



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO**

---

---

***FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA***

## **TESIS**

**REMOCIÓN DE COLOR Y MATERIA ORGÁNICA DE UN AGUA RESIDUAL  
CONTENIENDO GRANA CARMÍN MEDIANTE OXIDACIÓN QUÍMICA ( $O_3$ ,  $O_3-H_2O_2$ )**

**PARA OBTENER EL TÍTULO DE:**

***INGENIERO QUÍMICO***

**PRESENTA**

**DIOSDADO LÓPEZ ATENAS**

**DIRECTOR: DR. IGNACIO MONJE RAMÍREZ**

**MÉXICO, DF. 2011**





Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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

**REMOCIÓN DE COLOR Y MATERIA ORGÁNICA DE UN AGUA  
RESIDUAL CONTENIENDO GRANA CARMÍN MEDIANTE  
OXIDACIÓN QUÍMICA ( $O_3$ ,  $O_3-H_2O_2$ )**

**PRESENTA:**

**ATENAS DIOSDADO LÓPEZ**

**ESTE TRABAJO SE REALIZÓ:**

**INSTITUTO DE INGENIERÍA DE LA UNAM.**

**DIRECTOR:**

**DR. IGNACIO MONJE RAMÍREZ**



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES**  
**\*ZARAGOZA\***  
**JEFATURA DE LA CARRERA DE INGENIERÍA**  
**QUÍMICA**

**OFICIO: FESZ/JCIQ/021/10**

**ASUNTO: Asignación de Jurado**

**ALUMNO: DIOSDADO LÓPEZ ATENAS**  
**PRESENTE**

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

<b>PRESIDENTE</b>	<b>I. Q. Eduardo Loyo Arnaud</b>
<b>VOCAL</b>	<b>Dr. Ignacio Monje Ramírez</b>
<b>SECRETARIO</b>	<b>Q. F. I. María del Carmen Niño de Rivera Oyarzabal</b>
<b>SUPLENTE</b>	<b>I. Q. Zula Genny Sandoval Villanueva</b>
<b>SUPLENTE</b>	<b>M. en I. Enrique Ortega Valencia</b>

Sin más por el momento, reciba un cordial saludo.

**ATENTAMENTE**  
**“POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU”**  
México D. F., a 9 de Septiembre de 2010

**JEFA DE LA CARRERA**

**I. Q. ZULA GENNY SANDOVAL VILLANUEVA**

El presente trabajo de investigación forma parte del proyecto “*Evaluación de procesos de oxidación avanzada como alternativa para el tratamiento de efluentes de la industria textil*” (No. 000093/08), el cual fue financiado por la Dirección de Investigación y Posgrado de la Universidad de Guanajuato y apoyado con la participación del Instituto de Ingeniería de la UNAM, a través de una colaboración entre académicos del Departamento de Ingeniería Civil y División de Ingenierías de la Universidad de Guanajuato y la Coordinación de Ingeniería Ambiental de dicho Instituto.

### AGRADECIMIENTOS

Agradezco de manera personal al **Dr. Ignacio Monje Ramírez**, director de esta tesis, por haberme permitido desarrollar este trabajo, por ser una guía y un gran apoyo para realizar este trabajo. Gracias por su apoyo y paciencia.

A la **Dra. Arodi Bernal Martínez**, por brindarme todo su apoyo técnico y económico para la realización de este trabajo.

Al **I.Q. Raúl Ramírez Hermenegildo**, aun que físicamente ya no estás, gracias por haber tenido la paciencia de transmitirme tus conocimientos en el manejo de equipos del laboratorio, por ser una guía, por tu amistad, por ser mi gran apoyo durante la realización de este trabajo, gracias.

Agradezco las aportaciones y comentarios realizados por los profesores:

- I.Q Eduardo Loyo Arnaud.
- Q.F.I María del Carmen Niño de Rivera Oyarzabal.
- I.Q Zula Genny Sandoval Villanueva.
- M.en.I. Enrique Ortega Valencia.

**DEDICATORIAS**

***A MIS PADRES***

JUAN y MARIA EUGENIA

Por su amor inmenso, apoyo incondicional y por su paciencia los quiero.  
Gracias: por la oportunidad de existir, por su sacrificio en algún tiempo  
incomprendido, por su ejemplo de superación incansable, por su comprensión y  
confianza, por su amor y amistad incondicional, porque sin su apoyo no hubiera  
sido posible la culminación de mi carrera profesional.  
Por lo que ha sido y será... Gracias.

