | 6,540,413.0 | 1.30 |
| Generación de electricidad | 2,27,976.0 | 0.05 |
| Total | 507,364,760.0 | 100.00 |

La excesiva extracción de agua subterránea para consumo de la ciudad ha superado ya los niveles de recarga natural, que se da por medio de la precipitación pluvial e infiltración a través del subsuelo, ocasionando problemas ambientales, estructurales y sociales. Afectación de las redes de distribución y drenaje, que se traducen en constantes fugas en la primera y pérdidas de pendiente física en el caso del drenaje, daños a las estructuras de casas habitación y edificios y un detrimento en la calidad del agua que se extrae del subsuelo. Los hundimientos llegan a ser del orden de 10 cm anuales y en algunas zonas del sudeste del área metropolitana alcanzan 35 a 40 cm por año (CNA 2006).

1.2 Recarga natural del acuífero del valle de México

La recarga natural del acuífero se da principalmente en suelos de conservación del Valle de México, al sur poniente de la entidad, el cual recibe en promedio un volumen de lluvia de 1,674 millones de metros cúbicos por año ($\text{Mm}^3/\text{año}$) aunque el 60.5% se pierde por evapotranspiración ($1014 \text{ Mm}^3/\text{año}$). Se estima que aproximadamente $321 \text{ Mm}^3/\text{año}$ (19.2%) se quedan en una percolación somera, dando lugar al nacimiento de manantiales, participando eventualmente en el ciclo de recarga y/o en aprovechamiento por los ecosistemas. Solo $209 \text{ Mm}^3/\text{año}$ (12.5%) alcanzan una percolación profunda que permiten recargar los acuíferos. Otros $23 \text{ Mm}^3/\text{año}$ (1.4%) aparecen como manantiales los cuales son captados para incorporarlos a la red de distribución. Finalmente $107 \text{ Mm}^3/\text{año}$ (6.4%) escurren por las cañadas y terminan finalmente en el drenaje urbano. (CNA, 2000)

La construcción de tinajas ciegas en suelos forestales, de presas de gavión en barrancas y cauces, y de pozos “indio” de infiltración, son parte de las acciones que hasta la fecha ha implementado el gobierno del Distrito Federal en materia de inducción de la recarga natural y uso eficiente del agua de lluvia en el área del suelo de conservación. Aunque existe una tendencia hacia la disminución de este tipo de suelo, por la influencia de una serie de aspectos que actúan en forma integral, la escasa valoración económica y la capitalización de los bienes y servicios ambientales que produce el suelo de conservación (captación de agua, recarga del acuífero, captura de bióxido de carbono, mantenimiento de la biodiversidad), información incompleta de los aspectos físicos y

naturales, requerimiento de instrumentos legales, además de los ya existentes, que normen las áreas rurales y desconocimiento de la población sobre los servicios ambientales que genera el suelo de conservación para la ciudad.

El papel que juega el suelo de conservación en el desarrollo sostenible de la zona es vital, representa la única fuente cercana para la Ciudad de México de servicios ambientales complementarios que inciden en los equilibrios globales de los ecosistemas de la zona. Es así, que el régimen hidrológico que se desarrolla en las micro cuencas del área juega un importante papel en los procesos de recarga del acuífero y, de esa manera, se asegura parcialmente el funcionamiento del ciclo del agua al nivel local en la zona.

1.3 Recarga artificial de acuífero con aguas residuales tratadas

Una opción que puede contribuir a dicha problemática es la recarga artificial con aguas residuales tratadas, con lo cual se buscaría abatir la diferencia del balance hidráulico, aprovechando los grandes volúmenes de agua residual que la ciudad produce. La recarga artificial se ha convertido en la cuarta aplicación más importante de reúso del agua residual tratada, surge como una alternativa tecnológica para disminuir la sobreexplotación de acuíferos, la escasez de agua y la intrusión salina, además para mitigar aquellos problemas relacionados con el abatimiento de acuíferos.

Dadas las características especiales de las aguas subterráneas se requieren de efluentes que no comprometan la calidad del agua de los acuíferos ni sus posibilidades de uso posterior.

Los objetivos de la recarga pueden ser variados. Por una parte el acuífero puede actuar como método adicional de tratamiento del agua residual parcialmente regenerada, puede servir como sistema de almacenaje sin necesidad de infraestructuras superficiales y por último puede incluso servir como método de transporte del agua (Salgot, 2001).

Algo muy importante que considerar en el uso de agua tratada para recarga es la presencia de agentes químicos y microbiológicos que pueden ser dañinos para la salud humana y para el ambiente. Cuatro son los factores de calidad que son prioritarios en el

agua de recarga: los patógenos, el contenido mineral, los metales pesados y los compuestos orgánicos traza. Los microorganismos patógenos y los compuestos orgánicos traza son de particular interés en la recarga artificial de acuíferos que son utilizados para el suministro público (WHO, 2003).

Es una técnica ampliamente utilizada en varios países europeos, Estados Unidos y Australia. En Europa se han ensayado distintos esquemas de recarga artificial desde 1870 en Dusseldorf (Alemania), y desde 1879 en Nigmejen (Holanda); el número de proyectos hasta el año 2002 oscila entre setenta y ochenta (Fernández et al. 2005). En Estados Unidos existen al menos 56 instalaciones de recarga artificial de acuíferos (Pyne, 1998). En Australia y Nueva Zelanda en la actualidad existen al menos cinco programas en desarrollo (Fernández et al. 2005). En algunos lugares de África como Egipto, Kenia y Namibia se han empleado embalses subsuperficiales, embalses arenosos de recarga y tanques de percolación (Tuinhof et al, 2004). En general, el número de experiencias de recarga artificial en los distintos países avalan su grado de aceptación.

En Sudáfrica por ejemplo se dio una solución interesante a la falta de agua. Ésta consistió en el reúso potable directo por medio de las plantas de tratamiento de Gammans y Gorengab, en Windhoek, Namibia, con la finalidad de mejorar el abastecimiento público. El proyecto inició en 1968 con una capacidad de 250 L/s aplicando como etapas de tratamiento una combinación de procesos biológicos y fisicoquímicos: biológico secundario y lagunas de maduración; adición de sulfato de aluminio, flotación, adición de cal, sedimentación, filtración en arena, filtración en carbón activado y desinfección con cloro. El efluente mediante dicho tratamiento era mezclado originalmente (en una relación del 4 %) con agua potabilizada de otras fuentes para finalmente reutilizarla.

En Estados Unidos se implementó el reúso potable indirecto de un agua residual tratada en la planta Fred Hervey, de El Paso, Texas. La planta inició operaciones en 1985 con una capacidad de 440 L/s incluyendo diferentes etapas de tratamiento dentro de las que destaca el proceso biológico secundario con carbón activado en polvo de dos etapas, ozonación, filtración en carbón activado granular y cloración. Después del tratamiento el efluente era reinyectado al acuífero mediante pozos profundos de 244 m.

Israel es un país con gran experiencia en cuanto al manejo adecuado de sus recursos hidrológicos. En la Región de Dan, cerca de Tel Aviv, es un ejemplo. El objetivo de este proyecto es el riego agrícola sin restricciones. Sus fuentes de abastecimiento son aguas residuales del área metropolitana de Tel Aviv. El 90 % de sus aguas tiene un origen doméstico y el 10 % restante es industrial. El proyecto inició en 1977, con una capacidad de 3.5 m³/s y el método de recarga fue mediante lagunas de infiltración. El tratamiento del agua residual incluye lodos activados y el efluente se recarga directamente al acuífero y se recupera posteriormente. Asimismo, se aplica un tratamiento denominado suelo-acuífero).

En la Ciudad de México hace 4 años se publicó en la gaceta oficial del Distrito Federal un proyecto de norma PROY-NADF-003-AGUA-2002, en donde se establecen los parámetros fisicoquímicos y microbiológicos máximos permisibles para la recarga del manto acuífero del Valle de México con aguas residuales tratadas, los cuales se enlistan a continuación.

Tabla 1.2: Límites máximos permisibles de las características Microbiológicas

| Característica | Límite máximo permisible |
|--|---------------------------------|
| E. coli o coliformes fecales u organismos termotolerantes. | Ausente |
| Enterovirus. | Ausente |
| Estreptococos fecales. | Ausente |
| Giardia lamblia. | Ausente |

Tabla 1.3: Límites máximos permisibles de las características Físicas

| Característica | Límite máximo permisible |
|-----------------------|---|
| Color | 15 unidades de color verdadero en la escala de platino- cobalto |
| Conductividad | No ser mayor en 15% al agua del acuífero |
| Turbiedad | 5 UTN |

Tabla 1.4: Límites máximos permisibles de las características químicas

| Característica | Límite Max. Permisible (mg/L) |
|--|--------------------------------------|
| Aluminio | 0.2 |
| Arsénico | 0.025 |
| Bario | 0.7 |
| Benceno | 0.01 |
| Boro | 0.3 |
| Cadmio | 0.003 |
| Carbono Orgánico Total | 1.0 |
| Cianuros | 0.07 |
| Cloro libre residual | 0.0 |
| Cloruros (como Cl ⁻) | 250.00 |
| Cloruro de vinilo | 0.005 |
| Cobre | 2.00 |
| Cromo total | 0.05 |
| 1,1-Dicloro etileno | 0.030 |
| Dureza Total (como CaCO ₃) | 500.00 |
| Estireno | 0.02 |
| Etilbenceno | 0.3 |
| Fenoles o compuestos fenólicos | 0.3 |
| Fluoruros | 1.5 |
| Fósforo | 1.0 |
| Hidrocarburos poliaromáticos HPA | 0.0002 |
| Hierro | 0.3 |
| Manganeso | 0.15 |
| Mercurio | 0.001 |
| Metil terbutil éter | 0.03 |
| Nitratos (como N) | 10.00 |
| Nitritos (como N) | 1.0 |
| Percloroetileno o tetracloroetileno | 0.040 |
| pH | 6.5 - 8.5 |
| Plomo | 0.01 |
| SAAM | 0.5 |
| Sodio | 200.00 |
| Sólidos disueltos totales | 1000.00 |
| Sólidos suspendidos totales | 5.00 |
| Sulfatos (como SO ₄) | 400.00 |
| Tolueno | 0.7 |
| Trihalometanos totales | 0.2 |
| Tricloroetileno | 0.070 |
| 1,1,1-Tricloroetano | 2.0 |
| Xilenos (tres isómeros) | 0.5 |
| Zinc | 5.00 |

Continuación, Tabla 1.4: Límites máximos permisibles de las características químicas

| Característica | Límite Max. Permisible (µg / L) |
|------------------------------------|---------------------------------|
| Plaguicidas clorados | |
| 1,2-dibromo-3-cloropropano | 1.00 |
| 2,4 D | 30.00 |
| Alalocloro | 20.00 |
| Aldicarb | 10.00 |
| Aldrín y dieldrín | 0.03 |
| Atrazina | 2.00 |
| Carbofurano | 5.00 |
| Clordano | 0.2 |
| DDT | 1.00 |
| Gama-HCH (lindano) | 2.00 |
| Heptacloro y opóxido de heptacloro | 0.03 |
| Hexaclorobenceno | 1.00 |
| Metoxicloro | 20.00 |

De acuerdo a las Tablas 1.3 y 1.4 es necesario aplicar tecnologías avanzadas de tratamiento para poder cumplir con los requerimientos de calidad. Dentro de este tipo de tecnologías se encuentra la oxidación con ozono, eficaz en el tratamiento de aguas superficiales para desinfección y aguas residuales municipales o industriales, utilizada como método de depuración de un efluente biológico secundario en este trabajo de tesis.

1.4 Tratamiento y reúso de aguas residuales en la Ciudad de México

La Ciudad de México produce aproximadamente 24 m³/s de aguas residuales, 65% son de origen doméstico, 20% del sector industrial y 15% del sector de servicios y comercios; de este flujo generado, solo el 26% recibe algún tipo de tratamiento (CNA 2006). Existen 27 plantas que dan tratamiento a las aguas residuales para su reúso posterior. En la tabla 1.2 se enlistan las plantas existentes, indicando el proceso de tratamiento empleado y reúso de sus efluentes. El 83% del agua tratada se destinan a la irrigación de áreas verdes y actividades recreativas, el 10% se utiliza en la industria, el 5% para el riego agrícola y el 2% para usos comerciales (lavado de autos, etc.), (Secretaria del Medio Ambiente D. F. 2004).

Tabla 1.5: Plantas de tratamiento de aguas residuales existentes en la Ciudad de México

| Nombre | Capacidad Instalada (L/s) | Gasto de Operación (L/s) | Proceso de Tratamiento | Reúso del efluente |
|-------------------------|---------------------------|--------------------------|------------------------------|--|
| Chapultepec | 160 | 91.90 | Lodos activados | Mantener el nivel del lago del Bosque de Chapultepec y riego de áreas verdes. |
| Coyoacán | 800 | 203.59 | Lodos activados | Mantener el nivel de los canales de Xochimilco y para el riego de áreas verdes de Coyoacán, Iztapalapa y Benito Juárez. |
| Ciudad Deportiva | 230 | 148.1 | Lodos activados | Riego de áreas verdes en Iztacalco y Venustiano Carranza. |
| San Juan de Aragon | 500 | 237.81 | Lodos activados | Mantener el nivel del lago de Aragón y riego de áreas verdes en Gustavo A. Madero y Venustiano Carranza. |
| Tlatelolco | 22 | 17.75 | Lodos activados | Riego de áreas verdes. |
| Cerro de la Estrella | 4000 | 1853.10 | Lodos activados y filtración | Riego Agrícola de los ejidos de Tláhuac, Mixquic, y San Juan Ixtayopan, mantener el nivel del lago y canales de Xochimilco, riego de áreas verdes en Iztapalapa, Xochimilco y Tláhuac, suministro a industrias |
| Iztacalco | 13 | 10.25 | Lodos activados y filtración | Riego de áreas verdes de la unidad infonavit Iztacalco. |
| Bosque de las Lomas | 55 | 17.30 | Aereación extendida | Riego de áreas verdes en las avenidas Reforma, Palmas y Presidente Masaryk. |
| Acueducto Guadalupe | 87 | 76.34 | Lodos activados | Riego local y en la zona industrial de Vallejo. |
| H. Colegio Militar | 30 | 12.00 | Lodos activados | Saneamiento de la zona lacustre de Xochimilco y de áreas verdes del H. Colegio Militar. |
| El Rosario | 25 | 16.6 | Lodos activados | Llenado del lago Tezozomoc y el riego de áreas verdes del fraccionamiento El Rosario. |
| Reclusorio Sur | 30 | 18.6 | Lodos activados | Saneamiento de la zona lacustre de Xochimilco y riego de áreas verdes del reclusorio. |
| San Luis Tlaxialtemalco | 150 | 98.91 | Lodos activados y filtración | Mantener el nivel de los canales de las zonas turísticas y chinamperas de Xochimilco. |
| Abasolo | 15 | 6.88 | Lodos activados | Saneamiento de los cauces de la zona sur - oriente y uso agrícola. |
| Parres | 15 | 3.00 | Lodos activados | Saneamiento de los cauces de la zona oriente, uso agrícola y para una planta de asfalto. |
| Tetelco | 15 | 15.00 | Lodos activados | Saneamiento de los cauces de la zona oriente |
| San Miguel Xicalco | 7.5 | 3.94 | Lodos activados | Saneamiento de los cauces de la zona oriente. |
| La Lupita | 15 | 15.00 | Lodos activados | Saneamiento de los cauces de la zona oriente (río Ameca) y uso agrícola. |
| PEMEX | 13 | 9.10 | Lodos activados | Riego de las áreas verdes de la Unidad Habitacional Pemex |
| Campo Militar No. 1 | 30 | 25 | Lodos activados | Riego de áreas verdes en el Campo Militar. |
| San Andrés Mixquic | 30 | 30 | Lodos activados | Riego Agrícola. |
| San Pedro Atocpan | 60 | 35.00 | Lodos activados | Riego Agrícola |
| Santa Fe | 280 | | Lodos activados | Riego de áreas verdes e Infiltración |
| San Lorenzo | 225 | | | Riego agrícola y áreas verdes |

Continuación Tabla 1.5: Plantas de tratamiento de aguas residuales existentes en la Ciudad de México

| | | | | |
|--------------------------|----|----|--|-----------------------|
| Cd. Universitaria | 60 | | Lodos activados, filtros rociadores, discos biológicos | Riego de áreas verdes |
| Churubusco Country club | 25 | 25 | Filtros biológicos | |
| Club de golf La Hacienda | 56 | 56 | Filtros biológicos | |

En la Tabla 1.5 se indican los principales procesos de tratamiento utilizados en las plantas de tratamiento. El nivel de tratamiento en la mayoría de los casos es de tipo secundario utilizando lodos activados y en algunos casos se incluye la desinfección con cloro. Lo anterior se debe en gran parte al tipo de reúso del efluente tratado.

En esta tesis se analiza la posibilidad de utilizar ozono como parte de un tratamiento terciario, evaluando hasta qué punto es capaz de remover materia orgánica remanente de este tipo de efluentes (biológico secundario), con la finalidad de que el agua tratada pueda ser reutilizada en la recarga artificial de acuíferos.

1.5 Aplicación de tecnologías avanzadas en el tratamiento de agua

La creciente preocupación por enfermedades relacionadas a microorganismos patógenos contenidos en el agua, obliga a adoptar estándares de calidad cada vez más estrictos con respecto a la contaminación microbiológica por efluentes de aguas residuales. Aunque los procesos de tratamiento convencionales, como la sedimentación, lodos activados, filtros de arena, se sabe que remueven de 90 a 99% de algunos microorganismos, esto no es suficiente para satisfacer los requerimientos actuales de descarga, protección de áreas, y reúso de aguas residuales (Yanko, 1993). Es por ello que es necesario incluir la desinfección como parte de los procesos de tratamiento.

Los niveles de desinfección en aguas residuales se determinan con base a estándares y recomendaciones específicas de cada país o región (Lazarova et al, 1997), los cuales son cada vez más rigurosos con el fin de mejorar la salud pública y protección del medio ambiente. Es importante subrayar que la selección de un proceso de tratamiento y

desinfección, no sólo está en función de los objetivos de calidad de agua deseados, si no también se tiene que considerar costos, flexibilidad de equipo y toxicidad residual del efluente (Lazarova et al., 1999). Como ejemplos de tecnologías avanzadas de tratamiento y desinfección de aguas residuales se encuentran la cloración, la radiación ultravioleta, la ozonación y filtración con membranas.

1.5.1 Cloración

La cloración es el método de desinfección de aguas residuales más utilizado desde 1940, juega un papel importante en la prevención de enfermedades de tipo infeccioso a través del mundo. Cloro gaseoso, hipoclorito y las cloroaminas, son los derivados clorados que se utilizan en este proceso. En los últimos años numerosas plantas de tratamiento de aguas residuales en los Estados Unidos han reemplazado el cloro gaseoso por hipoclorito para mejorar la seguridad en la operación y disminuir costos de tratamiento y mantenimiento (Lazarova et al., 1999).

Los requerimientos de cloro en aguas residuales varían considerablemente dependiendo de la calidad del efluente; los residuos orgánicos industriales así como concentraciones elevadas de amoníaco tienen un gran efecto en la demanda de cloro. En las plantas municipales de tratamiento se utilizan dosis de 5 a 20 mg/L y 30 a 60 minutos de tiempo de contacto.

Varios estudios revelan que la eficiencia de la cloración se ve fuertemente afectada debido a la nitrificación (concentraciones de nitratos, nitritos y nitrógeno orgánico) en particular por la presencia de nitritos o carencia de amoníaco. Su principal desventaja es la formación de subproductos tóxicos, fenómeno descubierto en los años setenta, cuando de manera natural la materia orgánica contenida en algunos cuerpos de agua reaccionaba con el cloro para formar trihalometanos carcinógenos junto con otros compuestos (ácido haloacético y halógeno orgánico disuelto). Tales subproductos han sido identificados como agentes potenciales carcinógenos humanos y dañinos para el ambiente aún en concentraciones menores a 0.1 mg/L (Lazarova et al., 1999).

Una alternativa para reducir la toxicidad de efluentes clorados es la dechloración por medio de dióxido de azufre gaseoso, pero tiene la desventaja de incrementar la salinidad y el consumo de oxígeno disuelto, por lo que se requiere de aeraciones adicionales para reponerlo. El dióxido de cloro presenta ventajas para la cloración, es más efectivo en la inactivación de bacterias y virus que el cloro, requiriéndose de dosis de 2 a 5 mg/L y tiempos de contacto de 5 a 15 min; su eficiencia no es afectada por la presencia de amoníaco como en caso del cloro.

1.5.2 Radiación Ultravioleta

Se basa en la acción de una parte del espectro electromagnético sobre ácidos nucleicos y proteínas, con lo que se altera la reproducción de determinados patógenos. Se emplea la radiación a 253.7 nm, considerándose la más adecuada para el proceso. Remueve especialmente bacterias y virus con lámparas de media intensidad como por ejemplo: Giardia y Cryptosporidium.

Se emplean lámparas de alta, media y baja presión. Las más utilizadas en desinfección de aguas residuales son las de baja presión. Es importante que el efluente a desinfectar contenga pocos sólidos en suspensión. Uno de los problemas más importantes de esta tecnología es la limpieza de las lámparas.

1.5.3 Filtración por membranas

La microfiltración (MF) y ultrafiltración (UF) han sido intensamente estudiadas en Francia y los Estados Unidos para la desinfección de aguas residuales, remoción de coloides y moléculas orgánicas de alto peso molecular. Estas tecnologías se basan en un concepto de una barrera física a ciertos compuestos orgánicos y patógenos con base a su tamaño en peso molecular. Debido a la alta calidad del agua tratada, la filtración por medio de membranas es utilizada en Estados Unidos, Australia y Japón para aplicaciones específicas en reúso del agua, como recarga de acuíferos y reciclaje de aguas industriales por citar algunos ejemplos (Renaud et al., 1997). Por otra parte, la ausencia de crecimiento bacteriano y toxicidad residual son ventajas importantes en el

tratamiento por membranas sobre otros procesos para recarga de acuíferos y reúso potable.

