



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**ESTUDIO CINÉTICO DE OZONACIÓN DE AGUAS
RESIDUALES DE UNA REFINERÍA: AGUAS
DEFLEMADAS**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO**

PRESENTA

JACOBO GARCÍA NIETO



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.

Jurado asignado:

Presidente: Prof. RODOLFO TORRES BARRERA
Vocal: Prof. VICTOR MANUEL LUNA PABELLO
Secretario: Prof. MA. RAFAELA GUTIÉRREZ LARA
1er. Suplente: Prof. FULVIO MENDOZA ROSAS
2°. Suplente: Prof. JOSÉ AGUSTÍN GARCÍA REYNOSO

Sitio en donde se desarrolló el tema:
Laboratorio 301. Conjunto E. Facultad de Química,
UNAM.

Asesor del tema:

M. en I. María Rafaela Gutiérrez Lara

Sustentante:

Jacobo García Nieto.

**Agradecimiento especial al apoyo económico brindado para la
realización de este trabajo al proyecto PAPIIT IN 105907**

AGRADECIMIENTOS

A mis padres, por darme su cariño, amor, paciencia y apoyo incondicional. Por enseñarme a luchar por las cosas que uno quiere y que estas solo se consiguen a base de trabajo; por todos los sacrificios y el esfuerzo brindado para ayudarme a obtener mi carrera profesional.

A mis hermanos por ser los mejores camaradas que he tenido y por que sé que siempre, en cualquier circunstancia, puedo contar con su apoyo.

A mis tíos y primos por ser mi segunda familia.

A todas las personas que contribuyeron para que se realizara este trabajo: a los sinodales les agradezco la buena disposición y los valiosos comentarios que ayudaron a enriquecer el trabajo final, en especial a mi asesora, la M. en I. Rafaela, por dedicarme su tiempo y paciencia; al Ing. Sergio García por estar siempre dispuesto a ayudar y dar un buen consejo, gracias por su tutela; al Dr. Alfonso Durán por todo el apoyo y por darme la oportunidad de pertenecer a su grupo de trabajo; y a todos los compañeros y amigos del laboratorio 301.

A todos mis amigos, gracias por su tiempo, por su confianza, por los buenos tiempos, por sonsacarme, por sus consejos, por su amistad..., por que de alguna manera contribuyen para que yo sea quien soy.

***A la memoria de mi buen
amigo Jesús García***

ÍNDICE

	Página
NOMENCLATURA.....	I
INTRODUCCIÓN.....	III
OBJETIVOS.....	V
HIPÓTESIS.....	V
1. ANTECEDENTES.....	1
1.1 Aguas Desflemadas.....	1
1.1.1 Procedencia de las aguas desflemadas.....	1
1.1.2 Proceso de desorción de aguas amargas.....	4
1.1.3 Derivados fenólicos.....	7
1.2 Oxidación Química.....	9
1.2.1 Procesos de Oxidación Avanzada.....	12
1.2.1.1 Ozonación.....	14
1.2.1.2 Ozonación con peróxido de hidrógeno.....	15
1.2.1.3 Métodos ozono-ultravioleta.....	15
1.2.1.4 Peróxido de hidrógeno y catalizador.....	16
1.2.1.5 Foto-Fenton.....	18
1.2.1.6 Oxidación avanzada con ultrasonidos.....	18
1.2.1.7 Métodos electroquímicos.....	19
1.3 Ozonación.....	21
1.3.1 Reactividad del ozono.....	25

1.3.1.1	Acción directa.....	26
1.3.1.2	Acción indirecta.....	30
1.3.2	Parámetros que influyen en la ozonación.....	33
1.3.2.1	Composición del agua tratada.....	33
1.3.2.2	Importancia del pH.....	34
1.3.2.3	Influencia de la temperatura.....	34
1.3.2.4	Dosis de ozono.....	35
1.3.3	Subproductos de la ozonación.....	36
1.3.4	Cinética de ozonación de aguas residuales.....	36
1.3.4.1	Teoría de la doble película.....	37
1.3.4.2	Cálculo del coeficiente de transferencia de masa k_{La}	38
1.3.4.3	Determinación de los parámetros cinéticos.....	39
2.	METODOLOGÍA.....	44
2.1	Diagrama de bloques de la experimentación.....	45
2.2	Caracterización de las aguas desfleadas.....	46
2.3	Diseño de experimentos.....	48
2.3.1	Diseño factorial 2^2	48
2.4	Tratamiento de ozonación para aguas residuales.....	50
2.4.1	Material y reactivos.....	51
2.4.2	Desarrollo de los experimentos.....	52
2.4.2.1	Diagrama experimental.....	53
3.	RESULTADOS.....	55
3.1	Caracterización de las aguas desfleadas de Refinería.....	55
3.2	Experimento de ozonación de agua desfleada de la Refinería #1...56	56
3.2.1	Tratamiento a diferentes condiciones de pH y producción de ozono.....	57
3.2.1.1	pH = 8 y producción de ozono = 311 mg/h.....	57

3.2.1.2	pH = 8 y producción de ozono = 622 mg/h.....	58
3.2.1.3	pH = 10 y producción de ozono = 311 mg/h.....	58
3.2.1.4	pH = 10 y producción de ozono = 622 mg/h.....	59
3.2.2	Ozono residual del tratamiento de ozonación.....	59
4.	ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS.....	62
4.1	Caracterización de las aguas desfleadas, elección del efluente a tratar.....	63
4.2	Tratamiento de ozonación de agua desfleada de la Refinería # 1....	65
4.2.1	Análisis estadístico de los resultados.....	69
4.2.1.1	Fenoles.....	70
4.2.1.2	Demanda Química de Oxígeno.....	75
4.3	Determinación del coeficiente de transferencia de masa, $k_L a$	80
4.4	Determinación de los parámetros cinéticos de reacción.....	81
4.5	Comparativo de remoción de fenoles y disminución de la DQO.....	82
5.	CONCLUSIONES.....	84
6.	REFERENCIAS.....	86
7.	ANEXO.....	91
7.1	Determinación de los parámetros de caracterización.....	91
7.1.1	Demanda Química de Oxígeno (DQO).....	91
7.1.1.1	Curva de calibración de la DQO.....	94
7.1.2	Fenoles (Ph).....	94
7.1.3	Sulfuros (S^{2+}).....	95
7.1.4	Nitritos (NO_2^-).....	96
7.1.5	Nitratos (NO_3^-).....	97
7.1.6	Nitrógeno amoniacal (NH_4^-).....	98

7.1.7	Nitrógeno total (N).....	99
7.2	Cuantificación del ozono.....	100
7.2.1	Curva de calibración del ozonador.....	102
7.3	Imágenes del sistema empleado.....	103

NOMENCLATURA

a	Área específica interfacial (m^2/m^3)
AOP	Advanced Oxidation Processes
b	Coeficiente estequiométrico o consumo de ozono, (g/mol)
C_A	Concentración del componente A
C_{DQO}	Concentración de la materia orgánica en el líquido (mg/L)
C_{O_3}	Concentración del ozono en el líquido (mg/L)
COD	Carbón Orgánico Disuelto
D_{DQO}	Difusividad de la materia Orgánica (m^2/s)
D_{O_3}	Difusividad del ozono (m^2/s)
DBO	Demanda Bioquímica de Oxígeno
DQO	Demanda Química de Oxígeno
E	Factor de reacción, [Adimensional]
E_i	Factor de reacción instantáneo, [Adimensional]
EPA	Environmental protection agency (Agencia de protección ambiental)
ft^3/D	Pies Cúbicos por Día
FCC	Fluid Catalytic Cracking
F_G	Caudal de gas alimentado al reactor, [m^3/h]
HDS	Hidrodeshulfuración
He	Constante de Henry
k	Constante cinética de reacción
k_{La}	Coeficiente volumétrico de transferencia de masa, fase líquida [s^{-1}]
k_L	Coeficiente de transferencia de masa individual, [m/s]
M_1	Velocidad de absorción física máxima, [$mol/s m^2$]
MO	Materia orgánica
N_{O_3}	Velocidad de absorción de ozono [$mol/s m^2$]
PCP	Pentaclorofenoles

PEMEX	Petróleos Mexicanos
ppm	Partes por millón
PROFEPA	Procuraduría Federal de Protección al Ambiente
PVC	Policloruro de vinilo
TCP	Tetraclorofenoles
Q_G	Flujo volumétrico del gas, [m ³ /h]
Q_L	Flujo volumétrico del líquido, [m ³ /h]
THM	Trihalometanos
S	Área de la cámara, [m ²]
U_{SG}	Velocidad del gas, [m/h]
V	Volts, Volumen (L)
z	Relación molar

INTRODUCCIÓN

En México la industria de refinación del petróleo y del gas natural es de vital importancia para el crecimiento del país. Actualmente PEMEX produce alrededor de 3.8 millones de barriles diarios de crudo, mientras que la producción de gas natural está situada en 6 058 millones de ft³/D, por lo que es necesario que el desarrollo de la industria cumpla con los lineamientos en materia ambiental (PEMEX, 2008).

La industria de refinación del petróleo, es una de las actividades que más agua consume, sólo por debajo de la industria azucarera. En promedio, por cada barril de petróleo que se procesa, se consumen alrededor de 1.4 barriles de agua, un volumen alto para un país en el que su industria pesada se localiza en zonas donde el preciado líquido es escaso (Investigación y Desarrollo, 2000).

Uno de los principales efluentes contaminantes de una Refinería son las aguas desflemadas de aguas amargas, debido a su alto contenido de fenoles y DQO (Demanda Química de Oxígeno). En los yacimientos, el crudo y el gas generalmente están acompañados de agua, la cuál a través de los diferentes procesos de refinación del crudo y del gas se separa y recolecta. A este efluente se le conoce con el nombre de “agua amarga” debido a su alto contenido de sulfuros, fenoles y material nitrogenado, entre otros (Armstrong et al., 1996). Posteriormente este tipo de agua amarga se somete a un proceso de desorción, durante el cuál se elimina gran parte del sulfuro de hidrógeno y amoniaco presente. Al efluente final de este proceso se le denomina agua desflemada.

Este tipo de efluentes presentan grandes contenidos de compuestos fenólicos, los cuales aportan una importante carga contaminante debido a su alta toxicidad, carácter refractario y alta estabilidad en medio acuoso. Aunado a esto, los compuestos fenólicos pueden reaccionar con el cloro que se utiliza en la mayoría de países para el tratamiento de agua potable, produciendo compuestos que son considerados altamente tóxicos tales como los clorofenoles (2-clorofenol, 2,4-diclorofenol y el 2,4,6-triclorofenol) y posteriormente los trihalometanos.

Varios procesos químicos han sido implementados con el objeto de reducir la materia orgánica, utilizando agentes oxidantes como el cloro, y más recientemente, ozono, radiación UV y peróxido de Hidrógeno, conocidos con el nombre de Procesos de Oxidación Avanzada. El objetivo principal de estas oxidaciones es la transformación de los contaminantes orgánicos en sustancias más biodegradables e inofensivas para el medio ambiente (Forero et al., 2005).

El tratamiento por ozonación es uno de los métodos que mejores resultados ha dado en la degradación de las especies orgánicas, por lo que se puede reducir en gran medida el problema de la disposición de este tipo de efluentes. En general la ozonación se prefiere sobre la cloración para remover contaminantes orgánicos presentes en el agua debido a su alto potencial de oxidación. Además que, como se explicó anteriormente, la cloración ha sido asociada con la formación de compuestos orgánicos halogenados y trihalometanos, no así la ozonación, cuyos productos no necesitan ser removidos (García, 2003).

El presente trabajo se ha realizado con la finalidad de evaluar el efecto que tiene la concentración de ozono y el pH en la remoción de agentes contaminantes presentes en aguas desfleadas de una refinería mexicana, teniendo un particular interés en la degradación de compuestos fenólicos. Posteriormente se realizó un estudio cinético con el fin de conocer las constantes cinéticas y el orden de la reacción del proceso de oxidación, así como también el coeficiente global de transferencia de masa.

OBJETIVOS

Objetivo general

- Establecer el efecto del proceso de ozonación sobre la materia orgánica oxidable, en un agua residual de Refinería; específicamente aguas desflemadas, teniendo especial interés en la remoción de compuestos fenólicos.

Objetivos particulares

- Evaluar el efecto de la cantidad de ozono y pH en la remoción de compuestos derivados del fenol.
- Realizar estudios cinéticos de oxidación química para la prueba que presente mayor remoción de compuestos fenólicos.
- Evaluar el coeficiente global de transferencia de masa con base en la teoría de la película en función de la concentración de ozono alimentado.
- Comparar el arreglo experimental propuesto, contra un sistema experimental por lotes, realizado dentro del mismo grupo de trabajo.

HIPÓTESIS

Al aplicar un tratamiento de oxidación avanzada, como lo es la ozonación, la materia orgánica presente en el efluente se degradará, disminuyendo los efectos tóxicos de los contaminantes presentes en aguas desflemadas. A pH más básicos se espera tener un aumento en la remoción de compuestos fenólicos.

1. ANTECEDENTES

1.1 AGUAS DESFLEMADAS

El agua desflemada es el efluente del proceso de desorción de las aguas amargas de refinería, en el cuál se elimina gran parte del sulfuro de hidrógeno (H_2S) y amoniaco (NH_4) presente.

1.1.1 PROCEDENCIA DE LAS AGUAS DESFLEMADAS

El agua amarga es agua de proceso que generalmente contiene ácido sulfhídrico, amoniaco, cianuro y fenoles. Es considerada como agua amarga, aquella que provenga de cualquier proceso de refinación y que contenga sulfuro de hidrógeno. Principalmente proviene de las siguientes unidades: columna de destilación atmosférica, torre de destilación al vacío, unidades de hidrosulfuración (HDS), unidades de crackeo térmico y de crackeo catalítico de lecho fluidizado (FCC). Las unidades con mayor concentración de ácido sulfhídrico y amoniaco son la FCC y HDS (Armstrong et al., 1996).

Las fuentes de las cuales provienen las aguas amargas son muy diversas, como se puede observar en la Figura 1. Las columnas de destilación atmosférica y las torres de destilación al vacío producen agua amarga por el paso del vapor que extrae dichos componentes, y que posteriormente son eliminados por los sistemas generales de condensación. Además, las torres de vacío producen agua amarga de su instrumentación, como los eyectores y los condensadores barométricos, diseñados para mantener la operación al vacío.

Las unidades de cracking térmico y catalítico producen aguas amargas provenientes del vapor que se condensa utilizado en la inyección, extracción y aireación. La alimentación de crudo pesado, rico en sulfuros, produce altas concentraciones de sulfuro de hidrógeno cuando se hidrogena. El amoníaco es producido de la hidrogenación de compuestos nitrogenados orgánicos (Armstrong et al., 1996).

Otra fuente importante de agua amarga es el hidrotratamiento, en donde mientras más azufre es removido para satisfacer los requerimientos ambientales cada vez más estrictos (gasolinas y Diesel con bajo azufre), aumentando la presión y temperatura, más nitrógeno es convertido en amoníaco, que se va acumulando en el agua de lavado. Los fenoles son producidos de las reacciones que se llevan a cabo entre el vapor y los hidrocarburos cíclicos.

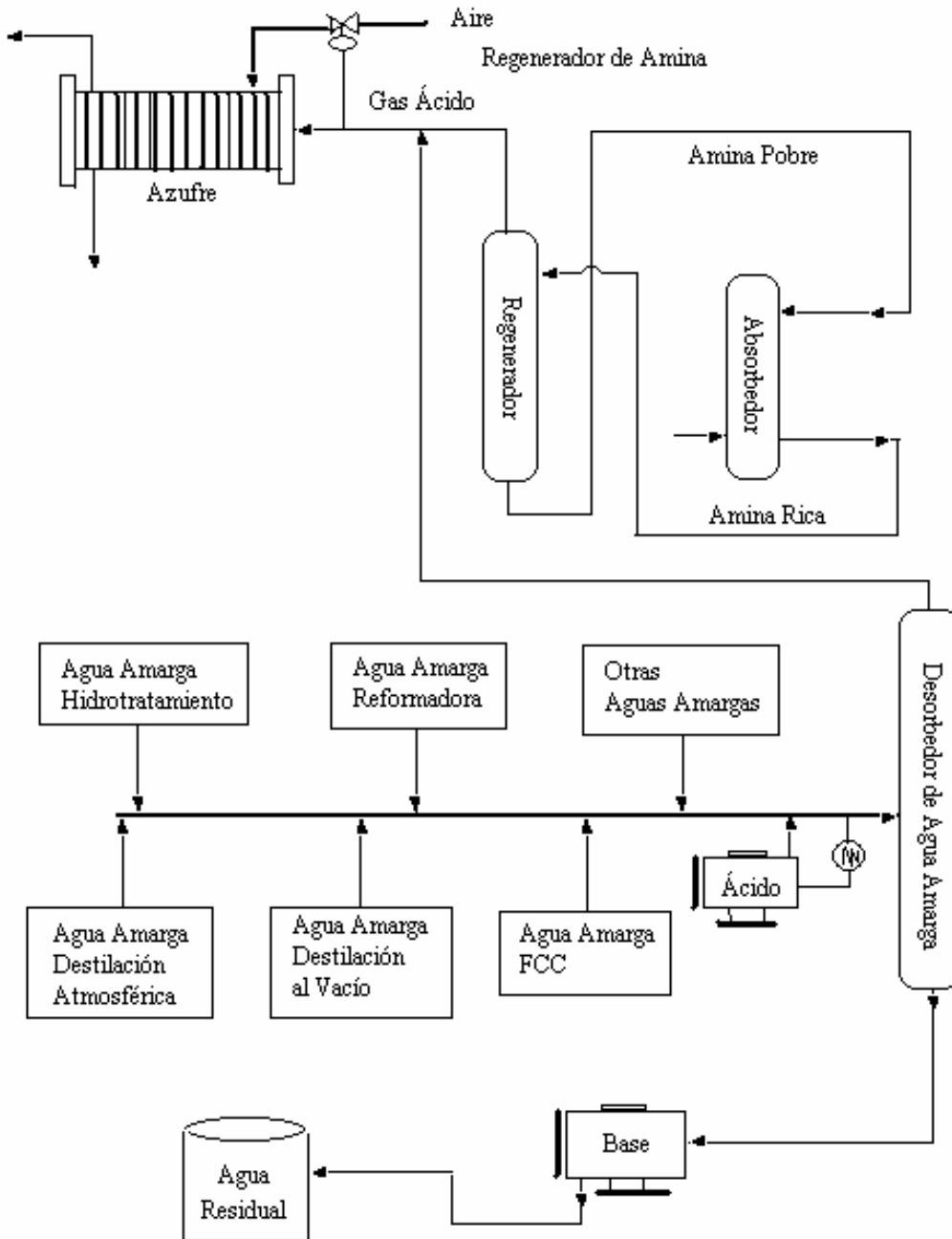


Figura 1. - Diagrama de Flujo de Proceso de las diferentes fuentes de agua amarga en una Refinería (Baggott, 2003).

1.1.2 PROCESO DE DESORCIÓN DE AGUAS AMARGAS

Existen diferentes tecnologías para tratar las aguas amargas, entre las que destacan:

- Desorción con aire
- Oxidación aerobia
- Desorción de aguas amargas

De las tecnologías antes mencionadas la más empleada es la que se conoce con el nombre de “Desorción de Aguas Amargas”; este método es utilizado cuando el afluente presenta una elevada carga de contaminantes. En la Figura 2 se muestra el Diagrama de Flujo de Proceso para la desorción de aguas amargas (Armstrong et al., 1996).

Primero es necesario preacidificar el efluente a pH de 5.5 ó 6 debido al contenido de dióxido de carbono que puede disociar las sales volátiles de amonio liberando sulfuro de hidrógeno y produciendo sulfato de amonio o sales de carbonato de amonio que son estables y solubles en el agua.

En seguida el agua amarga es enviada a un tanque flash con el propósito de remover los hidrocarburos gaseosos y líquidos. Después de que el agua amarga entra al tanque flash, los vapores son retirados por medio de un sistema de ventilación controlada a baja presión. Por otra parte, los hidrocarburos líquidos, por diferencia de densidades, se mantienen en la parte superior con un tiempo de residencia aproximado de 20 minutos, para después pasar a un compartimiento recolector de hidrocarburos, y ser enviados a un sistema de reprocesamiento.

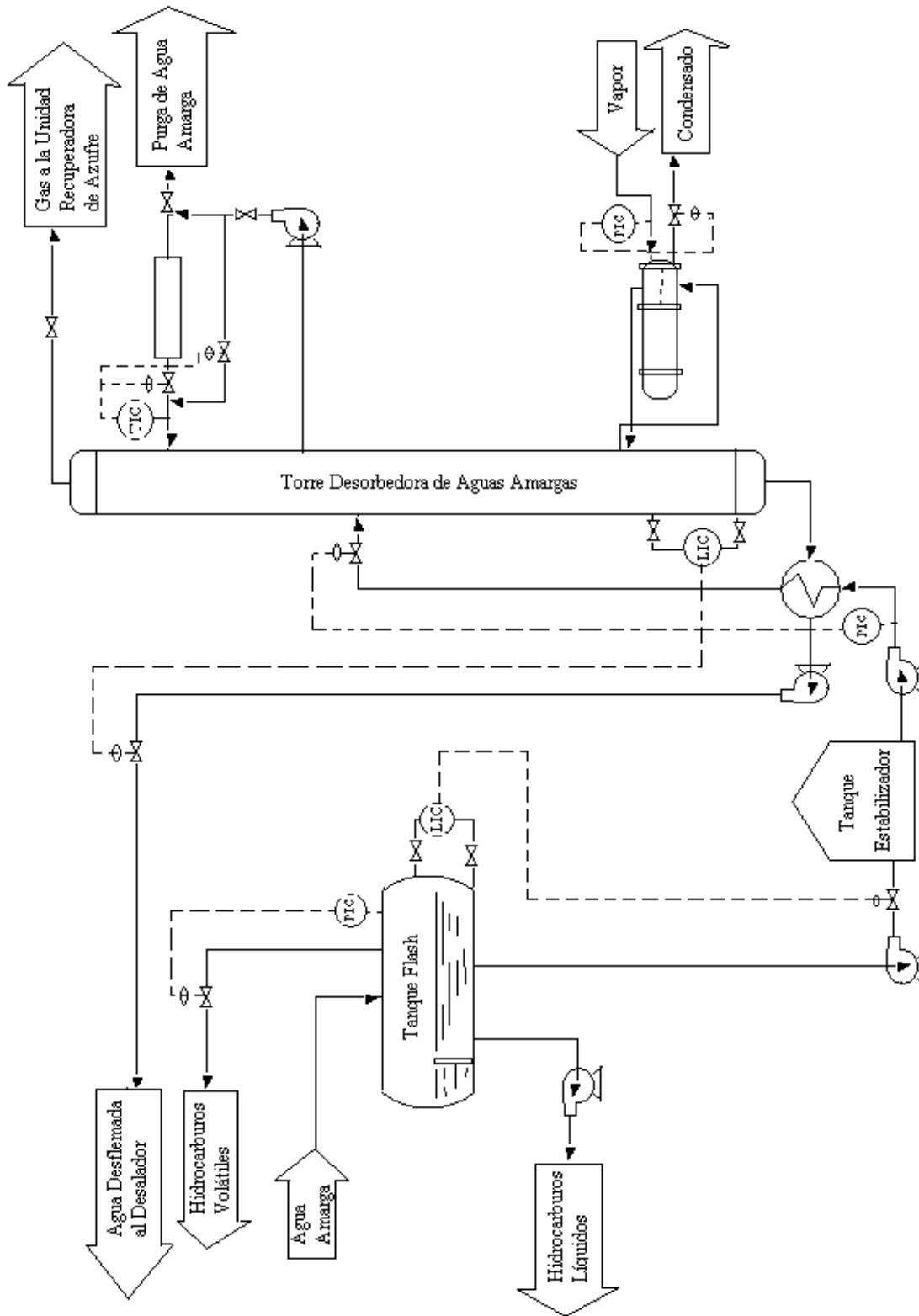


Figura 2.- Diagrama de Flujo de Proceso de la desorción de aguas amargas (Armstrong et al., 1996).

Por otra parte, el agua amarga se envía a un tanque de almacenamiento de aguas amargas, que por lo general es operado al 60 % de su capacidad, incrementando el tiempo de residencia, lo que permite: remover los hidrocarburos adicionales, y maximizar el mezclado de las aguas amargas para disminuir las fluctuaciones en la composición de alimentación causadas por las diversas fuentes de aguas amargas en la Refinería. La composición de las aguas amargas depende del tipo de crudo, de las condiciones del proceso y de la operación del mismo. Un cambio significativo en la composición de las aguas amargas provoca una pobre operación del proceso, lo que se puede reflejar en las especificaciones del producto (Armstrong et al., 1996).

Del tanque de almacenamiento, el agua amarga es bombeada al desorbedor de aguas amargas (sour water stripper). Aquí el agua amarga es calentada por medio de un intercambiador de calor.

Como el agua amarga es alimentada por el domo de la torre, el sulfuro de hidrógeno y el amoniaco son extraídos por el vapor que entra por el fondo de la torre. En vez de adicionar más agua a la torre introduciendo vapor “fresco”, un rehervidor es usado para que las aguas amargas alcancen su punto de ebullición y se opere en condiciones de baja presión. El sulfuro de hidrógeno, el amoniaco y el vapor se elevan por la torre hasta la sección de enfriamiento.