***A mis hermanos***

JUAN CARLOS por ser mi cómplice, mi amigo en juegos, confidente, por ser la  
persona que me da la seguridad.

Y

ARTURO DANIEL por ser mi niño querido, por tu ternura y amor.  
Por su cariño son los mejores hermanos que dios me pudo dar los quiero!

## ÍNDICE

### CAPITULO 1 ANTECEDENTES

<b>1</b>	<b>La industria textil en México</b>	<b>2</b>
1.1	Resumen histórico y desarrollo del sector	2
1.1.2	Aspectos generales	3
1.1.3	Aspectos normativos	4
<b>1.2</b>	<b>Aplicación de los colorantes</b>	<b>5</b>
1.2.1	Colorantes artificiales	5
1.2.2	colorantes naturales	6
<b>1.3</b>	<b>Colorante grana carmín</b>	<b>7</b>
1.3.1	origen	7
1.3.2	Composición química	8
1.3.3	Usos de la grana	9
<b>1.4</b>	<b>Generación de aguas residuales de la industria textil</b>	<b>10</b>

### CAPITULO 2 FUNDAMENTO TEÓRICO

<b>2</b>	<b>Oxidación química con ozono</b>	<b>12</b>
2.1	Propiedades del ozono	13
2.1.1	Características principales del ozono	13
2.1.2	Ventajas y desventajas del ozono	14
<b>2.2</b>	<b>Aspectos Básicos en un sistema de oxidación con ozono</b>	<b>15</b>
<b>2.3</b>	<b>Generación de ozono</b>	<b>19</b>
<b>2.4</b>	<b>Oxidación avanzada</b>	<b>20</b>
2.4.1	Oxidación con ozono en medio alcalino	21
2.4.2	Oxidación con ozono - peróxido de hidrogeno	22

### CAPITULO 3 METODOLOGIA

<b>3</b>	<b>Efluente de proceso de teñido conteniendo el colorante grana carmín</b>	<b>25</b>
<b>3.1</b>	<b>Pruebas experimentales de oxidación</b>	<b>25</b>
3.1.1	Unidad de oxidación con ozono	25
<b>3.2</b>	<b>Experimentos de oxidación con ozono en reactor de tanque agitado operado en modo semicontinuo</b>	<b>25</b>
<b>3.3</b>	<b>Experimentos de oxidación con el reactor de tanque agitado operado en modo semicontinuo O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	<b>26</b>
<b>3.4</b>	<b>Parámetros y métodos de análisis</b>	<b>28</b>
<b>3.5</b>	<b>Diseño de experimentos</b>	<b>29</b>



**CAPITULO 4 RESULTADOS**

<b>4</b>	<b>Características fisicoquímicas del efluente del proceso de teñido con grana carmín</b>	<b>30</b>
<b>4.1</b>	<b>Remoción de color y materia orgánica</b>	<b>31</b>
4.1.1	Efecto de la dosis de ozono	31
4.1.2	oxidación con ozono a pH ácido	33
<b>4.2</b>	<b>Remoción de color y materia orgánica mediante oxidación avanzada</b>	<b>35</b>
4.2.1	Oxidación con ozono a pH alcalino	35
4.2.2	Oxidación mediante la combinación $O_3-H_2O_2$	36
4.2.3	Reacción avanzada ( $O_3-H_2O_2$ ) con ajuste de pH inicial	36
<b>4.3</b>	<b>Tasa de remoción de color del agua residual textil</b>	<b>37</b>
<b>4.4</b>	<b>Condiciones de reacción para el tratamiento con ozono</b>	<b>41</b>
<b>4.5</b>	<b>Condiciones de reacción para el tratamiento con ozono - peróxido de hidrogeno</b>	<b>45</b>
<b>4.6</b>	<b>Cambios en el espectro UV-Vis durante la oxidación con ozono y <math>O_3-H_2O_2</math></b>	<b>48</b>
<b>5</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>51</b>
<b>6</b>	<b>Bibliografía</b>	<b>54</b>
<b>7</b>	<b>Anexos</b>	<b>56</b>