1.5.4 Ozonación

El ozono es un poderoso agente oxidante, efectivo en la destrucción de virus y bacterias, entre ellos Giardia y Cryptosporidium resistentes a otros desinfectantes (Perrine 1990), otros de sus usos es la eliminación de color, sabor y olor del agua, entre una serie de aplicaciones encontradas; estudios reportan que el tratamiento con ozono incrementa la biodegradabilidad de un agua en particular, al igual que remueve o reduce características mutagénicas, siendo su principal ventaja la remoción casi en su totalidad de patógenos involucrados en el tratamiento de aguas residuales. En el capítulo dos se hablará con detalle acerca de esta tecnología de tratamiento, lo cual es el tema de estudio de esta tesis.

En la tabla 1.6 se presentan comparaciones técnico-económicas de estas tecnologías avanzadas aplicables en el tratamiento y desinfección de agua y agua residual.

Tabla 1.6: Comparación técnico-económica de tecnologías avanzadas en el tratamiento y desinfección de aguas y aguas residuales (Lazarova et al., 1999).

| Parámetro | Procesos avanzados de tratamiento | | | | |
|--------------------------|-----------------------------------|--------------|-----------|-----------------|-----------------|
| | Cloración | Radiación UV | Ozonación | Microfiltración | Ultrafiltración |
| Seguridad | + | +++ | ++ | +++ | +++ |
| Remoción Bacteriológica | ++ | ++ | ++ | +++ | +++ |
| Remoción de virus | + | + | ++ | + | +++ |
| Remoción de protozoarios | - | - | ++ | +++ | +++ |
| Crecimiento bacteriano | + | + | + | - | - |
| Toxicidad residual | +++ | - | + | - | - |
| Subproductos | +++ | - | + | - | - |
| Costos de operación | + | + | ++ | +++ | +++ |
| Costos de inversión | ++ | ++ | +++ | +++ | +++ |

“-” Ninguno; “+” Bajo; “++” Medio; “+++” Alto.

CAPÍTULO 2 MARCO TEÓRICO

2.1 Oxidación química con ozono

El ozono fue descubierto en 1840 cuando el científico alemán Schönbein nombró la sustancia con el nombre griego “ozein”, que significa “oler”, debido a su olor característico. Aunque fue descubierto en esta fecha se requirieron cerca de 50 años para que los científicos conocieran las propiedades biocidas de este oxidante.

El ozono fue empleado por primera vez en Oudsoorn Holanda en el tratamiento de agua para consumo humano en 1893 a nivel planta piloto. En 1906 la planta de Bon Voyage en Niza, Francia, instaló la oxidación con ozono para desinfectar agua superficial a fin de asegurar una limpieza bacteriana sin introducir olores y sabores al agua natural (Rice 2002); dicho método fue implementado en plantas que se construyeron posteriormente en este lugar y consecuencia de ello, Niza fue nombrada “lugar de nacimiento del ozono” como sistema de tratamiento de agua potable. Hacia 1970, las tres plantas de tratamiento existentes fueron reemplazadas por una de grandes dimensiones la cual sigue utilizando ozono. A partir de estas fechas, el uso de este oxidante en la potabilización de agua siguió creciendo de manera importante. A comienzos del Siglo XXI, el ozono ya era utilizado en todo el mundo en más de 3000 plantas con una amplia gama de aplicaciones. (Rice 2002).

En el caso particular del tratamiento de aguas el ozono ha sido aplicado con los siguientes fines (Langlais, 1995):

- Desinfección.
- Oxidación de compuestos que imparten color, sabor y olor al agua.
- Como ayuda de la coagulación y la filtración.
- Oxidación de hierro y manganeso.
- Oxidación de compuestos orgánicos (fenoles, cianuro, plaguicidas, hidrocarburos, etc.).
- Control de precursores de subproductos de desinfección.
- Incremento de la biodegradabilidad de la materia orgánica.

Gracias a su poder oxidante el ozono es altamente efectivo en la inactivación de Rotavirus, bacterias (ejemplo, *Escherichia coli*, *Salmonella typhimurium*, *Treponema pallidum*, *Neisseria gonorrhoeae*), quistes de protozoarios (ejemplo, *Giardia lamblia*, *Giardia cysts*, *Cryptosporidium*, *C. parvum*,) que otros productos utilizados en la desinfección de aguas (cloro, peróxido de hidrógeno). Es un oxidante de hierro, manganeso y sulfitos. Puede mejorar los procesos de clarificación y la remoción de turbiedad. Es utilizado de manera exitosa, en el control de color, sabor y olor del agua. En la ausencia de bromuros, no se forman subproductos de la desinfección, siendo el oxígeno el único producto de degradación.

Algunas consideraciones que deben tomarse en cuenta en el uso del ozono, debido a su estabilidad no se puede almacenar y debe producirse en el sitio donde se utilizará. El costo inicial del equipo de ozonación es alto y la generación de ozono requiere altas cantidades de energía. El equipo de ozonación debe diseñarse utilizando materiales resistentes a la oxidación, incluyendo equipo de seguridad para protección de los operadores y personal calificado para la operación y mantenimiento del sistema.

2.1.1 Propiedades del ozono

A condiciones normales de presión y temperatura el ozono es producido en forma gaseosa, es incoloro con un olor desagradable característico, detectable por el olfato humano a partir de concentraciones de 0.02 a 0.05 ppm (en volumen).

El ozono es aproximadamente 14 veces más soluble que el oxígeno en agua. La solubilidad es influenciada por la presencia de impurezas, como cationes de metales pesados, óxidos metálicos, temperatura y presión, generalmente un aumento de la presión o la disminución de la temperatura eleva la solubilidad del ozono en la fase acuosa.

En aguas muy puras (agua destilada tres veces), el ozono tiene una vida media relativamente larga del orden de horas. Sin embargo, en aguas que contienen impurezas, como aguas residuales, la vida media del ozono puede durar sólo unos pocos segundos debido a la demanda del ozono por las impurezas propensas a ser oxidadas (Rice 2002).

En la tabla 2.1 se resumen las propiedades físicas y químicas del ozono.

Tabla 2.1: Propiedades fisicoquímicas del ozono (Roustan 2007)

| | |
|--|--|
| Peso molecular | 48 |
| Potencial de oxidación 25 °C en solución alcalina | 2.07 V |
| Temperatura crítica | -12.1°C (261 K) |
| Presión crítica | 5.46 MPa |
| Densidad crítica | 0.436 kg dm ⁻³ |
| Punto normal de ebullición | -111.9°C (161.3 K) |
| Punto de fusión | -192.7°C (80.5 K) |
| Densidad del gas (0°C y 1 atm) | 1.354 kg dm ⁻³ |
| Densidad del Líquido | 1.354 kg dm ⁻³ |
| Densidad del sólido | 1.728 kg dm ⁻³ |
| Coeficiente molar de absorción de radiación UV | 3150 M ⁻¹ cm ⁻¹ @ 258 nm |
| Momento dipolar | 0.58 D |
| Propiedades Magnéticas | Diamagnético (gas) |
| | Paramagnético (líquido) |
| | Paramagnético (sólido) |
| Constante de Henry (agua 20 °C) | 4.16 (adimensional) |
| | 10.1 MPa· m ³ kmol ⁻¹ |
| Difusividad en el agua (20 °C) | 1.70x10 ⁻⁹ m ² s ⁻¹ |
| Características de los espectros | IR 1110, 1043, 705 cm ⁻¹ |
| | UV 602, 573, 374-300, 253 nm |

En la tabla 2.2 se compara el potencial de oxidación del ozono con respecto a otros agentes oxidantes.

Tabla 2.2: Potencial de oxidación para diferentes agentes oxidantes (Ullmann's, 1991)

| Oxidante | Potencial de oxidación |
|---------------------------|------------------------|
| Fluor | 3.06 |
| Radicales OH [•] | 2.80 |
| Oxígeno atómico | 2.42 |
| Ozono | 2.07 |
| Peróxido de hidrógeno | 1.77 |
| Permanganato | 1.67 |
| Ácido hipocloroso | 1.49 |
| Cloro | 1.36 |

2.1.2 Reactividad del ozono con la materia orgánica

La molécula de ozono está compuesta por tres átomos de oxígeno, sus enlaces forman un ángulo de 117.5° , con una longitud de enlace de 1.272 \AA , representada como una estructura estabilizada por la resonancia de las cuatro formas siguientes (Roustan 2007):

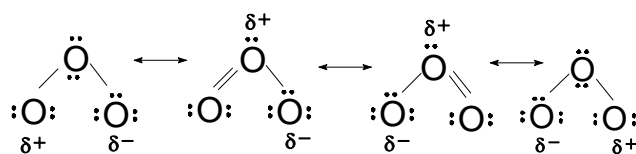


Figura 2.1 Resonancia de la molécula de ozono

En medio acuoso el ozono es capaz de oxidar compuestos orgánicos siguiendo dos rutas de reacción. Por reacción directa el ozono ataca en forma molecular (O_3), las reacciones indirectas ocurren por la descomposición del ozono en radicales libres (OH) bajo condiciones de pH básicas o mediante el uso de promotores de las reacciones de descomposición (ej. H_2O_2 , UV, algunos metales). Ambas reacciones pueden ocurrir de manera simultánea, predominando una u otra como resultado de las condiciones de reacción y de los constituyentes químicos presentes en el agua (figura 2.2).

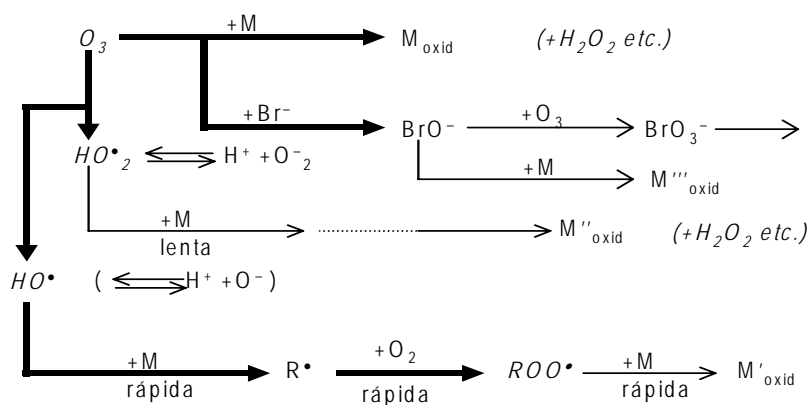


Figura 2.2 Rutas de reacción del ozono con compuestos orgánicos y formación de oxidantes secundarios (Hoigné, 1988)

En las reacciones directas el ozono puede actuar como un dipolo (ciclo adición bipolar 1,3, Mecanismo de Criegee), también como un agente electrofílico (reacción electrofílica) o como un agente nucleofílico (reacción nucleofílica). La adición bipolar se da en enlaces no saturados de compuestos orgánicos (dobles o triples ligaduras) por medio de una secuencia de reacciones como se muestra en la Figura 2.3: (I) formación de un ozónido primario en grupos carbonilos, (aldehído o cetona) y un zwitterión (III) formación de un producto intermediario inestable (hidroxi-hidroxiperóxido) que rápidamente es transformado en un nuevo grupo carbonilo y peróxido de hidrógeno.

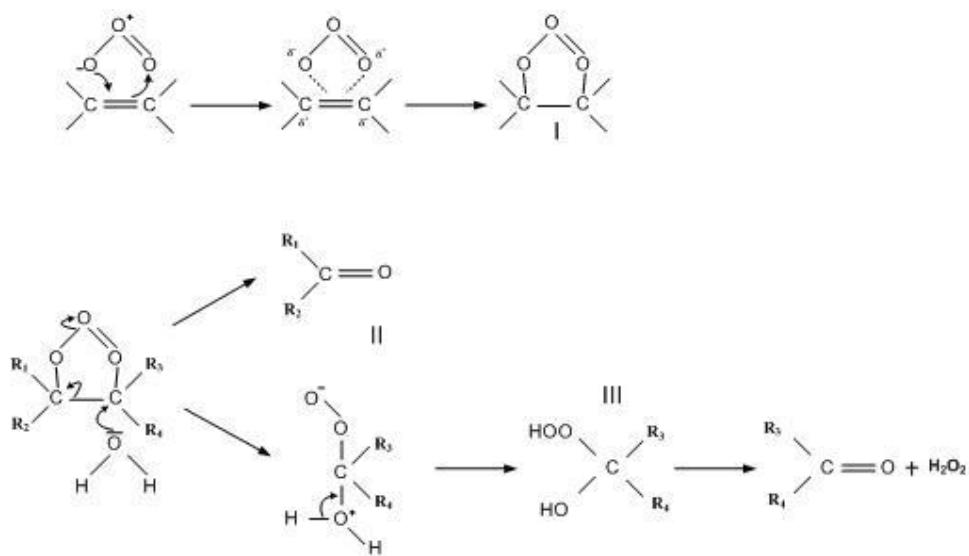


Figura 2.3 Formación del ozónido primario a partir de una ciclo adición bipolar y posterior descomposición en medio acuoso (Langlais 1991)

En las reacciones electrofílicas el ataque del ozono ocurre en sitios de alta densidad electrónica. Los compuestos aromáticos sustituidos con donadores de electrones (OH, NH₂, y otros similares), los productos nitrogenados y sulfurados (aminas, mercaptanos, aminoácidos, etc.), son altamente reactivos con el ozono. En cambio, los que se encuentran sustituidos con grupos aceptores de electrones (-COOH, -NO₂) son pocos reactivos. Un ejemplo de este tipo de reacciones es la oxidación de fenol o anilina, como se muestra en forma esquemática en la Figura 2.4. El ataque inicial del ozono sobre la estructura aromática forma un compuesto hidroxilado en la posición orto o

para. Estos subproductos son altamente susceptibles a una oxidación posterior, en la cual ocurre la ruptura del ciclo aromático para formar productos alifáticos con grupos carboxilos.

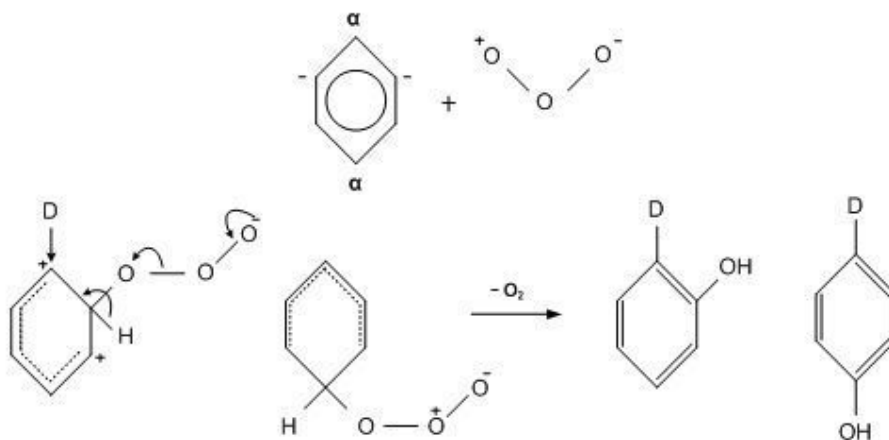


Figura 2.4 Ataque electrofílico a una estructura aromática por un grupo donador de electrones (Langlais 1991)

En el caso de las reacciones nucleofílicas, estas se dan particularmente en sitios con deficiencia electrónica, principalmente sobre aquellos carbonos con grupos aceptores de electrones. En teoría, es posible este tipo de reacción pero en la realidad existen muy pocos ejemplos.

Las reacciones directas del ozono sobre estructuras orgánicas son selectivas a compuestos con enlaces insaturados (aromáticos y alifáticos) y con grupos funcionales específicos. Los subproductos de la ozonación de compuestos orgánicos son generalmente compuestos más polares (por ejemplo ácidos), los cuales son más solubles en agua, menos volátiles y menos lipofílicos. Sin embargo, el ozono puede desdoblar compuestos orgánicos que contienen grupos olefínicos a cetonas pequeñas (en algunos casos más volátiles) y aldehídos (Hoigné, 1988).

Los principales productos que se han detectado de la ozonación de compuestos orgánicos y materia natural son compuestos con grupos aldehídos, cetonas y ácidos carboxílicos, en general, susceptibles a una degradación biológica (Monje, 2004).

Aproximadamente la mitad del ozono descompuesto se convierte a radicales OH⁻, siendo estos los oxidantes acuosos más reactivos. Pueden actuar sobre contaminantes orgánicos por extracción de H, adición de OH⁻ a un doble enlace o vía la reacción de transferencia de electrones (Figura 2.5). Los radicales resultantes fácilmente se adicionan a una molécula de oxígeno (un bi-radical), que en un agua aireada se encuentra en concentraciones relativamente altas.

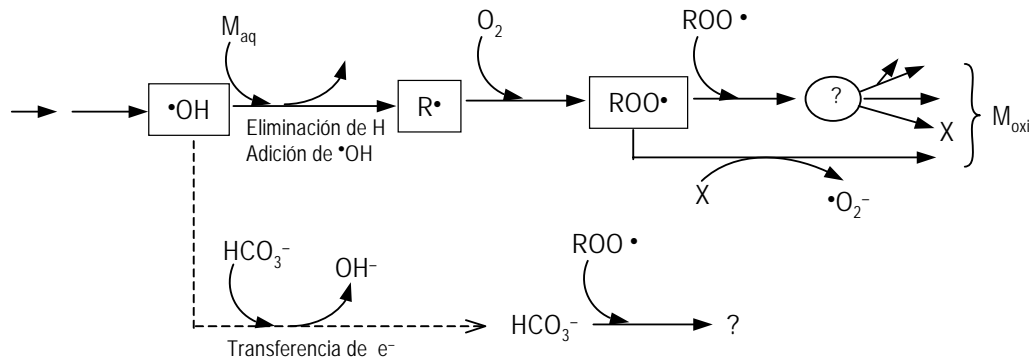


Figura 2.5 Reacción de radicales OH⁻, producto de la descomposición del ozono (Hoigné, 1988)

El radical secundario (R) producido reacciona con oxígeno para formar un radical peróxido (ROO⁻). Estos radicales peróxido llevan a cabo una serie de reacciones hasta la obtención de un producto final estable. Los radicales peróxido resultantes disgregados o combinados uno con otro, forman algunos intermediarios lábiles que reaccionan posteriormente para producir peróxidos, aldehídos, ácidos, peróxido de hidrógeno etc.

En muchas aguas los radicales OH⁻ son los principales oxidantes secundarios producidos a partir de la descomposición del ozono. Estos son conocidos como los oxidantes más reactivos presentes en el agua.

La mayoría de OH⁻ se producen en reacciones en cadena cuando los iones OH⁻ (a pH elevados) y HO₂⁻ (peróxido de hidrógeno disociado) actúan como iniciadores. Algunos solutos orgánicos lo hacen como promotores; por su parte bicarbonatos y algunos compuestos orgánicos actúan como inhibidores de esta cadena. En general, aproximadamente ½ de OH⁻ es producido como resultado de la descomposición del ozono.

En aguas naturales, los radicales OH^\cdot reaccionan con bicarbonatos o con solutos orgánicos no específicos, ambos actúan como atrapadores (scavenger). Pero una pequeña fracción sobrevive a estas reacciones hasta reaccionar con los contaminantes específicos. Ésta última reacción es más rápida a medida que la concentración es mayor y en agua más limpia, lo que se traduce en una menor concentración de “scavenger”.

La formación de productos por reacciones de OH^\cdot con microcontaminantes sólo se ha identificado en algunos casos. En general, los productos resultantes son tan diversos y tan complejos, que resulta difícil identificar y cuantificar las especies individuales formadas.

2.1.3 Generación del ozono

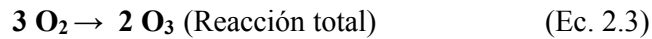
Debido a que el ozono es un gas inestable para su almacenamiento, debe producirse en el sitio de aplicación para el tratamiento del agua. La formación del ozono es una reacción endotérmica que requiere considerables cantidades de energía para llevarse a cabo. Los tres métodos principales para la generación comercial de ozono son (Rice 2002):

- Radiación ultravioleta (UV).
- Corona de descarga.
- Electrólisis del agua.

En este trabajo de tesis se utilizó un equipo cuyo principio de generación se basa en el sistema de corona de descarga por lo que hablaremos acerca de este principio.

En la generación por corona de descarga el oxígeno (O_2) se hace pasar a través de un generador de ozono en donde la energía aplicada disocia una molécula de oxígeno, estos (oxígeno disociado) se unen con otras dos moléculas de oxígeno para crear dos moléculas de ozono.





La reacción total es una reacción de equilibrio, sin embargo, si la temperatura dentro de un generador de ozono excede 35 °C, la reacción inversa (descomposición de ozono a oxígeno) predomina, por esta razón es indispensable contar con un sistema de enfriamiento para remover el calor liberado durante la generación.

La generación de ozono por corona de descarga (Figura 2.6), también se conoce como descarga eléctrica silenciosa, esta compuesta por una fuente de poder que proporciona la energía necesaria para llevar a cabo la disociación de oxígeno, una zona de descarga por donde se hace pasar el gas de alimentación, un material dieléctrico para evitar cortocircuitos y un mecanismo de disipación del calor generado como subproducto de la reacción exotérmica de producción del ozono, esto último se realiza mediante una corriente de agua de enfriamiento.

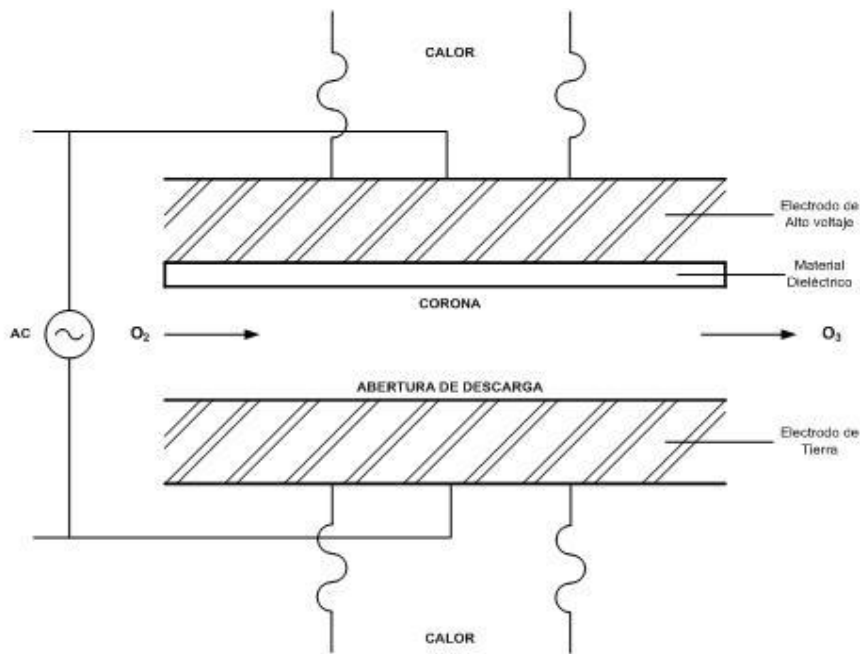


Figura 2.6 Esquema de generación de ozono por corona de descarga (Rice 2002)

El sistema eléctrico del generador debe controlar el rango de energía requerido para cada célula de generación, sin exponer el sistema y el ambiente circundante a voltajes excesivos.