Los gases fluyen a presión controlada por un sistema de baja presión y son llevados a la unidad de recuperación de azufre. El agua libre de sulfuro de hidrógeno y amoniaco es recolectada en el fondo de la torre y fluye a través de un intercambiador de calor en donde es enfriada, para finalmente ser reutilizada o descargada. A este efluente se le conoce con el nombre de agua desflemada, la cual contiene cantidades elevadas de materia orgánica, en específico compuestos derivados del fenol y material nitrogenado (Armstrong et al., 1996).

Las variables que afectan el proceso de extracción de sulfuro de hidrógeno y amoníaco son tres: la velocidad del vapor, la presión de la torre y el pH del agua amarga.

En caso de que el agua desflemada resultante, contenga una concentración muy alta de compuestos fenólicos se utiliza un proceso de extracción por disolventes, para recuperar estos compuestos. Sin embargo, no todos los compuestos fenólicos son extraídos y queda un remanente de estos, imposibilitando la descarga o la reutilización de este efluente.

1.1.3 DERIVADOS FENÓLICOS

Los fenoles o derivados fenólicos son todas aquellas sustancias hidroxiderivados del benceno. Existe una amplia variedad de estos compuestos. Bajo esta definición queda incluido el fenol propiamente dicho, los fenoles di y trihídricos, los ácidos hidrobenczoicos, aminofenoles, clorofenoles, nitrofenoles, etc.

Los monometil derivados del fenol, o los monohidroxiderivados del tolueno, son conocidos como cresoles, los cuales se extraen del alquitrán de carbón o se encuentran en fracciones del petróleo. Los clorofenoles se obtienen por cloración directa del fenol, en esta categoría se encuentra el pentaclorofenol (PCP) y el tetraclorofenol (TCP) que se utilizan en la preparación de plaguicidas, en la industria de la pulpa del papel y en los conservadores de madera. Como se había mencionado antes, los clorofenoles se pueden formar durante el proceso de desinfección de las aguas residuales con cloro.

Tanto los cresoles como los clorofenoles están contemplados en la normatividad mexicana e internacional, como residuos peligrosos y como sustancias altamente tóxicas.

El fenol y los fenoles sustituidos tienen un tiempo de vida media de descomposición entre 2 y 72 días, son extremadamente tóxicos a la vida acuática, además presentan un fuerte y desagradable olor; son irritantes para los ojos, las membranas mucosas y la piel; por simple absorción causan convulsiones, afectan el hígado y los riñones. La absorción por la piel de estos compuestos puede en algunos casos conducir a la muerte. Considerando lo anterior, se hace evidente que las descargas de aguas residuales que presentan una concentración elevada de estos contaminantes provocan efectos adversos en los ecosistemas, por lo que es necesaria la eliminación completa del fenol de las aguas residuales antes de que sean vertidas a los cursos naturales. La legislación ambiental ha sido estricta al respecto.

Para el caso de la normatividad mexicana, en la NOM-052-SEMARNAT-1993 se consideran como residuos peligrosos aquellos que contengan fenol o compuestos derivados del fenol.

En la legislación europea la Directiva 91/689/CE relativa a los residuos peligrosos, considera a los residuos que están constituidos por fenol y compuestos derivados del fenol como peligrosos; en la Directiva 96/61/CE referente a contaminantes del agua, se hace mención a los compuestos organohalogenados (clorofenoles) y sustancias que puedan dar origen a compuestos de esta clase (fenoles); mientras que en el Reglamento (CE) N° 166/2006 referente a la Directiva 96/61/CE se menciona específicamente el control de las emisiones anuales de pentaclorofenol y de los compuestos derivados del fenol.

En cuanto a la legislación norteamericana, la EPA (Environmental Protection Agency) también considera al fenol y a los compuestos derivados del fenol como residuos peligrosos (título 40: Protección ambiental, Capítulo I: Agencia de protección ambiental, Parte-261: Listado e identificación de residuos peligrosos).

1.2 OXIDACIÓN QUÍMICA

Por definición, la oxidación química es un proceso en el cual se aumenta el estado de oxidación de una sustancia; por el contrario, la reducción química es un proceso en el cuál se disminuye el estado de oxidación.

El objetivo de la oxidación química en el tratamiento de aguas residuales es convertir ciertas sustancias químicas nocivas en sustancias que no sean peligrosas. Estas sustancias incluyen:

- ❖ Sustancias inorgánicas, por ejemplo: Mn^{2+} , Fe^{2+} , $(SO_3)^{2-}$.
- ❖ Sustancias orgánicas, por ejemplo: fenoles, aminas, ácidos húmicos, compuestos que dan sabor, olor, color, otros compuestos tóxicos, bacterias y algas.

La oxidación química aparece como una de las soluciones para cumplir con la legislación con respecto a la descarga de agua en un determinado cuerpo receptor y es considerada económicamente viable como una etapa previa al tratamiento biológico, en donde se degraden los compuestos no biodegradables, que inhiben este tipo de procesos (Rodríguez, 2003).

En general, la oxidación química presenta beneficios para ser usada en la transformación de compuestos no-biodegradables en los siguientes casos:

- i. Como un pretratamiento para reducir la toxicidad de los efluentes que puedan causar problemas de inhibición de la biomasa de un tratamiento biológico.
- ii. Como un tratamiento final para ajustar el efluente a las condiciones deseadas en una descarga.

Un parámetro de referencia en un proceso de oxidación química es la Demanda Química de Oxígeno (DQO). Únicamente aguas con un contenido relativamente bajo de DQO (≤ 5000 mg/L) pueden ser tratados mediante este tipo de procesos pues contenidos mayores de DQO requieren un consumo excesivo de reactivos, lo que implica un gasto mayor (Rodríguez, 2003).

La degradación química de compuestos orgánicos resistentes puede tomar varias formas:

- Degradación primaria en la cual ocurre un cambio estructural en el compuesto primario, resultando en una biodegradabilidad mejorada.
- Degradación aceptable, en la cuál la degradación ocurre hasta un punto en donde la toxicidad es reducida.
- Degradación última, la que resulta de una degradación completa a CO_2 y H_2O y otros compuestos orgánicos.

El esquema de pretratamiento puede ser aplicable a situaciones donde los componentes del afluente son primariamente resistentes o inhibirán seriamente o impedirán el tratamiento biológico. El esquema de postratamiento será aplicado cuando los compuestos resistentes no son tóxicos y no inhibirán significativamente el tratamiento biológico. Estos compuestos pasarán a través del sistema mientras que los compuestos biodegradables serán removidos.

El oxidante puede ser colocado luego en condiciones óptimas de uso para degradar parcialmente los compuestos resistentes, los cuales se transformarán en biodegradables y podrán ser reciclados al proceso biológico.

Los procesos de oxidación química se pueden clasificar en dos tipos:

- Tratamientos Químicos Clásicos o Procesos de Oxidación Directa.
- Procesos de Oxidación Avanzada (AOP).

La diferencia entre procesos de oxidación directa y procesos de oxidación avanzada es bastante arbitraria, pero se ha reservado la denominación de “avanzados” para los procesos basados en la generación de radicales hidroxilo (HO•) en su versión más restrictiva.

La Tabla 1 resume alguna de las características más importantes de los procesos de oxidación directa haciendo énfasis en sus limitaciones.

Tabla 1. Condiciones y limitaciones de los procesos de Oxidación Directa (Rodríguez et al., 2006).

TRATAMIENTO	CONDICIONES	RENDIMIENTO
Incineración	> 800 °C	>99 %
Limitaciones: Si el poder calorífico es inferior a 3000 kJ/kg (>200 g/L DQO) es necesario utilizar un combustible adicional		
Oxidación Húmeda no Catalítica	150-350 °C 20-200 bar	75-90 %
Limitaciones: DQO inicial de 500-15000 mg/L Condiciones muy enérgicas No se alcanza mineralización completa		
Oxidación Húmeda Catalítica	120-250 °C 5-25 bar	75-99%
Limitaciones: DQO inicial >10000g/L El proceso es muy dependiente del tipo de catalizador La estabilidad de algunos catalizadores no es satisfactoria		
Oxidación Húmeda Supercrítica	400-650 °C > 250 bar	>99.9 %
Limitaciones: DQO inicial > 50 g/L El medio de reacción es corrosivo La deposición de sales puede bloquear los equipos Los compuestos que contienen oxígeno mineralizan con dificultad		

1.2.1 PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

Los Procesos de Oxidación Avanzada (AOP, Advanced Oxidation Processes) se definen como “aquellos procesos de oxidación que implican la generación de radicales hidroxilo en cantidad suficiente para interaccionar con los compuestos del medio”. Se trata de una familia de métodos que utilizan la elevada capacidad oxidante de los radicales HO• y que se diferencian entre si en la forma en la que los generan.

En los Procesos de Oxidación Avanzada se emplean oxidantes (químicos) para reducir los niveles de materia orgánica en términos de Carbón Orgánico Disuelto (COD) y de la Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO), y para remover tanto compuestos orgánicos como inorgánicos oxidables. El proceso puede oxidar completamente materiales orgánicos hacia dióxido de carbono y agua, aunque esto no suele ser necesario para operar el proceso a esos niveles de tratamiento.

Los AOP generalmente son aplicados en pequeña o mediana escala y especialmente en donde los métodos convencionales pierden eficiencia; generalmente pueden usarse solos o combinados entre ellos, pudiendo ser aplicados también a contaminantes de aire y suelos (Forero et al., 2005).

La Figura 3 muestra una clasificación de las diferentes tecnologías existentes para el tratamiento de contaminantes orgánicos en agua. Se consideran la mayoría de contaminantes orgánicos que aparecen normalmente disueltos en agua y las industrias que típicamente las producen.

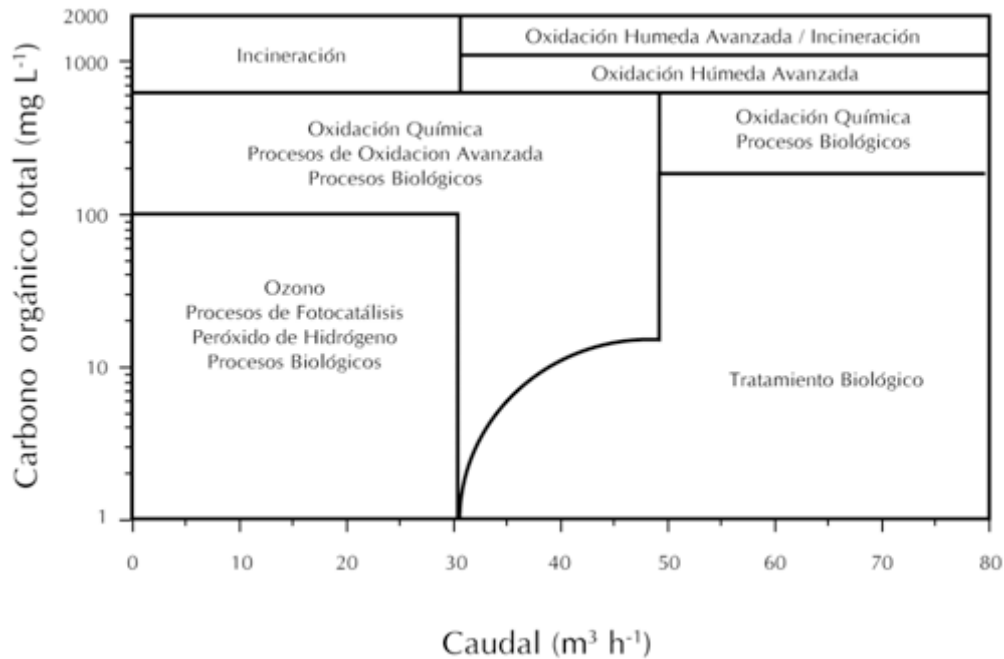


Figura 3.- Tecnologías para el tratamiento de contaminantes orgánicos en agua (Glaze et al., 1987).

Las principales ventajas de los AOP sobre los procesos físicos o biológicos, son:

- Operabilidad del proceso; operan en rangos donde los sistemas convencionales no son factibles.
- Transforman y destruyen el contaminante hasta la mineralización.
- Son muy útiles para contaminantes refractarios que resisten otros métodos de tratamiento, principalmente el biológico.
- Ausencia de subproductos que requieran un tratamiento posterior.
- Aumentan la biodegradabilidad.

Los AOP se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes debido a que involucran la generación y uso de especies transitorias con un elevado poder oxidante como el radical hidroxilo ($\text{HO}\bullet$). Este radical puede ser generado por varios medios y es altamente efectivo para la oxidación de materia orgánica, en especial aquella que no es biodegradable (Huang et al., 1993).

La versatilidad de los AOP se ve acrecentada por el hecho de que ofrecen distintos caminos posibles de producción de radicales $\text{HO}\bullet$. Los más comunes utilizan combinaciones de ozono (O_3), peróxido de hidrógeno (H_2O_2), radiación ultravioleta y fotocatalisis. Una consecuencia de la elevada reactividad del agente oxidante es que los AOP se caracterizan también por su baja selectividad; pero lo que en un proceso de producción puede ser una desventaja, es sin embargo una característica deseable en el caso de la eliminación de contaminantes en aguas residuales.

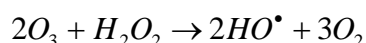
1.2.1.1 Ozonación

El ozono es inestable en agua: tiende a descomponerse en una secuencia de reacciones que generan radicales entre los que se encuentra el radical hidroxilo. La oxidación de los compuestos orgánicos contenidos en el efluente se produce por la combinación de dos mecanismos: la vía directa que representa la reacción entre la molécula orgánica y el ozono disuelto, y la vía indirecta, mediante la cual los radicales hidroxilo actúan como oxidantes. La principal desventaja del proceso, como todos los que implican la utilización de ozono, es el costo de su generación mediante descarga eléctrica. Una desventaja inherente al medio es que los aniones carbonato y bicarbonato, abundantes en muchas aguas residuales y naturales, son agentes neutralizantes de radicales que reaccionan con los hidroxilos del medio para formar radicales carbonato o bicarbonato que no intervienen en reacciones de mineralización de materia orgánica.

Una elevada alcalinidad del agua es un motivo para optar por técnicas menos sensibles a la neutralización de radicales. Más adelante, se explica con más detalle este proceso.

1.2.1.2 Ozonación con peróxido de hidrógeno (O_3/H_2O_2) y ($O_3/H_2O_2/OH^-$)

La adición de peróxido de hidrógeno combinado con el ozono provoca la iniciación de un ciclo de descomposición que resulta en la formación de un mol de radicales hidroxilo por cada mol de ozono que se descompone (Staehelin, 1982):



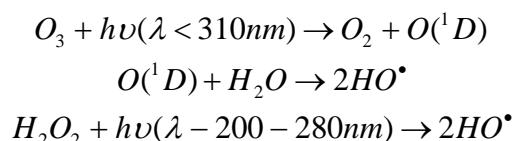
La ozonación con peróxido de hidrógeno se basa principalmente en la degradación indirecta por vía radicalaria. Los resultados indican que el óptimo de operación en la degradación de la materia orgánica tiene lugar para una dosis de peróxido de hidrógeno de entre un tercio y la mitad en peso respecto al ozono y debe ser precisada mediante datos experimentales para cada aplicación en concreto (Rodríguez et al., 2006).

1.2.1.3 Métodos ozono-ultravioleta (O_3/UV), (H_2O_2/UV) y ($O_3/H_2O_2/UV$)

La foto-oxidación directa con radiación UV da fundamento a una tecnología de degradación de contaminantes orgánicos siempre que éstos absorban dicha radiación y lo hagan con una especificidad razonable en comparación con otros compuestos presentes en el medio.

Desafortunadamente, la absorbancia de la mayoría de los contaminantes orgánicos es baja y las reacciones fotoquímicas que se originan tienden a generar mezclas complejas de productos intermedios en lugar de la mineralización del contaminante.

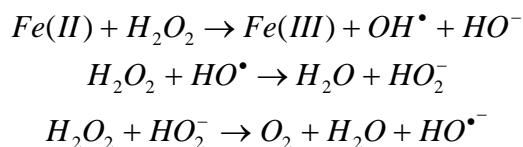
La velocidad de las reacciones fotoquímicas con la materia orgánica puede incrementarse mediante la adición al medio de ozono, peróxido de hidrógeno o mezclas de ambos, debido a que se trata de compuestos que al absorber luz ultravioleta se descomponen para originar radicales. Tanto la fotólisis de ozono como del peróxido de hidrógeno originan radicales hidroxilo:



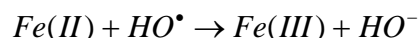
El proceso, sin embargo, resulta eficiente sólo cuando el propio compuesto orgánico que se desea degradar absorbe también radiación ultra violeta, con velocidades de degradación mucho menores en caso contrario. El proceso de oxidación en presencia de ozono y radiación ultravioleta se inicia a partir de la fotólisis de ozono y el papel que desempeña el peróxido de hidrógeno está limitado a la generación del radical hidroxilo por reacción directa con el ozono disuelto, acelerando por lo tanto su descomposición. La eficacia del uso combinado de peróxido de hidrógeno y ozono con radiación ultravioleta supone una mayor velocidad de degradación de ciertos compuestos orgánicos refractarios, con la desventaja de que el costo de la producción de radiación y de los reactivos es elevado y la dosificación del peróxido de hidrógeno presenta un óptimo que es preciso establecer en cada caso como en el sistema (O₃/H₂O₂) (Rodríguez et al., 2006).

1.2.1.4 Peróxido de hidrógeno y catalizador (H₂O₂/Fe²⁺)

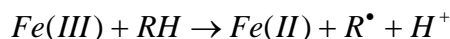
La interacción entre el peróxido de hidrógeno y las sales de hierro se conoce desde el descubrimiento del reactivo de Fenton por H. J. H. Fenton en 1894. Se trata de un sistema catalítico homogéneo en el cuál una sal de hierro, habitualmente FeSO₄, genera radicales gracias a la interacción del peróxido de hidrógeno con la forma reducida, Fe(II). El mecanismo es el siguiente:



La interacción con la forma reducida del hierro genera en última instancia radicales hidroxilo, aunque éstos pueden intervenir también en la oxidación directa del hierro:



La regeneración de la forma reducida se produce normalmente mediante la intervención de un compuesto orgánico del medio:



La velocidad de generación de radicales está determinada por la reacción del Fe(II) con el peróxido de hidrógeno, por lo que la concentración de hierro limita la velocidad de oxidación. Típicamente las relaciones Fe: H₂O₂ están en el rango de 1-10 % ya que para cargas de catalizadores menores, la velocidad de reacción es demasiado baja. El rango de aplicabilidad de la técnica está limitado también por el pH del medio. El pH óptimo se sitúa en el intervalo 3-6 y la pérdida de eficacia en medio básico se relaciona con la transición del hierro de la forma ferrosa hidratada a especies férricas coloidales, bajo las cuales el hierro descompone el peróxido de hidrógeno en oxígeno y agua, pero sin promover la formación de radicales.

El reactivo de Fenton es eficaz esencialmente como pretratamiento cuando la carga orgánica es superior a 500 mg/L de DQO, en corrientes más diluidas la selectividad disminuye (Rodríguez et al., 2006).

1.2.1.5 Foto-Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$)

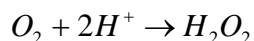
El proceso foto-Fenton es un tratamiento homogéneo fotocatalítico basado en la producción de radicales hidroxilo mediante el reactivo de Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$). La velocidad de degradación de contaminantes orgánicos con sistemas Fenton resulta notablemente acelerada por la irradiación con luz Ultravioleta-Visible (longitudes de onda mayores a 300 nm). En estas condiciones, la fotólisis de complejos Fe(III), permite la regeneración de la forma reducida del catalizador favoreciendo el ciclo catalítico que se indicó anteriormente (Rodríguez et al., 2006).

1.2.1.6 Oxidación avanzada con ultrasonidos (O_3/US y $\text{H}_2\text{O}_2/\text{US}$)

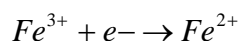
Recientemente se ha descrito el uso de ultrasonidos como fuente de energía para la degradación de compuestos orgánicos en medio acuoso. Los ultrasonidos generan burbujas de cavitación que crecen durante los ciclos de compresión-descompresión hasta alcanzar un tamaño crítico desde el cual implotan transformando la energía en calor. En el interior de las burbujas de cavitación, las condiciones de temperatura y presión pueden alcanzar los 5000 °C y 1000 bar, condiciones en las cuales incluso las moléculas de agua se descomponen generando radicales $\text{HO}\cdot$ y $\text{H}\cdot$. Los radicales formados pueden recombinarse de la misma forma o reaccionar con sustancias presentes en el medio de reacción originando su degradación en el caso de tratarse de moléculas orgánicas complejas. La eficacia de los ultrasonidos es mayor cuanto más elevada sea su frecuencia. En cualquier caso, los radicales pueden escapar de las burbujas de cavitación difundiéndose hacia el seno de la fase y favoreciendo la extensión de la oxidación. Obviamente, la generación de radicales se facilita si en el medio existen moléculas que se rompan con facilidad tales como ozono o peróxido de hidrógeno. Sin embargo, la generación de ultrasonidos es costosa y el método está aún en sus primeras fases de desarrollo lejos de una posible aplicación comercial (Rodríguez et al., 2006).

1.2.1.7 Métodos electroquímicos

Los procesos electroquímicos para la oxidación de contaminantes orgánicos se basan en la utilización de energía eléctrica para romper los enlaces de las moléculas. Se clasifican como procesos avanzados de oxidación por que los electrones se transfieren al compuesto orgánico en último extremo mediante la intervención de radicales hidroxilo. La principal ventaja de este tipo de procesos es evitar la introducción de reactivos en disolución. En la oxidación anódica, los compuestos orgánicos se oxidan mediante los radicales hidroxilo generados en un ánodo a partir de la oxidación de moléculas de agua. En la oxidación electroquímica, los compuestos orgánicos reaccionan con oxidantes moleculares generados electroquímicamente, como el peróxido de hidrógeno que se produce en cátodos, por ejemplo de grafito, a partir de oxígeno disuelto en el medio:



La capacidad oxidativa del peróxido de hidrógeno puede incrementarse en medio ácido con la introducción de una sal de Fe(II) de una forma similar a la que se describió al tratar el reactivo de Fenton. En este caso, a las vías ya descritas para la regeneración del catalizador a partir del Fe(III), se une la reducción catódica directa:



El proceso descrito se conoce como Electro-Fenton y, en caso de que se combine con aportación de radiación ultravioleta, Foto-Electro-Fenton. El ánodo suele ser de Pb/PbO₂ o de platino. Este tipo de procesos presenta como desventaja fundamental su elevado costo en comparación con otros procesos de oxidación avanzada. Además es necesario convertir el efluente en conductor por lo que suele ser necesario agregar una sal (Rodríguez et al., 2006).

Una aplicación adecuada de los AOP a tratamientos de agua residual debe considerar que estos hacen uso de reactivos caros como el ozono, o difíciles de manejar como el peróxido de hidrógeno, por lo que los costos de capital y de operación son más altos comparados con los tratamientos biológicos y por ello se debe justificar plenamente su aplicación (Andreozzi et al., 1999). Su máximo potencial se explota cuando se consiguen integrar con otros tratamientos, como la adsorción o los tratamientos biológicos, a fin de conseguir la máxima economía de oxidante.

1.3 OZONACIÓN

El ozono (O_3) es una forma alotrópica del oxígeno, es un gas azul inestable de olor característico penetrante al cuál le debe su nombre. Este es derivado de la palabra griega “ozein”, que significa “que huele”. Fue descubierto por van Marun en 1785.

Debido a su inestabilidad, el ozono debe ser generado en sitio para su aplicación; es producido comercialmente a partir de aire seco u oxígeno mediante descargas eléctricas de alto voltaje (4,000-30,000 V), usando tubos o platos dieléctricos, siendo lo más común el empleo de tubos horizontales.

El ozono se forma fotoquímicamente en la atmósfera de la tierra, pero en la biosfera se encuentra en muy bajas concentraciones (Vázquez, 1996). Una concentración de ozono arriba de 0.25 ppm se considera que puede comprometer la salud del hombre, mientras que niveles arriba de 1.0 ppm son extremadamente peligrosos. En la Tabla 2 se muestra que el ozono puede ser nocivo e incluso mortal, a medida que aumenta la concentración de éste en el ambiente.

Tabla 2.- Toxicidad del ozono (Montes, 2000).

Nivel	Concentración (mg/L)	Tiempo de Exposición	Efecto
Aceptable	0.01-0.4	Varias horas	Olor
	0.1	8 horas	Irritación en ojos, nariz y garganta
	> 0.1	Pocos minutos	Dolor de estomago
	0.250-0.5	2-5 horas	Respiración disminuida
	0.3	Máx. 15 minutos	Función pulmonar reducida
Peligroso	0.4	2 horas	Disminuye la función de los pulmones
	> 0.6	2 horas	Tos y dolor de pecho
	1.0	1-2 horas	Irritación de los pulmones, fatiga
	> 1.5	2 horas	Habilidad reducida para pensar claramente y cansancio que podría durar hasta 20 semanas, severa irritación de los pulmones
	9	Intermitente	Neumonía severa
Crítico	10	10 horas	Inmediatamente peligroso a la vida humana
	11	15 horas	Inconciencia rápida
	50	30 horas	Riesgo fatal

El ozono es extremadamente corrosivo, por lo que los materiales que se encuentren cerca de él deben ser cuidadosamente seleccionados. La porcelana y el vidrio no reaccionan con el ozono, el PVC es comúnmente utilizado aunque se sospecha que existe alguna reacción, resultando en pérdida de ozono. La Tabla 3 presenta potenciales de oxidación para distintas especies, se observa que el ozono está colocado en la cuarta posición mientras que el radical (OH•) es el oxidante más potente solo después del flúor.