**LISTA DE TABLAS**

Tabla.1.1	Normas oficiales de aguas industriales textiles	4
Tabla 1.3	Características de agua residual por industria	11
Tabla 2.1	Propiedades del ozono	13
Tabla 2.2	Comportamiento del potencial de oxidación del ozono	13
Tabla 2.3	Artículos en los cuales se utilizan procesos químicos	23
Tabla 3	Matriz de diseño para pruebas de oxidación con ozono	29
Tabla 3.1	Matriz de diseño para pruebas de oxidación con $O_3-H_2O_2$	29
Tabla 4.1	Características fisicoquímicas del agua textil problema	30
Tabla 4.2	Resultados del diseño de experimentos con ozono	41
Tabla 4.3	Resumen de varianza de la oxidación con ozono	42
Tabla 4.4	Resultado del diseño de experimentos con ozono $O_3-H_2O_2$	45
Tabla 4.5	Resultados de varianza de oxidación $O_3-H_2O_2$	46

**LISTA DE FIGURAS**

Figura 1.3 estructura química del ácido carmico	8
Figura 2.3 Resonancia de la molécula de ozono	15
Figura 2.4 Rutas de reacción del ozono con compuestos orgánicos	15
Figura 2.5 Formación del ozónido primario	16
Figura 2.6 Ataque electrofílico a una estructura aromática	17
Figura 2.7 Reacción de radicales OH	18
Figura 3.1 Diagrama de flujo de la unidad de oxidación con ozono en línea.	26
Figura 4.1 Abatimiento del color en función del tiempo de tratamiento.	31
Figura 4.2 Abatimiento en función de la dosis de ozono transferida	32
Figura 4.3 Comportamiento de la turbiedad durante la oxidación con ozono	33
Figura 4.4 Abatimiento de color del agua residual durante la oxidación con ozono a pH 3.	34
Figura 4.5 Abatimiento de color del agua residual durante la oxidación con ozono a pH de 10.	35
Figura 4.6 Abatimiento de color durante el tratamiento con $O_3-H_2O_2$	37
Figura 4.7 Tasa de remoción de color del agua residual textil mediante la oxidación con ozono sin ajuste de pH.	39
Figura 4.8 Tasa de remoción de color del agua residual textil mediante la oxidación avanzada con la combinación $O_3-H_2O_2$ sin ajuste de pH	39
Figura 4.9 Tasa de remoción de color del agua residual textil mediante la oxidación con ozono y reacciones avanzadas ( $O_3-H_2O_2$ ) con ajuste de pH	40
Figura 4.10 Remoción de color en función de la dosis de ozono y el pH inicial de remoción	43
Figura 4.11 Remoción de turbiedad en función de la dosis de ozono y el pH inicial de reacción.	43
Figura 4.12 Remoción de DQO en función de la dosis de ozono y el pH inicial de reacción.	44
Figura 4.13 Remoción de turbiedad en función de la relación $O_3-H_2O_2$ y dosis de ozono.	47
Figura 4.14 Remoción de color en función de la relación $O_3-H_2O_2$ y dosis de ozono.	47
Figura 4.15 Remoción de DQO en función de la relación $O_3-H_2O_2$ y dosis de ozono.	48
Figura 4.16 Espectro UV- vis de agua residual durante la oxidación con ozono.	49
Figura 4.17 Espectro UV- vis de agua residual durante la oxidación con $O_3-H_2O_2$ .	49

## NOMENCLATURA

<b>COT</b>	Carbono orgánico total (mg/L)
<b>DQO</b>	Demanda química de oxígeno, total (mg/L)
<b>DBO<sub>5</sub></b>	Demanda bioquímica de oxígeno, total (mgo <sub>2</sub> /L)
<b>PAO</b>	Procesos avanzados de oxidación
<b>SST</b>	Sólidos suspendidos totales (mg/L)
<b>SDT</b>	Sólidos disueltos totales (mg/L)
<b>C [O<sub>3</sub>]</b>	Consumo de ozono (mg/L)
<b>DOA</b>	Dosis de ozono aplicada en fase gas (mg/L)
<b>C<sub>ge</sub>, [O<sub>3</sub>]</b>	Concentración de ozono en fase gas a la entrada del reactor (mg/L)
<b>C<sub>gi</sub>, [O<sub>3</sub>]</b>	Concentración de ozono en fase gas a la salida del reactor (mg/L)
<b>C<sub>L</sub>, [O<sub>3</sub>]<sub>L</sub></b>	Concentración de ozono en fase líquida (mg/L)
<b>Q<sub>g</sub>:</b>	Flujo de gas ozono (L/min)
<b>Vr:</b>	Volumen de reactor (L)
<b>T:</b>	Tiempo (min)