Comercialmente son utilizados dos tipos básicos de geometría de la corona: cilindros concéntricos y placas paralelas. Estos diseños de generadores también se clasifican en el rango de frecuencias a los cuales trabajan.

- Frecuencia baja 50-60 Hertz (Hz)
- Frecuencia media > 60 Hz hasta 1,000 Hz
- Frecuencia alta > 1,000 Hz, hasta cerca de 2,000 Hz

Las frecuencias de funcionamiento tienen características específicas y requisitos especiales que se deben repasar y evaluar por el ingeniero de diseño de procesos que considere el uso de ozono. Estos diseños de generador difieren en cuanto a configuración, geometría de la corona, frecuencia de funcionamiento, fuente de poder, sistemas de enfriamiento y usos típicos. El ozono generado por descarga de corona es económicamente práctico para aplicaciones de escalas pequeña, mediana y grande (Rice 2002).

2.1.4 Componentes básicos del sistema de ozonación

El sistema de ozonación debe ser capaz de producir las cantidades requeridas de oxidante, e introducirlas al sistema de contacto para un tratamiento efectivo de los contaminantes presentes en el agua. De igual manera, se debe prestar atención en los lineamientos de seguridad y la naturaleza corrosiva del ozono en aire o en solución (Rice, 1996).

Como se observa en la Figura 2.7, un sistema para aplicar ozono gaseoso al agua consiste en los siguientes componentes:

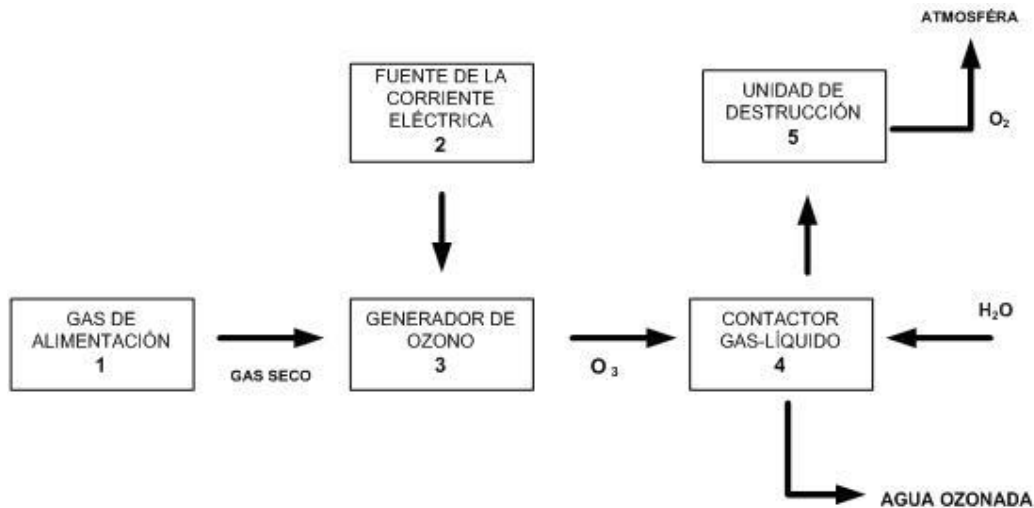


Figura 2.7 Esquema general de los cinco componentes básicos de un sistema de ozonación (Rice, 1996)

1. Gas de alimentación: Ya sea aire, oxígeno de alta pureza, o aire enriquecido con oxígeno, a fin de asegurar un gas de alta calidad, libre de aceites, partículas y humedad para producir ozono.
2. Fuente de corriente eléctrica: Este provee los requerimientos de energía para convertir el oxígeno en ozono, siendo esta la principal actividad en el consumo de electricidad. Así como el suministro al equipo auxiliar del sistema de ozonación (preparación del gas de alimentación, equipo de contacto, destrucción de gas residual, controles, instrumentos y monitoreo). En la Tabla 2.3 se reportan los requerimientos típicos de energía para los componentes del sistema de oxidación con ozono.

Tabla 2.3: requerimientos típicos de energía para los componentes del sistema de ozonación (Metcalf and Eddy, 2003)

| Componente | kWh/kg ozono |
|--|--------------|
| Preparación del gas de alimentación | 4.4 – 6.6 |
| Generación de ozono: | |
| Aire | 13.2 – 19.8 |
| Oxígeno puro | 6.6 – 13.2 |
| Contacto ozono-agua | 2.2 – 6.6 |
| Usos restantes (destrucción, controles instrumentos, etc.) | 1.2 – 2.2 |

3. Generador de ozono: Equipo donde se produce el ozono, cuyo principio se describe en el apartado 2.1.3.
4. Contactor gas-líquido: Donde el ozono se inyecta al agua, por medio de difusores porosos en el fondo del equipo con el fin de entrar en contacto íntimo con la materia contaminante para su oxidación y/o desinfección.
5. Unidad de destrucción de ozono: Mediante el cual el ozono remanente proveniente del aparato de contacto, se destruye convirtiéndolo en oxígeno, antes de liberarlo a la atmósfera, en algunos casos el oxígeno generado se recircula para producir ozono.

El rendimiento de los componentes deberá ser monitoreado y controlado con instrumentación adecuada para asegurar una producción constante y la aplicación de las cantidades especificadas de ozono.

2.2 Cinética de reacción

La cinética química es el estudio de la velocidad y el mecanismo por medio de los cuales una especie química se transforma en otra (Smith, 1998). La velocidad es la masa en moles de un producto formado o de un reactante consumido por unidad de tiempo. El mecanismo es la secuencia de eventos químicos individuales cuyo resultado global produce la reacción observada (Smith, 1998).

La velocidad de reacción de una reacción química puede ser afectada por diversas variables, como la temperatura, la presión y la composición química (Levenspiel, 1998). Dado que el modo de expresar las leyes cinéticas depende del tipo de reacción que se va efectuar, las reacciones químicas se clasifican de acuerdo con el número y el tipo de fases involucradas en dos grandes grupos: sistemas homogéneos y heterogéneos.

Una reacción es homogénea si se efectúa en una sola fase y es heterogénea si, al menos se requiere la presencia de dos fases para que transcurra a la velocidad que lo hace (Levenspiel, 1998); Siendo indiferente que la reacción heterogénea tenga lugar en una,

dos o más fases, o en la interfase; lo que interesa es que se necesitan, al menos dos fases para que la reacción transcurra del modo que lo hace.

Un problema importante es determinar que variables afectan a cada una de las etapas y en que grado; solamente cuando se conoce la magnitud de cada factor tenemos una representación clara del efecto de estas variables sobre la velocidad de reacción, y solo cuando disponemos de esta información se puede extrapolar estas velocidades a condiciones nuevas y diferentes.

2.2.1 Cinética de las reacciones de oxidación con ozono

La cinética de reacción del ozono con compuestos orgánicos e inorgánicos típicamente es de segundo orden; de primer orden con respecto a la concentración de ozono y de primer orden con respecto a la concentración del compuesto (Beltran-Heredia et, al 2001, Benitez et, al., 2004, Von Gunten, 2007).

Para la reacción general del O₃ con un componente orgánico e inorgánico (M):



La desaparición de M en presencia de una concentración determinada de ozono [O₃] se puede describir como:

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_M [M]^1 [O_3]^1 \quad (\text{Ec. 2.5})$$

Si consideramos un reactor batch o de flujo pistón la velocidad de eliminación de M es igual al logaritmo de la concentración residual relativa de M, que disminuye en forma lineal con el tiempo *t*, durante el cual una concentración de ozono dada está presente:

$$-\ln \frac{[M]}{[M]_0} = k_M [O_3]^1 \cdot t \quad (\text{Ec. 2.6})$$

Esta ecuación nos indica que lo prologado de la reacción es directamente proporcional al producto de la concentración de ozono por el tiempo de reacción.

Para aplicaciones prácticas se debe considerar que la eficiencia de la reacción directa del ozono con los contaminantes solamente puede definirse cuando el decremento relativo en la concentración de éste último, está basado en la medición del ozono que actúa durante el tiempo establecido del proceso. Si la concentración de contaminantes ($[M]$) en el agua se encuentra en mayor proporción o en exceso con respecto al ozono, esta puede considerarse como un valor constante, por lo tanto, la velocidad de reacción puede simplificarse a una cinética de pseudo-primer orden con respecto a la concentración de M (Levenspiel, 1998, Benitez 2004),

$$\ln \frac{[M]}{[M]_0} = -kt \quad (\text{Ec. 2.7})$$

donde k es la constante de cinética de pseudo-primer orden, $[M]_0$ es la concentración de la materia contaminante al tiempo inicial, $[M]$ la concentración a un tiempo de ozonación determinado t .

Muchas constantes de velocidad de reacciones directas del ozono con solutos orgánicos en agua han sido publicadas para alrededor de 110 sustancias representativas y para alrededor de 60 especies inorgánicas algunas de estas se presentan en las Tablas 2.4 y 2.5.

En el caso de las reacciones vía radicales, los OH^\cdot son tan reactivos que son consumidos rápidamente en el orden de microsegundos, por bicarbonatos y todos los compuestos orgánicos presentes en el agua y, solamente unos cuantos están disponibles para reaccionar con algún contaminante específico. En tal situación la cinética con la cual un componente M es eliminado en un reactor por lote, puede describirse como:

$$\ln \frac{[M]}{[M]_0} = \eta(\Delta O_3) \frac{k'_M}{\sum k'_i [S_i]} \quad (\text{Ec. 2.8})$$

Esto es, el logaritmo de la concentración residual de M , que disminuye en forma lineal con respecto a $\eta(\Delta O_3)$, que es la cantidad de ozono que se descompone a radicales OH^\cdot .

La eliminación de M aumenta con la constante de velocidad con la cual reacciona los OH^\cdot con M , (k'_M), pero esta disminuye debido a la velocidad que presentan a la suma de sustratos, S_i , que atrapan los radicales OH^\cdot , por ejemplo con $\Sigma (k'_i[S_i])$. Se considera un reactor batch, o flujo pistón ideal y M es una especie individual y no la suma de parámetros. Las constantes de velocidad para radicales OH^\cdot generalmente se encuentran en un rango de 10^9 a $10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (Hoigné, 1988).

Tabla 2.4 Constantes de velocidad específicas para reacciones vía ozono molecular (O₃) en solución acuosa, con compuestos orgánicos a 20°C (Von Gunten y Laplanche, 2000).

| Compuestos orgánicos | Constante Cinética k _d (M ⁻¹ s ⁻¹) | |
|-------------------------------------|--|-----------------------|
| | Forma disociada o protonada | Forma no disociada |
| Aromáticos: Bencenos sustituidos | | |
| Benceno | - | 2.0 10 ⁰ |
| Nitro | - | 9.0 10 ⁻² |
| Cloro | - | 7.5 10 ⁻¹ |
| 1,4 dicloro | - | < 3.0 10 ⁰ |
| Hidroxi | 1.4 10 ⁹ | 1.3 10 ³ |
| Formal | - | 2.5 10 ¹ |
| Fenoles: Fenoles sustituidos | | |
| Fenol | 1.4 10 ⁹ | 1.3 10 ³ |
| 4 nitro | 1.6 10 ⁷ | <5.0 10 ¹ |
| 4 cloro | 6.0 10 ⁸ | 6.0 10 ² |
| 2,4,6 tricloro | 1.0 10 ⁸ | <1.0 10 ⁴ |
| 2,3,4,5,6, pentacloro | >3.0 10 ⁵ | - |
| 3, hidroxi | - | >3.0 10 ⁵ |
| Aminas | | |
| Metilamina | <1.0 10 ⁻¹ | 1.4 10 ⁵ |
| Dimetilamina | <1.3 10 ⁻¹ | 1.9 10 ³ |
| Propilamina | <1.0 10 ⁻² | - |
| Olefinas | | |
| Ácido maléico; pH = 2 | - | 1.0 10 ³ |
| Ácido fumárico; pH = 2 | - | 6.0 10 ³ |
| Ácido linoléico | - | 1.0 10 ⁶ |
| Estireno | - | 3.0 10 ⁵ |
| Plaguicidas | | |
| Atrazina | - | 1.3 10 ¹ |
| Simazina | - | 5.0 10 ⁰ |
| Carbofurano | - | 6.2 10 ² |
| Lindano | - | <4.0 10 ⁻² |
| 2,4 D | - | 1.4 10 ² |
| Paratión | >3.0 10 ⁵ | 7.0 10 ¹ |
| Compuestos orgánicos no Reactivos | | |
| Cloroformo | - | 1.0 10 ⁻¹ |
| Tetracloruro de carbono | - | 5.0 10 ³ |
| Acetaldehído | - | 1.5 10 ¹ |
| Ácido acético | 3.0 10 ⁻⁵ | 3.0 10 ⁻⁵ |
| Acetona | - | 1.0 10 ⁻² |
| Etanol | - | 2.4 10 ⁻² |

Tabla 2.5 Constantes de velocidad específicas para reacciones vía ozono molecular (O₃) en solución acuosa, con compuestos inorgánicos a 20°C (Von Gunten y Laplanche, 2000).

| Compuestos inorgánicos | Constante Cinética k _d (M ⁻¹ s ⁻¹) | |
|--|--|--------------------|
| | Forma disociada o protonada | Forma no disociada |
| Amonio (NH ₄ ⁺ /NH ₃) | 0 | 20 |
| Nitrito (NO ₂ ⁻ /HNO ₂) | (3.3 – 3.7) 10 ⁵ | - |
| Cloruro (Cl ⁻ /HCl) | <3 10 ³ | - |
| Hipocloruro (ClO ⁻ /HOCl) | 100 | 10 ⁻² |
| Bromuro (Br ⁻ /HBr) | 160 | - |
| Hipobromuro | 100 | 10 ⁻² |
| Ioduro (I ⁻) | 2 10 ⁹ | - |
| Iodato | < 10 ⁴ | - |
| Ión hidróxido (OH ⁻ /H ₂ O) | 70 | 0 |
| Anión hidropéroxido (OH ₂ ⁻ /H ₂ O ₂) | 5.5 10 ⁶ | - |
| Sulfito (SO ₃ ⁻ /H ₂ SO ₃) | 1 10 ⁹ | 2 10 ⁴ |
| Dióxido de cloro (ClO ₂) | - | 1 10 ³ |
| Monocloroamina (NH ₂ Cl) | - | 26 |
| Dicloroamina (NH ₂ Cl ₂) | - | 1.3 |
| Dibromoamina (NHBr ₂) | - | 40 |
| Ión Manganeso (Mn ²⁺) | 3 10 ³ – 2 10 ⁴ | - |
| Ión Hierro (Fe ²⁺) | >5 10 ⁵ | - |

2.3 Demanda de ozono

La demanda de ozono de un agua ya sea superficial o residual es un parámetro importante para el diseño de reactores de ozonación y puede ser un indicador de la cantidad de ozono que se requiere para alcanzar los objetivos de la depuración de contaminantes presentes en un agua.

La demanda de ozono se representa a partir de una serie de gráficas llamadas curvas de demanda, estas se construyen del balance de materia realizado a partir de condiciones particulares de operación del proceso de oxidación: concentración de ozono en el gas de entrada ([O₃]_{ge}) y salida ([O₃]_{gs}) del reactor, concentración de ozono residual en fase acuosa ([O₃]_L), volumen de reactor (V_r), flujo de gas (Q_g) y tiempo de ozonación (t).

A partir de dicha información es posible calcular las siguientes variables del proceso: dosis de ozono aplicada ($D[O_3]_A$), dosis de ozono transferido ($D[O_3]_T$), consumo de ozono ($C[O_3]$) y la eficiencia de transferencia (ET), cuyas relaciones se enlistan a continuación.

a) Dosis de ozono aplicada

$$D[O_3]_A = \frac{[O_3]_{ge} * Qg * t}{Vr} \quad (\text{Ec. 2.10})$$

b) Dosis de ozono transferido

$$D[O_3]_T = \frac{([O_3]_{ge} - [O_3]_{gs}) * Qg * t}{Vr} \quad (\text{Ec. 2.11})$$

c) Consumo de ozono

$$C[O_3] = \frac{([O_3]_{ge} - [O_3]_{gs}) * Qg * t}{Vr} - [O_3]_L \quad (\text{Ec. 2.12})$$

c) Eficiencia de transferencia

$$ET = \frac{[O_3]_{ge} - [O_3]_{gs}}{[O_3]_{ge}} * 100 \quad (\text{Ec. 2.13})$$

Ejemplos de experimentos de curvas de demanda y absorción de ozono se muestran en la Figura 2.8 en donde se observa el comportamiento de la concentración de ozono en la fase acuosa. En los primeros minutos de ozonación se observa un rápido incremento de la concentración de ozono hasta llegar a un punto donde esta se mantiene prácticamente constante lo cual es un indicativo que la demanda ha sido cubierta.

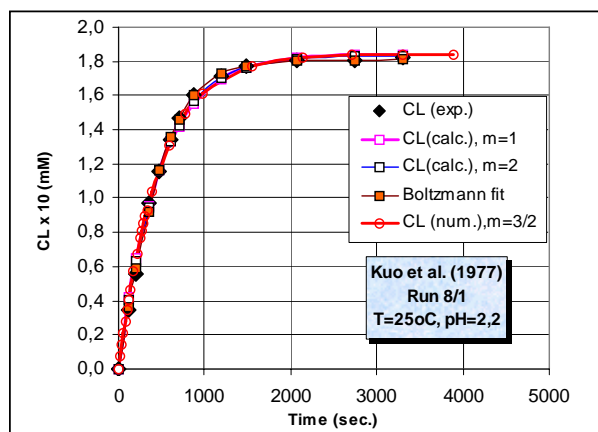


Figura 2.8 Curvas típicas de absorción de ozono en el agua (columnas de Burbujeo) (Bin y Roustan, 2000)

2.4 Transferencia de masa del ozono

Durante la ozonación del agua, el ozono es transferido a la fase líquida a partir de una fase gaseosa mediante un proceso de absorción. Mucho del conocimiento que se tiene al respecto hoy en día se deriva de los principios de ingeniería química relativos a la transferencia de un gas en un líquido, y es en estos principios, en los que basa la cuantificación de la transferencia del ozono en el agua, lo que ha permitido tener una mejor comprensión de las variables asociadas en el diseño y selección de los sistemas de contacto para las reacciones con ozono.

El proceso de transferencia de masa inicia cuando el ozono en fase gaseosa entra en contacto con la fase líquida y, dependiendo del tipo de agua, el fenómeno de absorción del ozono puede llevarse a cabo en ausencia de reacción química (absorción física) o bien en presencia de reacción química; en el último caso la transferencia de masa se ve favorecida debido a la reacción del ozono con los contaminantes presentes en el agua.

Para describir el fenómeno de transferencia de masa del ozono se han desarrollado y utilizando algunos modelos teóricos de acuerdo con Bin y Roustan, 2000:

- Modelo de la doble capa (Lewis-Whitman 1924)
- Modelos de penetración (Higbie, 1935; Danckwerts, 1951)
- Modelos combinados (Dobbins, 1964; Toor y Marchello, 1958)
- Modelos de celdas de vórtices (Forescue y Pearson, 1971; Lamont y Scot, 1970; Brumfield y Thoefanous, 1976)
- Modelo de difusividad de vórtices (Levich, 1962; King, 1966; Davies, 1972)

El más sencillo y el más utilizado en la práctica es el modelo de la doble capa de Lewis-Whitman (1924), el cual asume la existencia de dos películas laminares hipotéticas, en cada uno de los dos fluidos (gas y líquido) como se representa gráficamente en la Figura 2.9.