Tabla 3.- Potenciales redox de algunos agentes oxidantes (Skoog, 2005).

Especie	Eo (V, 25 °C)	Especie	Eo (V, 25 °C)
Flúor	3.03	Radical perhidróxilo	1.70
Radical hidroxilo	2.80	Permanganato	1.68
Oxígeno atómico	2.42	Dióxido de cloro	1.57
Ozono	2.07	Ácido hipocloroso	1.49
Peróxido de hidrógeno	1.78	Cloro	1.36

La solubilidad del ozono en agua es un factor limitante que tiene grandes efectos sobre el proceso de ozonación. A 20 °C la solubilidad del ozono es de sólo 570 mg/litro; mientras que el ozono es más soluble que el oxígeno, el cloro es veinte veces más soluble (White, 1978). Se debe tener en cuenta que por su estado gaseoso, a diferencia de un oxidante totalmente miscible con el agua como el peróxido de hidrógeno, la ozonación involucra procesos de transferencia de la molécula gaseosa a la fase acuosa, existiendo entonces limitaciones de transferencia de masa. Por consiguiente, se minimizan estas limitaciones incrementando el área y el tiempo de contacto entre las fases.

En el tratamiento de las aguas residuales el ozono tiene fundamentalmente una serie de aplicaciones entre las que destacan:

- Desinfección
- Reducción de color y olor
- Disminución de turbidez
- Eliminación de hierro y manganeso
- Oxidación de fenoles y cianuro

A pesar de que el ozono es un poderoso oxidante, su aplicación al tratamiento de aguas residuales ha sido lenta debido a que sus costos de capital y energía son relativamente altos comparados con la cloración.

Sin embargo, y a pesar de los obstáculos antes mencionados la ozonación se ha mantenido como una técnica vigente, en particular para el tratamiento de aguas residuales. La tecnología para la destrucción de las sustancias inorgánicas y orgánicas en el agua no ha seguido el ritmo de los cada vez más complejos problemas de contaminación del agua que surgen de: la mayor carga, nuevos productos, y nuevas fuentes de entrada de contaminantes en el medio ambiente, además de un marco regulatorio más estricto en materia ambiental. La creciente tendencia hacia la reutilización del agua y el hecho de que algunos contaminantes altamente tóxicos pueden ser refractarios a los métodos convencionales de tratamiento ha estimulado la investigación en nuevos tratamientos, incluyendo la ozonación (Cheremisinoff, 1993).

La cloración ha sido ligada a la formación de compuestos organohalogenados en general, y trihalometanos (THM) en particular (cloroformo, bromo diclorometano, cloro dibromometano y bromoformo, entre otros), que son considerados compuestos altamente tóxicos. Cuando en el agua existen los precursores adecuados, la cloración da lugar a la aparición de compuestos orgánicos clorados, muchos de los cuales tienen poder tóxico y mutagénico, aunque a largo plazo, lo que ha obligado en muchos casos a modificar el sistema de tratamiento de agua. El principal sustrato para la formación de trihalometanos son los ácidos húmicos y fúlvicos, que contienen estructuras fenólicas. Estos se rompen y liberan fenol.

Se ha demostrado que el fenol reacciona con el cloro y da lugar a THM, que son compuestos simples de un carbono que contienen halógenos, principalmente bromo y cloro (García, 2003).

El desarrollo del ozono, por otro lado, se perfila como una alternativa para obtener efluentes de mayor calidad debido a su alto potencial de oxidación y a que la ozonación no genera subproductos peligrosos que deban ser eliminados, además, las sustancias húmicas pueden ser oxidadas mediante ozonación. Bajo ciertas condiciones se puede obtener una reducción significativa en la formación de THM cuando el ozono es aplicado un paso antes de la cloración.

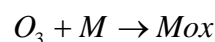
1.3.1 REACTIVIDAD DEL OZONO

El ozono en solución acuosa puede reaccionar con la mayoría de contaminantes que están en las aguas residuales de dos diferentes maneras:

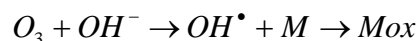
1. Por reacción directa del ozono molecular (O_3).
2. Por reacción indirecta, de las especies formadas por la descomposición del ozono en agua (Masten y Davies, 1994).

Estas dos reacciones básicas del ozono en agua se ilustran a continuación:

Reacción Directa:



Reacción por tipo de Radical:



Donde:

M:= Contaminante

Mox:= Contaminante oxidado

1.3.1.1 Acción directa

Las formas de resonancia de la molécula de ozono se muestran en la Figura 4 (Langlais et al., 1991):

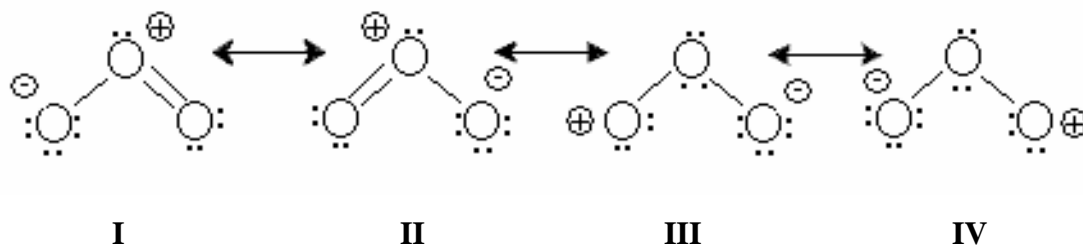


Figura 4.- Formas de resonancia de la molécula de ozono.

La alta reactividad del ozono puede ser atribuida a la configuración electrónica de la molécula. La ausencia de electrones en uno de los átomos de oxígeno de los extremos, en alguna de las estructuras de resonancia, confirma el carácter electrofílico del ozono. Por el contrario, el exceso de carga negativa presente en otro átomo de oxígeno imparte un carácter nucleofílico. Estas propiedades hacen que el ozono sea un compuesto extremadamente reactivo (Beltrán, 2004).

La estructura molecular del ozono favorece los mecanismos de oxidación directa. Estas reacciones pueden ser divididas en tres categorías:

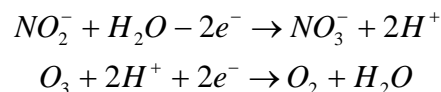
- Reacciones de Oxidación-Reducción
- Reacciones de Cicloadición Dipolar
- Reacciones de sustitución Electrofílica

Es posible un cuarto tipo de reacción por medio de adición nucleofílica, sin embargo, este tipo de reacción sólo ha sido confirmado para sistemas no acuosos.

Reacciones de Oxidación-Reducción

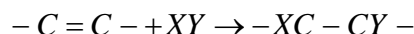
Las reacciones redox están caracterizadas por la transferencia de electrones de una especie (reductor) a otra (oxidante). El carácter oxidante o reductor de las especies está dado por el potencial redox estándar. Como se puede observar en la Tabla 3, el ozono es una de las especies que tiene mayor potencial de oxidación. Debido a esto, la molécula de ozono tiene una alta capacidad para reaccionar con numerosos compuestos por medio de este tipo de reacción.

La reacción del ozono con nitrito es un buen ejemplo. Las dos semi reacciones son:



Reacciones de Cicloadición

Las reacciones de adición son aquellas que resultan de la combinación de dos moléculas para dar una tercera. Una de las moléculas usualmente comparte más de dos electrones (por ejemplo, compuestos insaturados como olefinas que tienen doble enlace) y la otra molécula tiene carácter electrofílico. Como regla general el siguiente esquema corresponde a una reacción de adición:



En la práctica, puede haber diferentes tipos de reacciones de adición, como la que existe entre el ozono y los compuestos olefínicos. Este tipo de reacciones siguen el mecanismo de Criegee, y constituyen un claro ejemplo de reacciones de cicloadición. Como se muestra en la Figura 5 el mecanismo de Criegee tiene 3 pasos. En el primer paso, se forma un anillo de cinco miembros que es sumamente inestable.

Éste se rompe en el segundo paso, y finalmente en el tercer paso reacciona de diferentes maneras, dependiendo del solvente donde se esté llevando a cabo la reacción, de las condiciones experimentales, y de la naturaleza del compuesto olefínico.

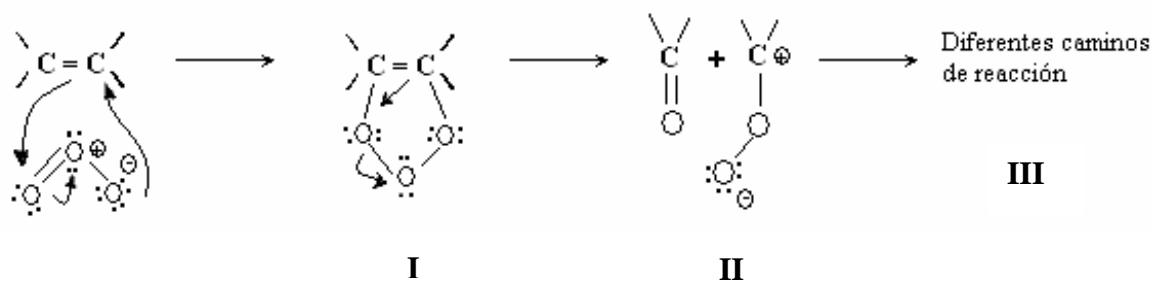


Figura 5.- Mecanismo de Criegee (Beltrán, 2004).

Reacciones de Substitución Electrofílica

En estas reacciones, un agente electrofílico (como el ozono) ataca una posición nucleofílica de una molécula orgánica (por ejemplo, un compuesto aromático), resultando en la sustitución de una parte de la molécula. Este tipo de reacción es la base de la ozonación de compuestos aromáticos, como los fenoles. Los compuestos aromáticos son más propensos a sufrir reacciones de sustitución electrofílica que reacciones de cicloadición, debido a la estabilidad del anillo aromático. Una importante consideración es la presencia de grupos sustituyentes en la molécula aromática. Estos grupos afectan fuertemente la reactividad del anillo aromático con el agente electrofílico, y dependiendo de la naturaleza del sustituyente se activa o desactiva el anillo aromático para la reacción de sustitución electrofílica. Los grupos activadores promueven la sustitución de los átomos de hidrógeno en las posiciones orto y para, con respecto a estos grupos, mientras que los grupos desactivadores facilitan la sustitución en la posición meta.

La Tabla 4 muestra el efecto de diferentes grupos sustituyentes en la reacción electrofílica de la molécula de benceno.

Tabla 4.- Grupos activadores y desactivadores del anillo aromático en la reacción de sustitución electrofílica (Beltrán, 2004).

Grupos	Acción	Importancia
-OH ⁻ , -O ⁻ , -NH ₂ , -NHR, -NR ₂	Activación	Fuerte
-OR, -NHCOR	Activación	Media
-C ₆ H ₅ , -Alquil	Activación	Débil
-NO ₂ , -NR ₃ ⁺	Desactivación	Fuerte
-CHO, -COOH	Desactivación	Media
-F, -Cl, -Br, -I	Desactivación	Débil

Los grupos -OH o los radicales alquilo activan el anillo aromático debido a que tienden a liberar electrones con lo que se estabiliza el carbocatión intermedio. En el caso de la ozonación de fenoles, esta propiedad es particularmente importante debido al fuerte carácter donador de electrones del grupo hidroxilo. En las figuras 6 y 7 se pueden ver las formas de resonancia del carbocatión formado durante la ozonación de fenol.

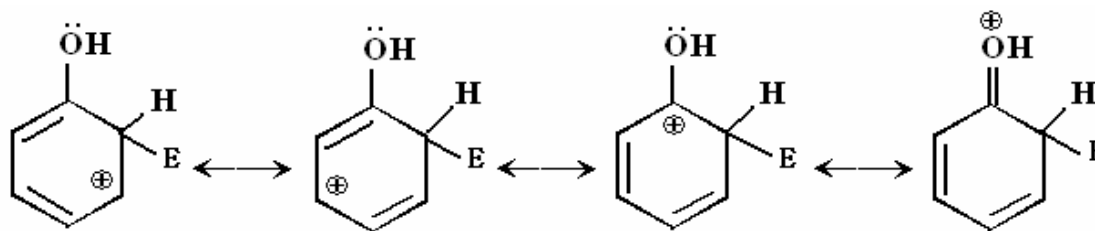


Figura 6.- Formas de resonancia del carbocatión formado durante la ozonación de fenol; ataque en la posición orto (Beltrán, 2004).

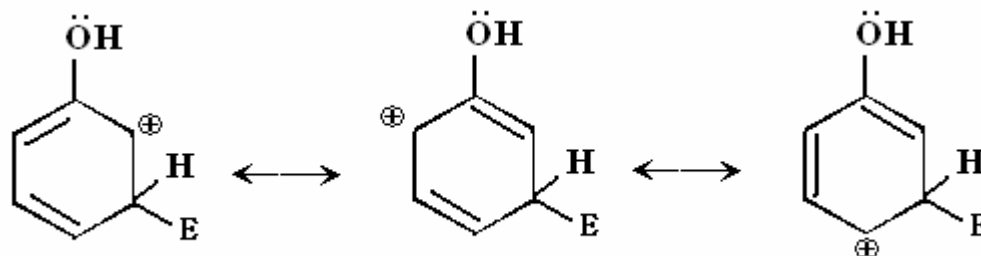


Figura 7. Formas de resonancia del carbocatión formado durante la ozonación de fenol; ataque en la posición meta (Beltrán, 2004).

1.3.1.2 Acción Indirecta

En una reacción que sigue la vía de radicales libres, el mecanismo se basa principalmente en la formación de radicales hidroxilo. En los mecanismos de descomposición del ozono, el radical hidroxilo es el principal responsable de las reacciones indirectas. Este tipo de reacciones, puede iniciarse de distintos modos, con especies tales como HO^- , HO_2^- , HCOO^- , Fe^{2+} , o sustancias húmicas.

Existen tres clases de sustancias que pueden afectar la descomposición o estabilización del ozono en agua: iniciadores, promotores e inhibidores.

Los iniciadores son sustancias capaces de inducir la formación de un ión súper óxido (O_2^-) a partir de una molécula de ozono. Dichos compuestos pueden ser inorgánicos (iones hidroxilo, iones hidroperóxido y algunos cationes) u orgánicos (ácido glioxálico, ácido fórmico o sustancias húmicas).

Los promotores son aquellas especies que son capaces de regenerar el anión súper óxido (O_2^-) a partir de un radical hidroxilo. Los promotores orgánicos más comunes son los compuestos que incluyen grupos arilo, ácido fórmico, ácido glioxálico, alcoholes primarios y ácidos húmicos. Entre los inorgánicos los principales son las especies de fosfatos.

Finalmente, los inhibidores de la descomposición del ozono son aquellos compuestos capaces de consumir radicales OH, sin regenerar al anión súper óxido O_2^- . Los inhibidores más comunes son los iones carbonato y bicarbonato, los grupos alquilo y alcoholes terciarios.

Por lo anterior, podemos suponer que la ozonación es sensiblemente más eficiente en medios alcalinos. La figura 8 muestra un esquema de las principales especies de la descomposición de ozono en agua pura iniciada por iones hidróxido.

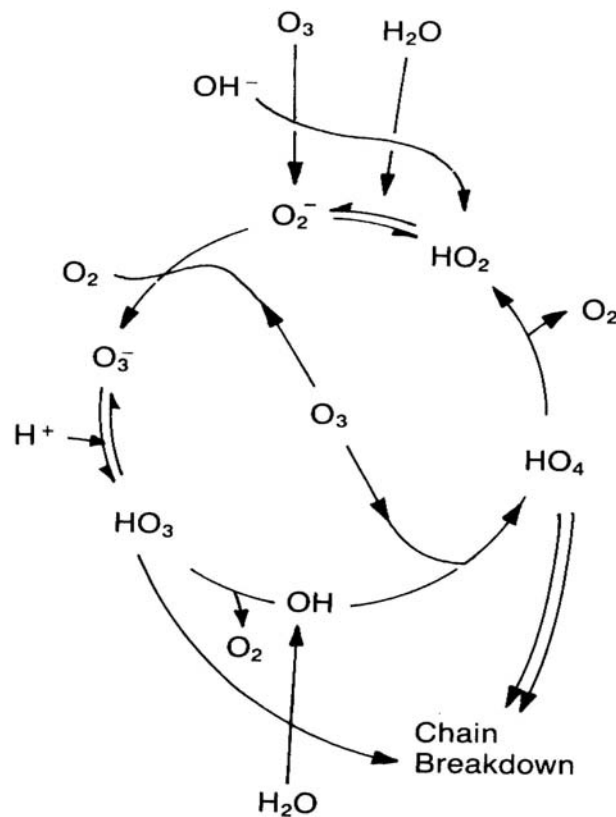


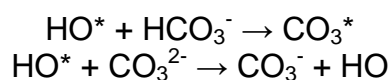
Figura 8.- Esquema de las principales especies de la descomposición de ozono en agua pura, iniciada por iones hidróxido (Glaze et al., 1987).

En la Tabla 5 se muestran las especies de los mecanismos de reacción y descomposición del ozono.

Tabla 5.- Especies de los mecanismos de reacción y descomposición del ozono, y su reactividad (Langlais et al, 1991).

Tipo de Radical	Símbolo	Reactividad
Radical hidroxilo	OH*	Muy reactivo
Ion radical superóxido	O* ₂ ⁻	Activo
Ion radical ozónido	O* ₃ ⁻	Poco reactivo
Ion radical óxido	O* ⁻	Poco activo
Radical hidroperóxido	HO ₂ ⁻	Casi inerte

Este camino indirecto es menos selectivo, ya que las especies formadas tienen gran capacidad oxidante. Existen sin embargo, compuestos refractarios que resisten la mineralización pero gran parte de la materia orgánica reaccionará al combinar las reacciones, dependiendo de la composición del agua tratada, del pH y de la dosis de ozono. Debe tenerse cuidado de no elevar demasiado el pH, debido a la acción competitiva de los iones bicarbonato y carbonato, limitadores de la acción de los radicales HO* según las siguientes reacciones:



Un proceso de radicales libres es menos selectivo que uno de reacción directa. Sin embargo, se realiza a mayor velocidad lo cual es más importante en un proceso de tratamiento de aguas residuales. Por lo tanto, la eliminación de inhibidores es un factor muy importante en el transcurso de la reacción, con el fin de reducir el consumo de ozono.

La ozonación es un buen pretratamiento para procesos biológicos, y versátil para técnicas combinadas. Sin embargo, se debe tener en cuenta que por su estado gaseoso, a diferencia de un oxidante totalmente miscible con el agua como el peróxido de hidrógeno; la ozonación involucra procesos de transferencia de la molécula gaseosa a la fase acuosa, existiendo entonces limitaciones de transferencia de masa (Forero et al., 2005).

1.3.2 PARÁMETROS QUE INFLUYEN EN LA OZONACIÓN

La eficiencia de la reacción de ozonación depende de varios factores, entre los que destacan la composición del agua tratada, el pH, la dosis de ozono alimentada, la temperatura, entre otros.

1.3.2.1 Composición del agua tratada

En los procesos de ozonación, la naturaleza de los compuestos presentes en el agua determinan el grado de reactividad con el ozono. Los compuestos con grupos funcionales específicos (anillos aromáticos, hidrocarburos insaturados, etc.) promueven el ataque del ozono, mientras que otros compuestos (hidrocarburos saturados, alcoholes, aldehídos, etc.) son resistentes al ataque del ozono. Cuando el ozono es aplicado a un agua residual es probable que existan numerosas reacciones en serie y paralelo con el ozono, dependiendo de la complejidad del agua residual. El problema en el estudio de la cinética de ozonación y de la predicción de eficiencia de la ozonación de aguas residuales surge de dos hechos: la alta concentración de compuestos que reaccionan rápidamente con el ozono (fenoles, tintes, algunos surfactantes, etc.) y la presencia de otras sustancias (como sales, carbonatos, etc.).

Por un lado, debido a la alta concentración de compuestos que reaccionan rápidamente con el ozono, la rapidez de ozonación está controlada por la transferencia de masa, y, por otro lado, la presencia de compuestos inhibidores de la descomposición del ozono detienen la rapidez de ozonación indirecta, que es el principal medio de remoción (Beltrán, 2004).

1.3.2.2 Importancia del pH

En sistemas de ozonación el pH generalmente ejerce un efecto positivo en la rapidez de remoción de la DQO. Este efecto es debido a dos factores: el incremento de pH favorece la descomposición del ozono en agua generando radicales hidroxilo, y, la presencia de compuestos disociados que reaccionan rápidamente con el ozono (fenoles). Para el caso de los compuestos fenólicos se ha demostrado (Hoigne y Bader, 1983) que la rapidez de reacción se incrementa a un valor de pH alto debido a la disociación del fenol en iones fenatos.

Es importante no elevar demasiado el valor del pH, debido a la acción competitiva de los iones bicarbonato y carbonato, inhibidores de la acción de los radicales hidroxilo.

1.3.2.3 Influencia de la temperatura

La temperatura no tiene un efecto marcado en los resultados de ozonación del agua residual. Esto se puede observar en distintos trabajos (García, 2000), en donde al variar la temperatura no se ven cambios significativos en la remoción de contaminantes (DQO); esto se puede explicar si se tiene en cuenta que al aumentar la temperatura disminuye la solubilidad del ozono en el agua, y por tanto la cantidad de ozono para reaccionar con la materia orgánica. Por otra parte es conocido que al aumentar la temperatura, aumenta la constante cinética.

Por tanto, con el aumento de la temperatura aumenta la velocidad de reacción pero disminuye la cantidad de ozono en la fase líquida.

El efecto de la temperatura sobre la solubilidad del ozono se muestra en la Tabla 6:

Tabla 6.- Valores de solubilidad de ozono en agua pura, a 1 atmósfera de presión, para diferentes temperaturas (Montes, 2000).

Temperatura del agua (°C)	Solubilidad (g/m ³ H ₂ O / g/m ³ Ozono)
0	0.64
5	0.50
10	0.39
15	0.31
20	0.24
25	0.19
30	0.15
35	0.12

1.3.2.4 Dosis de ozono

La dosis de ozono es uno de los principales parámetros que afectan el proceso de ozonación. La dosis de ozono tiene una influencia directa sobre la remoción de los contaminantes. Diversos estudios se han hecho sobre la dosis adecuada de ozono, sin embargo esta va a depender del efluente, y por tanto del tipo y de la naturaleza de los contaminantes presentes, por lo que la dosis correcta de ozono sólo puede fijarse mediante un ensayo.

1.3.3 SUBPRODUCTOS DE LA OZONACIÓN

La oxidación total de los materiales orgánicos disueltos, hasta convertirlos en dióxido de carbono y agua, en una solución acuosa, por cualquier oxidante es rara. El ozono reacciona con material orgánico natural en el agua y forma subproductos que incluyen formaldehído, acetaldehído, glyoxal, ácidos pirúvico, oxálico, succínico, fórmico, acético y peróxido de hidrógeno (Garrido, 2003).

Los productos generados en la oxidación de fenoles, dependen de la intensidad de la misma. En caso de oxidarse el anillo aromático se tienen difenoles y quinonas. Cuando se rompe el anillo por la acción del ozono se generan ácidos mucónicos y sus derivados, y la ozonólisis de estas sustancias produce ácidos oxálico, glioxálico y fórmico, así como glioxal (Forero et al., 2005).

Independientemente del mecanismo que se presente en la reacción (directo o indirecto), los productos de oxidación son los mismos. Se ha observado en diferentes estudios (Beltrán et al., 2000; Ramírez et al., 2002), que los materiales orgánicos ozonados son en general más biodegradables que los compuestos iniciales, no oxidados (Garrido, 2003).

1.3.4 CINÉTICA DE OZONACIÓN DE AGUAS RESIDUALES

El problema del estudio cinético en aguas residuales se debe a que presentan una matriz de contaminantes muy compleja, los cuales pueden favorecer o inhibir el proceso de ozonación.

La composición química del agua residual determina el potencial de reactividad con el ozono. En estos casos, las limitaciones en la transferencia de masa constituyen el mayor problema, por lo que los dispositivos con los cuales se alimenta el ozono y el área de contacto entre las fases son los principales factores que afectan la tasa de rendimiento de ozonación.

La transferencia de masa de ozono de la fase gas a la fase líquida ha sido determinada por la teoría de la doble-película, que ha sido probada en diversos estudios (Danckwerts, 1970; Charpentier, 1981).

1.3.4.1 Teoría de la doble-película

La teoría de la doble-película asume que cuando dos fases inmiscibles están en contacto, la principal resistencia a la transferencia de masa está localizada en un espesor de capa estacionaria δ muy cerca de la interfase, llamada capa de la película.