**RESUMEN**

El desarrollo de la presente investigación tuvo como propósito estudiar la remoción de color y materia orgánica de un agua residual conteniendo grana carmín mediante oxidación química con  $O_3$  y  $O_3-H_2O_2$  como alternativas de tratamiento.

Se trabajó con un agua residual experimental, que resulta del proceso de teñido en donde se utiliza el colorante natural grana carmín, la cual fue caracterizada mediante la medición de parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad eléctrica, SDT, turbiedad, Color a 494 nm, espectro UV-Vis y DQO). Los experimentos de tratabilidad se realizaron en un reactor de tanque agitado de 1 L de capacidad el cual operó en modo semicontinuo alimentando una corriente de ozono gas (28  $mgO_3/L$  de gas alimentado) por periodos de tiempo de hasta de 120 min para alcanzar dosis transferidas en un intervalo de 0 - 680  $mgO_3/L$  de agua residual.

En una primera etapa se llevó a cabo la oxidación con ozono bajo condiciones naturales de pH del agua residual (esto es pH: 5.5), a pH ácido (3) para favorecer las reacciones selectivas del ozono molecular y, a pH de 10 para promover su descomposición a radicales libres ( $\bullet OH$ ). La remoción de color se vio favorecida a pH ácidos y es dependiente de la dosis de oxidante, cuando el valor es cercano a la neutralidad. Para lograr remociones significativas (70%-90%) en un intervalo de pH de reacción de 3 a 5.5 se requieren dosis de 364 a 652  $mgO_3/L$ . La oxidación a pH alcalino no mejoró la eficiencia de remoción.

En el caso de la reacción avanzada se evaluaron diferentes relaciones  $O_3:H_2O_2$  en el intervalo de 0.2-0.6, pH de reacción 5.5 y las mismas dosis transferidas de ozono empleadas para la reacción directa. Los resultados obtenidos no mostraron una mejoría en la remoción de color lográndose niveles similares a los alcanzados con ozono.

Con base en lo obtenido en la primera etapa del estudio se realizó un diseño de experimento de superficie respuesta y los datos experimentales resultantes fueron sometidos a un análisis de varianza (ANOVA).

La oxidación con ozono resultó ser la mejor opción para remover color del agua residual en estudio y las mejores condiciones reacción para esta caso fueron: dosis de 400-650  $mgO_3/L$  y pH de reacción entre 2.5-3.5, con lo que obtienen remociones entre 60% y 80%. La remoción de materia orgánica es baja cuando se oxida con ozono obteniéndose remoción a penas del 58%.

La oxidación con  $O_3-H_2O_2$  fue la alternativa de tratamiento más efectiva para remover materia orgánica del agua residual. Con dosis de 200  $mgO_3/L$  y relaciones  $O_3:H_2O_2$  de 0.25 a 0.6 se logran remociones del 86% al 95%. La remoción de color por este método, se favorece cuando se manejan relaciones  $O_3:H_2O_2$  bajas (0.25 – 0.35) aunque se requieren de dosis elevadas de ozono (>600 $mg/L$ ) para obtener remociones apenas del 64%.

De este trabajo se concluye en términos generales que ambos métodos de oxidación ( $O_3$  y  $O_3-H_2O_2$ ) presentan ventajas importantes, para el tratamiento del agua residual resultante del proceso de teñido con el colorante natural grana carmín, y que dependiendo de interés particular, estos pueden ser aplicados para abatir el contenido de coloro y materia orgánica.

### 1. OBJETIVO GENERAL

Evaluar experimentalmente la oxidación química con ozono y la reacción avanzada  $O_3-H_2O_2$  como alternativas para eliminar el color y reducir el contenido de materia orgánica de agua residual conteniendo el colorante natural grana carmín.