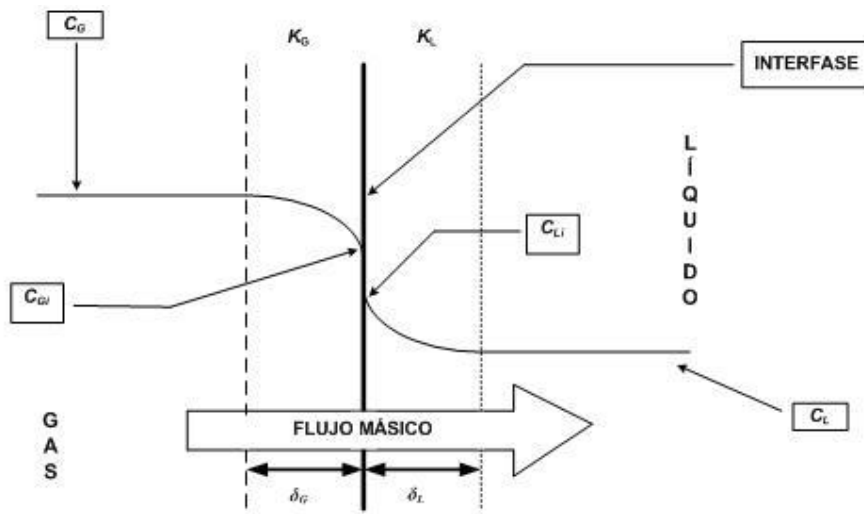


Figura 2.9 Modelo de transferencia de masa de la doble capa Lewis-Whitman (Bin y Roustan, 2000)

La transferencia de masa física por unidad de tiempo a través de la interfase (N_A) en estado estacionario en un proceso de contradifusión equimolecular (sin reacción química) se representa de la siguiente manera:

$$N_A = k_G A (C_G - C_{Gi}) = k_L A (C_{Li} - C_L) \quad (\text{Ec. 2.14})$$

$$N_A = K_G A (C_G - C_G^*) = K_L A (C_L^* - C_L) \quad (\text{Ec. 2.15})$$

Los coeficientes de transferencia de masa k_G , k_L , K_G , K_L , son recíprocos de las resistencias a la transferencia de masa, para cada una de las fases (k_G , k_L) o al total (K_G , K_L). En la interfase se supone un equilibrio termodinámico entre las fases que están en contacto:

$$C_{Gi} = H_A C_{Li} \quad (\text{Ec. 2.16})$$

H_A es la constante de Henry, los valores C_G^* y C_L^* pueden ser estimados a partir de la ecuación 2.16, utilizando las concentraciones de ozono correspondientes C_G y C_L respectivamente. Las relaciones existentes entre los coeficientes de masa globales (K_G , K_L), y los coeficientes de película (k_G , k_L), es el resultado de una simple sumatoria de las resistencias de la transferencia de masa conectadas en serie:

$$\frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_G} + \frac{1}{H_A k_L} \quad (\text{Ec. 2.17})$$

$$\frac{1}{K_L} = \frac{1}{k_L} + \frac{H_A}{k_G} \quad (\text{Ec. 2.18})$$

Debido a que el ozono es ligeramente soluble en agua la transferencia de masa es controlada por la fase líquida. Así en un sistema ozono-agua $K_L \cong k_L$ y $C_{Gi} \cong C_G$ por lo que:

$$C_{Li} \cong \frac{C_G^*}{H_A} = C_L^* \quad (\text{Ec. 2.19})$$

Las ecuaciones 2.14 y 2.15 contienen el área de transferencia de masa (A), usualmente desconocida, por lo que se prefiere utilizar el volumen de la fase líquida y combinar el área interfacial con el coeficiente de transferencia de masa obteniéndose el denominado coeficiente volumétrico de transferencia de masa k_{La} . De esta forma la ecuación 2.13 se puede expresar como:

$$N_A = (k_L a)(C_L^* - C_L)V_L \quad (\text{Ec. 2.20})$$

La ecuación 2.20 es la base para estimar la velocidad de la transferencia de masa en el diseño de cualquier intercambiador de masa (absorbedor o contactor). Para aplicar esta ecuación se necesita conocer los siguientes parámetros:

- $k_L a$ – Coeficiente volumétrico de transferencia de masa (este valor depende de las condiciones hidrodinámicas en la fase líquida).
- C_L – Perfil de concentraciones (distribución) en la fase líquida, dependiente de las condiciones de mezclado de esta fase.
- C_L^* – Concentración en el equilibrio de la fase líquida (esta depende de la concentración de la fase gaseosa, temperatura, presión y la matriz de la fase líquida).

En la práctica el tratamiento por oxidación implica la ozonación de aguas con presencia de contaminantes, la transferencia de masa del ozono se favorece por las reacciones químicas que se llevan a cabo con los contaminantes presentes. De acuerdo con el régimen cinético, las reacciones pueden llevarse a cabo en (Bin y Roustan, 2000):

- En el seno del líquido (régimen cinético lento)
- En la película del líquido (régimen cinético rápido)
- En ambas partes (régimen cinético intermedio)

La Figura 2.10 representa en forma esquemática la absorción del ozono en términos de la velocidad relativa de transferencia de masa física comparada con la transferencia cuando se presentan reacciones químicas. El régimen cinético lento ocurre cuando la concentración de ozono en el volumen del líquido experimenta una ligera disminución, promoviendo la transferencia de masa y creando un gradiente de concentración para alcanzar el equilibrio entre las fases. Conforme la velocidad de reacción es más rápida, la transferencia puede cambiar a un régimen cinético rápido o instantáneo.

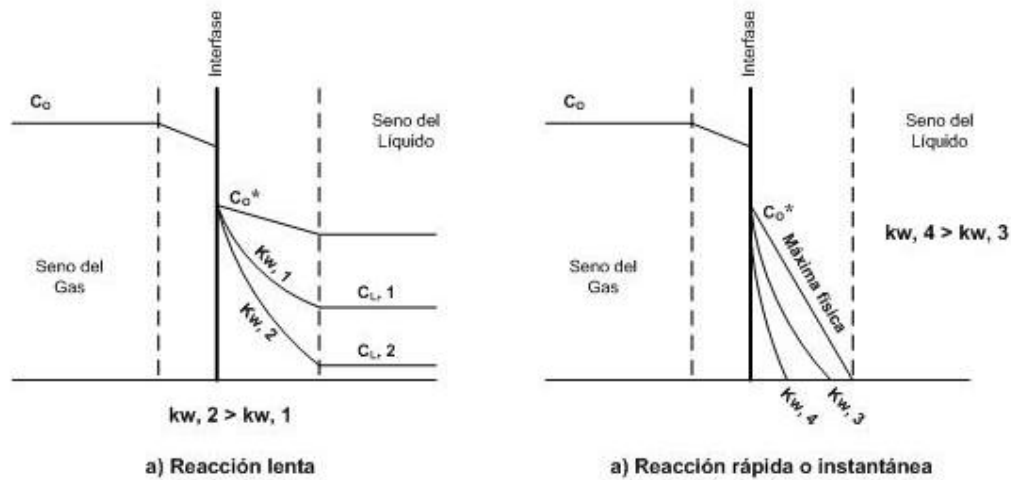


Figura 2.10 Esquemas de transferencia de masa del ozono en el tratamiento de agua y agua residual (Zhou y Smith, 2000)

A diferencia del régimen lento el ozono disuelto se consume en su totalidad en la película del líquido adyacente a la interfase gas-líquido. La velocidad aparente de la transferencia de masa puede incluso superar la velocidad de la transferencia física gas-líquido debido a que las cinéticas de consumo (perfiles de concentración) del ozono puede decaer con más rapidez. En consecuencia la presencia de reacciones químicas mejorará aun más la tasa de transferencia de masa, para cuantificar este incremento se ha definido el llamado factor de aceleración (E), el cual mide el cambio real de la transferencia de masa debido a la presencia de reacciones químicas dividida entre la absorción de masa física sin ningún tipo de reacción (Langlais, 1995).

$$E = \frac{k_L(R)}{k_L} \quad (\text{Ec. 2.21})$$

$k_L(R)$ es el coeficiente de transferencia de masa cuando la absorción del ozono se lleva a cabo en presencia de reacción química, siendo $E > 1$. En estas condiciones la expresión de la transferencia de masa (2.10) se transforma en la siguiente ecuación:

$$N_A = (Ek_L a)(C_L^* - C_L)V_L \quad (\text{Ec. 2.22})$$

La determinación del factor E depende del régimen de reacción y requiere de la evaluación de parámetros como el coeficiente de transferencia de masa de película k_L , la constante de velocidad de reacción k_2 , el coeficiente de difusividad y la solubilidad del ozono en fase líquida. El régimen de reacción puede obtenerse experimentalmente o deducirse a partir del número adimensional Hatta, para una reacción de segundo orden este se define como:

$$Ha = \frac{\sqrt{DO_3 \cdot k_2 \cdot [B]}}{k_L} \quad (\text{Ec. 2.23})$$

DO_3 coeficiente de difusividad del ozono (m^2/s)

k_2 constante cinética de velocidad ($L/mol \cdot s$)

$[B]$ concentración del componente B (mol/L)

k_L coeficiente de transferencia de masa de la película (m/s)

El régimen de reacción es un parámetro que puede ayudar a seleccionar el mejor sistema de contacto para llevar a cabo las reacciones de oxidación con ozono (Bin y Roustan, 2000). Por ejemplo, para un número de Hatta < 0.3 (reacción lenta), la reacción se lleva a cabo en el seno del líquido, requiriendo de un volumen grande de reactor; en este caso la columna de burbujeo puede ser la alternativa dado que el parámetro más importante es la retención del líquido. Para $0.3 < Ha < 3$ (reacción rápida), la reacción es controlada por la transferencia de masa, de tal manera que es necesario contar con un área interfacial considerable; los reactores agitados mecánicamente o el mezclador estático pueden cumplir con estas condiciones. Para $Ha > 3$ (reacción instantánea), es importante contar con un dispositivo que favorezca el área superficial de contacto; se debe buscar la forma para dispersar la fase líquida en forma de películas finas. Las columnas empacadas o las de dispersión son adecuadas cuando se tiene este régimen de reacción.

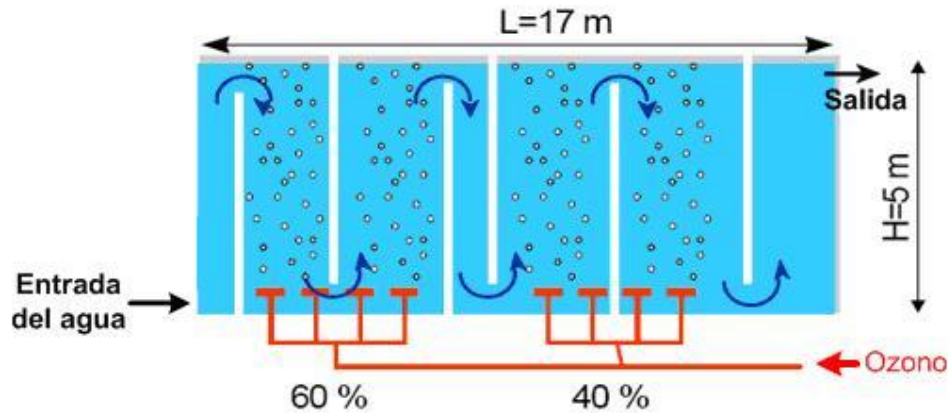
2.5 Contactores gas-líquido para el tratamiento de agua con ozono

El interés en el uso del ozono para el tratamiento de agua y agua residual ha tenido un crecimiento considerable durante los últimos veinte años. Citando diversas aplicaciones como: la oxidación de materia orgánica y mineral; inactivación de virus, bacterias; remoción de trazas de agentes contaminantes (plaguicidas, solventes); remoción de olores y sabor, etc.

En el tratamiento de aguas superficiales y residuales el ozono se aplica generalmente en la fase líquida empleando diferentes métodos de dispersión, en la práctica lo más común es mediante el uso de difusores, mezcladores estáticos, inyectores etc. El contacto entre la fase líquida y gaseosa, aunado a la transferencia de masa del ozono, se realizan en los llamados *reactores de ozonación* o contactores gas-líquido. A continuación se presentan diferentes tipos de contactores empleados a nivel industrial.

2.5.1 Contactor convencional con difusor de burbujas (*Columna de Burbujeo*)

Es el más utilizado para la transferencia y reacción del ozono porque su operación no requiere adición de ningún tipo de energía. La fase gaseosa normalmente es inyectada desde el generador de ozono, con un rango de presión de 0.7 a 1.0 bar, dispersando el gas en forma de burbujas (2 a 3 mm de diámetro) mediante difusores de placa porosa colocados en la parte baja del contactor. Se emplean dos o tres cámaras de contacto, separadas por baffles sencillos o dobles, aunque en algunos casos, se han usados hasta seis etapas, con el propósito de alcanzar un flujo tipo pistón. El número de cámaras varía de 2 a 6 dependiendo de los objetivos estipulados en el tratamiento de agua. La altura del agua esta en el rango de 4 a 7 m. La eficiencia de transferencia del ozono depende de las condiciones de operación, pero un intervalo de 72 a 92 % se considera apropiado. El tiempo medio de residencia del agua puede variar de 6 a 20 min. El volumen de los contadores va de 80 a 500 m³ (Bin, Roustan, 2000); un esquema de este equipo a nivel industrial es mostrado en la Figura 2.11



Altura: 5 m, Longitud: 17 m, Tiempo de residencia: 9 min, Volumen, 340 m^3 , Capacidad 53000 m^3 de agua potable por día con una distribución uniforme de gas en la torre.

Figura 2.11 Ejemplo de un contactor convencional de ozono con difusor de burbujas de 5 etapas (Bin, y Roustan, 2000)

2.5.2 Contactor tipo turbina

Cuando el tratamiento requiere de altas tasas de transferencia de ozono las columnas de burbujeo no son lo más apropiado. Para ello se requieren contactores provistos de sistemas de agitación mecánica. Los elementos rotatorios son generalmente turbinas con láminas radiales, localizadas sobre el dispersor del gas. Esto permite en primer lugar dispersar el gas en forma de burbujas pequeñas para crear grandes áreas interfaciales de contacto, en segundo lugar asegurar una buena circulación del líquido. Con ello se logra una dispersión uniforme de burbujas en el seno del líquido y buena homogeneidad de las diferentes especies reactantes presentes en la fase líquida. Para esparcir el gas se utiliza un eje hueco equipado con una turbina de succión, utilizada para realizar la dispersión del gas en el líquido. El gas entra por la parte superior bajo condiciones elevadas de presión, la rotación de la turbina realiza una depresión del gas que es aspirado por el eje hueco siendo esparcido por las hojas de la turbina, logrando así un excelente contacto entre las fases gas-líquido. La fracción del gas que todavía no ha sido transferido se recicla varias veces por el eje hueco de la turbina. La relación gas-líquido se adapta para cada propósito, alcanzando un 30%. La energía disipada depende del tipo de turbina, encontrándose en un rango de 0.5 a 1.5 kW/m^3 , por unidad de volumen. Un contactor de turbina típico se muestra en la Figura 2.12.

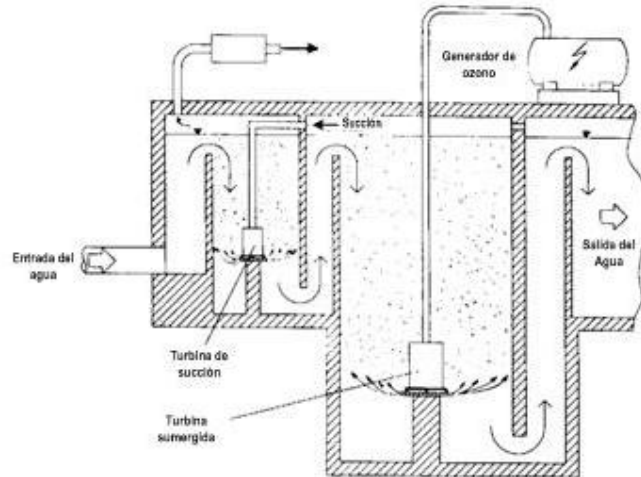


Figura 2.12 Contactor tipo turbina

2.5.3 Inyectores y mezcladores estáticos

En el caso de los inyectores, el agua fluye rápidamente a través de una tubería que al pasar por un orificio de menor tamaño crea el efecto Venturi (vacío). En esta parte de menor diámetro el gas es aplicado mediante un inyector creando con ello una emulsión gas-líquido muy fina (burbujas pequeñas) lo que permite alcanzar una gran transferencia de masa del ozono. Después del inyector la emulsión gas-líquido se dirige al contactor, el cual es diseñado dependiendo de la aplicación, el flujo de las dos fases se dirige a un separador de gases (desgasificador) donde el ozono, el oxígeno y el agua son separadas. Los gases se descargan por medio de una válvula de presión situada en la parte superior del separador, el agua fluye por una tubería localizada en la parte inferior donde existe una válvula para controlar la presión de salida del fluido. La Figura 2.13 muestra gráficamente un inyector de ozono GDT^{MR}.

Contacto con una corriente derivada

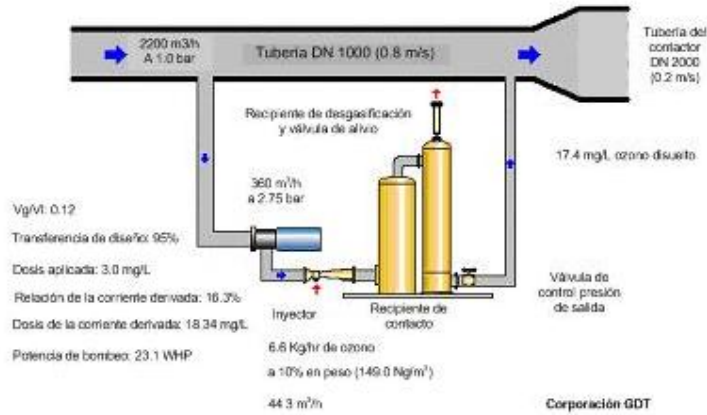


Figura 2.13 Inyector proceso GDT^{MR}

Con respecto a los mezcladores estáticos, estos están constituidos de una tubería donde algunas partes contienen elementos móviles de forma helicoidal (Figura 2.14) con el propósito de crear la mezcla de fases. El ozono se inyecta a la entrada del mezclador, una columna de separación de gases generalmente esta asociada al mezclador estático. El tiempo de residencia hidráulico en la columna se encuentra entre 30 y 100 s pero puede ajustarse dependiendo del tipo de proceso. El sistema requiere de poco mantenimiento, el mezclado y transferencia de masa son altamente eficientes; los tiempos de contactos son muy cortos.

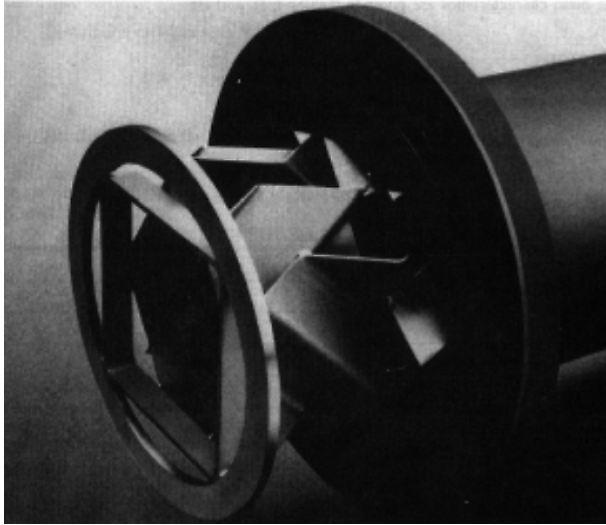


Figura 2.14 Esquema de un mezclador estático (Martin y Galey, 1994)

Características de operación:

Velocidad del líquido: 0.5 – 1.7 m/s

Relación gas-líquido: 1 – 10%

Pérdida de cabeza: 0.05 – 0.3 bar por metro de longitud del mezclador estático

Diámetro del mezclador estático: 0.05 – 0.9 m

Eficiencia de transferencia: 85 – 98%

El tiempo de residencia hidráulico dentro del mezclador estático varía entre 1 a 6 segundos.

2.5.4 Tubo profundo en forma de "u"

Esta compuesto por dos tubos verticales concéntricos de aproximadamente 20 metros de profundidad, donde el agua fluye de arriba hacia abajo a través del tubo interno. El ozono se introduce en la corriente de agua por la parte superior haciendo un recorriendo descendente, después de alcanzar el fondo, la mezcla ozono-agua fluye de manera ascendente a través del tubo anular (Figura 2.15). La turbulencia generada por la velocidad de flujo en la tubería interna, da como resultado la formación de burbujas con un diámetro entre 2 y 4 mm (Bin y Roustan, 2000). Se tienen altas eficiencias de transferencia de masa debido al incremento de la presión parcial del ozono en la fase gaseosa y los requerimientos de área son menores. Es importante considerar los costos de excavación y la limitación para variar los intervalos de flujo del líquido.

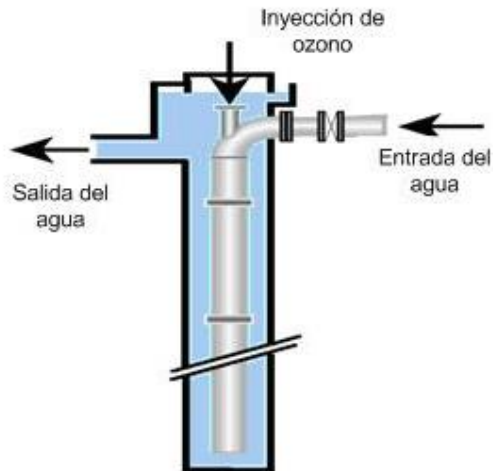


Figura 2.15 Tubo en “U” Industrial

Características geométricas y condiciones de operación:

Altura: 20 – 30 m

Diámetro del tubo interno (0.2 – 0.5 m) y diámetro del tubo externo (1 – 4 m)

Velocidad en el tubo interno: 1.2 – 2 m/s

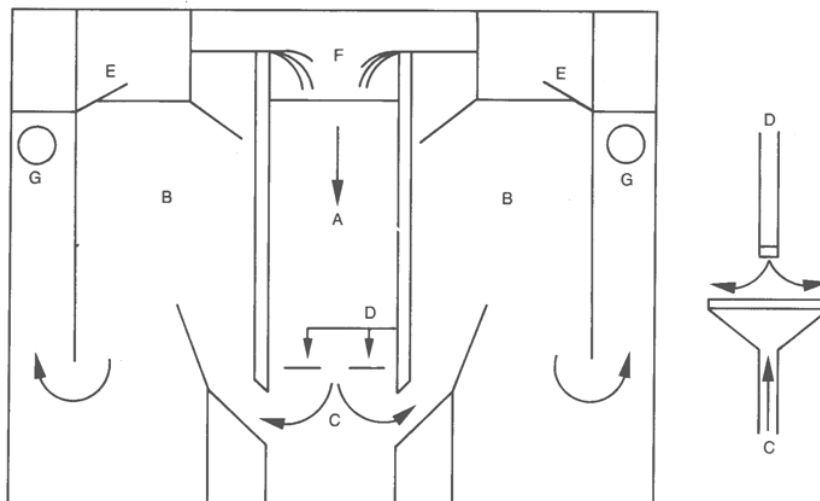
Tiempo de residencia hidráulico 2 – 6 min

Relación gas-líquido: 1 – 6 %

Eficiencia de transferencia de masa promedio: 95 % pero puede alcanzar de 98 % 99 %

2.5.5 Unidad de ozonación-flotación

Para la remoción de algas dos procesos que combinan flotación y ozonación en el mismo reactor, han sido desarrollados los sistemas, OZOFLOT® y FLOTTAZONE® (Bin y Roustan, 2000). Un esquema de este proceso se muestra en la Figura 2.16. El contactor esta dividido en dos cámaras, una de ozonación y otra de flotación. Para el proceso OZOFLOT®, el ozono es dispersado a través de difusores de placa porosa los cuales reciben a contracorriente el flujo de agua, causando un efecto de esquileo de las burbujas. Este dispositivo permite producir burbujas finas con tamaño entre 200 y 500 μm . Una parte de las burbujas generadas son llevadas a la cámara de flotación, donde son adsorbidas por las partículas suspendidas o algas presentes en el agua a tratar, siendo llevadas a la superficie al separarse el gas del líquido. Este proceso es ideal en el tratamiento de aguas superficiales con alta turbiedad y gran contenido de algas (Bin y Roustan, 2000).