En un sistema gas-líquido existen dos películas, una por cada fase. En la mayoría de los casos el gas es burbujado dentro de la fase líquida, por lo que la superficie interfacial está dada por la superficie externa de la burbuja. Los perfiles de concentración del componente gaseoso, en la fase gaseosa y en la fase líquida se pueden observar en la Figura 9:

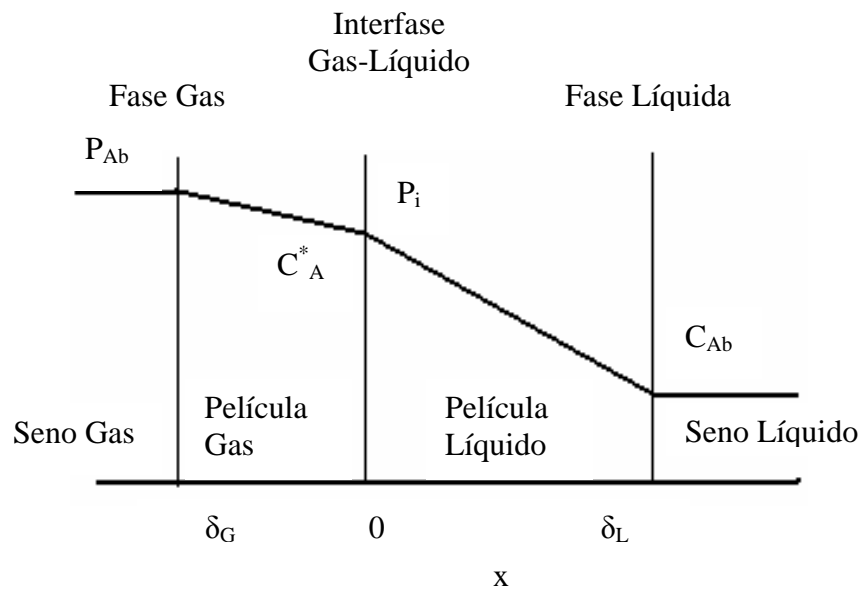


Figura 9.- Perfil de concentración de un componente gaseoso, A, a lo largo de la interfase, durante una absorción física de acuerdo con la teoría de la película.

Toda la resistencia de transferencia de masa es localizada en la película líquida, por lo que la velocidad de absorción de ozono se puede expresar de la siguiente forma:

$$N_{O_3} = \frac{(n_i - n_o) * F_G}{V} \dots\dots\dots(1)$$

1.3.4.2 Cálculo del coeficiente de transferencia de masa $k_L a$

El coeficiente de transferencia de masa puede determinarse a partir de la relación de Roustan et al., (1996), el cuál propone la siguiente relación a partir de mediciones realizadas en cámaras industriales:

$$k_L a = 0.0139 * U_{SG}^{0.82} \dots\dots\dots(2)$$

Donde:

$k_L a$: Coeficiente de transferencia de masa, (min^{-1})

U_{SG} : Velocidad del gas, (m/h)

La velocidad del gas puede expresarse en función del flujo volumétrico del líquido a tratar y el área necesaria, como se muestra en la ecuación 3:

$$U_{SG} = \frac{Q_G}{S} \dots\dots\dots(3)$$

Donde:

Q_G : Flujo volumétrico del gas (m^3/h)

S: Área de la cámara, (m^2)

Para obtener el coeficiente de transferencia de masa individual se debe obtener el área específica, y obtener la razón de $k_L a$, como se muestra a continuación:

$$k_L = \frac{k_L a}{a} \dots\dots\dots (4)$$

Donde:

k_L : Coeficiente de transferencia de masa individual (m/s)

a: Área específica interfacial (m^2/m^3)

1.3.4.3 Determinación de los parámetros cinéticos

El primer paso para el estudio cinético de ozonación de aguas residuales es la determinación de la constante de rapidez. Esto es evidente, sin embargo, el cálculo se complica debido al número de compuestos que constituyen al agua residual. Estrictamente hablando, la ozonación de aguas residuales es un sistema de múltiples reacciones en serie y paralelo, que reaccionan con el ozono.

Para propósitos de simplificación, se puede asumir que el ozono reacciona con la materia en el agua por medio de la siguiente reacción reversible de segundo orden:



Es necesario establecer el régimen cinético de absorción de ozono, para mantener fija la velocidad de absorción. Esto se puede hacer determinando el factor de reacción E, que está definido por la siguiente expresión:

$$E = \frac{N_{O_3}}{M_1} \dots\dots\dots (5)$$

Donde:

E: Factor de reacción (adimensional)

N_{O_3} : Velocidad de absorción de ozono (mol/s m²)

M_1 : Velocidad de absorción física máxima (mol/s m²)

$$M_1 = k_L * C_A^* \dots\dots\dots (6)$$

Una vez conocida E, se compara con la siguiente premisa con el fin de determinar el tipo de régimen:

- i) $E > 1$; régimen rápido o instantáneo
- ii) $E \leq 1$; régimen lento

En seguida es necesario determinar el factor de reacción instantáneo E_i :

$$E_i = 1 + \left(\frac{D_{DQO} * C_{DQO}}{z * D_{O_3} * C_{O_3}} \right) \dots\dots\dots (7)$$

Donde:

E_i : Factor de reacción instantáneo (adimensional)

D_{DQO} : Difusividad de la materia orgánica (m^2/s)

D_{O_3} : Difusividad del ozono (m^2/s)

C_{DQO} : Concentración de la materia orgánica (mg/L)

C_{O_3} : Concentración del ozono en el líquido (mg/L)

z : Relación molar

Una vez conocida E_i , si:

$1 < E < E_i$; Se puede asumir un régimen cinético rápido de pseudo-primer orden.

Una vez que se corrobora que la reacción sigue un régimen cinético rápido o instantáneo, y que se puede considerar la reacción como de pseudo-primer orden, se puede determinar el valor de la constante cinética, k .

Para un reactor de este tipo, se parte del balance global de materia para el ozono:

ozono perdido por la fase gas = ozono que reacciona en la fase líquida..... (8)

Esta ecuación cualitativa puede expresarse de la forma:

$$-\frac{Q_G}{\pi} \cdot dp_{O_3} = (-r_{O_3}) \cdot dV \quad \dots\dots\dots (9)$$

Donde:

π : Presión total de la fase gaseosa (Kpa)

p_{O_3} : Presión parcial del ozono en cualquier punto del reactor (Kpa)

V : Volumen del reactor (m^3)

$(-r_{O_3})$: Rapidez de desaparición de ozono en la fase líquida

La ecuación anterior puede integrarse bajo los límites:

$$V = 0 \quad pO_3 = pO_{3 \text{ ent}} \dots\dots\dots (10)$$

$$V = V \quad pO_3 = pO_{3 \text{ sal}} \dots\dots\dots (11)$$

Que permite obtener para el volumen del reactor la expresión:

$$V = \left(\frac{Q_G}{\pi} \right) \cdot \int_{pO_{3 \text{ sal}}}^{pO_{3 \text{ ent}}} \left(\frac{dpO_3}{-r_{O_3}} \right) \dots\dots\dots (12)$$

Para la velocidad de reacción relativa a la desaparición de ozono se puede proponer la expresión:

$$-r_{O_3} = k' \cdot [MO] \cdot [O_3^*] \dots\dots\dots (13)$$

Donde:

[MO]: es la concentración de la materia orgánica

Por otra parte, teniendo en cuenta la ley de Henry que relaciona la presión parcial de ozono en la fase gas y su concentración en la fase líquida:

$$pO_3 = He \cdot [O_3^*] \dots\dots\dots (14)$$

Donde, He: Constante de Henry.

Y finalmente, introduciendo la ecuación (14) en (13), y esta a su vez en (12), se obtiene para el volumen del reactor:

$$V = \left(\frac{Q_G}{\pi} \right) \cdot \left(\frac{He}{k' \cdot [MO]} \right) \cdot \int_{pO_{3 \text{ sal}}}^{pO_{3 \text{ ent}}} \frac{dpO_3}{pO_3} \dots\dots\dots (15)$$

Despejando k' , se obtiene:

$$k' = \left(\frac{Q_G \cdot He}{\pi \cdot V \cdot [MO]} \right) \cdot \ln \left(\frac{pO_{3ent}}{pO_{3sal}} \right) \dots\dots\dots(16)$$

La constante cinética se determina a partir de la siguiente expresión:

$$k = k' \cdot b \dots\dots\dots (17)$$

Donde b , es el coeficiente estequiométrico o consumo de ozono, definido como gramos de $[MO]$ por mol de ozono consumido, y que matemáticamente se expresa:

$$b = \frac{Q_l \cdot ([MO]_{ent} - [MO]_{sal})}{\frac{Q_G}{\pi} \cdot (pO_{3ent} - pO_{3sal})} \dots\dots\dots (18)$$

donde Q_l es el caudal volumétrico de agua residual alimentado al reactor en L/h, y $[MO]$, es el parámetro global medido, que en este estudio puede ser DQO, o fenoles totales.

2. METODOLOGÍA

En este capítulo se dan a conocer las técnicas de caracterización de los distintos efluentes de Refinería, que sirven para determinar el grado de contaminación que presentan las aguas desflemadas.

En seguida, se explica brevemente la manera en la que se eligió el diseño de experimentos más adecuado para lo ozonación de aguas amargas, de acuerdo con las condiciones experimentales dadas.

Posteriormente se muestra un esquema que ilustra el arreglo experimental utilizado en el tratamiento de ozonación, además se describe detalladamente el sistema experimental estudiado.

Los métodos de análisis más relevantes se dan a conocer en el capítulo anexo, junto con la curva de calibración del ozonador, y algunas fotos que ilustran el sistema empleado.

2.1 DIAGRAMA DE BLOQUES DE LA EXPERIMENTACIÓN

La Figura 10 muestra la secuencia de la investigación desde la caracterización de los efluentes, hasta el cálculo del coeficiente de transferencia de masa y de la cinética de reacción.

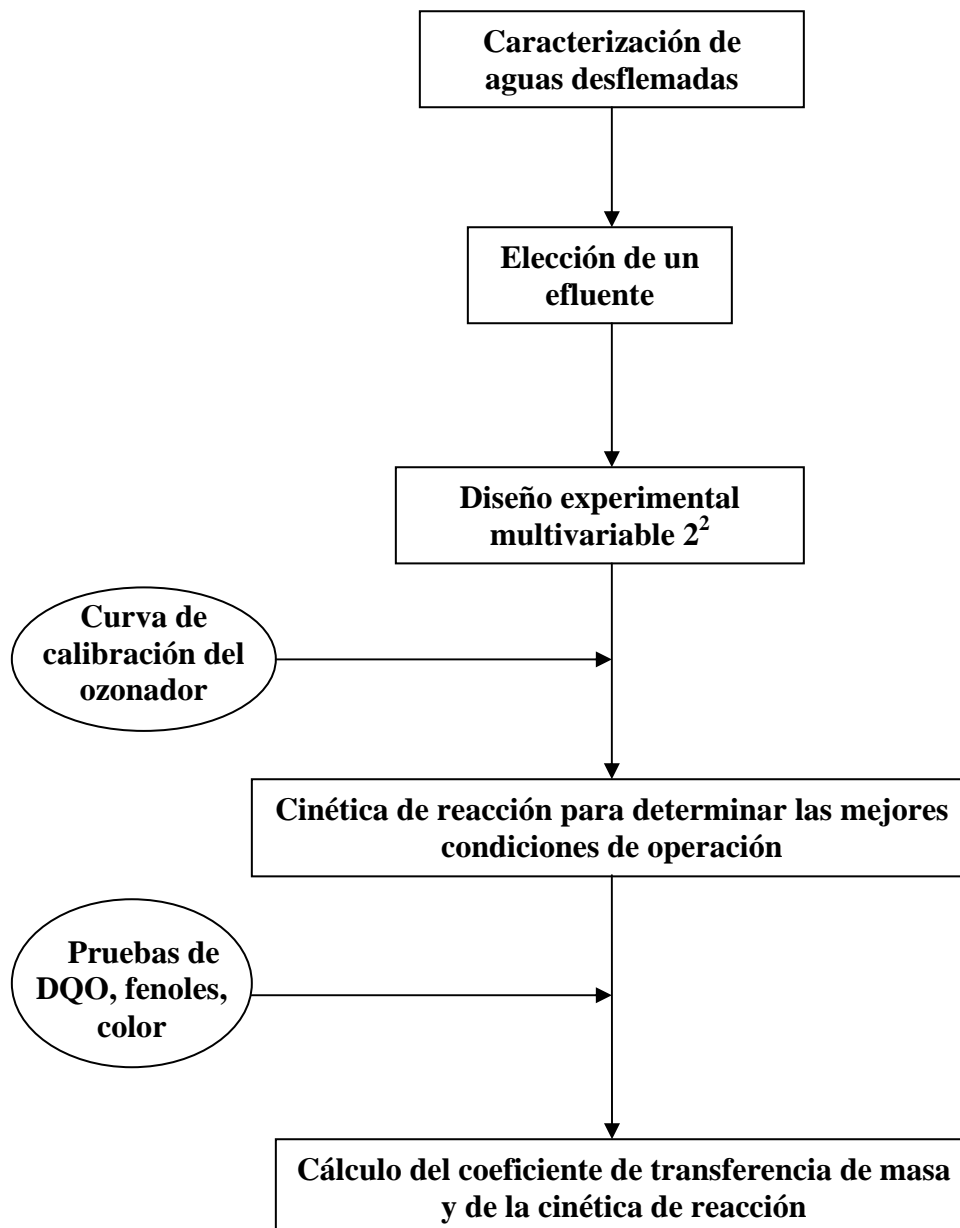


Figura 10.- Diagrama de bloques de la experimentación.

2.2 CARACTERIZACIÓN DE LAS AGUAS DESFLEMADAS

Para la caracterización física de las aguas desflemadas de refinería se realizaron pruebas cualitativas y cuantitativas, con el fin de conocer el tipo de contaminantes presentes y la cantidad de ellos. Se realizaron pruebas para determinar la *DQO*, *sulfuros*, *fenoles*, *nitritos*, *nitratos*, *nitrógeno amoniacal*, *nitrógeno total*, *pH*, *color* y *conductividad*.

La caracterización de los efluentes se realizó por varios métodos empleando la normatividad vigente y algunos métodos estándar, que son análogos a los US Standard Methods; en la Tabla 7 se mencionan las pruebas y métodos empleados, así como los equipos utilizados en la caracterización de los efluentes.

Es importante mencionar que se realizó la caracterización de 5 diferentes tipos de efluentes (agua desflemada) provenientes de distintas Refinerías de México. Para identificar las diferentes muestras, estas se nombraron del 1-5 de manera aleatoria.

Una vez caracterizados todos los efluentes, se procedió a elegir uno, el cual fue sometido al tratamiento de ozonación, con el fin de evaluar y conocer las condiciones más adecuadas para obtener la mayor remoción de contaminantes (DQO y fenoles).

Tabla 7.- Métodos, normas y equipos empleados en la determinación de parámetros de caracterización.

Prueba	Técnica	Procedimiento Análogo	Equipo
Determinación de DQO	NMX-AA-030-SCFI-2001	-----	- Espectrofotómetro Spectroquant Nova 60 Merck - Horno Felisa, modelo FE-293 - Centrífuga, International Centrifuge, modelo H
Determinación de sulfuros	Kit Merck, NOVA Spectroquant	Standard Methods 4500-S ²⁻	Espectrofotómetro Spectroquant Nova 60 Merck
Determinación de fenoles	Kit Merck, NOVA Spectroquant	Standard Methods 5530	Espectrofotómetro Spectroquant Nova 60 Merck
Determinación de nitritos	Kit Merck, NOVA Spectroquant	Standard Methods 4500-NO ₂ ⁻	Espectrofotómetro Spectroquant Nova 60 Merck
Determinación de nitratos	Kit Merck, NOVA Spectroquant	ISO 7890/1	Espectrofotómetro Spectroquant Nova 60 Merck
Determinación de nitrógeno Amoniacal	Kit Merck, NOVA Spectroquant	Standard Methods 4500-NH ₃ D	Espectrofotómetro Spectroquant Nova 60 Merck
Determinación de nitrógeno Total	Kit Merck, NOVA Spectroquant	ISO 7890/1	Espectrofotómetro Spectroquant Nova 60 Merck
Determinación de pH	NMX-AA-008-SCFI-2000	-----	Medidor de pH Thermo Orion
Determinación de color	NMX-AA-017-1980	-----	Colorímetro HANNA Instruments (0-500 u)
Determinación de Conductividad	NMX-AA-093-SCFI-2000	-----	Medidor de conductividad OAKTON pH/CON 510

2.3 DISEÑO DE EXPERIMENTOS

El diseño de experimentos es una herramienta de importancia fundamental en el ámbito de la ingeniería para mejorar el desempeño de un proceso. La aplicación de las técnicas del diseño experimental en las fases iniciales del desarrollo de un proceso puede redundar en:

1. Mejoras en el rendimiento del proceso.
2. Determinación de las variables que tienen mayor influencia en la variable de respuesta.
3. Reducción del tiempo de desarrollo.
4. Reducción de los costos globales.

En un experimento de caracterización, el interés suele centrarse en determinar las variables del proceso que afectan la respuesta. El siguiente paso lógico es la optimización, es decir, determinar la región de los factores importantes que conduzca a la mejor respuesta posible. Por ejemplo, si la respuesta es el rendimiento, se buscará la región del rendimiento máximo, mientras que si la respuesta es la variabilidad de una dimensión crítica del producto, se buscaría una región de variabilidad mínima (Montgomery, 2004).

2.3.1 DISEÑO FACTORIAL 2^2

Los diseños factoriales se usan ampliamente en experimentos que incluyen varios factores cuando es necesario estudiar el efecto conjunto de los factores sobre una respuesta. El más importante de estos casos especiales es el de k factores, cada uno con sólo dos niveles (2^k). Estos niveles pueden ser cuantitativos, como dos valores de temperatura, presión o tiempo, o bien cualitativos, como dos máquinas, dos operadores, etc.

El diseño factorial 2^2 , es aquel que tiene dos factores, A y B, y cada uno se corre a dos niveles, alto (+) y bajo (-). Una réplica de este diseño experimental requiere de $2^2 = 2 \times 2 = 4$ observaciones (n).

Para el caso de este trabajo los dos factores fueron el pH y la producción de ozono; y los niveles (bajo y alto) toman los valores de 8 y 10, para el pH, mientras que para la producción de ozono se fijan en 311 y 622 mg/h. Para llevar a cabo un buen análisis estadístico de los resultados, el diseño experimental pide como mínimo dos réplicas, con lo cuál se tendrían tres bloques de experimentos y por consecuencia 12 observaciones (n = 12). Lo anterior se puede ver más claramente en la Tabla 8. Las pruebas se realizan en orden aleatorio, y no necesariamente siguen el orden presentado en la columna “# Observaciones”.

Tabla 8.- Diseño factorial 2^2 , con dos réplicas, para la ozonación de aguas desflemdadas de Refinería.

# Observaciones	Réplica	pH	Producción de O ₃	Variable de Respuesta
1	0	10	622	—
2		8	622	—
3		10	311	—
4		8	311	—
5	1	10	622	—
6		8	622	—
7		10	311	—
8		8	311	—
9	2	10	622	—
10		8	622	—
11		10	311	—
12		8	311	—

La variable de respuesta puede ser definida como la cantidad de materia orgánica presente al final del experimento (mg/L de DQO, o compuestos fenólicos), o como el % de remoción de la materia orgánica (DQO o compuestos fenólicos).

Para el análisis de los resultados, y la construcción de gráficas se utilizó el paquete estadístico STATGRAPHICS® plus 5.1.

Una vez realizado el experimento se contará con información muy importante, como la influencia que tiene cada uno de los factores por separado en la variable de respuesta, se conocerá si existe alguna influencia entre los mismos factores, se construirá una gráfica de superficie de respuesta que refleja una idea más clara del comportamiento de las variables y su efecto en la respuesta, además de una ecuación de la regresión que se ajusta a los datos y que permite hacer predicciones de la respuesta.

2.4 TRATAMIENTO DE OZONACIÓN PARA AGUAS RESIDUALES

En el presente trabajo se plantea la alternativa de someter al agua desfleada a un tratamiento físico químico (de oxidación avanzada), como lo es la ozonación, para reducir la concentración de contaminantes tóxicos que pudieran comprometer el equilibrio ecológico.

2.4.1 Material y Reactivos

Los reactivos que se utilizaron en el tratamiento de ozonación, se enlistan a continuación:

- Tanque de oxígeno (gas)
- Yoduro de potasio al 2%
- Tiosulfato de sodio (1N)
- Molibdato de amonio al 20%
- Ácido sulfúrico (1M)
- Hidróxido de sodio (1N)

Los materiales y equipos que se utilizaron:

- Columna de vidrio empacada (altura de 1m; diámetro de 5 cm). En el fondo cuenta con una placa porosa, que sirve para disminuir el tamaño de burbuja de la fase gaseosa.
- Lavador de gases, de 1 L.
- Vaso de precipitados, de 1 L.
- Agitador magnético.
- Soporte universal, con pinzas.
- Manguera de PVC, flexible.
- Parrilla de agitación.
- Medidor de pH.
- Rotámetro de vidrio.
- Bomba peristáltica y controlador de velocidad.
- Generador de ozono.

2.4.2 Desarrollo de los experimentos

La ozonación de aguas desfleadas pretende mitigar la concentración de contaminantes presentes en las aguas desfleadas. En estudios previos realizados en esta universidad (García, 2008), se realizó un estudio experimental similar de ozonación de aguas desfleadas de refinería, pero con un sistema experimental diferente. En dicho estudio la ozonación se llevó a cabo en un reactor de vidrio tipo Batch, o pruebas por lotes, en donde se varió el pH (5 y 9) y la cantidad de ozono alimentada al reactor (20, 60 y 100% de la producción máxima). La duración de la prueba experimental fue de dos horas.

Se encontró que las mejores condiciones fueron a pH de 9 y con la máxima dosis de ozono, obteniéndose remociones de hasta 99 % para compuestos fenólicos, y del 15 % para la DQO, en un tiempo de reacción de dos horas. Como se pudo observar se obtienen mejores remociones de compuestos fenólicos a pH básico, lo cual también concuerda con estudios realizados por diferentes autores (Beltrán, 2004; Beltrán, 2005; Forero et al., 2005; Masten y Davies, 1994).

Estos datos dan la pauta para fijar el pH, que debe ser básico. Se escogen valores de 8 y 10, para acotar aún más el rango de pH básico, pero sin elevarlo demasiado, para evitar la interacción de los iones carbonato y bicarbonato (Beltrán, 2004).

En cuanto a la producción de ozono, se fijan los valores de 311mg/h para el nivel bajo, y de 622 mg/h para el nivel alto, que es la máxima producción de ozono que se alcanza con este equipo (la curva de calibración del ozonador se muestra en el Anexo).

La duración de las corridas experimentales fue de 1 hora, debido a que en pruebas preeliminarias se obtuvieron buenas remociones con este tiempo.

2.4.2.1 Diagrama experimental

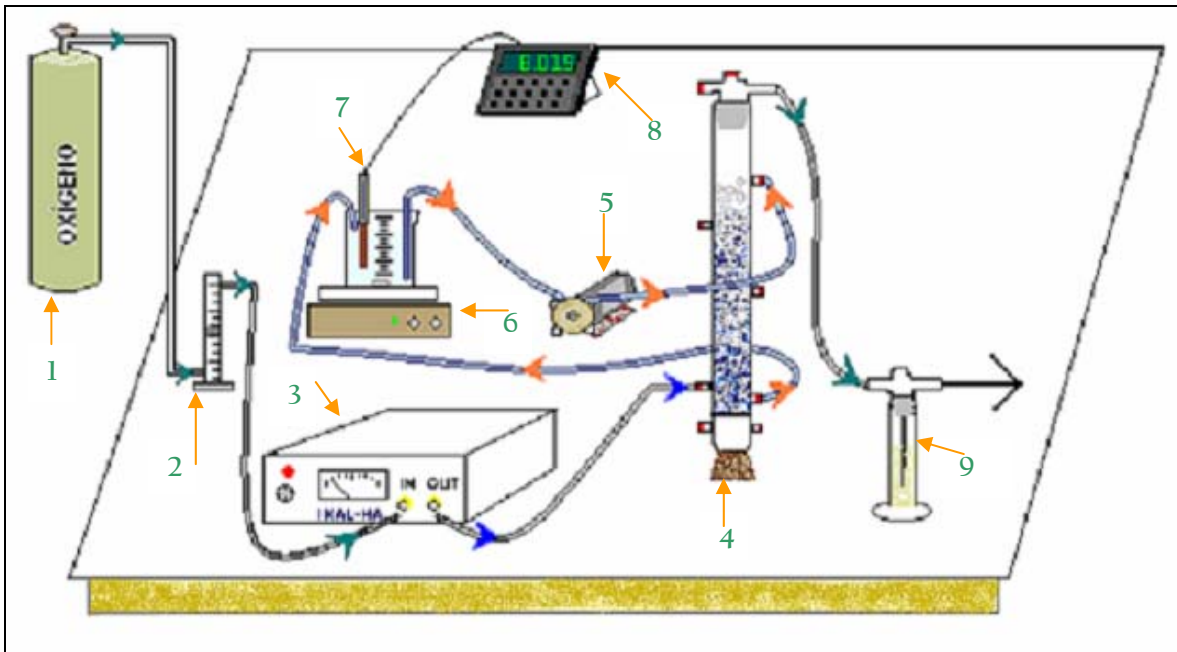


Figura 11.- Diagrama experimental del sistema de ozonación de agua desfleada. (1) tanque de oxígeno, (2) rotámetro de vidrio, (3) generador de ozono, (4) columna de vidrio empacada con anillos Raschig, (5) bomba peristáltica, (6) parrilla de agitación magnética, (7) vaso de precipitados para controlar el pH y recircular el efluente, (8) medidor de pH y (9) lavador de gases.