A: Cámara de ozonación, B: Cámaras de flotación, C: Difusores de placa porosa, D: Flujo a contracorriente, E: Canal de remoción de espuma, F: Influyente, G: Efluente tratado.

Figura 2.16 Unidad de ozonación-flotación

2.6 Aplicaciones del ozono en el tratamiento de aguas residuales con fines de reúso

En la literatura existen reportes del comportamiento de este oxidante en la degradación de diversos contaminantes presentes en aguas residuales para diferentes reúsos del agua; Ernst et al. (1998) publicaron resultados relacionados con la aplicación de ozono en el tratamiento de un efluente biológico terciario en combinación con nanofiltración con fines de reúso en la recarga artificial de acuíferos. En esta combinación el ozono es utilizado para oxidar la materia orgánica remanente del proceso de nanofiltración, con el propósito de incrementar la biodegradabilidad del efluente, para su disposición o tratamiento posterior. Con un consumo de 1.7 mg O₃/ mg DQO se logró incrementar de manera importante la asimilación de dicha materia por los microorganismos.

Tanaka et al. (2001) analizaron la eficiencia de la oxidación química en materia orgánica contenida en un efluente secundario municipal, utilizando procesos como ozono, ozono/radiación UV, radiación UV/óxido de titanio (TiO₂) y ozono/ radiación UV/TiO₂. Evaluaron el efecto de la presencia de carbonatos, conocidos como atrapadores (scavenger) de radicales OH⁻, los cuales inhiben la oxidación de materia

orgánica. Para los métodos que involucran ozono obtienen una remoción del 50% de DQO en un tiempo de 1 hora (Dosis de ozono = 756 mg O₃/L agua), en cuanto a carbono orgánico total (COT), la remoción mayor fue de 80% para el proceso de ozono/radiación UV después de tres horas de tiempo de contacto sin carbonatos, aunque la presencia de estos reducen el porcentaje de remoción en un 30 %. Utilizando solo ozono el COT se reduce en un 50% y DQO del 80% aplicando dosis de 604.8 mg O₃/L agua, para tres horas de tratamiento, sin importar la presencia de carbonatos, indicando que la materia orgánica es oxidada vía reacciones de ozono molecular (O₃).

Schumacher et al. (2004) realizaron investigaciones en la aplicación de ozono en una planta de tratamiento biológico, donde utilizan columnas de suelo par remover materia orgánica, alcanzando una remoción del 15%, sin embargo plantean a la ozonación como un tratamiento combinado mejorando la biodegradabilidad de estos compuestos en gran parte con una aplicación de ozono de 1.9 mg de O₃/ mg de DQO.

Bataller et al. (2005) presentaron resultados a nivel laboratorio del tratamiento de un efluente secundario con ozono. En este estudio se evaluó el efecto de dosis aplicada y tiempo de contacto sobre los parámetros de calidad de aguas residuales (DQO, absorbancia a 254 nm). La remoción de DQO fue del 50% aplicando dosis de 53.3 mg O₃/L agua en un tiempo de contacto de 10 min. Adicionalmente la absorbancia a 254 nm fue reducida en un 57% con una dosis aplicada de 26.7 mg O₃/L agua y 5 min como tiempo de contacto.

Wang et, al. (2007) por su parte realizaron un estudio donde trataron un efluente secundario utilizando ozono y ultrafiltración. Para el tratamiento con ozono el carbono orgánico total (COT) del efluente presentaba una concentración de 9.44 mg/L, la concentración se reduce a 4.7 mg/L (50.2% de remoción), con dosis aplicada de 400 mg O₃ /L agua, en un tiempo de contacto de 20 min. La absorbancia UV₂₅₄ se utilizó para evaluar sustancias orgánicas insaturadas en el agua, el efluente presentaba una UV₂₅₄ de 0.106-0.163 cm⁻¹, el comportamiento fue similar al COT, con el mismo tiempo de contacto y dosis la remoción fue de 64%. Cabe destacar que para los dos parámetros observados, a 5 min de ozonación y dosis de 100 mg O₃ /L agua se alcanza el abatimiento más alto, 44.3 % para COT y 56% para UV₂₅₄, después la remoción es poco visible.

Con base en los antecedentes presentados, en este trabajo de tesis se evalúa la aplicación de ozono como una alternativa tecnológica que puede contribuir de manera importante en la depuración de un efluente biológico secundario con fines de reúso para la recarga artificial de acuíferos.

CAPÍTULO 3 METODOLOGÍA

3.1 Agua residual a tratar: efluente biológico secundario

El efluente biológico secundario fue obtenido de la planta de tratamiento de aguas residuales Cerro de la Estrella ubicada en la colonia del mismo nombre en la delegación Iztapalapa, D.F. El tratamiento a que es sometida el agua residual es: decantación por gravedad con sistema de recolección de sólidos, aeración, sedimentación secundaria, filtración en arena-grava-antracita y desinfección con cloro. Para el estudio el muestreo se realizó en el sedimentador secundario tomando volúmenes de 60 L de efluente secundario para las pruebas experimentales. El mismo día de la toma de muestra se analizaron en el laboratorio parámetros como pH, turbiedad, demanda química de oxígeno (DQO), sólidos disueltos totales (SDT), absorbancia a 254 nm y espectro en la región UV-Visible (190 a 600 nm) para caracterizar el efluente de trabajo.

3.2 Métodos analíticos

pH – Indica el contenido de iones hidrógeno (H^+) o iones oxidrilo (OH^-) presentes en una muestra de agua. Este parámetro fue medido en forma potenciométrica por medio de un electrodo utilizando un potenciómetro marca Orion modelo 420A.

Turbiedad – La turbidez es la falta de transparencia en el agua debido a la presencia de partículas suspendidas, cuantos más sólidos se encuentren en suspensión más sucia parecerá esta y más alta será su turbidez. La medición se realizó en un turbidímetro marca HACH modelo 2100P que mide la intensidad de la luz dispersa a 90 grados cuando un rayo pasa a través de una muestra de agua y se reporta en Unidades Nefelométricas de Turbidez (UNT).

Color real – Antes de medir este parámetro las muestras fueron filtradas con membranas Millipore de 0.45 μm para eliminar la presencia de sólidos suspendidos. Posteriormente el color verdadero de las muestras se realizó mediante el método espectrofotométrico a 455 nm utilizando un espectrofotómetro HACH modelo DR/2000 utilizando celdas de vidrio de 20 ml y de 2 cm de recorrido de luz. Los resultados son expresados en unidades platino cobalto (U-PtCo)

Conductividad – La conductividad es una expresión numérica de la capacidad de una solución para transportar una corriente eléctrica, esta capacidad depende de la presencia de iones y de su concentración total, de su movilidad, valencia y concentraciones relativas, así como de la temperatura de medición. Este parámetro se determinó por medio de un medidor de Conductividad y Sólidos Disueltos Totales HACH modelo 44600.

Demanda Química de Oxígeno (DQO) – Es una medida indirecta de la concentración de materia orgánica e inorgánica presentes en una muestra. En esta tesis se utilizó como indicador para determinar de manera indirecta el grado de remoción del contenido de materia orgánica en el efluente secundario debido a la oxidación con ozono. El análisis se realizó sometiendo primero a la muestra a un procedimiento de micro digestión con dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) en medio ácido de acuerdo al método 410.1-3 de la USEPA y al método 5220B del “Standard Methods” para aguas residuales. El procedimiento consiste en colocar 2 ml de muestra en tubos que contienen la solución de dicromato y ácido sulfúrico y son sometidos a un periodo de digestión de dos horas en un termo reactor HACH modelo 45600 a 150 °C. Al término del tiempo de digestión los tubos tienen que atemperarse para su posterior lectura en el espectrofotómetro marca HACH modelo DR/2000.

Espectro UV-Visible – Con este análisis se buscó definir el espectros UV-Visibles del efluente biológico antes y después de la oxidación con ozono con la finalidad de identificar los posibles compuestos orgánicos presentes y los posibles cambios debido a la oxidación con ozono. Para ello se utilizó un espectrofotómetro marca HACH modelo DR/4000UV el cual es capaz de producir longitudes de onda de 190 a 1100 nm las lecturas a realizarse en este caso serán de 190 a 600 nm.

3.3 Pruebas de oxidación y transferencia de masa

3.3.1 Arreglo experimental

La unidad de oxidación con ozono utilizada en este trabajo de tesis está compuesta por el gas de alimentación, el generador de ozono, la unidad de contacto gas-líquido, un analizador de ozono en fase gas y la unidad de destrucción de ozono. Una representación gráfica se presenta en la Figura 3.1.

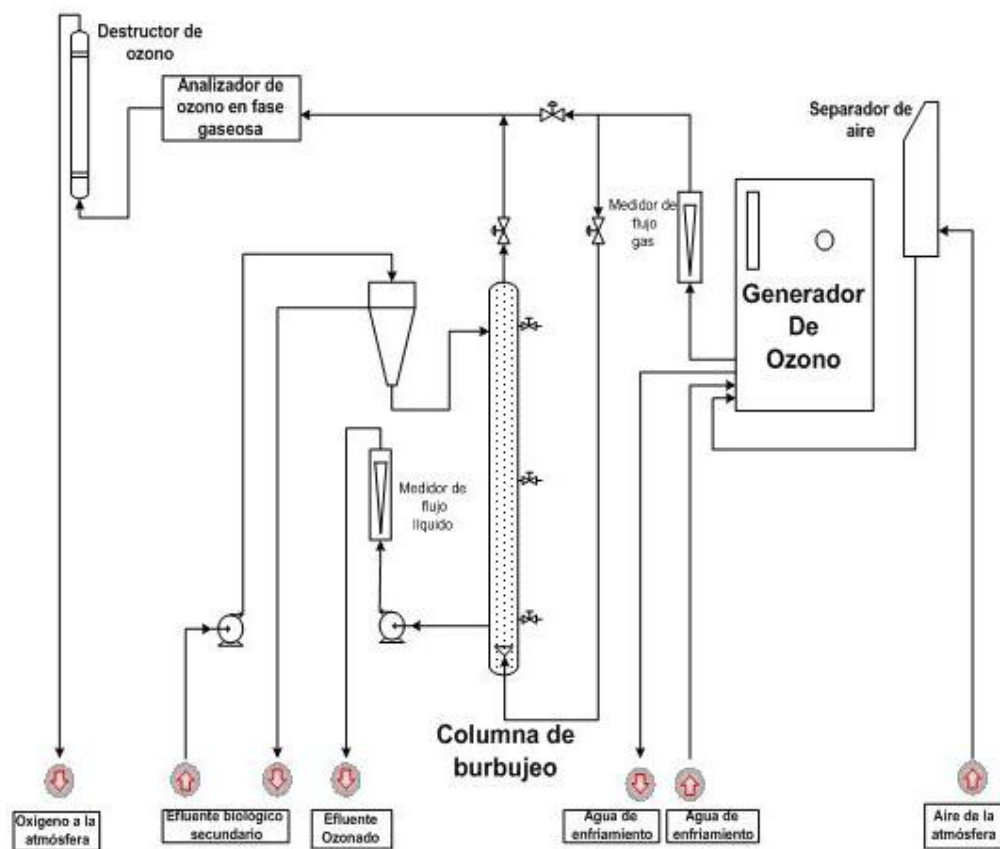


Fig. 3.1 Arreglo Experimental de unidad de oxidación con ozono

El sistema utiliza como gas de alimentación aire enriquecido con oxígeno ($90\% \pm 5\%$) el cual se obtiene a partir de un separador de aire (Airsep modelo AS-12, Corporation USA). El ozono se produce haciendo pasar el gas de alimentación a través de un generador Labo 76 (Emery Trailigaz, USA) con capacidad de producción de 19 g de O_3/h . La unidad de contacto gas-líquido es una columna de burbujeo de vidrio (110 cm de altura y 5.5 cm de diámetro interno) de 2 L de capacidad la cual cuenta con tres

puertos de muestreo (30, 60 y 90 cm de altura). El oxidante es inyectado en el fondo de las unidades de contacto por medio de difusores de vidrio de placa porosa (10-15 μm de tamaño de poro). El ozono que proviene del reactor sin reaccionar pasa por un analizador de ozono en fase gas (Ozone Analyzer BMT961TC) y finalmente es enviado a una unidad de destrucción catalítica para liberación segura del gas de salida. El ozono contenido en la fase acuosa del reactor, se determinó mediante el método colorimétrico del reactivo de índigo (*Bader et al.*, 1981).

3.3.2 Experimentos de oxidación en columna de burbujeo en modo semicontinuo

Las pruebas de oxidación se realizaron en la columna de burbujeo, utilizando 1.8 L como volumen de trabajo operada en modo semicontinuo. La aplicación de ozono fue de forma continua con un flujo de 0.3 L/min y una concentración en el gas de entrada al reactor ($[\text{O}_3]_{\text{ge}}$) de 2.3, 4.6 y 25.3 mg O_3/L , respectivamente.

En un primer paso la corriente de aire enriquecido con oxígeno es alimentada al generador de ozono para alcanzar las condiciones de flujo y de concentración de oxidante en el gas de entrada al reactor ($[\text{O}_3]_{\text{ge}}$) la cual fue medida en forma continua mediante el analizador en fase gas (Ozone Analyzer BMT961TC). Las corridas se iniciaban una vez alcanzada la concentración de ozono deseada, derivando la corriente de gas ozono hacia la columna de burbujeo, este procedimiento se realizó tanto para los experimentos en semicontinuo como en modo continuo. El efluente biológico fue inyectado a contracorriente con el gas en la parte superior de la columna, manteniéndolo en recirculación con un flujo de 0.23 L/min utilizando una bomba peristáltica marca Masterflex Modelo KH-07553-04 de 600 RPM. La experimentación se efectuó durante periodos de tiempo de 60 min.

Las pruebas se realizaron a una temperatura entre 20 - 23 $^{\circ}\text{C}$, bajo condiciones de presión atmosférica de la Ciudad de México (~ 0.767 atm). Las curvas de demanda fueron obtenidas a partir de las concentraciones de ozono en fase gas y en fase líquida, evaluando los cambios que se presentan en el agua por efecto de la oxidación, para lo cual se tomaron muestras a diferentes tiempos de ozonación con intervalos de 5 y 10 min.

Las variables independientes evaluadas en este estudio fueron el efecto de la dosis y la concentración de ozono en fase gas a la entrada del reactor así como el efecto del pH en la remoción de materia orgánica recalcitrante. Como parámetros de respuesta se analizará el color residual y la demanda química de oxígeno (DQO).

La dosis aplicada, la dosis transferida y el consumo de ozono fueron obtenidas con las Ec.3.1, Ec.3.2 y Ec.3.3 realizando un balance de masa en el reactor.

$$D[O_3]_A = \frac{[O_3]_{ge} * Qg * t}{Vr} \quad \text{Ec.3.1}$$

$$D[O_3]_T = \frac{([O_3]_{ge} - [O_3]_{gs}) * Qg * t}{Vr} \quad \text{Ec.3.2}$$

$$C[O_3] = \frac{([O_3]_{ge} - [O_3]_{gs}) * Qg * t}{Vr} - [O_3]_L \quad \text{Ec.3.3}$$

| | |
|-----------------------------------|--|
| D[O ₃]: | Dosis aplicada de ozono (mg/L) |
| D[O ₃] _T : | Dosis de ozono transferida (mg/L) |
| C[O ₃]: | Consumo de ozono (mg/L) |
| [O ₃] _{ge} | Concentración de ozono en fase gas a la entrada del reactor (mg/L) |
| [O ₃] _{gs} | Concentración de ozono en fase gas a la salida del reactor (mg/L) |
| [O ₃] _L | Concentración de ozono en la fase líquida (mg/L) |
| Qg | Flujo de gas ozono (L/min) |
| Vr | Volumen de reactor (L) |
| t | Tiempo de ozonación (min) |

Algunas pruebas con peróxido de hidrógeno con una relación 1:1 fueron realizadas como alternativa para generar radicales OH⁻, con un alto poder de oxidación y por ende

mejorar la remoción de la materia contaminante, utilizando una solución de peróxido de hidrógeno al 30%, con una hora de tiempo de contacto.

3.3.3 Experimentos de transferencia de masa en columna de burbujeo operada en forma continua y a contracorriente

Las variables de operación velocidad superficial del gas (U_{SG}), velocidad superficial del líquido (U_{SL}) y coeficiente volumétrico global de transferencia de masa (k_{LA}) se determinaron en forma continua y a contracorriente para garantizar el contacto entre las dos fases. Las condiciones de operación, concentración de ozono en fase gas a la entrada del reactor, los flujos de gas (Q_g) y de líquido (Q_l), fueron fijados de acuerdo a los requerimientos de dosis de ozono y concentración de ozono en líquido (curvas de demanda de ozono) y la cinética de remoción de materia orgánica.

Establecidas las mejores condiciones de operación en proceso continuo ($U_{SG} = 0.152$ m/min, $U_{SL} = 0.015$ m/min) se procedió a realizar las corridas de oxidación con concentraciones en el gas de entrada de 10.2, 20.4, y 25.7 mg/L, con el fin de alcanzar una concentración de ozono residual de 0.375 mg/L, condición más óptima obtenida a partir de los experimentos en modo semicontinuo, esto se realizó con el fin de garantizar que las reacciones del ozono con la materia orgánica se lleven a cabo.

Una vez determinada la condición más óptima para operar la columna de burbujeo en modo continuo, se hicieron experimentos durante 300 minutos de tiempo de contacto, siguiendo parámetros como el color y DQO en el efluente secundario, esto con el fin de corroborar que la condición encontrada cumpliera con los requerimientos en los niveles de abatimiento de materia orgánica, de acuerdo a la cinética de reacción.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.1 Caracterización fisicoquímica del efluente biológico secundario

Para conocer la calidad del efluente a tratar en esta investigación se realizó una caracterización fisicoquímica por medio de parámetros como conductividad, pH, color verdadero, sólidos disueltos totales (STD), demanda química de oxígeno (DQO), turbiedad, absorbancia a 254 nm y espectro UV-Vis (190-600 nm).

Los valores obtenidos de características fisicoquímicas del efluente biológico a lo largo del estudio se resumen en la Tabla 4.1 para diferentes lotes de muestreo.

Tabla 4.1 Características fisicoquímicas del efluente biológico secundario

| Parámetro | Fechas de muestreo | | | | | | | Promedio |
|---------------------------|--------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|--------------|
| | 18/01/07 | 15/02/07 | 22/02/07 | 01/03/07 | 28/03/07 | 03/05/07 | 20/06/07 | |
| pH | 7.81 | 7.82 | 7.65 | 7.70 | 8.01 | 7.92 | 7.13 | 7.72 ± 0.48 |
| Conductividad (µmhos/cm) | 748 | 730 | 850 | 783 | 761 | 683 | 580 | 734± 85 |
| SDT (mg/L) | 377 | 366 | 427 | 393 | 383 | 347 | 291 | 369 ± 42 |
| Turbiedad (UNT) | 7 | 3 | 7 | 3 | 4 | 6 | 6 | 5 ± 0.8 |
| Color verdadero (U Pt-Co) | 47 | 47 | 40 | 53 | 21 | 36 | 35 | 40 ± 10 |
| DQO (mg/L) | 58 | 34 | 56 | 34 | 35 | 34 | 30 | 40 ± 11 |
| Abs. 254 nm | 0.033 | 0.064 | 0.047 | 0.053 | 0.046 | - | 0.028 | 0.045 ± 0.01 |

De estos parámetros el pH y el contenido de SDT se encuentran dentro de los límites de calidad permitidos para el reúso de un agua residual tratada en la recarga artificial de acuífero¹. Papadopoulos (1997) reporta valores de SDT de 300 a 350 mg/L como concentración máxima para la recarga de acuíferos en la isla de Chipre. La conductividad eléctrica es un parámetro que mide la cantidad de iones presentes en el agua, de acuerdo con el proyecto de norma, no debe ser mayor en 15% al agua del acuífero. Dado que es un parámetro directamente relacionado con los SDT podemos suponer que no deberá repercutir sobre la calidad del agua del acuífero.

La turbiedad es una medida de la cantidad de materia orgánica suspendida o coloidal en un agua. Los valores en el efluente biológico secundario se encuentran prácticamente en

¹ Límites máximo permisibles: pH 6.5-8.5, SDT 1000 mg/L, turbiedad 5 UNT, COT 1 mg/L (PROY-NADF-003-AGUA-2002).

los límites permisibles por lo que es un parámetro al que se debe poner atención en el tratamiento.

Por la facilidad y rapidez de análisis en este estudio la DQO fue utilizada como una medida indirecta del contenido de materia orgánica. Los valores encontrados en el efluente biológico indican un importante contenido de compuestos orgánicos (40 ± 11 mg/L) los cuales deberán ser reducidos al mínimo para cumplir con la calidad de agua de recarga. Bataller et al., (2005) reportan valores de 34 a 69 mg/L, Lubello et al., (2003) de 41.4 mg/L de DQO en efluentes secundarios para reúso industrial. El proyecto de norma específica como límite permisible 1 mg/L como carbono orgánico total (COT).

El efluente secundario presenta un color amarillo claro que supera el límite de permisible² el cual está relacionado a la presencia de compuestos orgánicos. De acuerdo con Rebhun y Manka (1971), entre 40 y 50 % de la fracción orgánica está constituida por sustancias húmicas (ácidos húmicos, ácidos fúlvicos y ácidos himatomelánicos), los ácidos fúlvicos se encuentran en mayor proporción, siendo dichas sustancias las que imparte el color amarillo claro característico los efluentes biológicos secundarios. El resto de la materia consiste en ~8.3% de éteres extractables, ~13.9% de detergentes aniónicos, ~11.5% de proteínas y ~1.7 % de taninos.