El estudio experimental consistió de una prueba a temperatura ambiente en un reactor semi-continuo empacado con anillos Raschig. El diagrama experimental se muestra en la Figura 11.

El ozono (3) es producido por un generador de ozono (IKAL-HA[®], modelo 1000), que es alimentado por una corriente de oxígeno (1), dicha corriente pasa a través de un rotámetro de vidrio (2), con el cuál se regula y mantiene constante el flujo de gas (1.5 L/min).

La mezcla gaseosa oxígeno-ozono, que sale del generador de ozono es alimentada al reactor de vidrio (4) en contra corriente con el agua desfleada. El reactor de vidrio cuenta con una placa porosa (difusor de ozono) con la finalidad de tener un menor tamaño de las burbujas.

La salida de la fase gaseosa está conectada a un lavador de gases (9), que contiene una solución de yoduro de potasio al 2%, con esto el ozono que no reaccione dentro de la columna seguirá su trayectoria y entrará en contacto con esta solución que tiene dos finalidades: reaccionar con el ozono para impedir que sea expulsado al ambiente, y cuantificar la cantidad de ozono que no reaccionó.

En cada prueba experimental se utilizó un volumen de agua desfleada de 1.5 L. El pH de la muestra fue controlado a la salida de la columna (7), utilizando una solución de NaOH 1 N, para después regresar la solución al sistema. El pH del agua es determinado con un electrodo (Orion) conectado a un medidor de pH, de la marca Termo Orion (8).

Para la cinética de la reacción, se tomaron alícuotas a los 0, 10, 20, 30, 40, 50 y 60 minutos. Las muestras se recolectaron a la salida del efluente, antes de que se mezcle con el agua desfleada del vaso de precipitados.

A las alícuotas se les realizaron pruebas para determinar la cantidad de DQO, fenoles y color, a lo largo de la reacción.

3. RESULTADOS

3.1 CARACTERIZACIÓN DE LAS AGUAS DESFLEMADAS DE REFINERÍA

Desde un inicio las muestras presentan diferencias notables a simple vista, como el color y el olor de las muestras. El agua desflemada que proviene de la Refinería # 5 es de color amarillo, semejante al color del jugo de naranja; el agua de la Refinería # 4 tiene un color blanquecino; mientras que las otras tres muestras son transparentes. Los resultados de todas las pruebas se muestran en la Tabla 9, los cuales son el promedio de cada una de las pruebas, al realizar estas por triplicado.

Tabla 9.- Resultados de la caracterización de aguas desflemadas para las diferentes Refinerías. Las pruebas se realizan por triplicado; aquí sólo se muestran los valores promedio.

PARÁMETRO	UNIDADES	REFINERÍA #				
		1	2	3	4	5
DQO	(mg/L)	433 ±22	120 ±52	332 ±65	244 ±15	2593 ±50
SULFUROS	(mg/L)	0.04 ±0.0	0.05 ±0.0	0.6 ±0.0	0.02 ±0.0	110.67 ±4.1
FENOLES	(mg/L)	75.5 ±2.5	0.6 ±0.05	64.4 ±0.70	12.3 ±0.17	1.1 ±0.15
NITRITOS	(mg/L)	0.02 ±0.0	0.01 ±0.0	0.01 ±0.0	0.01 ±0.0	0.01 ±0.0
NITRATOS	(mg/L)	1.00 ±0.1	0.07 ±0.01	3.13 ±1.50	0.07 ±0.06	31.13 ±0.51
NITRÓGENO AMONICAL	(mg/L)	39.4 ±14	4.0 ±1.1	12.7 ±2.0	341.3 ±20.1	29.3 ±16.3
NITROGENO TOTAL	(mg/L)	60.0 ±0.0	12.7 ±0.0	29.4 ±0.0	307.0 ±0.0	122.0 ±0.0
pH	pH	8.4 ±0.0	5.4 ±0.0	7.6 ±0.0	9.8 ±0.0	10.1 ±0.0
COLOR	U (Pt/Co)	120 ±0.0	80 ±0.0	70 ±0.0	20 ±0.0	160 ±0.0
CONDUCTIVIDAD	(µS)	92.1 ±0.0	---	68.7 ±0.0	1924.0 ±0.0	9.04 ±0.0

Con los resultados obtenidos se eligió un solo efluente, el cuál fue sometido al tratamiento de ozonación. En base a la legislación ambiental, se puede ver que varios parámetros presentan concentraciones muy altas, tales como la DQO, los fenoles y el nitrógeno total; y del trabajo realizado anteriormente por García (2008), sabemos que los compuestos que mejor son removidos por el ozono son los compuestos fenólicos, mientras que los valores de la DQO casi no son alterados.

Tomando en cuenta lo anterior se prefiere al efluente que contenga la mayor concentración de compuestos fenólicos. También se pretende estudiar el efecto de la ozonación sobre un parámetro global como la DQO, por lo que el efluente de la Refinería # 1 fue sometido al tratamiento físico-químico.

3.2 EXPERIMENTO DE OZONACIÓN DE AGUA DESFLAMADA

Se realizaron experimentos de oxidación química de agua desflamada a la Refinería # 1, mediante ozonación en una columna de burbujeo empacada. Las pruebas se realizaron siguiendo un diseño de experimentos factorial 2^2 , donde las variables de operación fueron el pH y la producción de ozono, como se puede observar en la Tabla 8. Las pruebas se realizaron aleatoriamente, a temperatura ambiente, y no necesariamente siguen el orden presentado en el diseño de experimentos mostrado en la Tabla 8.

La cinética de reacción tuvo una duración de 1 hora, controlando el pH mediante adiciones de ácido sulfúrico o hidróxido de sodio, y variando la producción de ozono con el controlador de voltaje que está integrado en el mismo equipo. Cada 10 minutos se tomaron muestras del efluente ozonado, y se realizaron determinaciones de la DQO, fenoles y color, para dar seguimiento a la reacción.

3.2.1 TRATAMIENTO A DIFERENTES CONDICIONES DE pH Y PRODUCCIÓN DE OZONO

En todas las pruebas se alimentó una mezcla gaseosa de oxígeno-ozono, con un flujo constante de 1.5 L/min. La producción de ozono fue controlada con el regulador de voltaje del equipo.

Cada una de las condiciones experimentales fue realizada por triplicado, para poder realizar el estudio cinético. En las Tablas 10, 11, 12 y 13 se muestran los resultados promedio obtenidos en cada experimento, y se especifica la cantidad de DQO, color y compuestos fenólicos, además del % de disminución de DQO y de compuestos fenólicos, en cada instante de la reacción. Los datos correspondientes al tiempo cero son los del agua desflemada al inicio de la reacción.

3.2.1.1 pH = 8 y producción de ozono = 311 mg/h

Tabla 10.- Resumen de los experimentos de ozonación de agua desflemada de la Refinería # 1, a pH bajo (8) y producción de ozono baja (311 mg/h). Se muestran los resultados promedio con su respectiva desviación estándar.

Tiempo (min)	Color (Pt/Co)	DQO (mg/L)	Remoción DQO (%)	Fenoles (mg/L)	Remoción de Fenoles (%)
0	120 ± 0	433 ± 0	0.00 ± 0	74.7 ± 0.0	0.00 ± 0.0
10	297 ± 110	354 ± 23	18.20 ± 5	44.5 ± 2.3	40.38 ± 3.0
20	330 ± 135	274 ± 39	36.72 ± 9	30.0 ± 2.0	59.79 ± 2.7
30	367 ± 180	297 ± 38	31.43 ± 9	16.5 ± 1.8	77.89 ± 2.5
40	313 ± 145	279 ± 40	35.66 ± 9	7.0 ± 1.0	90.59 ± 1.3
50	217 ± 133	263 ± 31	39.22 ± 7	1.4 ± 0.3	98.07 ± 0.4
60	120 ± 91	247 ± 25	43.07 ± 5	0.8 ± 0.2	98.88 ± 0.2

3.2.1.2 pH = 8 y producción de ozono = 622 mg/h

Tabla 11.- Resumen de los experimentos de ozonación de agua desfleada de la Refinería # 1, a pH bajo (8) y producción de ozono alta (622 mg/h). Se muestran los resultados promedio con su respectiva desviación estándar.

Tiempo (min)	Color (Pt/Co)	DQO (mg/L)	Remoción DQO (%)	Fenoles (mg/L)	Remoción de Fenoles (%)
0	120 ± 0	433 ± 0	0.00 ± 0	74.7 ± 0.0	0.00 ± 0.0
10	210 ± 10	323 ± 18	25.46 ± 4	25.2 ± 1.4	66.22 ± 1.8
20	173 ± 58	282 ± 21	34.89 ± 5	5.2 ± 0.4	93.10 ± 0.5
30	73 ± 40	242 ± 26	44.05 ± 6	0.9 ± 0.1	98.74 ± 0.2
40	37 ± 35	231 ± 23	46.63 ± 5	0.5 ± 0.1	99.33 ± 0.1
50	20 ± 20	232 ± 17	46.44 ± 4	0.4 ± 0.1	99.50 ± 0.1
60	10 ± 17	231 ± 5	46.54 ± 1	0.3 ± 0.1	99.59 ± 0.2

3.2.1.3 pH = 10 y producción de ozono = 311 mg/h

Tabla 12.- Resumen de los experimentos de ozonación de agua desfleada de la Refinería # 1, a pH alto (10) y producción de ozono baja (311 mg/h). Se muestran los resultados promedio con su respectiva desviación estándar.

Tiempo (min)	Color (Pt/Co)	DQO (mg/L)	Remoción DQO (%)	Fenoles (mg/L)	Remoción de Fenoles (%)
0	120 ± 0	433 ± 0	0 ± 0	74.7 ± 0.0	0 ± 0.0
10	590 ± 0	364 ± 49	15.84 ± 11	31.2 ± 2.3	58.23 ± 3.1
20	720 ± 0	317 ± 26	26.91 ± 6	15.7 ± 1.0	78.94 ± 1.4
30	550 ± 0	290 ± 25	32.97 ± 6	4.9 ± 0.9	93.40 ± 1.2
40	343 ± 66	267 ± 16	38.26 ± 4	1.1 ± 0.3	98.53 ± 0.5
50	137 ± 25	251 ± 19	42.01 ± 4	0.5 ± 0.2	99.28 ± 0.2
60	73 ± 23	258 ± 12	40.47 ± 3	0.4 ± 0.1	99.44 ± 0.2

3.2.1.4 pH = 10 y producción de ozono = 622 mg/h

Tabla 13.- Resumen de los experimentos de ozonación de agua desflemada de la Refinería # 1, a pH alto (10) y producción de ozono alta (622 mg/h). Se muestran los resultados promedio con su respectiva desviación estándar.

Tiempo (min)	Color (Pt/Co)	DQO (mg/L)	Remoción DQO (%)	Fenoles (mg/L)	Remoción de Fenoles (%)
0	120 ± 0	433 ± 0	0 ± 0	74.7 ± 0.0	0 ± 0.0
10	550 ± 0	337 ± 47	22.29 ± 11	12.3 ± 0.9	83.49 ± 1.2
20	360 ± 44	282 ± 17	34.89 ± 4	1.4 ± 0.6	98.19 ± 0.8
30	157 ± 38	248 ± 14	42.69 ± 3	0.5 ± 0.1	99.34 ± 0.1
40	110 ± 36	244 ± 19	43.55 ± 4	0.3 ± 0.1	99.56 ± 0.1
50	70 ± 40	221 ± 2	48.85 ± 0.5	0.3 ± 0.1	99.66 ± 0.1
60	57 ± 25	220 ± 11	49.13 ± 2	0.2 ± 0.0	99.71 ± 0.1

3.2.2 OZONO RESIDUAL DEL TRATAMIENTO DE OZONACIÓN

Como se explicó en el apartado 2.4.2.1, la mezcla gaseosa oxígeno-ozono se alimenta por el fondo de la torre, entra en contacto con el agua residual y reacciona con ella. El ozono que no reacciona con el efluente, sigue su camino y es atrapado en el lavador de gases, que tiene una solución de yoduro de potasio, cuya finalidad es evitar que el ozono sea emitido a la atmósfera, además de cuantificar la cantidad de ozono que no reaccionó. En el capítulo anexo se detalla el procedimiento para cuantificar el ozono.

En la Tabla 14 se muestra el ozono residual para cada una de las pruebas, mientras que en la Tabla 15 se observa la cantidad de ozono que reaccionó para cada corrida. El ozono que reacciona es la diferencia entre el ozono alimentado y el ozono residual.

Tabla 14.- Ozono residual para cada una de las pruebas de ozonación de agua desfleada de la Refinería # 1; la producción de ozono tiene unidades de mg/h. El ozono residual es cuantificado al final de la reacción (1 hora).

Muestra		[O ₃] Residual	[O ₃] Residual Réplica 1	[O ₃] Residual Réplica 2
#	Condiciones			
I	pH = 8; [O ₃] = 311	3.89	10.37	11.02
II	pH = 8; [O ₃] = 622	93.31	85.54	90.07
III	pH = 10; [O ₃] = 311	14.26	12.96	10.37
IV	pH = 10; [O ₃] = 622	127.01	133.49	88.13

Tabla 15.- Ozono que reacciona después de 1 hora de tratamiento, para las pruebas de ozonación de agua desfleada de la Refinería # 1; la producción de ozono tiene unidades de mg/h.

Muestra #	[O ₃] Alimentado	[O ₃] Reacciona	[O ₃] Reacciona Réplica 1	[O ₃] Reacciona Réplica 2
I	311	307.11	300.63	299.98
II	622	598.69	536.46	531.93
III	311	296.74	298.04	300.63
IV	622	494.99	488.51	533.87

Para el cálculo del ozono residual, no se tomó en cuenta el ozono que no reacciona y se descompone dentro de la columna, ni tampoco el ozono en la fase acuosa, esto por que diversos autores (Beltrán, 2004; Correa, 2007; El-Din y Smith, 2002; Gutiérrez 2000) han comprobado que la cantidad de ozono disuelto en la fase acuosa es tan pequeña que puede ser despreciable.

Es importante mencionar que al inicio de la reacción, todo el ozono que es alimentado reacciona dentro de la columna, y no existen trazas de él dentro del lavador de gases, hasta muy avanzado el tiempo de reacción. Esto se pudo determinar debido a que la solución de yoduro de potasio es color transparente. Cuando entra en contacto con el ozono toma una coloración amarillenta, al principio, y posteriormente rojiza, dependiendo de la cantidad de ozono que halla reaccionado con la solución. La Tabla 16 presenta los valores del tiempo en el cuál la solución de yoduro de potasio comienza a virar de color.

Tabla 16.- Tiempo en el cuál la solución de KI al 2%, comienza a virar de color, lo que indica la aparición de ozono residual.

Muestra #	Tiempo (min)	Tiempo (min) Réplica 1	Tiempo (min) Réplica 2
I	51	49	49
II	23	20	25
III	54	49	48
IV	24	25	23

4. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

En este apartado se realiza la discusión de los resultados obtenidos siguiendo el orden que se indica a continuación. En primer lugar se analizan los resultados de la caracterización de las aguas desfleadas, y se explica el por qué de la elección del agua desfleada proveniente de la Refinería # 1, para ser sometida al tratamiento físico-químico.

A continuación se discuten los resultados del tratamiento de ozonación, y se realiza el análisis estadístico de los resultados para elegir las mejores condiciones con las que se obtiene una mayor oxidación de la materia orgánica (DQO o fenoles), se analizará si existe alguna influencia de las variables de operación (pH, $[O_3]$) en la remoción del contaminante, y si existe algún efecto de interacción entre ellas.

Se generó una superficie de respuesta y una ecuación algebraica, con las cuales es posible hacer predicciones sobre la variable de respuesta (DQO, fenoles).

Por último, se determinarán los parámetros cinéticos de la reacción, así como también el coeficiente de transferencia de masa, tomando como base los modelos propuestos en la bibliografía.

4.1 CARACTERIZACIÓN DE LAS AGUAS DESFLEMADAS, ELECCIÓN DEL EFLUENTE A TRATAR

Como se menciona anteriormente, se realizó la caracterización de las 5 aguas desflemadas provenientes de distintas Refinerías de México, para conocer que tan contaminadas estaban, cuales son sus contaminantes principales y conocer que tanto varía su composición de una refinería a otra.

Las muestras analizadas de las distintas Refinerías, presentan diferencias notables tales como el color y el olor, lo anterior se muestra en la Tabla 9, los resultados obtenidos no son homogéneos y presentan grandes variaciones en algunos de los parámetros. Para poder entender mejor este comportamiento en seguida se mencionan algunas de las causas que justifican esta variación:

- Las muestras proviene de distintas refinerías en donde no se procesa el mismo tipo de crudo, por lo que la materia prima, las condiciones de operación y en algunos casos, los equipos, no son los mismos, originando una variación significativa en las características de los efluentes.
- El punto de muestreo, debido a que el grado de contaminación que presentará el efluente depende de la planta de donde provienen.
- El día y la hora de muestreo.

Después de la caracterización, fue necesario escoger uno de estos efluentes para someterlo al tratamiento de ozonación.

La primer muestra en ser descartada es la que proviene de la Refinería # 5, debido a que los resultados se alejan mucho de los que se presentan en los demás efluentes, además de que tiene un alto contenido de sulfuros y un bajo contenido de fenoles, lo que se contrapone a la premisa de que las aguas desflemdadas prácticamente están libres de sulfuros y amoniaco, y sin en cambio son ricas en compuestos fenólicos.

Con base en la legislación en materia ambiental, existe un mayor interés en los parámetros que son considerados como peligrosos: la DQO, los fenoles y el nitrógeno total. De trabajos anteriores se sabe que los compuestos que mejor son oxidados por el ozono son los compuestos fenólicos, mientras que los valores de la DQO casi no son alterados. Así acotamos el análisis en el seguimiento de estos dos parámetros: los fenoles, cuyas altas concentraciones son características de este tipo de efluente, y la DQO, que es un parámetro global de contaminación de los efluentes.

De esta manera se elige el agua desflemdada que presente la mayor cantidad de estos contaminantes, dando preferencia a las altas concentraciones de compuestos fenólicos, y posteriormente a la cantidad más alta de DQO. En este caso coincidió que los valores más altos se encontraran en un mismo efluente, el agua desflemdada de la Refinería # 1.

Con este análisis también se determinó la variable de respuesta, que en primer instancia es la disminución de compuestos fenólicos, y posteriormente la disminución de la DQO.

4.2 TRATAMIENTO DE OZONACIÓN DE AGUA DESFLEMADA DE LA REFINERÍA # 1

Las variables de respuesta en este experimento son la remoción de compuestos fenólicos y la disminución de la DQO, sin embargo, además de estos parámetros también se monitoreó el cambio de color del agua durante la reacción. Esto resultó interesante, a pesar de que no es uno de los objetivos de este trabajo, debido a que se observó en pruebas preliminares, que conforme transcurría la reacción el agua se tornaba a un color amarillento, y se iba oscureciendo hasta alcanzar un tono café canela, y por último volvía a clarificarse el líquido. En el Gráfico 1 se muestra el cambio de color durante el transcurso de la reacción, comparando los resultados de las cuatro condiciones.

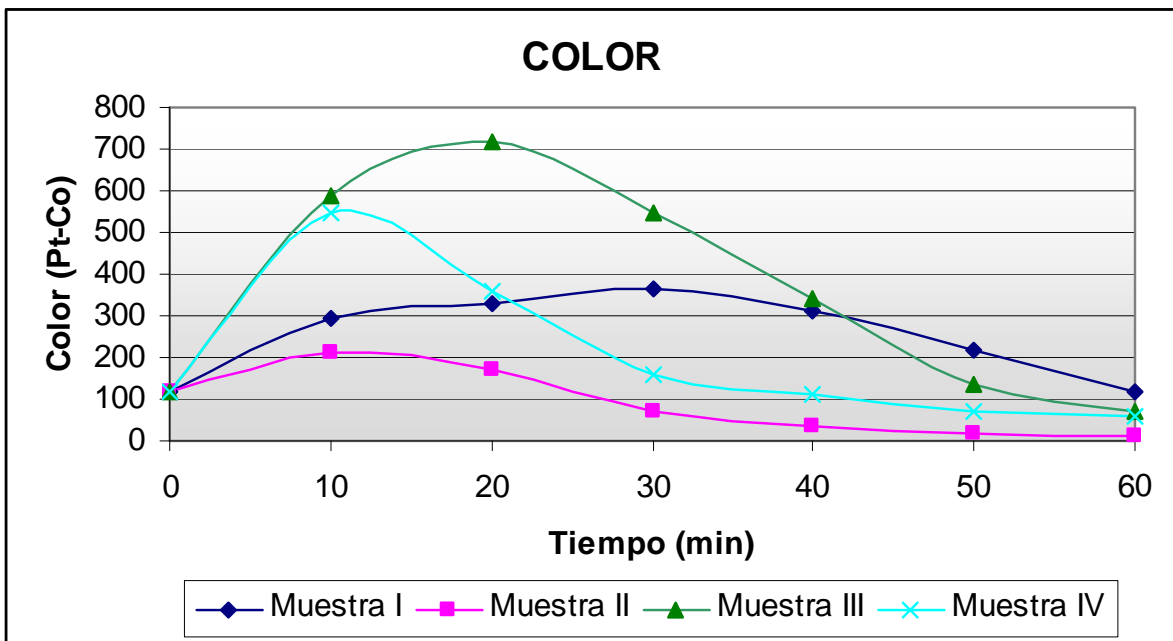


Gráfico 1.- Muestra el cambio de color del efluente, durante el tratamiento de ozonación para el agua desflemada de la Refinería # 1.

Este comportamiento se puede deber a que durante la ozonación, el material orgánico e inorgánico que contiene el agua desfleada se oxida. Algunos de estos compuestos que se oxidan forman subproductos que son compuestos coloridos o cromofóricos, y que son los causantes del incremento del color. Posteriormente estos compuestos vuelven a ser atacados por el ozono, nuevamente se oxidan y generan productos que no tienen color.

En cuanto a los parámetros que conciernen a este trabajo, la concentración de la DQO y compuestos fenólicos, en las tablas 10 a la 13, muestran los resultados obtenidos a lo largo de la reacción, así como el % de remoción de dichos contaminantes.

De acuerdo a los resultados, se puede apreciar que existe una disminución gradual de los parámetros monitoreados para todos los casos, lo que corrobora que la ozonación en medio básico es un buen tratamiento para disminuir este tipo de contaminantes.

El Gráfico 2 muestra una comparación de los resultados obtenidos para la degradación de los compuestos fenólicos, a las 4 condiciones establecidas; mientras que en el Gráfico 3 se muestran los porcentajes de remoción de fenoles a lo largo de la reacción.

Como se puede observar, para el caso de los compuestos fenólicos a las mejores condiciones ($\text{pH} = 10$; $[\text{O}_3] = 622 \text{ mg/L}$), en los primeros 20 minutos se tiene la mayor degradación del contaminante, arriba del 98 %. Después de este tiempo, se continúa con una disminución del contaminante pero de manera más lenta.

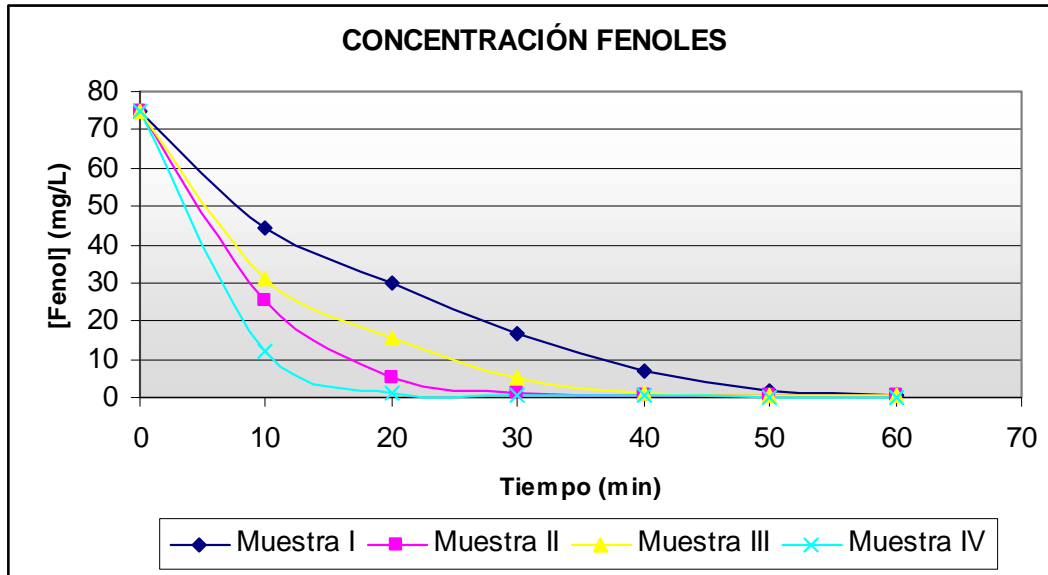


Gráfico 2.- Degradación de los compuestos fenólicos (mg/L) durante la ozonación de agua desfleada de la Refinería # 1. Muestra I pH (-), [O₃] (-); Muestra II pH (-), [O₃] (+); Muestra III pH (+), [O₃] (-); Muestra IV pH (+), [O₃] (+).

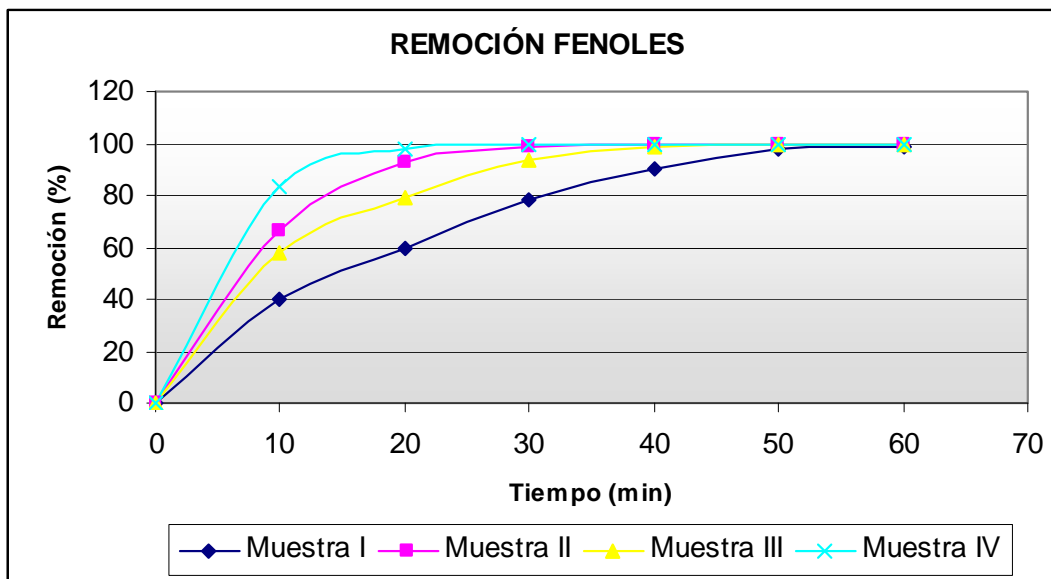


Gráfico 3.- Porcentaje de remoción de los compuestos fenólicos (%) durante la ozonación de agua desfleada de la Refinería # 1. Muestra I pH (-), [O₃] (-); Muestra II pH (-), [O₃] (+); Muestra III pH (+), [O₃] (-); Muestra IV pH (+), [O₃] (+).

Los Gráficos 4 y 5 muestran los resultados obtenidos para la disminución de la DQO a las mismas condiciones.

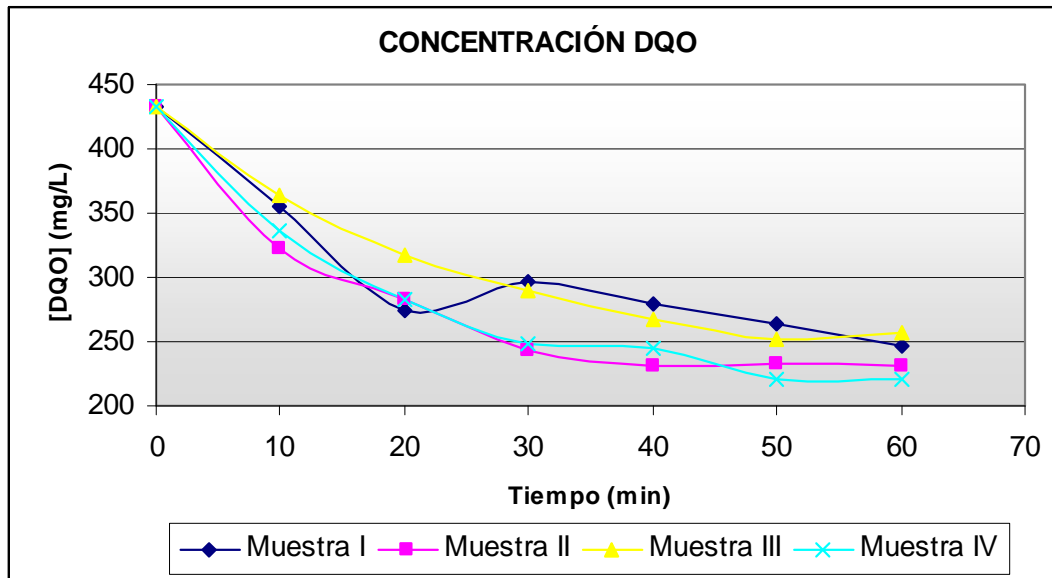


Gráfico 4.- Degradación de la demanda química de oxígeno (mg/L) durante la ozonación de agua desfleada de la Refinería # 1. Muestra I pH (-), [O₃] (-); Muestra II pH (-), [O₃] (+); Muestra III pH (+), [O₃] (-); Muestra IV pH (+), [O₃] (+).

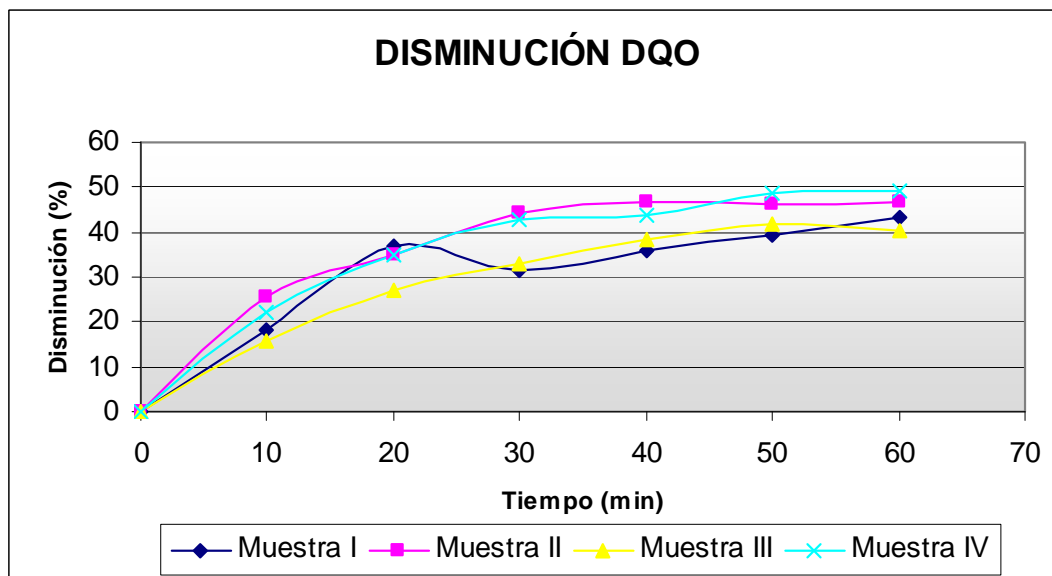


Gráfico 5.- Porcentaje de disminución de la demanda química de oxígeno (%) durante la ozonación de agua desfleada de la Refinería # 1. Muestra I pH (-), [O₃] (-); Muestra II pH (-), [O₃] (+); Muestra III pH (+), [O₃] (-); Muestra IV pH (+), [O₃] (+).

Para el caso de la DQO la mayor disminución obtenida fue del 49% a las mismas condiciones: pH = 10 y [O₃] = 622 mg /L. Cabe hacer mención, que considerando los mismos tiempos de reacción (minuto 20, aprox.), la DQO disminuye notoriamente para posteriormente seguir degradando la materia oxidable pero de manera más lenta.

4.2.1 ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LOS RESULTADOS

Utilizando el paquete estadístico STATGRAPHICS® Plus 5.1, se realizó el análisis estadístico de los resultados, con el cual se tiene un respaldo al momento de elegir las mejores condiciones de operación. Además, se hace evidente el efecto y la magnitud que tienen las variables en la disminución de contaminantes (fenoles y DQO).

En la Tabla 17, se muestra el diseño de experimentos completo, de la ozonación de aguas desflemdadas de la Refinería # 1. Se anexan dos columnas más (en comparación con la tabla 8), correspondientes a las variables de respuesta: fenoles y DQO. En este caso, el orden en el que están acomodadas las pruebas, coincide con el orden en que se realizaron estas. El orden fue generado aleatoriamente por el paquete estadístico. Los valores experimentales ubicados en las casillas de “fenoles” y “DQO”, corresponden a los valores de las muestras tomadas al final de la reacción (60 minutos).

Tabla 17.- Diseño de experimentos para la ozonación de aguas desfleadas de la Refinería # 1. Se muestran los dos factores: pH y producción de ozono (mg/L); y las dos variables de respuesta monitoreadas: fenoles (mg/L) y DQO (mg/L).

# PRUEBA	BLOQUE	pH	[O ₃]	Fenoles	DQO
1	1	8	622	0.41	230
2	1	10	622	0.24	221
3	1	10	311	0.51	265
4	1	8	311	0.80	233
5	2	10	622	0.16	209
6	2	8	622	0.17	228
7	2	10	311	0.29	244
8	2	8	311	0.70	232
9	3	8	311	1.00	275
10	3	10	311	0.45	264
11	3	10	622	0.24	230
12	3	8	622	0.34	237

4.2.1.1 Fenoles

La Tabla 18 muestra los efectos estimados para cada factor, y los efectos de las interacciones entre estos. En caso de que el factor no tenga ningún efecto sobre la variable de respuesta, el valor de este será cero; si el factor tiene algún efecto sobre la variable de respuesta, la magnitud del efecto será proporcional al valor numérico, sin importar el signo; mientras mayor sea el valor, mayor es el efecto que el factor tiene en la respuesta.

Tabla 18.- Efectos estimados para la variable de respuesta “fenoles”. AB, muestra si existe algún efecto de interacción entre los factores. En la última columna se muestra el error normal de cada uno de los efectos.

A: pH =	-0.255	+/- 0.0413
B: [O ₃] =	-0.365	+/- 0.0413
AB =	0.1617	+/- 0.0413
Bloque =	-0.225	+/- 0.0584

La Tabla 18 muestra que la producción de ozono tiene un mayor efecto sobre la remoción de compuestos fenólicos. El pH también tiene un efecto importante en la remoción de compuestos fenólicos, aunque es menor que la producida por el ozono; y existe un efecto de interacción entre ambos factores. En el Gráfico 6 se muestran dichos efectos estimados en orden decreciente de magnitud

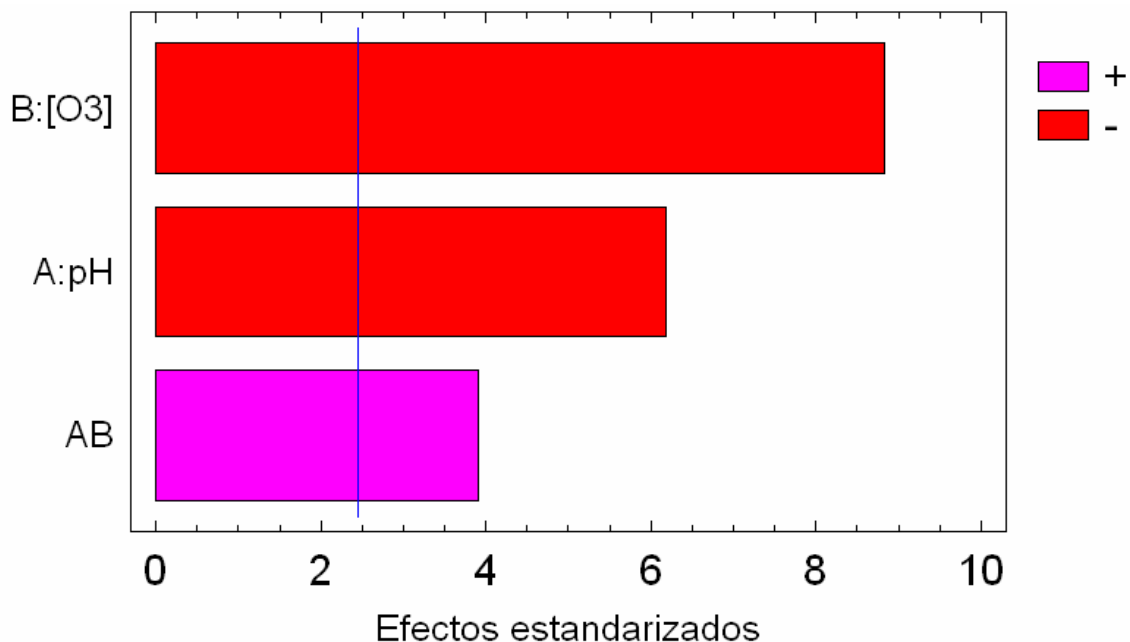


Gráfico 6.- Gráfico de Pareto estandarizado para fenoles. La línea azul muestra los efectos significativos al 95 % de nivel de confianza

En el Gráfico 7 un factor varía desde su nivel más bajo a su nivel más alto. En una línea, el segundo factor se mantiene a su nivel más bajo. En la otra línea, el segundo factor se mantiene a su nivel más alto. De esto se puede concluir que si el ozono se mantiene en su nivel alto, el efecto del pH en la remoción de fenoles va a ser muy débil; mientras que si el ozono se encuentra en su nivel bajo, el valor del pH va a influir de gran manera en la remoción de fenoles.

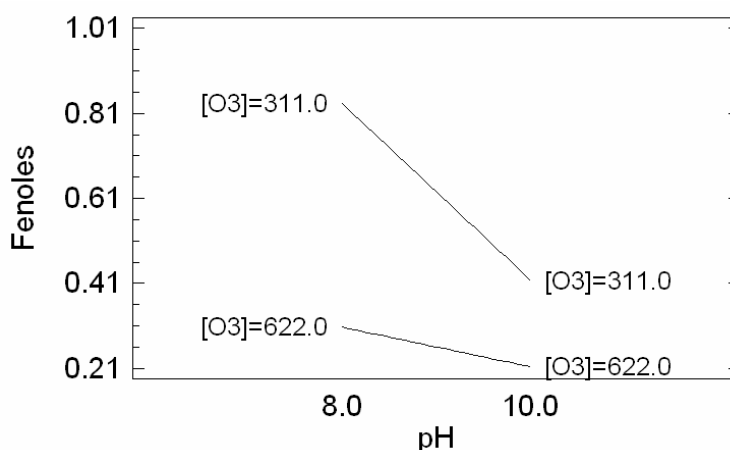


Gráfico 7.- Gráfico de la interacción para fenoles.

La tabla de ANOVA (Tabla 19), divide la variabilidad de “fenoles” en distintos segmentos separados para cada uno de los efectos. La tabla está calculada para un 95.0 % de nivel de confianza, por lo que, los p-valores inferiores a 0.05 indican que son significativamente diferentes de cero.

Tabla 19.- Análisis de varianza, para un 95.0% de nivel de confianza. $R^2 = 96.0641$ por ciento; Error Estándar = 0.0715503; Error absoluto de la media = 0.04375.

Fuente	Suma de Cuadrados	Grados de Libertad	Cuadrado medio	P-Valor
A: pH	0.1951	1	0.1951	0.0008
B: [O ₃]	0.3997	1	0.3997	0.0001
AB	0.0784	1	0.0784	0.0079
Bloques	0.0766	2	0.0383	0.0235
Error total	0.0307	6	0.0051	

El estadístico R^2 indica que el modelo así ajustado explica el 96.0641 % de la variabilidad de “fenoles”, que se considera es un buen valor.

También se obtuvieron los coeficientes de regresión, con lo cual se pudo ajustar una ecuación de la regresión que explique el comportamiento de los datos. La ecuación del modelo ajustado es:

$$Y = 4.32 - 0.37*X_1 - 0.00585209*X_2 + 0.000519829*X_1*X_2$$

Donde:

Y := Fenoles

X_1 := pH

X_2 := $[O_3]$

A continuación se muestra el modelo de la superficie de respuesta estimada, en donde se tiene a la cantidad de fenoles como una función del pH y de $[O_3]$. La superficie de respuesta nos da una idea más clara de cómo se comporta esta función. Se puede ver con más claridad el área en la cual la remoción de compuestos fenólicos es mayor, que es cuando los factores están en sus niveles altos (pH =10; $[O_3]$ = 622), así como también el área en donde la remoción es mínima, que es cuando ambos factores están en su nivel bajo (pH = 8; $[O_3]$ = 311).

En la Gráfica 9 se muestran los contornos de la superficie de respuesta, en la cual cada línea del contorno representa combinaciones de pH y $[O_3]$, que dan un valor seleccionado por fenoles. Es decir, si se desea obtener determinado valor final en la concentración de compuestos fenólicos, sometidos a un tratamiento en condiciones similares, basta con seleccionar el valor final de fenoles deseado (lado derecho), y seleccionar la combinación de valores de pH y $[O_3]$ que más convenga.

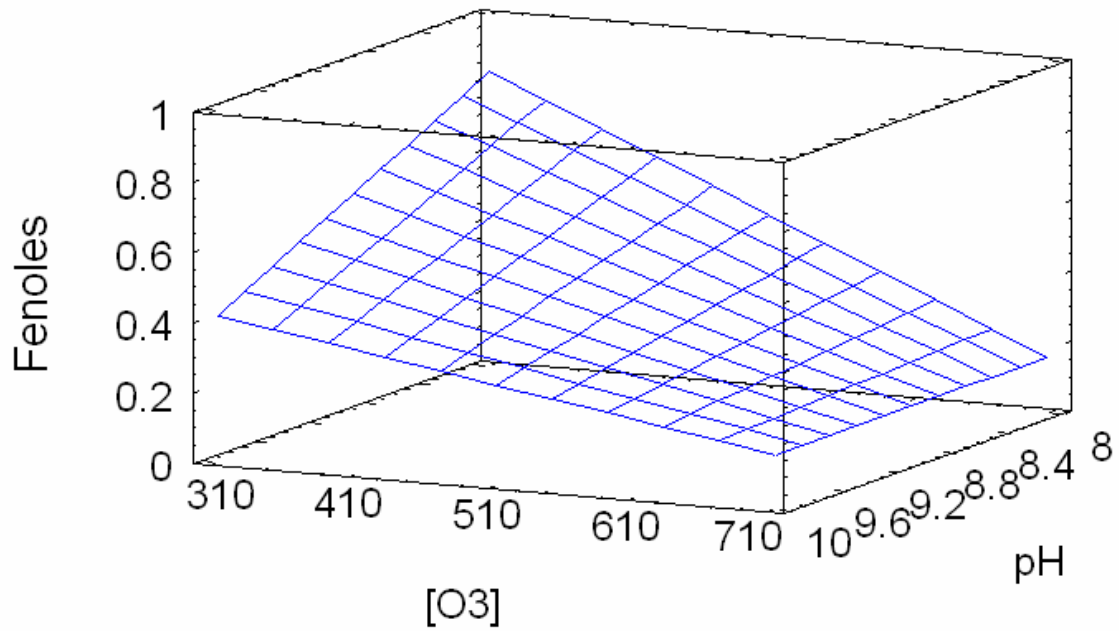


Gráfico 8.- Superficie de respuesta estimada para la degradación de compuestos fenólicos.

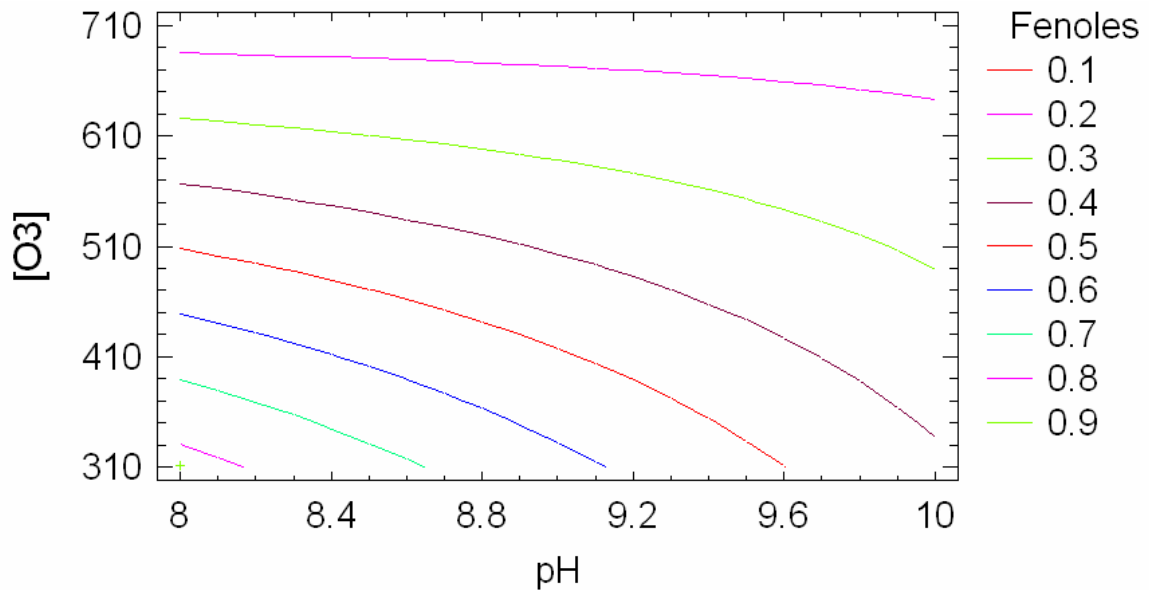


Gráfico 9.- Gráfico de contornos de la superficie de respuesta estimada para la degradación de compuestos fenólicos.

4.2.1.2 Demanda Química de Oxígeno

En cuanto a los efectos estimados para esta variable de respuesta, en la Tabla 20 se presentan los efectos calculados para cada factor. En el Gráfico 10 se pueden distinguir mucho mejor los resultados, como se observa nuevamente el ozono es el factor que más influye en la disminución de la DQO. Existe un efecto de interacción entre las variables, sin embargo el factor del pH por sí sólo, no tiene influencia en la disminución de la DQO. El efecto de interacción, tampoco tiene un efecto estadísticamente significativo, como se observa en el Gráfico 10, esto debido a que la prueba está hecha con un 95 % de intervalo de confianza.

Tabla 20.- Efectos estimados para la variable de respuesta "DQO". En la última columna se muestra el error normal de cada uno de los efectos.

A: pH =	0.0	+/- 6.1485
B: [O ₃] =	-26.25	+/- 6.1485
AB =	-11.25	+/- 6.1485
Bloque =	-21.875	+/- 8.6953

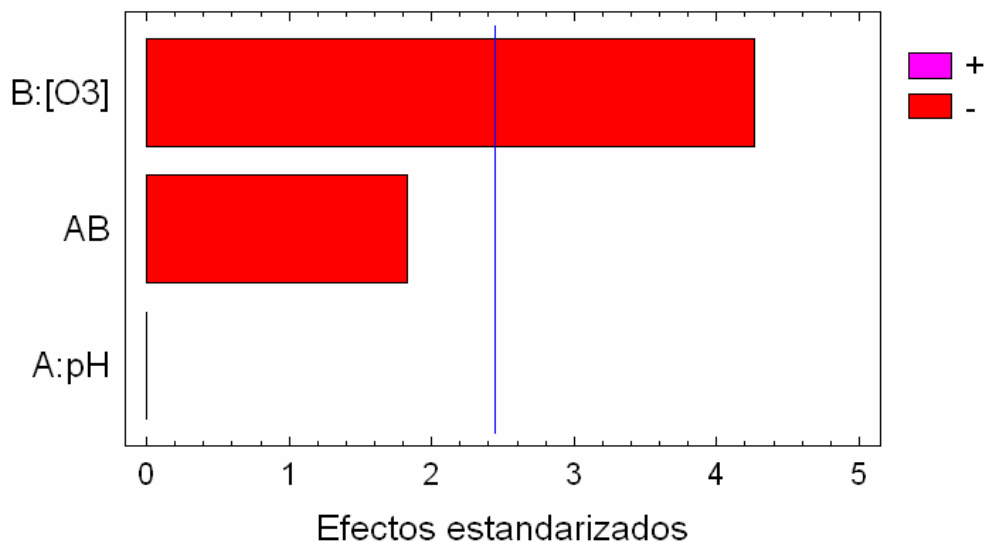


Gráfico 10.- Gráfico de Pareto estandarizado para DQO. La línea azul muestra los efectos significativos al 95 % de nivel de confianza.

La tabla de ANOVA (Tabla 21), divide la variabilidad de la “DQO” en distintos segmentos separados para cada uno de los efectos. La tabla está calculada para un 95.0 % de nivel de confianza, por lo que, los p-valores inferiores a 0.05 indican que son significativamente diferentes de cero.