La absorbancia a 254 nm y el espectro UV-Vis se utilizó para evaluar el contenido de sustancias orgánicas insaturadas y el tipo de compuestos presentes en el agua. En la Figura 4.1 se presenta el espectro UV-Vis del efluente biológico.

Los compuestos presentes en el efluente secundario absorben predominantemente en la región UV, entre 280 y 400 nm. En esta zona absorben compuestos orgánicos de origen natural característicos en aguas residuales tales como las sustancias húmicas, las ligninas, taninos y derivados aromáticos (Metcalf & Eddy, 2003). Otros de origen sintético absorben también en esta región, por ejemplo el acetaldehído (279 nm), estireno (282 nm), tolueno (286) y piridina (330 nm), entre otros.

² Límite permisible: Color 15 U Pt-Co (PROY-NADF-003-AGUA-2002).

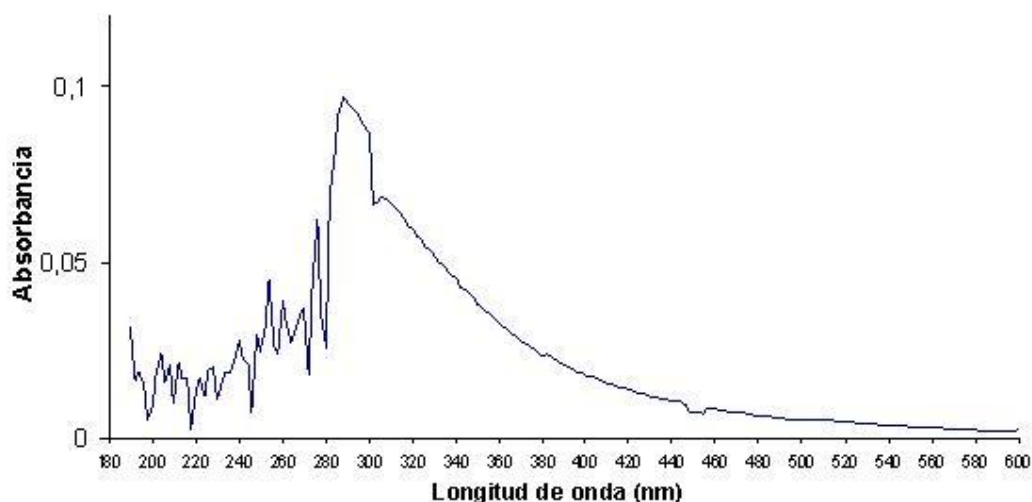


Figura 4.1 Espectro efluente biológico secundario (promedio de los diferentes lotes de muestreo)

El valor de absorbancia más alto registrado en el efluente secundario fue de 0.097 a una longitud de onda de 288 nm. El espectro no muestra picos definidos atribuibles a algún grupo de compuestos en particular, cabe mencionar que la lectura del espectro es sólo un indicativo de la calidad del efluente.

Los resultados correspondientes de absorbancia a 254 nm, obtenidos en este estudio se asemejan a los reportados por Bataller et al, (2005), de 0.056 a 0.2 para efluentes biológicos secundarios obtenidos de tres plantas de tratamiento; Kim et al., (2007), reportan valores de 0.019 a 0.025.

4.2 Curvas de demanda de ozono del efluente biológico secundario.

Las curvas de demanda se realizaron mediante pruebas de absorción de ozono en el efluente biológico en columna de burbujeo operada en modo semicontinuo. La corriente de gas conteniendo una concentración conocida de ozono fue alimentada en forma continua (Q_g : 0.3 L/min) durante 60 min. Para favorecer el contacto entre las fases gas-líquido el efluente biológico se mantuvo en recirculación (0.23 L/min) y a contracorriente durante la prueba. La concentración de ozono a la salida del reactor $[O_3]_{gs}$ fue monitoreada en forma permanente y se tomaron muestras de agua a intervalos

de 10 minutos para analizar la concentración en el líquido $[O_3]_L$ entre otros parámetros de control.

Tres concentraciones de ozono en el gas de entrada al reactor fueron evaluadas $[O_3]_{ge}$: 2.3, 4.6 y 25.3 mg/L. En las Figuras 4.2 - 4.4 se muestra las curvas de adsorción obtenidas.

Se puede observar que a bajas concentraciones de ozono en el gas de entrada al reactor ($[O_3]_{ge}$: 2.3 y 4.6 mg/L), la eficiencia de transferencia es alta (60 al 80%), prácticamente todo el ozono que se aplica es consumido por los constituyentes del efluente biológico. La concentración en el líquido ($[O_3]_L$) tiende a aumentar gradualmente con el tiempo de ozonación aunque esta no supera los 0.5 mg/L. Bajo éstas condiciones y de acuerdo al balance de masa de ozono en el reactor, la demanda del efluente secundario no se logra cubrir en su totalidad después de 60 minutos de oxidación continua.

Cuando se incrementa de forma importante la concentración de ozono en el gas de entrada, $[O_3]_{ge}$: 25.3 mg/L, la demanda de oxidante del efluente secundario se cubre prácticamente en los primeros 20 min de ozonación (Figura 4.4). En este periodo el ozono reacciona relativamente rápido con los contaminantes del agua, posteriormente los requerimientos y las reacciones del ozono tienden a disminuir. La concentración de ozono residual alcanza la saturación en el agua (7-8 mgO₃/L), lo cual significa que la demanda de ozono en el efluente fue cubierta y de acuerdo con el balance de masa es del orden de 58.1 mg/L.

El rápido incremento de los niveles de ozono en líquido que se obtienen con $[O_3]_{ge}$ de 25.3 mg/L, es lógico si tomamos en cuenta que la solubilidad de un gas de acuerdo con la ley de *Henry*, esta directamente relacionada con la presión parcial que este ejerce sobre el líquido, de ahí que al aumentar la concentración de ozono en gas, este ejerce una mayor presión favoreciendo así la solubilidad del mismo (*Nobel* 1980). De acuerdo con los resultados obtenidos en este trabajo, el comportamiento del ozono en el líquido concuerda con dicha explicación, debido a que la solubilidad aumenta al incrementar la concentración de ozono en el gas de entrada.

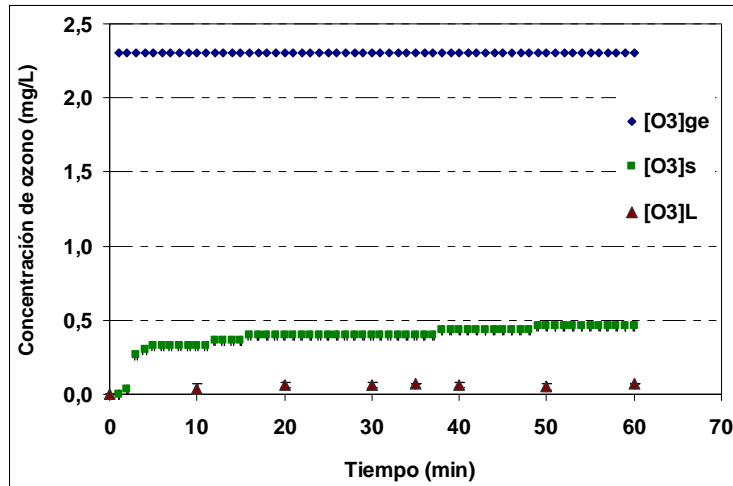


Figura 4.2 Curva de demanda de ozono. [O₃]ge: 2.3 mg/L; dosis aplicada 0.38 mg/L-min.

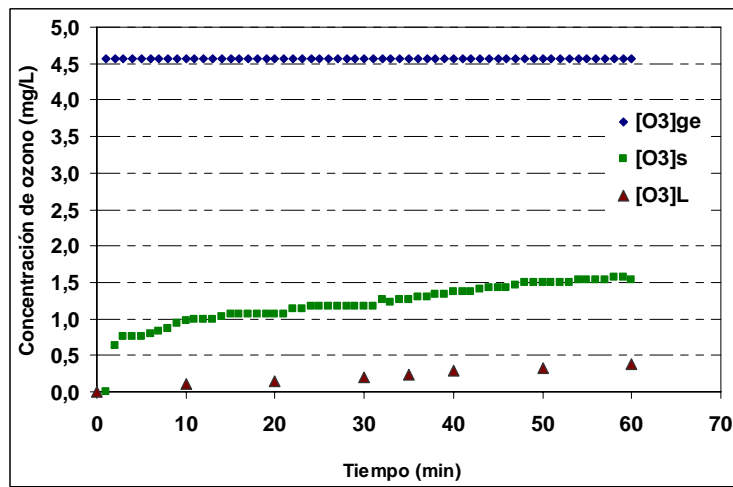


Figura 4.3. Curva de demanda. [O₃]ge 4.6mg/L; dosis aplicada 0.75 mg O₃/L-min.

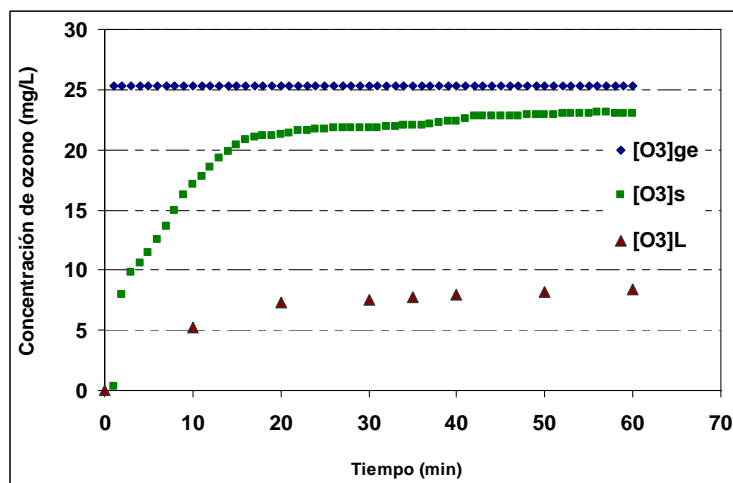


Figura 4.4. Curva de demanda. [O₃]ge: 25.3 mg/L; dosis aplicada 4.22 mg O₃/L-min.

Las curvas de absorción proporcionan información importante para un proceso de oxidación con ozono. A partir de ellas es posible conocer los requerimientos globales de oxidante de un agua determinada, es posible estimar las condiciones de operación específicas (ozono consumido, ozono residual, tiempo de ozonación) para lograr el nivel de remoción de un contaminante o un parámetro determinado. En aguas cuya composición es compleja, como es el caso de aguas residuales, el ozono tiende a reaccionar de diferente manera y bajo diferente régimen de reacción dependiendo de la reactividad que exista con los constituyentes del agua. Esto significa que dependiendo del objetivo que se persiga con la oxidación (remoción color, desinfección oxidación de compuestos orgánicos), es posible que no se requiera cubrir en la totalidad la demanda de ozono del agua y/o alcanzar la concentración de saturación en el líquido para lograr el efecto deseado. Finalmente, las pruebas de absorción son de gran utilidad ya que con un experimento sencillo se puede conocer información relevante para el proceso de oxidación como por ejemplo: el consumo de ozono, la reactividad del ozono, el efecto sobre los constituyentes presentes en el agua (orgánicos e inorgánico), la tasa de remoción de contaminantes y los requerimientos y variables de transferencia de masa de ozono. Aspectos que serán analizados en los siguientes apartados.

En las tablas 4.2 – 4.4 se presenta en forma de resumen los resultados del balance de masa para las diferentes pruebas de absorción de ozono en el efluente biológico secundario.

Tabla 4.2 Resumen del balance de masa de ozono en el reactor. [O₃]_{ge}: 2.3 mg/L; Q_g: 0.3 L/min.

| Tiempo (min) | [O ₃] _L (mg/L) | [O ₃] _{gs} (mg/L) | Dosis aplicada (mg/L agua) | [O ₃] _T (mg/L agua) | C[O ₃] (mg/L agua) | ET (%) |
|--------------|---------------------------------------|--|----------------------------|--|--------------------------------|--------|
| 10 | 0.037 | 0.333 | 3.8 | 3.6 | 3.6 | 85.5 |
| 20 | 0.062 | 0.400 | 7.7 | 6.8 | 6.8 | 82.6 |
| 30 | 0.062 | 0.400 | 11.5 | 10.0 | 9.9 | 82.6 |
| 35 | 0.075 | 0.400 | 13.4 | 11.6 | 11.5 | 82.6 |
| 40 | 0.062 | 0.433 | 15.3 | 13.2 | 13.1 | 81.2 |
| 50 | 0.050 | 0.467 | 19.2 | 16.2 | 16.2 | 79.7 |
| 60 | 0.075 | 0.467 | 23.0 | 19.3 | 19.2 | 79.7 |

Tabla 4.3 Resumen del balance de masa de ozono en el reactor. [O₃]_{ge}: 4.6 mg/L; Q_g: 0.3 L/min.

| Tiempo (min) | [O ₃] _L (mg/L) | [O ₃] _{gs} (mg/L) | Dosis (mg/L agua) | [O ₃] _T (mg/L agua) | C[O ₃] (mg/L agua) | ET (%) |
|--------------|---------------------------------------|--|-------------------|--|--------------------------------|--------|
| 10 | 0.100 | 0.967 | 7.7 | 7.0 | 6.9 | 79.0 |
| 20 | 0.150 | 1.067 | 15.3 | 13.0 | 12.8 | 76.8 |
| 30 | 0.200 | 1.167 | 23.0 | 18.8 | 18.6 | 74.6 |
| 35 | 0.237 | 1.267 | 26.8 | 21.7 | 21.5 | 72.5 |
| 40 | 0.287 | 1.367 | 30.7 | 24.5 | 24.2 | 70.3 |
| 50 | 0.325 | 1.500 | 38.3 | 29.8 | 29.5 | 67.4 |
| 60 | 0.375 | 1.533 | 46.0 | 35.0 | 34.6 | 66.7 |

Tabla 4.4 Resumen del balance de masa de ozono en el reactor. [O₃]_{ge}: 25.3 mg/L; Q_g: 0.3 L/min.

| Tiempo min | [O ₃] _L (mg/L) | [O ₃] _{gs} (mg/L) | Dosis (mg/L agua) | [O ₃] _T (mg/L agua) | C[O ₃] (mg/L agua) | ET (%) |
|------------|---------------------------------------|--|-------------------|--|--------------------------------|--------|
| 10 | 5.287 | 17.1 | 42.2 | 33.2 | 27.9 | 32.4 |
| 20 | 7.274 | 21.3 | 84.3 | 45.4 | 38.1 | 15.8 |
| 30 | 7.574 | 21.8 | 126.5 | 51.9 | 44.3 | 13.8 |
| 35 | 7.799 | 22.0 | 147.6 | 55.0 | 47.2 | 13.0 |
| 40 | 7.987 | 22.4 | 168.7 | 57.7 | 49.8 | 11.5 |
| 50 | 8.211 | 22.9 | 210.8 | 62.4 | 54.2 | 9.5 |
| 60 | 8.399 | 23.0 | 253.0 | 66.5 | 58.1 | 9.1 |

4.3 Efecto del ozono en la reducción de materia orgánica del efluente biológico secundario en modo semicontinuo.

La demanda química de oxígeno (DQO) y el color fueron utilizados para estimar en forma global el grado de oxidación que experimenta la materia orgánica durante el tratamiento con ozono. En las Figuras 4.5 y 4.6 se muestran los resultados de dichos parámetros mismos que fueron determinados a partir del análisis de muestras obtenidas durante las pruebas de absorción de ozono.

La DQO tiende a disminuir a medida que el tiempo de ozonación avanza y como consecuencia de la dosis de ozono aplicada (Figura 4.5). Con $0.38 \text{ mgO}_3/\text{L}\cdot\text{min}$ se obtiene una remoción del 36.7 %, para $0.75 \text{ mgO}_3/\text{L}\cdot\text{min}$ la reducción fue del 65.6 % y para la dosis más alta, $4.22 \text{ mgO}_3/\text{L}\cdot\text{min}$, del 73.3 %; estos niveles de abatimiento se obtuvieron después de 60 min de ozonación. Cuando la dosis se incrementa de 0.38 a $0.75 \text{ mgO}_3/\text{L}\cdot\text{min}$, el porcentaje de eliminación mejora en por lo menos 20%, sin embargo, un incremento mayor no se traduce en una mejora significativa.

Se puede observar en la Figura 4.5 que una parte de la materia orgánica es oxidada y transformada hasta CO_2 con cierta facilidad durante los primeros 20 min de tratamiento. Después de este tiempo los cambios en la DQO son menos significativos indicando que también existe una baja reactividad del ozono con ciertos compuestos orgánicos. Esto se puede deducir cuando se compara los resultados obtenidos con 0.75 y $4.22 \text{ mgO}_3/\text{L}\cdot\text{min}$ respectivamente, los cuales son muy cercanos entre sí a pesar de que la concentración de ozono aplicada es cinco veces más alta.

Lo anterior significa que en cierta medida la oxidación de materia orgánica del efluente secundario es un proceso que está controlado por la cinética de reacción, sobre todo si requieren alcanzar reducciones mayores al 50%, en donde se requiere tiempos prolongados de reacción. Para fines de remover materia orgánica, los requerimientos de ozono deberán estar limitados a alcanzar un cierto grado de remoción, sin tener que cubrir en su totalidad la demanda de ozono del efluente secundario.

En cuanto a la eliminación de color, esta muestra en términos generales un comportamiento similar para las tres condiciones ensayadas alcanzándose reducciones

del 68 al 72% (Figura 4.6). Al igual que la DQO en los 20 primeros minutos de tratamiento hay un rápido decaimiento, el cual se puede atribuir a la oxidación de sustancias húmicas, especialmente ácidos fúlvicos que imparten el color amarillo claro al agua y que se encuentran presentes en un alto porcentaje; en aguas residuales tratadas más del 50% de las sustancias húmicas están constituidos por ácidos fúlvicos (Rebhun et al., 1971). Los dobles enlaces que contienen estas sustancias son fácilmente oxidados y transformados por el ozono por lo que no se requieren de altas concentraciones de oxidante, eliminando el color prácticamente en su totalidad.

Para fines de este estudio, se fijó como dosis óptima la concentración de 0.75 mg/L·min para el proceso semicontinuo y, como condición importante, mantener un residual de ozono equivalente a 0.37 mg/L de acuerdo con la curva de demanda (ver Figura 4.3). Bajo estas condiciones la DQO es reducida a ~10 mg/L y el color a 9 U Pt-Co en el efluente secundario después de 60 min de tratamiento.

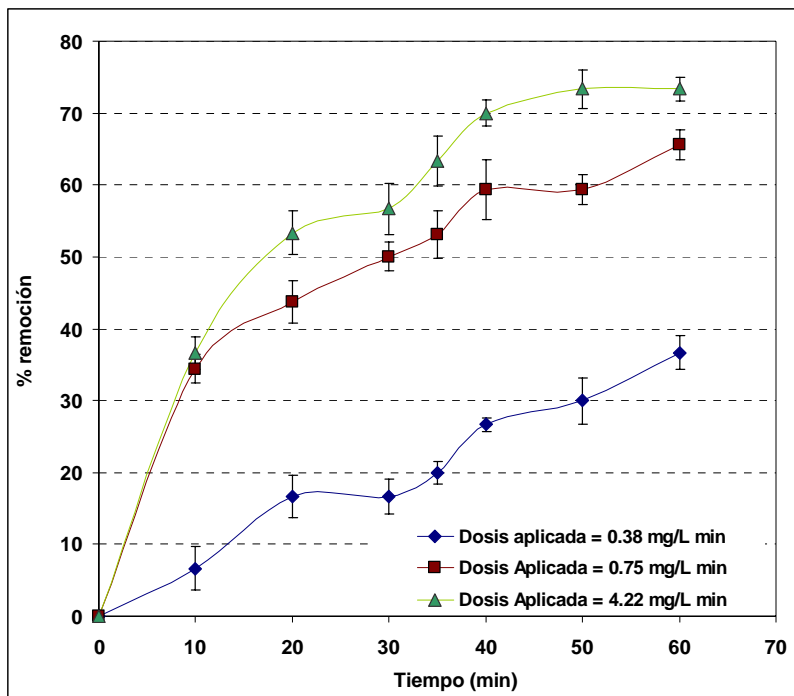


Figura 4.5 Remoción de la materia orgánica en el efluente biológico secundario medida como DQO
DQO inicial: 31 mg/L. (Promedio de tres experimentos)

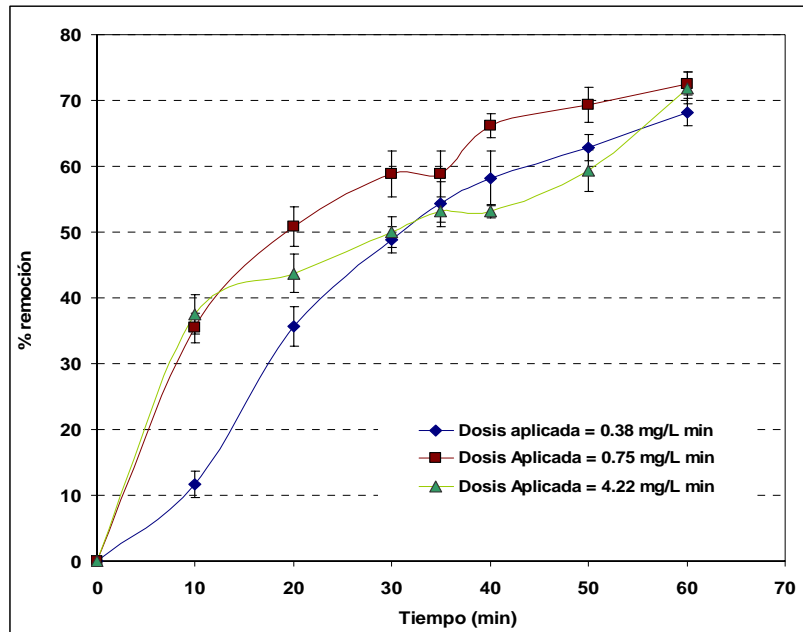


Figura 4.6 Remoción de color en el efluente biológico secundario
Color inicial: 38 U Pt-Co (Promedio de tres experimentos)

4.4 Influencia de pH y oxidación con $O_3-H_2O_2$ en la remoción de materia orgánica

Con la finalidad de mejorar las eficiencias de remoción de materia orgánica se evaluó el efecto del pH como una primera opción. Para ello se experimentó con tres condiciones de pH inicial de reacción: 3.0 (ácido), 7.7 (el del agua) y 10.0 (básico) con una dosis aplicada de $0.75 \text{ mgO}_3/\text{L}\cdot\text{min}$. Para ello se partió de la suposición de que a pH ácido se favorecen las reacciones de oxidación del ozono molecular (O_3) con compuestos con dobles enlaces en su estructura. Con el pH alcalino se busca promover la descomposición del ozono a radicales libres (OH^\cdot) los cuales son menos selectivos y más reactivos sobre diferentes estructuras químicas.