Tabla 21.- Análisis de varianza, para un 95.0% de nivel de confianza. $R^2 = 86.9536$ por ciento;
Error Estándar = 10.6495; Error absoluto de la media = 5.9375

Fuente	Suma de Cuadrados	Grados de Libertad	Cuadrado medio	P-Valor
A: pH	0.0	1	0.0	1.0000
B: [O ₃]	2067.19	1	2067.19	0.0053
AB	379.688	1	379.688	0.1170
Bloques	1113.28	2	556.641	0.0546
Error total	680.469	6	113.411	

A continuación se presenta la ecuación del modelo ajustado, que se obtuvo una vez conocidos los valores de los coeficientes de regresión para la variable “DQO”.

$$Y = 126.5 + 16.875 \cdot X_1 + 0.241158 \cdot X_2 - 0.0361736 \cdot X_1 \cdot X_2$$

Donde: Y = DQO
X₁ = pH
X₂ = [O₃]

En el gráfico de la superficie de respuesta se puede observar más claramente como se comporta esta función. Nuevamente se observa que las mayores remociones de la materia oxidable se da cuando los factores toman sus niveles altos (pH = 10; [O₃] = 622), sin embargo, a diferencia de lo observado para fenoles, la menor disminución de la DQO se presentan cuando el pH = 10, y la [O₃] = 311 mg/L., y no cuando ambos factores están en su nivel más bajo.

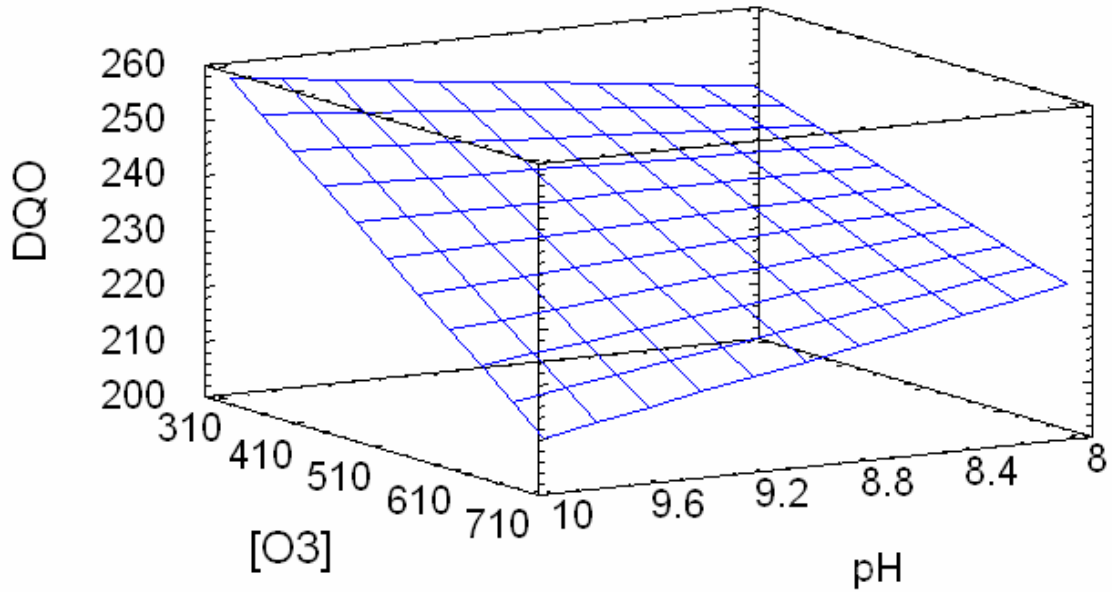


Gráfico 11.- Superficie de respuesta estimada para la disminución de la DQO.

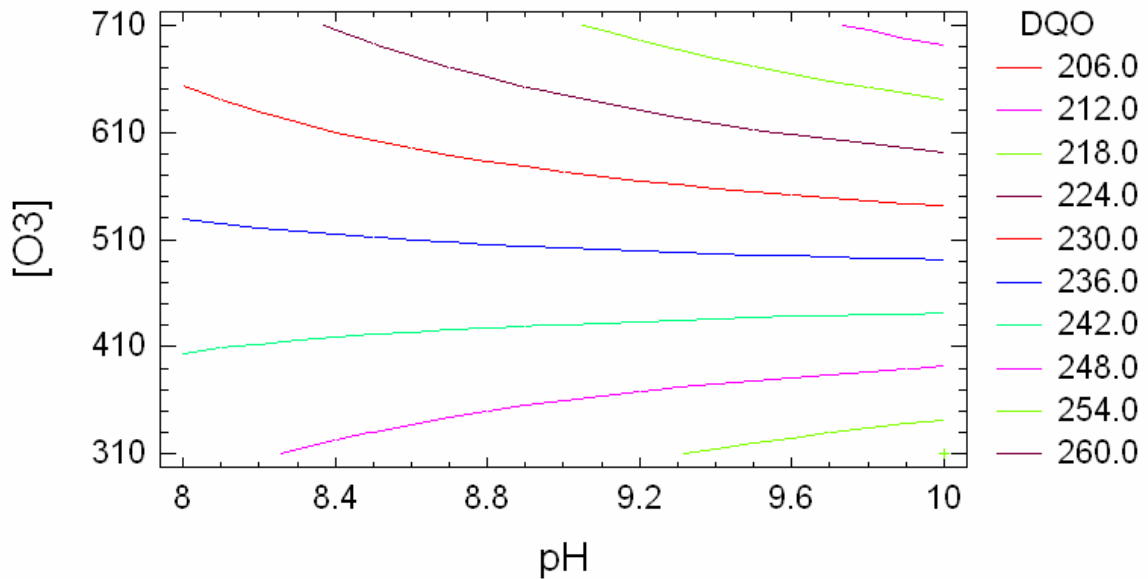


Gráfico 12.- Gráfico de contornos de la superficie de respuesta estimada para la disminución de la DQO.

En el Gráfico 12 de contornos de la superficie de respuesta, cada línea del contorno representa combinaciones de pH y $[O_3]$, que dan un valor seleccionado por "DQO".

Finalmente en el gráfico siguiente, que es una variación de la superficie de respuesta y del gráfico de contornos, se pueden ver los valores estimados de la DQO (dentro del rectángulo), confirmando que las mejores condiciones para disminuir la DQO, es a pH alto y $[O_3]$ alta. Las condiciones a las cuales se obtuvo la mayor remoción de la materia oxidable, de acuerdo con el Gráfico 13, se presentan en el siguiente orden:

$$\text{pH (+); } [O_3] \text{ (+)} > \text{pH (-); } [O_3] \text{ (+)} > \text{pH (-); } [O_3] \text{ (-)} > \text{pH (+); } [O_3] \text{ (-)}$$

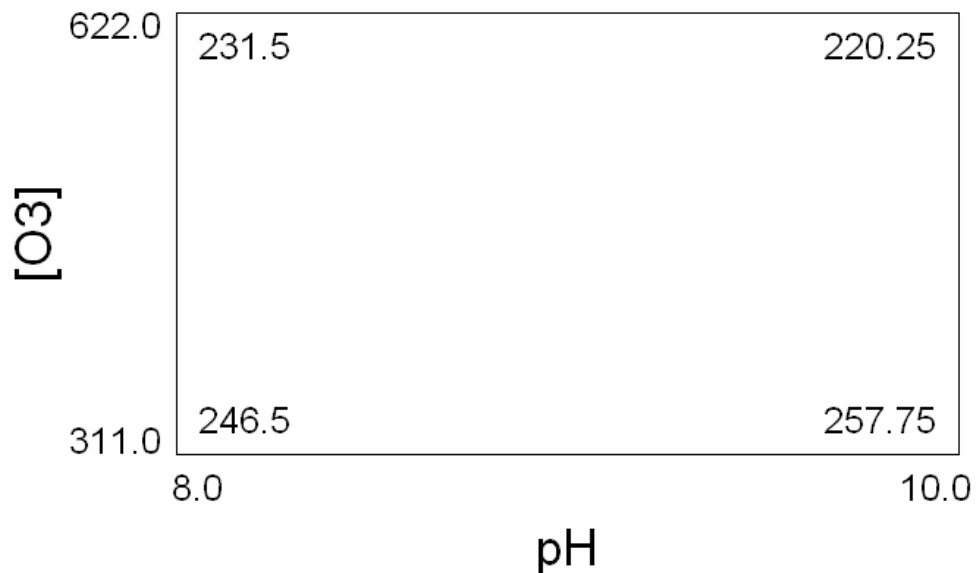


Gráfico 13.- Gráfico cuadrado para la DQO. Los números dentro del rectángulo, son los valores estimados de la DQO, al final de la reacción.

Con todo lo anterior se hace evidente que las mejores condiciones de ozonación para la remoción de los contaminantes presentes en las aguas desfleadas, son a pH de 10 y una producción de ozono de 622 mg/hr, para el estudio efectuado. La concentración más baja de compuestos fenólicos obtenida a estas condiciones, fue de 0.16 mg/L, equivalente al 99.8% de remoción. Mientras que para la DQO, la concentración más baja que se obtuvo fue de 209 mg/L, equivalente al 51.7% de remoción de la materia orgánica e inorgánica oxidable.

Los resultados en general son muy buenos. Si se comparan con estudios previos realizados por García (2008), se pueden destacar grandes mejoras. Para poder comparar los resultados es necesario conocer las diferencias más significativas en el arreglo experimental. Los estudios realizados por García-González se realizaron en un reactor tipo batch, o pruebas por lotes; se utilizó el mismo equipo generador de ozono; como efluente se utilizaron aguas desfleadas con parámetros de caracterización muy parecidos a los de los efluentes tratados en este trabajo (fenoles = 60 mg/L y DQO = 619 mg/L); y finalmente, el tiempo total de la ozonación fue de dos horas. Los resultados obtenidos al cabo de dos horas fueron los siguientes: concentración de compuestos fenólicos igual a 0.29 mg/L, equivalente al 99.5% de remoción, la concentración de la DQO se ubicó en 528.5 mg/L, equivalente al 14.7% de remoción.

Se puede observar que con el arreglo experimental propuesto en este trabajo se obtienen mejores resultados, al reducir a la mitad el tiempo de contacto (1 hora). Esto se debe a que con este arreglo (torre empacada con anillos Raschig, y flujo en contracorriente), se aumenta la superficie de contacto entre las fases gaseosa y líquida, promoviendo la transferencia de masa del ozono al líquido. De aquí la importancia de que en el proceso exista un alto coeficiente de transferencia de masa, además de una cinética de reacción rápida, que son los dos factores que controlan el proceso de ozonación.

4.3 DETERMINACIÓN DEL COEFICIENTE DE TRANSFERENCIA DE MASA, $k_L a$

Como se mencionó anteriormente, las limitaciones en la transferencia de masa constituyen el mayor problema en la ozonación de aguas residuales, por lo que los dispositivos con los cuales se alimenta el ozono y el área de contacto entre las fases son los principales factores que afectan la tasa de rendimiento de ozonación.

El coeficiente volumétrico de transferencia de masa se determinó a partir de la relación de Roustan et al., (1996), que se expresa en la ecuación (2) del capítulo 1.3.4.2. Previamente es necesario calcular la velocidad del gas, que está definida por la ecuación (3). A continuación se muestran los resultados calculados para este trabajo:

$U_{SG} = 50.63$ y por lo tanto:

$$k_L a = 0.3472 \text{ min}^{-1} = 5.79 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

Y de la ecuación (4), dividiendo el coeficiente volumétrico de transferencia de masa, $k_L a$, entre el área específica interfacial, a , se obtiene el coeficiente de transferencia de masa individual, k_L :

$$k_L = 5.67 \times 10^{-5} \text{ m/s}$$

Para la ozonación de aguas residuales se ha encontrado que los valores de k_L varían alrededor de 10^{-5} y 10^{-4} m/s; para pruebas de laboratorio o en la práctica, por lo que el valor obtenido en esta prueba está dentro del rango establecido en la literatura (Beltrán, 2004).

4.4 DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS CINÉTICOS DE REACCIÓN

El primer paso para el estudio cinético de ozonación de aguas residuales es la determinación de la constante de rapidez, para ello es necesario establecer el régimen cinético de absorción, lo anterior se realizó al determinar el factor de reacción E , definido en la ecuación 5, del capítulo 1.3.4.3. Previo a este cálculo se debe evaluar la velocidad de absorción de ozono, que se muestra en la ecuación (1), en el apartado 1.3.4.1. Por lo tanto:

$$N_{O_3} = 2.05 \times 10^{-3} \text{ mol/s m}^2$$

$$E = 1813.90$$

$E > 1$; por lo que el régimen es rápido o instantáneo. En seguida se determina el factor de reacción instantáneo E_i , para cada uno de los parámetros observados (fenoles y DQO), utilizando la ecuación 7.

$$E_{i \text{ DQO}} = 9100$$

$$E_{i \text{ Fenol}} = 9190$$

Con los valores obtenidos para E_i , se cumple que: $1 < E < E_i$, por lo que se asume que se trata de un régimen cinético rápido de pseudo-primer orden. Otra manera de reconocer si se trata de un régimen rápido o instantáneo, es debido a que todo el ozono reacciona dentro de la columna. Esto se puede ver claramente en la Tabla 16, donde se muestra que en los primeros minutos de reacción no existe ozono residual, y es hasta el min. 24 cuando se detecta la aparición de ozono residual.

La constante cinética de reacción, k , se calculó a partir de la ecuación 17. Para resolver esta ecuación es necesario encontrar previamente los valores de k' y b , definidos en las ecuaciones 16 y 19, respectivamente.

En la siguiente tabla se muestran los valores de las constantes cinéticas de reacción.

Tabla 22.- Constantes cinéticas de reacción, para un régimen cinético rápido de pseudo-primer orden.

Parámetro	E	E_i	k'	b	k
Fenoles	1813.9	9190	7275.66	2.23	16554.9
DQO	1813.9	9100	1260.21	6.81	8582.5

Los resultados muestran que la constante cinética correspondiente a la remoción de los compuestos derivados del fenol es mayor a la de la materia oxidable (medida como DQO). Lo anterior puede deberse a que en el análisis de la DQO contribuyen todos los compuestos orgánicos e inorgánicos oxidables, incluyendo algunos compuestos que presentan una baja reactividad frente al ozono. En cuanto a los derivados del fenol, es sabido que presentan una reactividad mucho mayor frente al ozono (Hoigné y Bader, 1983; Beltrán, 2004; Forero et al., 2005).

4.5 COMPARATIVO DE REMOCIÓN DE FENOLES Y DISMINUCIÓN DE LA DQO.

Debido a que los fenoles forman parte de la materia orgánica oxidable que está presente en las aguas desfleadas de refinería, existe una relación directa entre la remoción de los compuestos fenólicos y la disminución de la DQO.

La Grafica 14 muestra la conversión obtenida después de realizar el tratamiento de oxidación a las muestras del efluente.

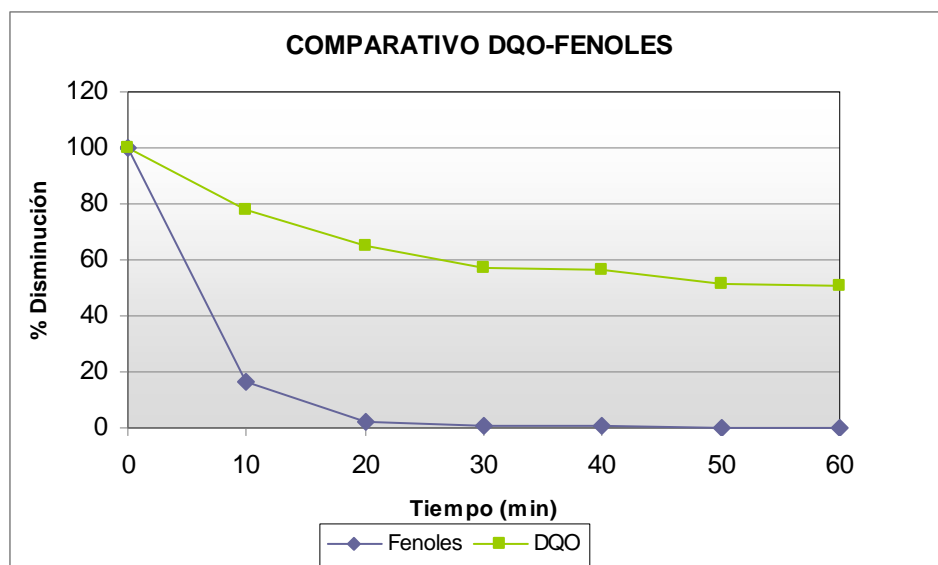


Gráfico 14.- Comparación entre la disminución de la DQO y los compuestos derivados del fenol

Se observa que al inicio de la reacción existe una disminución acelerada de los compuestos fenólicos hasta tener una conversión del 98%, en un tiempo de 20 minutos; en cambio para la DQO se tiene una conversión apenas del 45%, lo cual indica que la disminución de los compuestos derivados del fenol es mayor con respecto a la DQO.

Este tipo de tratamiento favorece principalmente la remoción de los compuestos que tienen mayor afinidad a reaccionar con el ozono (fenoles, hidrocarburos insaturados, anillos aromáticos) que están presentes en este tipo de efluente, para después continuar con la disminución de la materia orgánica e inorgánica oxidable, pero más lentamente.

5. CONCLUSIONES

El proceso de ozonación resultó ser muy efectivo en la reducción del color y de los compuestos derivados del fenol para las aguas desfleadas provenientes de una Refinería. La eficiencia en la reducción de la materia oxidable (medida en términos de la DQO) no fue muy significativa comparada con los parámetros de fenol y color. Esto se debe a que la naturaleza de los compuestos presentes en el agua determina el grado de reactividad con el ozono. El ozono reacciona primero con los compuestos que tiene mayor afinidad, y probablemente, estas reacciones generan subproductos que inhiben la reactividad del ozono por lo que la cinética de reacción se vuelve más lenta.

En el proceso de ozonación de aguas desfleadas las variables de operación (pH y $[O_3]$), presentan un efecto positivo en la oxidación de compuestos derivados del fenol al obtener remociones del 99.8 %, equivalente a 0.16 mg/L de fenoles. Para el caso de la DQO, se observó que no existe una diferencia significativa al variar el pH, esto se puede deber a que al aumentar el pH se promueve el ataque del ozono con ciertos compuestos que se disocian, como los fenoles; pero al mismo tiempo otros compuestos siguen siendo difíciles de oxidar, por lo que la disminución de la materia oxidable dependió únicamente de la dosis de ozono. Se obtuvo una disminución de la materia oxidable hasta del 51.7 %, equivalente a 209 mg/L.

Al comparar el sistema experimental propuesto (reactor semicontínuo empacado), contra un sistema experimental por lotes (García, 2008), se obtuvo una mayor disminución de los contaminantes (fenoles y DQO), a un menor tiempo de reacción (1 h.). Lo anterior debido al aumento en el área de contacto entre los fluidos, lo que promueve el fenómeno de transferencia de ozono de la fase gas a la fase líquida

El valor obtenido para el coeficiente volumétrico de transferencia de masa, $k_{L,a}$, fue de $5.79 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, y a partir de este se determinó el coeficiente de transferencia de masa individual, $k_L = 5.67 \times 10^{-5} \text{ m/s}$.

La aplicación del modelo basado en la teoría de la película permitió determinar la constante cinética de la reacción. Se confirmó, mediante el factor de reacción E , y el factor de reacción instantáneo E_i , que la ozonación de agua desfleada se trata de un régimen cinético rápido o instantáneo de pseudo-primer orden. El valor determinado para la constante cinética de reacción de los compuestos fenólicos, y del parámetro global (DQO) fue: $k_{\text{Fenol}} = 16554.9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y $k_{\text{DQO}} = 8582.5 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectivamente.

Al aplicar el tratamiento de ozonación a las aguas desfleadas se logra disminuir las concentraciones de los compuestos fenólicos, en cambio para la materia orgánica e inorgánica oxidable no se logra una disminución suficiente para que esta agua residual pueda ser dispuesta al ambiente o reutilizada. Por lo anterior se considera importante tomar en cuenta al proceso de ozonación como un pretratamiento y posteriormente complementarse con un proceso biológico con la finalidad de mejorar la disminución de la DQO.

REFERENCIAS

BIBLIOGRÁFICAS

- Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos.
<http://www.epa.gov/espanol/>
Fecha de consulta: 24 de Agosto de 2008.
- Andreozzi R., Caprio V., Insola A. y Marotta R. (1999). Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today* Vol. 53 (1), pp. 51-59.
- Armstrong T., Scott B., Taylor K. y Gardner A. (1996). Refining details, notebook: Sour water stripping. *Today's Refinery*, June.
- Baggott S., Eggert T. y Knight Ch. (2003). Process for the removal of contaminants from water. United States Patent Application.
www.freepatentsonline.com/y2005/0056590.html
Fecha de consulta: 22 de Octubre de 2008.
- Bataller M., Pérez R. R., Fernández L. y Baluja Ch. (2000). *Revista CENIC Ciencias Químicas*, Vol. 31 (2), pp. 2000.
- Beltrán F. J. (2004). *Ozone reaction kinetics for water and waste water systems*. Lewis Publishers, Florida.
- Beltrán H. J., Torregrosa J., Domínguez J. y Peres J. (2005). Kinetics of the reaction between ozone and phenolic acids present in agro-industrial wastewaters. *Water Research*, Vol. 35, (4), pp. 1077-1085.
- Comisión Nacional del Agua. Libro de estadística del agua en México.
www.cna.gob.mx/eCNA/Espaniol/Organismos/Central/Estadisticas/EstadisticasAgua_CNA.htm
Fecha de consulta: 7 de Mayo de 2008, 11:20 horas.

-
- Correa G. J. (2007). Cuantificación y eliminación con ozono de la causa de olor y sabor en agua superficial tratada para abastecimiento potable. FEZ Zaragoza, UNAM.
 - Cheremisinoff N. P. (1993). Water treatment y waste recovery. Prentice-Hall, New Yersey.
 - Charpentier J. C. (1981). Advances in chemical engineering. Academic Press, New York. Vol. 11.
 - Danckwerts P. V. (1970). Gas liquid reactions. McGraw-Hill, New York.
 - El-Din M. G. y Smith D. W. (2002). Ozonation of kraft pulp mill effluents: process dynamics. J. Environ. Engin. Sci., 1, pp. 45-57.
 - Forero J., Ortiz O. y Ríos F. (2005). Aplicación de procesos de oxidación avanzada como tratamiento de fenol en aguas industriales residuales de refinería. CT&F-Ciencia, tecnología y Futuro – Vol. 3 (1), pp. 97-109.
 - García G. H. (2003). <http://www.consumaseguridad.com/sociedad-y-consumo/2003/09/04/8143.php>
Fecha de consulta: 16 de Abril de 2008, 12:45 horas.
 - García G. S. (2008). Evaluación de la factibilidad de tratamientos de efluentes de refinería con alto contenido de nitrógeno, azufre y fenoles mediante la combinación de pretratamientos físico-químicos y procesos biológicos. Tesis para obtener el grado de Maestro en Ingeniería Ambiental. Facultad de Ingeniería, UNAM.
 - García R. J. (2000). Depuración de alpechín por procesos combinados químicos y biológicos. Tesis para obtener el grado de Doctor en ciencias. Facultad de Ciencias, Universidad de Extremadura.
 - Garrido H. (2003). Consideraciones sobre los productos de la desinfección. <http://tierra.rediris.es/hidrored/ebooks/ripda/contenido/capitulo14.html>.
Fecha de consulta: 8 de Julio de 2008, 16:00 horas.
 - Glaze W. H., Kang J. W., y Chapin, D. H. (1987). The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. Ozone Sci. & Engineering, Vol.9 (4), pp. 335-352.

-
- Gurol M. y Seyyedhassan N. (1984). Kinetic Behavior of ozone in aqueous solutions of substituted phenols. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, Vol. 23 (1), pp. 54-60.
 - Gurol M. D. y Singer P. C. (1982). Kinetics of ozone decomposition: a dynamic approach. *Environmental Science Technology*, Vol. 16 (7), pp. 377-383.
 - Gurol M. D. y Singer P. C. (1983). Dynamics of the ozonation of phenol-II, mathematical simulation. *Water Research*, Vol. 17 (9), pp. 1173-1181.
 - Gutiérrez C. R. (2000). Eliminación de color en lixiviados de rellenos sanitarios por oxidación química con ozono y peróxido de hidrógeno Fe^{3+} . Instituto de Ingeniería, UNAM.
 - Gutierrez H. y De la Vara R. (2004). *Análisis y Diseño de Experimentos*. Mc Graw-Hill. México, D.F.
 - Hoigné J. y Bader H. (1983). Rate constants of reaction of ozone with organic and inorganic compounds in water-I. *Water Research*, Vol. 17, pp. 173-183.
 - Hoigné J., Bader H., Haag W. y Staehelin J. (1983). Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water-III. *Water Research*, Vol. 19 (8), pp. 993-1004.
 - Huang C., Dong C. y Tang Z. (1993). Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment. *Waste Management*, Vol. 13 (5-7), pp. 361-377.
 - Investigación y desarrollo. Mayo, 2000.
<http://www.invdes.siw.com.mx/activacioncathistorial.asp?YearID=3&Year=2000&MesID=5&Mes=Mayo&SubCategorialD=465&CategorialID=1#noticia>
Fecha de consulta: 3 de Marzo de 2008, 11:14 horas.
 - Kastenek F., Zahradnik J., Kratochvil J. y Cermak J. (1993). *Chemical reactors for Gas-liquid systems*. Ellis Horwood Limited and Academia publishing. Inglaterra.
 - Langlais B., Reckhow D. y Brink, D. (1991). *Ozone in water treatment: application and engineering*. Lewis Publishers, Chelsea, MI.