Los resultados mostraron que la mejor condición para oxidar la materia orgánica del efluente secundario es al pH normal del agua, pH 7.7 (65.6 % DQO). A pH 3 y a pH 10 la eficiencia de remoción de DQO (45.5% y 29.7% respectivamente) se ve afectada considerablemente (Figura 4.7). La eliminación del color del efluente biológico es prácticamente similar para los pHs 7.7 y 3, en ambos casos los porcentajes de remoción son del orden del 72%, comparado con el pH 10 en donde tan solo se logra una reducción del 30% (Figura 4.8)

Con la finalidad de corroborar los cambios que sufre la materia orgánica por la oxidación con ozono, se determinaron los espectros UV-Visible de muestras de agua tratada para las tres condiciones de pH evaluadas (Figuras 4.9 a 4.11). En todos los casos se registró un decremento en los valores de absorbancia lo cual está directamente relacionado con la oxidación de compuestos orgánicos. Los cambios más significativos se obtienen a pH 7.7 corroborando así los porcentajes de remoción que se obtuvieron de color y DQO con esta condición. Es notable que la mayor reducción en los valores de absorbancia y en la forma de los espectro ocurre a los 10 min de ozonación, para las tres condiciones desarrolladas, deduciendo que es el tiempo donde se llevan a cabo las reacciones más rápidas, en los siguientes 50 min los cambios son menores. Otro aspecto a destacar son los cambios que experimentan los espectros de absorción con el tiempo de oxidación. Se observa que pH 3 y a pH 10 los espectros tienden a cambiar de manera más gradual, lo que sugiere distintos mecanismos de reacción y por lo tanto distintos subproductos de ozonación.

Otra opción que se evaluó de manera preliminar fue la combinación de $O_3:H_2O_2$ en una relación (1:1) para acelerar la cinética de reacción y la eficiencia de remoción de materia orgánica, incrementando la generación de radicales OH^\cdot , y por ende una mejora en la remoción de DQO y color. Los resultados que arrojaron estas pruebas preliminares fue un abatimiento menor de DQO (58.6%) y un ligero aumento en la remoción de color (78.6%), comparado con lo obtenido a partir de las condiciones óptimas de oxidación con ozono. No obstante los resultados obtenidos en estas pruebas es recomendable realizar más experimentación con el fin de estudiar con detalle la capacidad de este sistema de tratamiento para la remoción de materia orgánica.

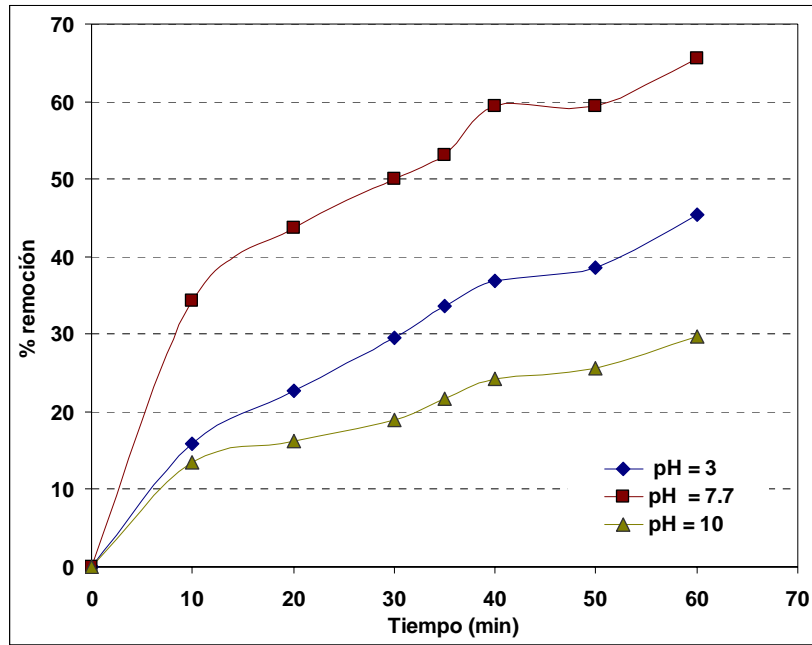


Figura 4.7 Remoción de DQO en función de pH

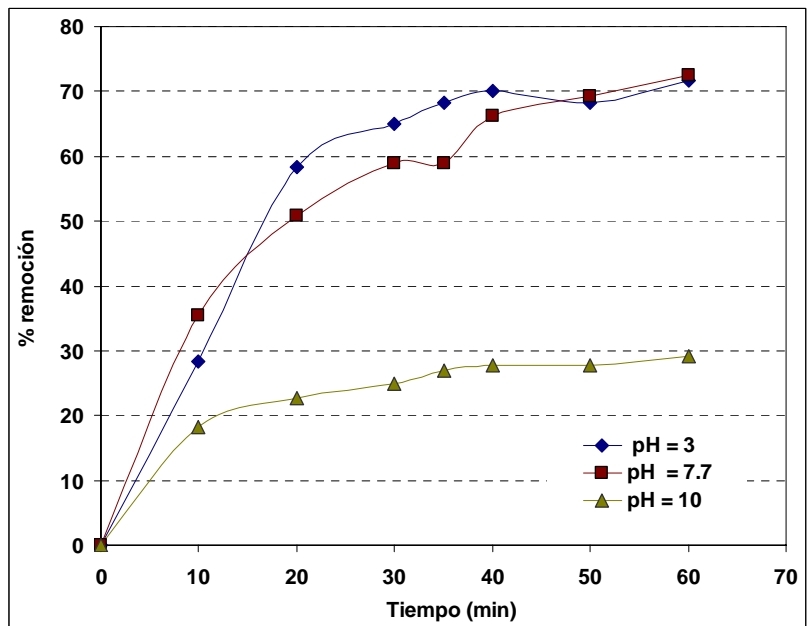


Figura 4.8 Remoción de color en función de pH

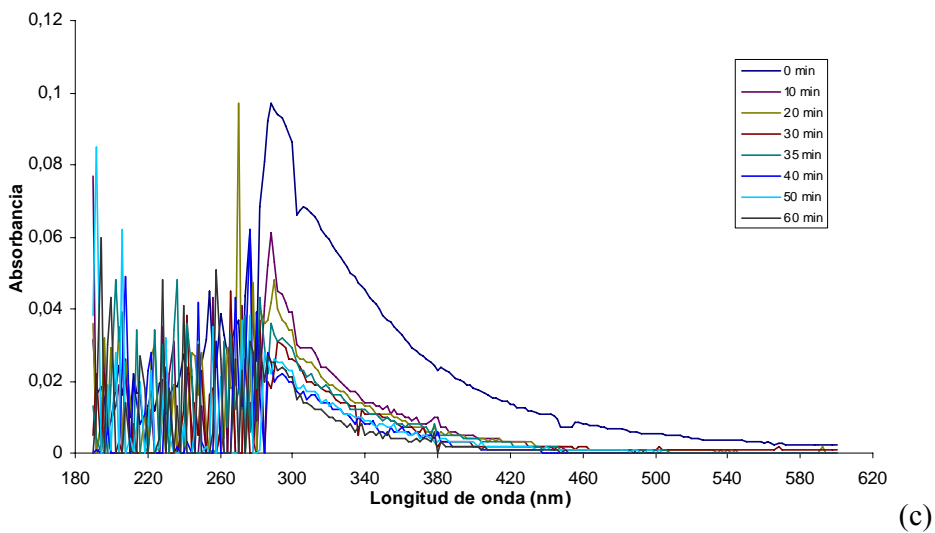
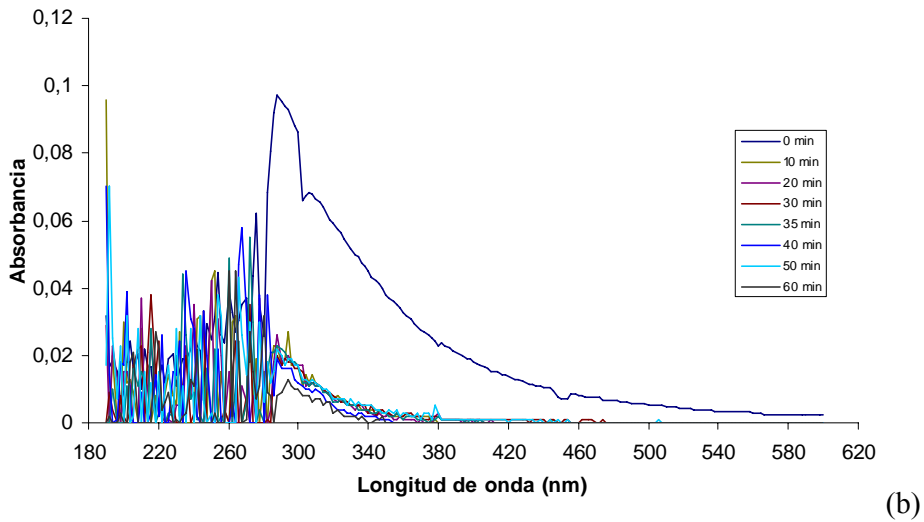
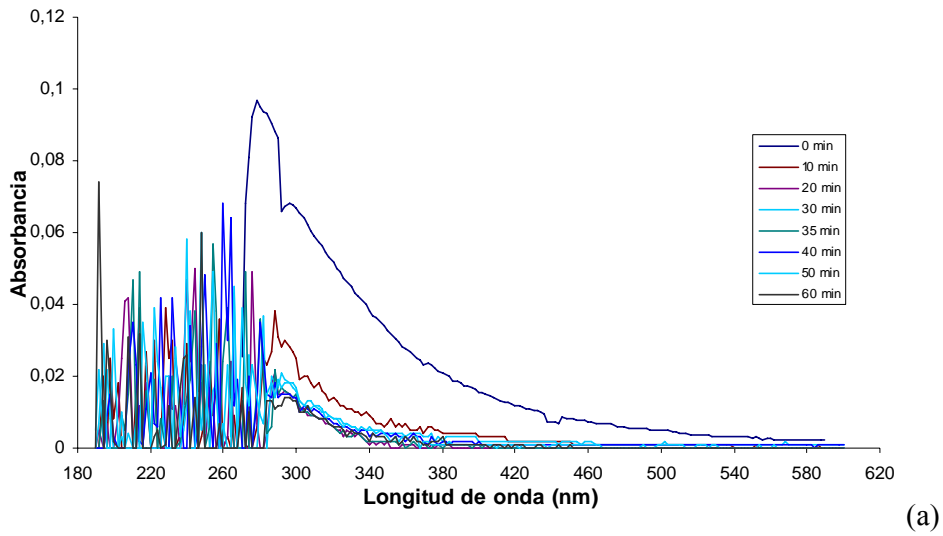


Figura 4.9 Espectros del efluente biológico durante la oxidación a pH inicial de reacción: (a) de 3, (b) de 7.7 y (c) de 10.

4.5 Cinética de remoción en el proceso de oxidación

La remoción de materia orgánica con ozono fue evaluada en términos de la DQO y color respectivamente. En ambos casos ésta se ajusta a una cinética de reacción de pseudo-primer orden (Ec.4.1).

$$\ln \frac{C}{C_o} = -kt \quad (\text{Ec. 4.1})$$

C representa el color (U Pt-Co) o la DQO (mg/L) al tiempo t , C_o es el valor inicial de los parámetros descritos, k la constante aparente de decaimiento o remoción.

A pesar de que una parte de la materia orgánica del efluente biológico es oxidada con relativa facilidad, la presencia de compuestos recalcitrantes con limitada reactividad, dan como resultado constantes globales de velocidad de remoción relativamente bajas, haciendo que el proceso de oxidación sea lento. Los valores obtenidos gráficamente de las constantes de remoción de DQO, k_{DQO} , para las tres dosis aplicadas fueron respectivamente: 0.0073 min^{-1} ($0.38 \text{ mg/L}\cdot\text{min}$); 0.0161 min^{-1} ($0.73 \text{ mg/L}\cdot\text{min}$); y 0.0220 min^{-1} ($4.22 \text{ mg/L}\cdot\text{min}$). Las diferencias en las constantes de velocidad calculadas se pueden atribuir a la mayor disponibilidad de ozono en la fase líquida a medida que la dosis aplicada se incrementa, aunque como se menciono anteriormente, un incremento mayor a $0.73 \text{ mg/L}\cdot\text{min}$, no se traduce en una mayor velocidad de remoción de DQO, lo cual sugiere que el proceso de oxidación de la materia orgánica del efluente biológico está controlado por la cinética de reacción. En la Figura 4.13 se comparan las curvas de remoción y dichas constantes de velocidad aparente.

En el caso del color la velocidad de remoción aparente, k_{color} , no muestran cambios importantes con respecto a la dosis aplicada (Figura 4.14): 0.0173 min^{-1} , 0.0201 min^{-1} y 0.0205 min^{-1} . Para este tipo de reacción, entre ozono y compuestos que imparten color, la cantidad de ozono suministrada no influyen de manera importante en las velocidades remoción.

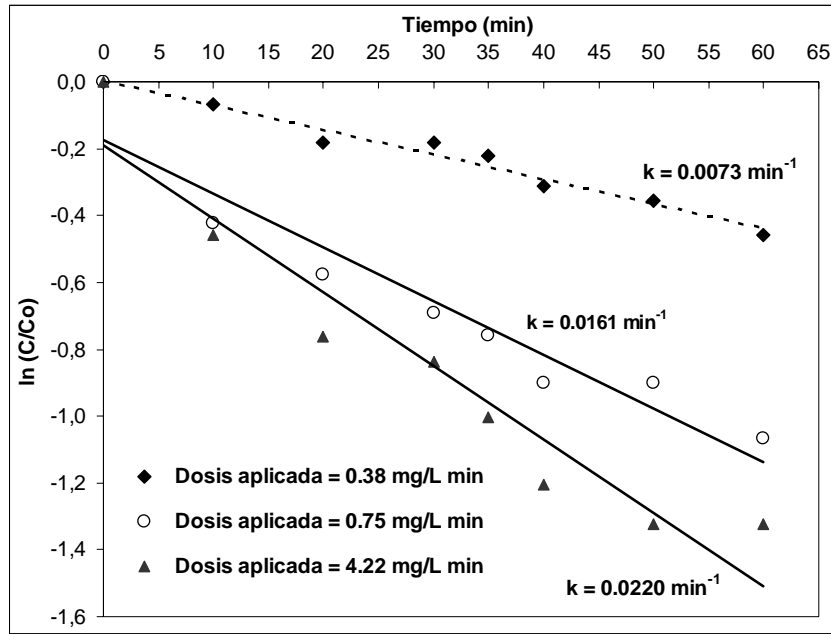


Figura 4.10 Cinética de remoción de DQO en función de la dosis aplicada

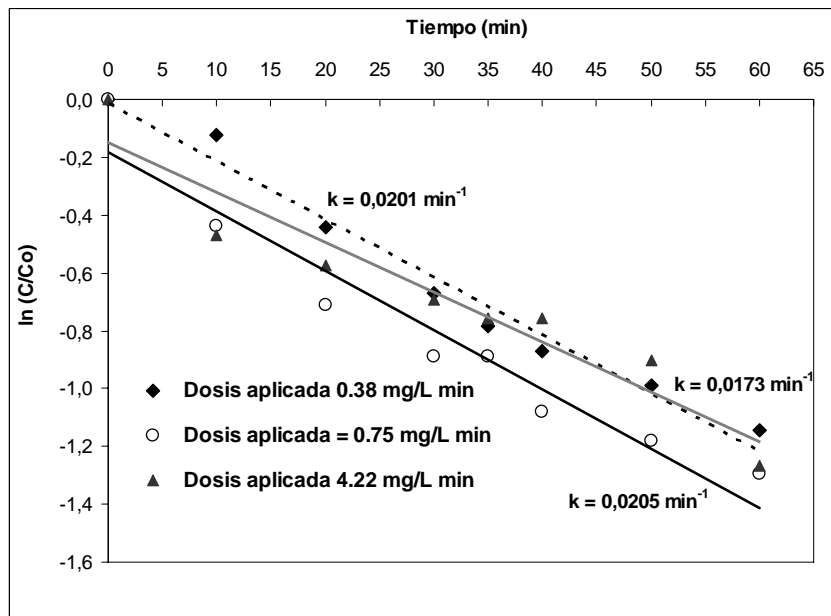


Figura 4. 11 Cinética de remoción de color en función de la dosis aplicada

Los valores más altos de las constantes globales de velocidad de remoción para ambos parámetros ($k_{DQO} 0.0220 \text{ min}^{-1}$ y $k_{color} 0.0205$) resultaron muy similares entre sí, sin embargo, es de destacar que los requerimientos de ozono son distintos. Esto tiene que ver con la cinética de reacción del ozono con compuestos específicos, como los que imparten color al efluente y, con la demanda de ozono.

Las bajas constantes de velocidad de remoción son explicables ya que es agua residual tratada biológicamente y la materia remanente son compuestos orgánicos recalcitrantes difíciles de oxidar aún por ozono. Los siguientes ejemplos pueden dar una idea de la baja reactividad que tiene el ozono con algunas estructuras orgánicas: alcanos (10^{-3} a $10^1 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$), tetracloruro de carbono ($< 0.005 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$), bromoformo ($\leq 0.02 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) y terbutanol ($0.003 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$), (Hoigné y Bader, 1981).

Analizando las curvas de demanda y las constantes de velocidad de remoción (k_{DQO} y k_{color}), se puede deducir que la oxidación de la materia contaminante del efluente biológico es un proceso que está controlado por la cinética de reacción, requiriéndose de tiempos de contacto prolongados (1 h) y concentraciones relativamente bajas de ozono y en donde no es necesario cubrir por completo la demanda de oxidante. De acuerdo con los resultados obtenidos en el apartado 4.2, se requiere mantener una concentración de ozono residual aproximada a 0.37 mg/L y tiempos de ozonación de 60 minutos, para remover con cierto grado de eficiencia la materia orgánica presente en el efluente secundario. Si el objetivo de tratamiento fuese únicamente la remoción de color del efluente biológico, los requerimientos de ozono serían mínimos (0.38 mg/L·min).

4.6 Proceso de oxidación en continuo.

Con la información básica obtenida en los puntos anteriores se procedió a establecer las variables de operación (U_{SG} , U_{SL} y k_{LA}) para el proceso de oxidación en continuo. Por razones prácticas se decidió evaluar tres concentraciones de ozono en fase gas a la entrada del reactor (10.2, 20.4 y 25.7 mgO₃/L) manteniendo constante la velocidad superficial del gas (U_{SG} 0.152 m/min) y del líquido (U_{SL} 0.015 m/min), para definir aquella condición que permitiera alcanzar la concentración de ozono residual requerida para la oxidación de materia orgánica, $[\text{O}_3]_{\text{L}}$ 0.37 mg/L.

En la Figura 4.15 se muestran las curvas de absorción obtenidas para un proceso continuo. Los niveles de $[\text{O}_3]_{\text{L}}$ para el proceso se logran con una concentración de ozono en el gas de entrada de 10.2 mg/L. De acuerdo con la Figura 4.15 las condiciones de equilibrio del sistema gas-líquido se alcanzan a partir de los 50 min de operación continua; posteriormente las concentraciones de $[\text{O}_3]_{\text{L}}$ se mantienen constantes.

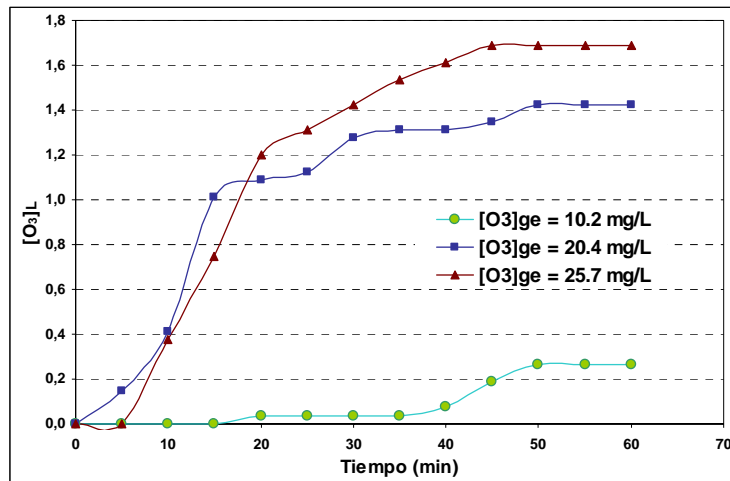


Figura 4.12 Absorción de ozono en el efluente biológico secundario en un proceso continuo

Para corroborar que las condiciones de operación estimadas fueran las correctas, la columna de burbujeo fue operada durante 300 min dando seguimiento a la DQO y el color en el efluente oxidado, lográndose remociones del 62% y 80% respectivamente (Figura 4.16). De acuerdo con Bin y Roustan (2000) al tener un régimen cinético lento como es este caso, las reacciones del ozono ocurren principalmente en el seno del líquido, estableciendo que el proceso de oxidación está limitado por la cinética de reacción y no por la transferencia de masa.