-
- Legislación de la Unión Europea. http://europa.eu/scadplus/scad_es.htm
Fecha de consulta: 22 de Agosto de 2008.
 - Masten S. J. y Davies S. H. (1994). The use of ozonation to degrade organic contaminants in wastewaters. *Environmental Science Technology*. Vol. 28 (4), pp. 180a-185a.
 - Métodos normalizados, para el análisis de aguas potables y residuales. (1992). Diaz de Santos, S. A., Madrid, España.
 - Montgomery D. C. (2004). Diseño y análisis de experimentos. Editorial LIMUSA, S.A. de C.V. Segunda edición. México.
 - Montes R. T. (2000). Estudio de los procesos avanzados de ozonación y adsorción con carbón activado para la potabilización de agua. Facultad de Química, UNAM.
 - PEMEX. (2008).
<http://www.pemex.com/index.cfm?action=news§ionid=8&catid=40&contentid=17472&media=pdf>
Fecha de consulta: 4 de Marzo de 2008, 13:14 horas.
 - Ramírez C. C., Hernández P. I., Ortiz L. C. y Alonso G. M. (2002). Oxidación de fenoles con peróxido de hidrógeno y ozono. XXVIII Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental. Cancún, México, 27 al 31 de Octubre, 2002.
 - Rice R. G. (1980). The use of ozone to control trihalomethanes in drinking water treatment, *Ozone Sci. Eng.* Vol. 2, 75-99.
 - Rodríguez F., Letón P., Rosal R., Dorado M., Villar S., y Sanz J. (2006). *Tratamientos avanzados de aguas residuales industriales*. Dirección General de Universidades e Investigación, Madrid.
 - Rodríguez V. F. (2003). *Procesos de potabilización del agua e influencia del tratamiento de ozonización*, Díaz de Santos, Madrid.
 - Rosenfeldt J. E., Linden G. K., Canonica S. y Gunten U. (2006). Comparison of the efficiency of *OH radical formation during ozonation and the advanced oxidation processes O_3/H_2O_2 and UV/H_2O_2 . *Water Research*, Vol. 40, pp. 3695-3704.

-
- Roustan M., Wang Y. y Wolber D. (1996). Modeling hydrodynamics and mass transfer parameters in a continuous ozone bubble column. *Ozone Science & Engineering*, 18, pp. 99.
 - Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales. <http://www.semarnat.gob.mx/leyesynormas/Pages>
Fecha de consulta: 24 de Agosto de 2008.
 - Skoog, West, Holler y Crouch. (2005). Fundamentos de química analítica. Thomson editores, octava edición.
 - Staehelin J. y Hoigné J. (1982). Decomposition of ozone in water: rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide. *Environmental Science and Technology* Vol. 16 (10), pp. 676-681.
 - Sotelo J. L., Beltrán F. J., Benitez F. J. y Beltrán-Heredia J. (1989). Henry's law constant for the ozone-water system. *Water Research*, Vol. 23 (10), pp. 1239-1246.
 - Sung M. and Huang Ch. (2002). In situ removal of 2-chlorophenol from unsaturated soils by ozonation. *Environmental Science Technology*, 36, pp. 2911-2918.
 - Vázquez R. P. (1996). "¿Problemas con el tratamiento de aguas?: Prueba con el ozono", Tesis, Facultad de química, UNAM.
 - White C. (1978). Disinfection of wastewater and water for reuse, Van Nostrand Reinhold Company, New York.
 - Zhou H. y Smith D. (2000). *Water Research*, Vol. 34 (3), pp. 909-921.

7. ANEXO

7.1 DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS DE CARACTERIZACIÓN

7.1.1 DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO (DQO)

Se entiende por Demanda Química de Oxígeno, la cantidad de materia orgánica e inorgánica en un cuerpo de agua susceptible de ser oxidada por un oxidante fuerte. El método utilizado está basado en la norma mexicana NMX-AA-030-SCFI-2001 que involucra el uso de dicromato.

La oxidación de los compuestos orgánicos e inorgánicos se lleva a cabo mediante la adición de una solución de ácido crómico y sulfúrico. La muestra se coloca a reflujo en una disolución de ácido fuerte con un exceso conocido de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$).

Después de la digestión, el dicromato no reducido se mide por espectrofotometría para determinar la cantidad de dicromato consumido y calcular la materia oxidable en términos de oxígeno equivalente.

Preparación de los reactivos:

Disolución de sulfato de plata en ácido sulfúrico. Pesar aproximadamente y con precisión 15 g de sulfato de plata y disolver en 1 L de ácido sulfúrico concentrado. El sulfato de plata requiere un tiempo aproximado de dos días para su completa disolución. La disolución formada debe mantenerse en la oscuridad para evitar su descomposición.

Disolución de digestión. Pesar aproximadamente y con precisión 10.216 g de dicromato de potasio, previamente secado a 103° C por 2 horas, y añadirlos a 500 ml de agua, añadir 167 ml de ácido sulfúrico concentrado y aproximadamente 33.3 g de sulfato mercúrico. Disolver y enfriar a temperatura ambiente. Aforar a 1 L con agua.

El procedimiento para determinar la DQO por el método de reflujo cerrado es el siguiente:

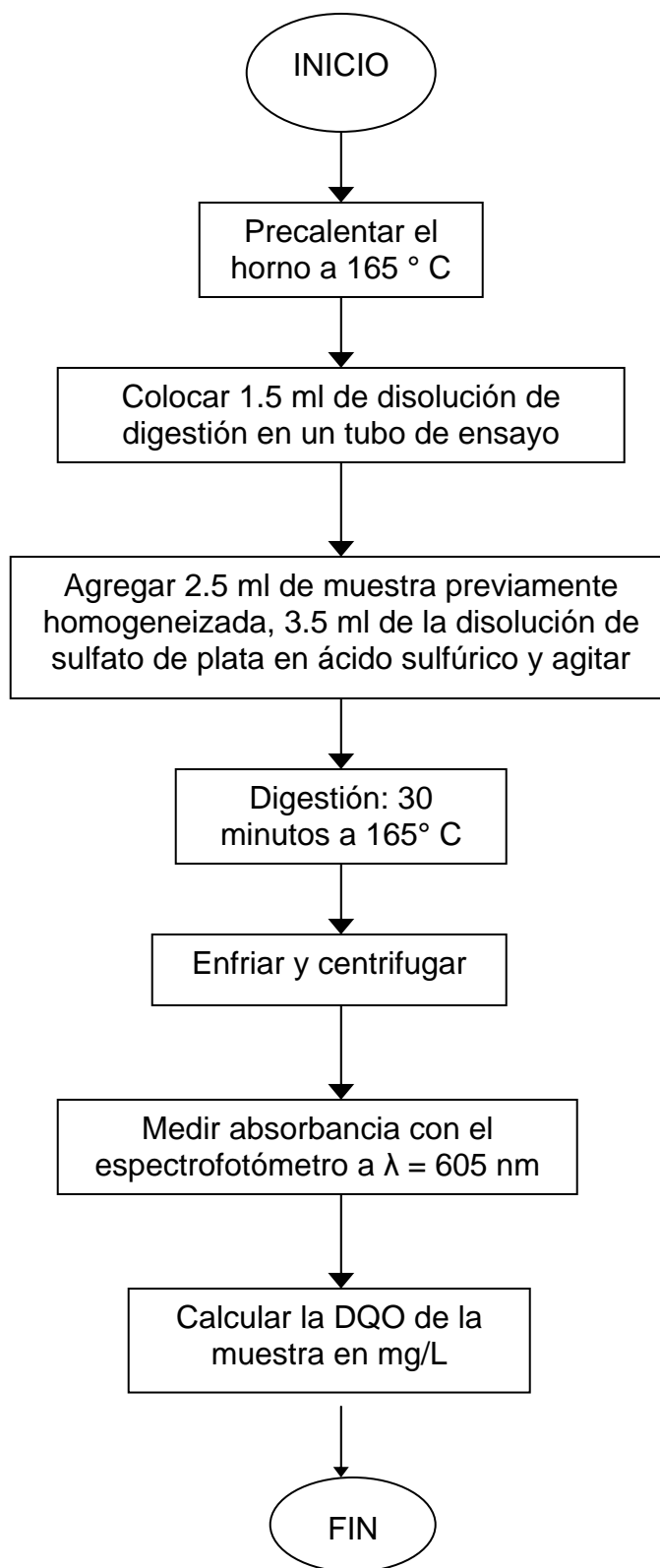
1. Precalear a 150° C el digestor de DQO.
2. Colocar en tubos de ensayo 1.5 ml de la disolución de digestión, 2.5 ml de muestra previamente homogeneizada y 3.5 ml de la disolución de sulfato de plata en ácido sulfúrico. Asegurarse de que estén herméticamente cerrados. Suavemente invertir los tubos varias veces destapando después de cada inversión para liberar la presión.

NOTA.- La disolución es fuertemente ácida y el tubo se calienta en este proceso, trabajar con guantes aislantes.

3. Colocar todos los tubos en el digestor previamente calentado a 150° C y reflujar por 30 minutos.
4. Retirar los tubos del digestor, y dejar que los tubos se enfríen a temperatura ambiente, permitiendo que cualquier precipitado se sedimente.
5. Medir la absorbancia en el espectrofotómetro, previamente calibrado a una longitud de onda de 605 nm.
6. Calcular la DQO presente en la muestra en miligramos por litro (mg/L), directamente de la curva de calibración, con la ecuación siguiente:

$$Y = mX + b$$

Diagrama de flujo para la determinación de la DQO



7.1.1.1 Curva de calibración de la DQO

Para realizar la curva de calibración, es necesario prepara una disolución estándar de biftalato de potasio, como se explica a continuación: deshacer los grumos y secar el biftalato de potasio a 120° C. Pesar aproximadamente y con precisión 0.851 g de biftalato de potasio, disolver en agua y aforar a 1 L (1 ml de disolución = 1 mg de DQO).

7.1.2 FENOLES (Ph)

Para llevar a cabo la cuantificación de los compuestos derivados del fenol, se utilizó el Test Merck el cual es un procedimiento análogo a EPA 420.1, US Standard Methods 5530 e ISO 6439. La base del método es que en solución amortiguada el fenol y sus compuestos orto y meta substituidos reaccionan en presencia de un oxidante con 4-aminoantipirina dando un compuesto rojo que se determina con el espectrofotómetro.

El procedimiento es el siguiente:

1. Colocar en el tubo de ensayo 10 ml de la muestra.
2. Añadir 1 ml del reactivo Ph-1 con una micropipeta y mezclar. Posteriormente añadir una microcuchara del reactivo Ph-2 y agitar hasta que el reactivo se halla disuelto completamente.
3. Finalmente añadir 1 microcuchara del reactivo Ph-3 y agitar hasta que el reactivo se halla disuelto completamente.
4. Dejar reposar por 10 minutos y leer en el espectrofotómetro (el color de la solución de medición permanece estable como mínimo 30 minutos después de transcurrido el tiempo de reacción antes mencionado).

7.1.3 SULFUROS (S^{2+})

Para llevar a cabo la cuantificación de sulfuros, se utilizó el Test Merck el cual es un procedimiento análogo a EPA 376.2, US Standard Methods 5500-S²⁻ D e ISO 10530. El método se basa en que en las soluciones acuosas de sulfuros existe un equilibrio dependiente del pH entre el sulfuro de hidrógeno (H_2S) disuelto, iones hidrosulfuros (HS^-) e iones sulfuros (S^{2-}). En el intervalo ácido en el que prácticamente solo existe sulfuro de hidrógeno disuelto, éste reacciona con dimetil-p-fenilendiamina e iones hierro (III) dando azul de metileno. Éste se determina con el espectrofotómetro.

El procedimiento es el siguiente:

1. Colocar en el tubo de ensayo 5 ml de la muestra.
2. Añadir 1 gota del reactivo S-1, 5 gotas del reactivo S-2, 5 gotas del reactivo S-3 y mezclar.
3. Después de haber agregado el reactivo S-3, el color de la solución de medición permanece estable como mínimo 60 minutos.
4. Leer en el espectrofotómetro.

7.1.4 NITRITOS (NO_2^-)

Para llevar a cabo la cuantificación de nitritos se utilizó el Merck Test el cual es un procedimiento análogo a EPA 354.1, US Standard Methods 4500- NO_2^- B y EN 26 777. El método está basado en el principio de que los iones nitritos en solución ácida forman con el ácido sulfanílico una sal de diazonio que reacciona con el diclorhidrato de N-(1-naftil)-etilendiamina dando un azocolorante violeta rojizo, el cual puede ser determinado espectrofotométricamente.

El procedimiento es el siguiente:

1. Colocar en el tubo de ensayo 5 ml de la muestra.
2. Añadir una microcuchara del reactivo NO_2^- -AN y agitar vigorosamente hasta que el reactivo se halla disuelto completamente.
3. Dejar reposar por 10 minutos y leer en el espectrofotómetro. El color de la solución de medición permanece estable como mínimo 60 minutos, después de transcurrido el tiempo de reacción antes indicado.

7.1.5 NITRATOS (NO_3^-)

Para llevar a cabo la cuantificación de los nitratos, se utilizó el Test Merck el cual es un procedimiento análogo a ISO 7890/1. El método se basa en que los nitratos, en solución sulfúrica y fosfórica, forman con 2,6-dimetilfenol el compuesto anaranjado 4-nitro-2,6-dimetilfenol que se determina espectrofotométricamente.

El procedimiento es el siguiente:

1. Colocar en un tubo de ensayo 4 ml del reactivo NO_3^- K-1.
2. Agregar 0.5 ml de la muestra con una micropipeta. No mezclar.
3. Posteriormente añadir con la micropipeta 0.5 ml del reactivo NO_3^- K-2, mezclar y tener mucho cuidado, ya que el tubo se calienta.
4. Dejar reposar por 10 minutos, y leer en el espectrofotómetro. El color de la solución de medición permanece estable como mínimo 30 minutos, después de transcurrido el tiempo de reacción antes indicado.

7.1.6 NITRÓGENO AMONIACAL (NH_4^-)

Para llevar a cabo la cuantificación de los nitratos, se utilizó el Test Merck el cual es un procedimiento análogo a EPA 350.1, US Standard Methods 4500-NH₃ D e ISO 7150/1. El método está basado en el principio de que con el nitrógeno amoniacal existe un equilibrio dependiente del pH, entre la forma de iones amonio y la forma amoniacal. En solución fuertemente alcalina, en la que prácticamente solo existe amoniaco, tiene lugar una transformación, con iones hipoclorito, en monocloramina. Ésta forma con un fenol substituido un derivado azul de indofenol que se determina fotométricamente.

El procedimiento es el siguiente:

1. Colocar en un tubo de ensayo 5 ml del reactivo NH_4 -1
2. Agregar con una pipeta 0.1 ml de la muestra. Mezclar perfectamente.
3. Posteriormente agregar 1 microcuchara del reactivo NH_4 -2 y agitar vigorosamente hasta que el reactivo se halla disuelto por completo.
4. Dejar reposar durante 15 minutos, y medir en el espectrofotómetro. El color de la solución de medición permanece estable como mínimo 60 minutos después de transcurrido el tiempo de reacción.

7.1.7 NITRÓGENO TOTAL (N)

Para llevar a cabo la cuantificación de los nitratos, se utilizó el Test Merck el cual es un procedimiento análogo a EN ISO 11905-1. El método está basado en que los compuestos orgánicos e inorgánicos de nitrógeno se transforman en nitratos por el método de Koreleff por tratamiento con un oxidante en un termoreactor. Estos nitratos, en solución sulfúrica y fosfórica, forman con 2,6-dimetilfenol (DMP) el compuesto 4-nitro-2,6-dimetilfenol que es determinado fotométricamente.

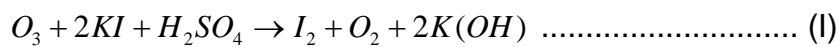
El procedimiento es el siguiente:

1. Colocar 1 ml de la muestra en una cubeta vacía, y se le agregan 9 ml de agua destilada. Se mezcla perfectamente.
2. Adicionar 1 microcuchara del reactivo N-1K, y se mezcla.
3. Posteriormente se agregan 6 gotas del reactivo N-2K, se cierra firmemente la cubeta y se mezcla el contenido.
4. Calentar la cubeta durante 1 hora a 120° C, en el termoreactor precalentado. Una vez transcurrido este tiempo, dejar enfriar a temperatura ambiente. No abrir la cubeta hasta que esté fría.
5. Agitar brevemente la cubeta, puede presentar turbideces, en caso de que sea así usar sobrenadante límpido o filtrado.
6. Colocar 1 ml de la muestra disgregada en una cubeta de reacción. No mezclar el contenido.
7. Agregar 1 ml del reactivo N-3K, cerrar firmemente la cubeta y mezclar.
8. Dejar en reposo la cubeta durante 10 minutos. Medir la muestra de medición en el espectrofotómetro. El color de la solución permanece estable 30 minutos después de haber transcurrido el tiempo de reacción.

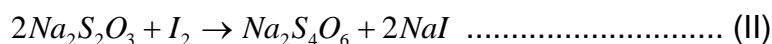
7.2 CUANTIFICACIÓN DEL OZONO

Para la determinación del ozono en la fase gas se utiliza un método indirecto, conocido con el nombre de yodometría.

El método se basa en el desplazamiento del yodo a diferente pH. En esta técnica los oxidantes son determinados haciéndolos reaccionar con un exceso de iones yoduro, en ácido sulfúrico, de acuerdo a la siguiente reacción:



Posteriormente se determina el yodo liberado con un reductor estándar, como el tiosulfato de sodio:



Reactivos:

- Solución 1 N, de Ácido Sulfúrico.
- Solución 1 N, de Tiosulfato de sodio.
- Solución al 2% de Yoduro de potasio.
- Solución al 1% de almidón.

Procedimiento:

1. Colocar 250 ml de la solución de yoduro de potasio al 2%, en un matraz burbujeador, o lavador de gases.
2. Utilizando una manguera de PVC, llevar el flujo de ozono al lavador de gases, y cerciorarse de que no halla fugas.

3. Burbujear la solución el tiempo necesario. Durante el burbujeo la solución de yoduro de potasio cambia de color, pasando del color amarillo claro hasta el color castaño.
4. Adicionar 10 ml de la solución de ácido sulfúrico, 0.1 N.
5. Titular esta solución con tiosulfato de sodio, 0.1 N. Llevar la solución nuevamente hasta el color amarillo pálido.
6. Agregar unas gotas del indicador de almidón. La solución cambia a un color azul.
7. Continuar la adición de tiosulfato de sodio 0.1 N, hasta que la solución esté transparente. Registrar el volumen de tiosulfato gastado.

Cálculos

1. Con el volumen de tiosulfato gastado, se calculan los mol de tiosulfato que reaccionaron.
2. De la estequiometría de la reacción (II), se observa que por cada mol de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ reacciona 0.5 mol de I_2 , es decir, la relación es 2:1 por lo que se pueden deducir los mol de I_2 .
3. De la estequiometría de la reacción (I), se observa que por cada mol de I_2 que reacciona, reacciona 1 mol de O_3 , es decir, la relación es 1:1. Con lo que finalmente se obtiene la cantidad de ozono producida por el equipo (mol/tiempo).
4. Si se requiere saber la concentración de la fase gaseosa ($\text{mg O}_3/\text{L}_{\text{aire}}$), con el peso molecular del ozono (g/mol) y el flujo de gas alimentado (L/min), se puede deducir este valor.
5. La dosis de ozono aplicada, la definimos como la cantidad de ozono aplicado a cierto volumen de líquido ($\text{mg O}_3/\text{L}_{\text{líquido}}$). La cual puede deducirse fácilmente.

7.2.1 CURVA DE CALIBRACIÓN DEL OZONADOR

Antes de comenzar el tratamiento de ozonación, se procedió a cuantificar la producción máxima que alcanza el generador de ozono, mediante la técnica yodométrica. Para construir la curva se alimentaron distintos flujos de oxígeno, y se varió el porcentaje de voltaje aplicado. Los resultados se muestran en el Gráfico A1.

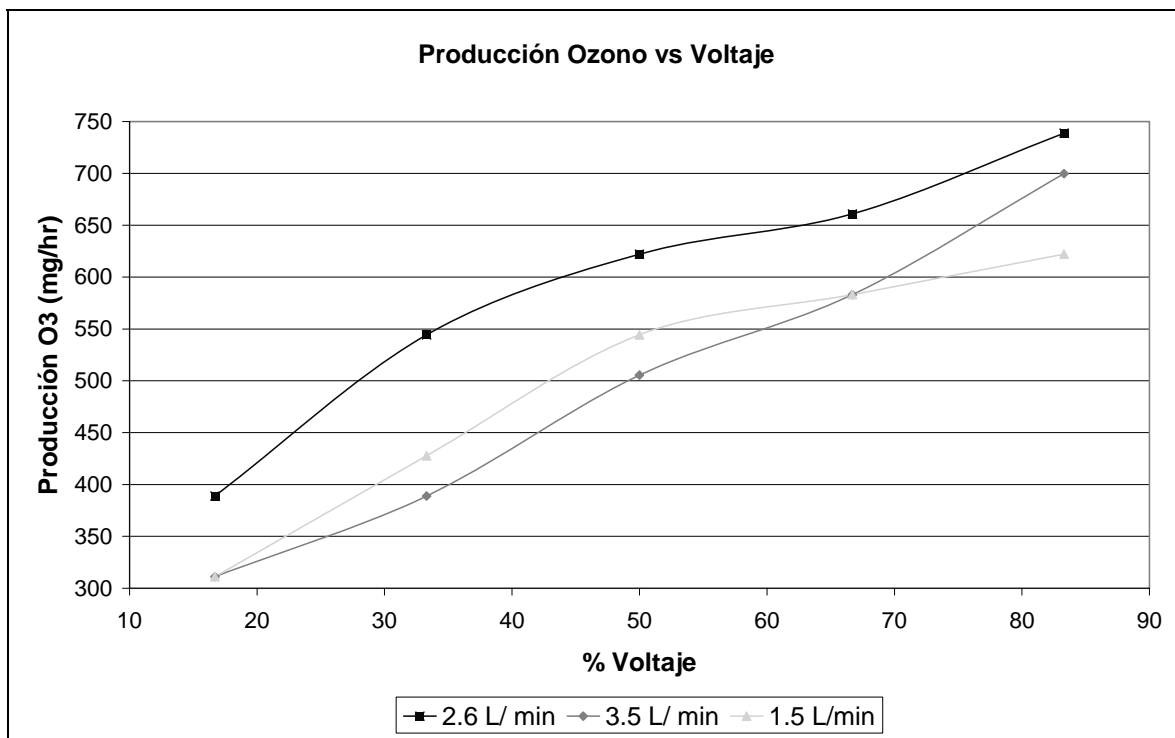


Gráfico A1.- Curva de calibración del generador de ozono.

7.3 IMÁGENES DEL SISTEMA EMPLEADO



Figura 12.- Sistema de reacción

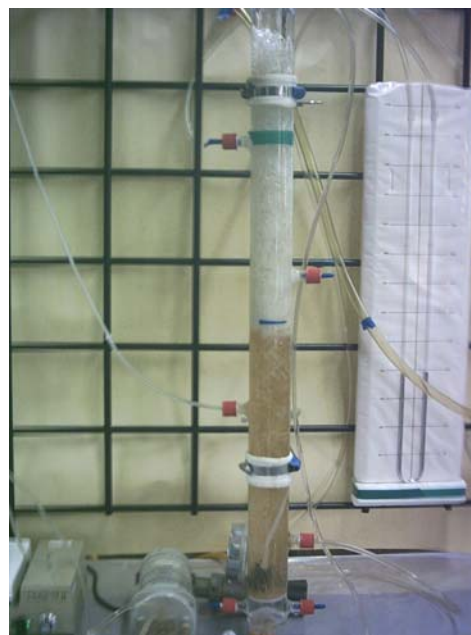


Figura 13.- Columna de burbujeo empacada

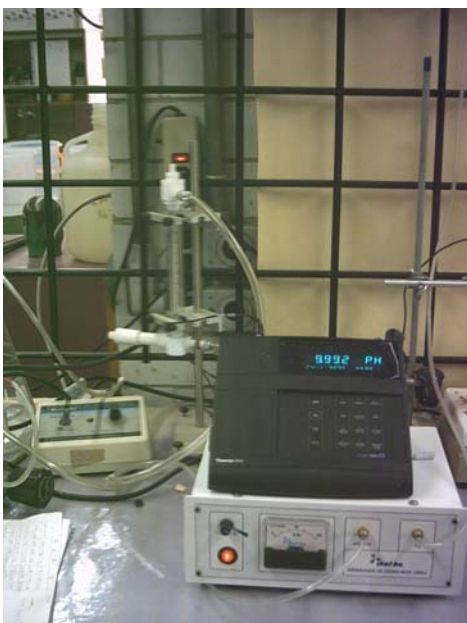


Figura 14.- Medidor de pH y generador de ozono



Figura 15.- Lavador de gases al término de la reacción