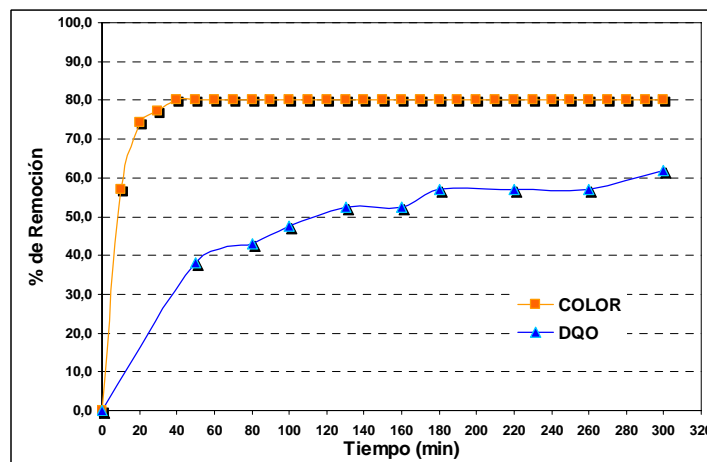


Figura 4.13 Remoción de color y DQO con ozono en continuo

Roth (1991) describe que para reactores en flujo continuo, realizando un balance de materia a régimen permanente, para el componente en tratamiento y asumiendo una cinética elevada a una potencia de orden “n”, la constante global de velocidad de reacción esta dada por:

$$k_{(f)n} = \frac{Q(C_0 - C)}{VC^n} \quad (\text{Ec. 4.2})$$

Donde:

- $k_{(f)n}$: Constante global de velocidad de reacción
- n: Orden de reacción aparente
- C: Concentración del contaminante a la salida del reactor
- C_0 : Concentración del contaminante a la entrada del reactor
- Q: Flujo volumétrico del líquido
- V: Volumen de reactor

En la tabla 4.5 se presentan los valores de las constantes cinéticas globales de DQO y color para el sistema operado en modo continuo, siguiendo una cinética de pseudo-primer orden, comparándose con las obtenidas en proceso semicontinuo.

Tabla 4.5 Constantes cinéticas globales para el proceso de oxidación en modo continuo y semicontinuo

| | Proceso Continuo | Proceso semicontinuo | | |
|-----------------------------------|-------------------------|-----------------------------|--------|--------|
| $[O_3]_{ge}$ (mg/L) | 10.2 | 2.3 | 4.6 | 25.3 |
| k_{DQO} (min^{-1}) | 0.0270 | 0.0073 | 0.0161 | 0.0220 |
| k_{color} (min^{-1}) | 0.0660 | 0.0173 | 0.0205 | 0.0201 |

Las constantes cinéticas aportan gran información de la eliminación de materia orgánica en modo continuo, los resultados sugieren un comportamiento similar en el abatimiento de contaminantes operando tanto en proceso semicontinuo como en continuo.

La k_{DQO} es equiparable a las obtenidas en modo semicontinuo, k_{color} es tres veces más elevada que la más alta obtenida en modo semicontinuo, aunque se encuentra en el mismo orden de magnitud, esta semejanza en las constantes cinéticas se debe a la concentración de ozono en fase acuosa mantenida de 0.37 mg/L, para cada proceso de oxidación condición suficiente para llevar a cabo las reacciones con la materia orgánica en ambos casos.

Las constantes cinéticas (k_{DQO} y k_{color}) obtenidas en proceso continuo, nos describen también un régimen de reacción lento, donde impera la cinética química sobre la transferencia de masa. Siendo esta la principal característica para elegir el tipo de reactor más adecuado (Bin y Roustan, 2000), se propone utilizar una columna de burbujeo, ya que este equipo cumple con las necesidades para este régimen de reacción, en donde se necesita un gran volumen de líquido, debido a que el parámetro más importante es la retención del gas en el líquido.

4.7 Coeficiente volumétrico de transferencia de masa

El coeficiente volumétrico de transferencia de masa k_{LA} fue obtenido a partir de los datos experimentales de transferencia de ozono y aplicando la ecuación general de transferencia de masa (Ec.4.3) utilizando el modelo de la doble película de Lewis-Witman (1924).

$$dN_A = k_L a \cdot dV (C^* - C_L) \quad (\text{Ec. 4.3})$$

Integrando a lo largo de la columna de burbujeo se puede obtener un valor aproximado de la transferencia de masa del ozono (Ec.4.4) utilizando la media logarítmica (Ec. 4.5) de las concentraciones (C^*-C_L) mLn (Le Sauze, 1990; Orta de Velásquez 1992).

$$N_A = k_L a \cdot V \cdot (C^* - C_L) mLn \quad (\text{Ec. 4.4})$$

$$(C^* - C_L)mLn = \frac{(C_E^* - C_L) - (C_S^* - C_L)}{Ln \left[\frac{(C_E^* - C_L)}{(C_S^* - C_L)} \right]} \quad (\text{Ec. 4.5})$$

Donde:

| | |
|------------------|---|
| N_A : | Transferencia de masa del ozono (mg/min) |
| $k_{L,a}$: | Coefficiente volumétrico de transferencia de masa (min^{-1}) |
| V | Volumen de trabajo (L) |
| $(C^* - C_L)mLn$ | Concentración media logarítmica a lo largo de la columna. |
| C^* | Concentración de ozono interfacial en el equilibrio (mg/L) |
| C_L | Concentración de ozono en la fase líquida (mg/L) |
| C_E^* | Concentración de ozono interfacial en el equilibrio a la entrada (mg/L) |
| C_S^* | Concentración de ozono interfacial en el equilibrio a la salida (mg/L) |

La concentración de ozono interfacial en el equilibrio, C_E^* y C_S^* se pueden calcular a partir de los datos de ozono en fase gas (entrada y salida) mediante la ley de Henry (Ec. 4.6).

$$y_{O_3}P = HeC^* \quad (\text{Ec.4.6})$$

Donde:

| | |
|-----------|--|
| y_{O_3} | Fracción molar del ozono (moles de ozono/moles totales de los gases) |
| P | Presión total (atm) |
| He | Constante aparente de Henry (5190 atm/fracción molar del ozono en el Líquido) (<i>Langlais et, al., 1991</i>). |
| C^* | Concentración de ozono interfacial en el equilibrio (mg/L) |

En la tabla 4.5 se muestra los valores de k_{La} obtenidos a partir de la experimentación en modo continuo.

Tabla 4.6 Valores experimentales de k_{La} ($U_{SG} = 0.152$ m/min, $U_{SL} = 0.015$ m/min)

| $[O_3]_{ge}$ (mg/L) | $[O_3]_L$ (mg/L) | $[O_3]_{gs}$ (mg/L) | k_{La} (min^{-1}) |
|---------------------|------------------|---------------------|--------------------------------|
| 10.2 | 0.262 | 5.4 | 0.66 |
| 20.4 | 1.425 | 15.1 | 0.44 |
| 25.7 | 1.687 | 19.2 | 0.41 |

La relación que existe entre la concentración de gas a la entrada ($[O_3]_{ge}$), es inversamente proporcional al k_{La} obtenido, este comportamiento tiene que ver con la demanda de ozono del efluente, donde la mayor parte del oxidante que entra al reactor es consumido por los contaminantes presentes, de acuerdo con las curvas de absorción, y otra se mantiene como ozono residual para garantizar que las reacciones más lentas sean llevadas a cabo.

La eficiencia en un proceso de oxidación depende de la concentración de ozono que es transferida a la fase acuosa, una condición que se presenta en el tratamiento de aguas residuales (Janex et al., 2000), en donde el ozono experimenta múltiples reacciones con los compuestos orgánicos e inorgánicos presentes. Con una concentración de 10.2 mg/L de ozono a la entrada del reactor se obtiene los requerimientos de ozono residual en el agua (0.262 mg/L) necesarios para llevar a cabo las reacciones del oxidante con la materia orgánica dictadas por la cinética (régimen lento), arrojando un k_{La} con valor de 0.66 min^{-1} y una eficiencia de transferencia del 47%.

Cabe mencionar que el estudio de la transferencia de masa del ozono en el agua, es pieza importante en el dimensionamiento de contactores gas-líquido, de igual forma permite determinar las condiciones de operación como velocidad superficial del líquido y gas con base en el k_{La} determinado. También es importante explicar que la eficiencia de transferencia depende de los parámetros antes descritos, los cuales pueden ser manipulados para incrementar los porcentajes de absorción del oxidante en el agua.

CAPÍTULO 5 CONCLUSIONES

Se demuestra que el ozono tiene la capacidad de abatir de manera significativa el contenido de materia orgánica recalcitrante en un efluente biológico secundario. La reducción del 65.6% de la DQO, 72% de color del efluente secundario y los cambios que experimentan los compuestos orgánicos en sus propiedades de absorber la luz en la región UV-Visible, corroboran la hipótesis planteada al inicio de esta investigación.

Conclusiones particulares

1. Efecto de la dosis de ozono y el pH inicial de reacción en la remoción de materia orgánica.

Experimentos en modo semicontinuo demostraron que la remoción de materia orgánica depende en cierta medida de la dosis aplicada de ozono. Aplicando 0.38 mg/L·min, 0.75 mg/ L·min y 4.22 mg/ L·min, se obtienen remociones en la DQO de 36.6%, 65.6% y 73.3% respectivamente, después de 60 min de tratamiento. De estos resultados se concluye que dosis de ozono mayores a 0.75 mg/ L·min, no mejoran significativamente la remoción de DQO consecuencia de una baja reactividad de los compuestos orgánicos presentes en el efluente secundario.

La remoción de color fue similar para las tres dosis aplicadas (68%, 72% y 71%). Esto se debe a la estructura y reactividad que tienen las sustancias que imparten la coloración al efluente biológico (ácidos fúlvicos), los cuales son rápidamente transformados por el ozono.

Del efecto del pH de reacción se concluye que, en medio ácido (pH 3) donde se favorecen las reacciones directas del ozono ó en medio básico (pH 10) la oxidación por radicales libres ($\cdot\text{OH}$), no mejoraron la eficiencia ni el grado de oxidación de la materia orgánica en el efluente biológico.

2. Demanda de ozono del efluente biológico secundario.

De las pruebas de adsorción de ozono se concluye que la demanda de oxidante del efluente secundario es del orden de 58.1 mg O₃/L y se puede cubrir prácticamente en su totalidad en un tiempo de 20 minutos aplicando una concentración de ozono en el gas de entrada al reactor ([O₃]ge) de 25.3 mg/L, alcanzando rápidamente las condiciones de saturación de ozono en el efluente ([O₃]L: 8.4 mg/L).

Con respecto a los requerimientos de ozono para llevar a cabo la oxidación de materia, de acuerdo con las eficiencias de remoción de DQO, se concluye por una parte que no es necesario cubrir en su totalidad la demanda de ozono para alcanzar niveles aceptables de remoción, por otro lado, que se requiere mantener una concentración de ozono residual ([O₃]L) en el efluente del orden de 0.37 mg O₃/L (durante 60 min de tratamiento) lo cual se logró para un proceso semicontinuo aplicando bajas concentraciones de ozono en el gas de entrada al reactor ([O₃]ge) de 4.6 mg/L.

3. Cinética del proceso de oxidación de la materia orgánica.

Al respecto se concluye, que la oxidación química de materia orgánica del efluente secundario es un proceso que es controlado por la cinética reacción ó reactividad del ozono con los compuestos orgánicos presentes, por lo tanto, altas tasas de transferencia y altas concentraciones de ozono residual no son necesarias para el proceso. El abatimiento de DQO y de color se ajusta a una cinética de pseudo-primer orden. La presencia de compuestos recalcitrantes con limitada reactividad dan como resultado bajas constantes aparentes de velocidad de remoción de DQO, k_{DQO} : 0.0161 min⁻¹. Los compuestos que imparten color al efluente secundario son oxidados con relativa facilidad, k_{color} : 0.0205 min⁻¹.

4. Condiciones de operación para un proceso continuo

La cinética de reacción, los requerimientos de ozono residual y las eficiencias de remoción de DQO fueron utilizados como criterios para establecer las condiciones de operaciones en modo continuo. Las condiciones de operación y de transferencia de masa para el proceso continuo y a contracorriente en columna de burbujeo fueron las siguientes: concentración de ozono en fase gas a la entrada de reactor 10.2 mg/L, ozono residual 0.37 mg/L, velocidad superficial del gas, U_{SG} 0.152 m/min; velocidad superficial del líquido, U_{SL} 0.015 m/min, tiempo de retención hidráulico, 60 min; pH de reacción, 7.7 (el del agua). Durante 300 min el sistema se mantuvo operación obteniéndose remociones en DQO del 62% y de color del 80%, lo cual coincide con los resultados obtenidos en modo semicontinuo.

5. Coeficiente volumétrico de transferencia de masa (k_{La})

El coeficiente volumétrico de transferencia de masa obtenido experimentalmente para el proceso continuo fue calculado a partir de condiciones de equilibrio durante la oxidación del efluente secundario. El k_{La} de 0.66 min^{-1} resultante de la aplicación de 10.2 mg/L como concentración de ozono a la entrada, es la condición más óptima en el proceso continuo, donde se alcanzan los requerimientos de ozono residual. Concentraciones más altas como 25.7 mg/L el valor del k_{La} es de 0.41 min^{-1} , esta comportamiento se debe a la cinética lenta que prevalece en el proceso, donde de acuerdo con Roustan (2000) la mayoría de las reacciones del ozono con los compuestos orgánicos se realizan en el seno del líquido. Las condiciones de equilibrio del sistema gas-líquido se alcanzan a partir del los 50 min de operación continua.

Conclusión general

Con base en los resultados obtenidos en este trabajo se concluye que la oxidación con ozono puede ser considerada como una alternativa tecnológica técnicamente viable como parte de un proceso de tratamiento para la depuración de efluentes secundarios con fines de recarga artificial de acuíferos.

La cinética de reacción sobresale a la transferencia de masa, donde es importante considerar el tiempo de residencia hidráulico del efluente biológico secundario. Para esta condición se requieren volúmenes grandes de reactor, siendo la columna de burbujeo el equipo adecuado para este régimen, debido a que el parámetro más importante es la retención del líquido

BIBLIOGRAFÍA

APHA. AWWA. WPCE. Standard methods for the examination of water and wastewater, 19th Ed. Washington D.C. 1995 and (1992).

Bader H, Hoigné J. (1981) Determination of ozone in water by the indigo method. *Water Research* 15, 89-112.

Bataller M., Véliz E., Fernández L. A., Hernández C., Fernández I., Alvarez C. and Sánchez E.. (2005), Secondary Effluent Treatment with Ozone. IOA 17th World Ozone Congress – Strasbourg 2005, pp. I.1.3-1 a I.1.3-10.

Beltran-Heredia J., Torregrosa J., Dominguez J. R. and Peres J. A. (2001). Kinetics of the reaction between ozone and phenolic acids present in agro-industrial wastewater. *Water research*. 35 (4), 1077-1085.

Benítez F. J., Acero J. L., Real F. J. and Roman S. (2004). Oxidation of MCPA and 2,4-D by UV radiation, ozone, and the combinations UV/H₂O₂ and O₃/ H₂O₂. *Journal of environmental science and health*. B39 (3), 393-409.

Bin K, Roustan M (2000) Mass transfer in ozone reactors. Fundamental and engineering concepts for ozone reactor design. Proceedings of international specialized symposium. IOA European-African-Asian-Australian Group. Toulouse France. 99-131.

CNA (2000) Comisión Nacional del Agua. Estudio para la recarga del acuífero en el suelo de conservación del Distrito Federal.

Ernst M., M. Jenkel. (1999) Ozonation of DOC municipal WWTP effluent for groundwater recharge. *Water Science and Technology*. 40 (4-5). 277-284.

Fernández A. E, García M, y Villarroya F. (2005) Inventario de experiencias de recarga artificial de acuíferos en el mundo. *Tecnología y Desarrollo*, Vol. 3, 1-24.

Hoigné J. (1988). The chemistry of ozone in water. Process technologies for water treatment. Plenum publishing corporation. 121-141.

Hoigné J, Bader H (1981) Rate constants of reaction of ozone with organic and inorganic compounds in water I. Water Research 17, 173-183.

Hoigné J, Bader H (1981) Rate constants of reaction of ozone with organic and inorganic compounds in water II. Water Research 17, 185-194.

Janex, M.L., Savoye, P., Roustan, M., Do-Quang, Z., Laine, J.M., Lazarova, V. (2000). Wastewater disinfection by ozone: Influence of water quality and kinetics modeling. Ozone: Science & Engineering. 22 (2), 113-121.

Langlais B, Reckhow D.A, Brink D. R. (1991) Ozone in water treatment/ application and engineering. Lewis Publishers. Chelsea, Michigan. USA.

Lazarova V., J. C. Bourdelot, M. L. Janex and J. M. Lainé (1997). Advances in wastewater disinfection: Technical and economical evaluation and large scale operation. Proc. WEFTEC Asia 1998, Singapore, March 8-11, 1998, 2, 129-139.

Lazarova V., Sayove P., M. L. Janex., E.R. Blatchey and M. Pommepuy (1999). Advanced wastewater disinfection technologies: State of the art and perspectives. Water Science and Technology, 40 (4-5), 203-213.

Le Sauze N., Etude du Transfert de L'ozone dans les Colonnes a Bulles. Modélisation, Application au Traitement des Eaux Potables et à la Désodorisation de Gaz Soufres. Thèse de Docteur de L'université de Rennes 1: Sciences Chimiques (1990).

Levenspiel O. (1998). Ingeniería de las reacciones químicas. Reverté S.A. Barcelona España, segunda edición, 638 pp.

Lubello C., Gori R., De Bernardinis M. A. and Simonelli G. (2003). Ultrafiltration as tertiary treatment for industrial reuse. Water Science and Technology. 3 (4), 161-168.

Orta de Vélasquez, M.T. Elimination des Micropolluants dans les Filières D'Ozonation du Traitement de L'Eau Potable. Thèse de Docteur de L'université de Rennes 1: Sciences Chimiques (1992).

Metcalf and Eddy, Inc (2003). Wastewater engineering: Treatment and reuse. Fourth edition, McGraw-Hill, USA, 1819 pp.

Papadopoulos I. (1997), Case study XI, Cyprus. Water pollution control – A guide to the use of water quality management. 11 pp.

Proyecto de norma ambiental para el Distrito Federal PROY-NADF-003-AGUA-2002, que establece las condiciones y requisitos para la recarga en el Distrito Federal por inyección directa de agua residual tratada al acuífero de la zona metropolitana de la Ciudad de México.

Perrine D. (1990). Cinétiques d'action du chlore et de l'ozone sur les trophozoites et les kysts d'amibes libres de germes Naegleria et Acanthamoeba J. Français d'Hydro. 21 (1), 113-121.

Pyne, D.G. (1998). Aquifer storage recovery: Recent developments in the United States. Proceedings of the 3th International Symposium on Artificial Recharge of Groundwater, TISAR 98, Amsterdam, Netherlands, 21-25 September 1998. Ed. Balkema, Rotterdam.

Rebhun M, Manka J. (1971) Classification of organics in secondary effluents. Environmental Science and Technology 5(7), 606-609.

Renaud P., Lazarova V., Levine B and Manem J. (1997). Water reuse international report. Proc. IWSA World Congress Madrid, IR8-1/IR8-7.

Rice G. (2002). Ozono ¿De que se trata?, Organización Internacional del Ozono, conferencia regional, Mexico 2002. RICE Internacional Consulting Enterprises. 37 pp.

Roth J., A. (1991). Design of completely mixed ozonation reactors. Chemical oxidation, technologies for the nineties. Proceedings of the international symposium chemical oxidation. Edited by Wesley Eckenfelder, TECHNOMIC publishing Co., Inc. 114-1129.

Roustan M. (2007). Application of ozonation process for advanced water and wastewater treatment: engineering aspects. Curso Instituto de Ingeniería UNAM 2007. 97 pp.

Salgot, M. and Angelakis, A. (2001). Guidelines and regulations on wastewater reuse. Chap 23 in: Lens, P., Zeeman, G., Lettinga, G. (Eds.). Decentralised sanitation and reuse: Concepts, systems and implementation. IWA Publishing, London, UK.

Schumacher J., Pi Y. Z and Jekel M. (2004). Advanced treatment combination for groundwater recharge of municipal wastewater by nanofiltration and ozonation. Water Science and Technology. 49 (4), 305-310 Iwa.

Smith J. M. (1998). Ingeniería de la cinética química, CECSA, México. Décima primera reimpresión. 774 pp.

Tanaka T., Tsuzuki K. and Takagi. T. (2001), Chemical oxidation of organic matter in secondary-treated municipal wastewater by using methods involving ozone, ultraviolet radiation and TiO₂ catalyst, Water Science and technology, 43 (10), 295-302.

Tuinhof, A, Olsthoorn, T., Heederik, J.P. & De Vries, J. (2004). Management of Aquifer Recharge and Subsurface Storage. A promising option to cope with increasing needs. Netherlands National Committee for the IAH in cooperation with Netherlands Hydrological Society.

Ullmann's (1991). Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5^a ed., VCHVerlagsgesellschaft (Germany). 415-419,

WHO (2003). World Health Organization. Health risks in aquifer recharge using reclaimed water: State of the art report. Edited by Aertgeerts R and Angelakis A, 280pp.

Von Gunten U. (2007). The basics of oxidants in water treatment. Part B: Ozone reactions. *Water Science and Technology*, 55 (12), 25-29.

Von Gunten U. and Laplanche A. (2000). Oxidation and disinfection with ozone, an overview. Fundamental and engineering concepts for ozone reactor design. Proceedings of international specialized symposium. IOA European-African-Asian-Australian Group. Toulouse France. 39-73.

Wang X., Wang L., Liu Y. and Duan W. (2007) Ozonation pretreatment for Ultrafiltration of the secondary effluent. *Journal of Membrane Science*. 287, 187-191.

Yanko, W. A. (1993). Analysis of ten years of virus monitoring data from Los Angeles County treatment plants meeting California wastewater reclamation criteria. *Water Environmental Research*. 66 (5), 221-226.

Zhou H. and Smith D. W. (2000). Ozone mass transfer in water and wastewater treatment: experimental observations using a 2d laser particle dynamics analyzer. *Water Research*. 34 (3), 909-921.

ANEXOS

Anexo 1: Equipo de ozonación utilizado en las pruebas experimentales



Figura A1 Generador de ozono (Emery Trailigaz)



Figura A2 Columna de burbujeo



Figura A3 Analizador de ozono en fase gaseosa



Figura A4 Difusor de placa porosa de 10 a 15 μm



Figura A5 Destructor de ozono

Anexo 2: Operación de columna de burbujeo



Figura A6 Arreglo experimental en modo semicontinuo



Figura A7 Operación en proceso continuo