#### 1.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Llevar a cabo la caracterización fisicoquímica del agua residual de proceso de teñido conteniendo el colorante grana carmín mediante el análisis de los parámetros pH, conductividad eléctrica, sólidos disueltos totales, turbiedad, Color (abs a 494 nm), espectro UV-Vis y la DQO.
2. Evaluar el efecto de la dosis de ozono y el pH inicial de reacción en la remoción del contenido de color y materia orgánica en un reactor agitado de 1L operado en modo semicontinuo.
3. Evaluar el efecto de la oxidación avanzada empleando la combinación  $O_3 - H_2O_2$ , en la reducción del contenido de color y materia orgánica en un reactor operado en modo semicontinuo.
4. De los procesos de oxidación en estudio ( $O_3$ ,  $O_3 - H_2O_2$ ), seleccionar la mejor alternativa de tratamiento determinando las mejores condiciones de operación.

### 2. HIPÓTESIS

Considerando el alto potencial de oxidación que tiene el  $O_3$  y los radicales  $\bullet OH$  es posible oxidar y modificar la estructura del ácido carmínico (grana carmín) así como reducir el contenido de materia orgánica del agua residual de la industria textil.

### JUSTIFICACIÓN DEL TEMA

La industria textil genera aguas residuales que causan graves problemas de contaminación en el ambiente cuando no son tratadas adecuadamente. Por otra parte es de vital importancia buscar esquemas de tratamiento para este tipo de aguas residuales con el fin de poder reutilizar las en el proceso ante la escasez del vital líquido en el país.

La descarga de aguas residuales conteniendo colorantes afectan significativamente el agua de ríos y lagos. La materia orgánica impide el paso de la luz solar, la cual es importante para llevar a cabo el proceso fotosintético. En ausencia de oxígeno disuelto en el agua, limita los procesos de degradación de contaminantes y la autodepuración del agua.

El presente estudio forma parte de un proyecto en el cual se investigan posibles alternativas de tratamiento para el agua residual resultante del proceso de teñido con el colorante.



### INTRODUCCIÓN

Se presenta una problemática ambiental debido a que industria textil genera aguas residuales que causan graves problemas de contaminación cuando no son tratadas adecuadamente. Por otra parte es de vital importancia buscar esquemas de tratamiento para este tipo de aguas residuales con el fin de poder reutilizarlas en el proceso ante la escasez del vital líquido en el del país.

El color en los efluentes industriales pocas veces es considerado como una forma de contaminación, a pesar de los daños que provoca, debido a la presencia de compuestos tóxicos.

El agua residual textil es notoriamente conocida por tener un fuerte color, grandes cantidades de sólidos suspendidos (SS), pH fluctuante ampliamente, alta temperatura y alta concentración de la demanda química de oxígeno (DQO). Los principales contaminantes son: almidones, glucosa, ceras, pectinas, agentes humectantes, sulfuros, sulfitos, ácido acético, detergentes, hipoclorito, agentes reductores y colorantes no biodegradables.

Sin embargo, cuando los efluentes se descargan sin el debido tratamiento, se pueden observar diferencias en la coloración original del cuerpo de agua y la formación de espumas en la superficie: esto se origina por los tintes y tenso activos, respectivamente. La espuma reduce la proporción de oxígeno transmitido a través de la superficie del río y limita la capacidad de autodepuración de la corriente. La descarga de compuestos biodegradables en grandes cantidades ocasionan la disminución de oxígeno disuelto en el agua y extinguen la vida acuática directamente o hace a los peces más susceptibles a los efectos tóxicos de otras sustancias.

Desde el punto de vista el uso del agua, la industria textil, se considera como una de las que más consumen y en consecuencia, la que más genera agua residual. Por tanto, es importante plantear el tratamiento de este tipo de efluentes con la finalidad de su reusó y disminución de vertidos residuales contaminantes.

En este trabajo se plantea, que la eliminación eficiente del color, debido a los compuestos de tipo químico, que se generan por el proceso natural de tinción con colorante grana carmín, se puede lograr a los niveles aceptables.

Por tal razón surge la necesidad de aplicar tecnología avanzada para lograr la remoción del color. Entre las tecnologías con mayor posibilidad de éxito, se encuentra la oxidación con ozono y ozono – peróxido, oxidantes ampliamente.

En esta investigación se estudio la oxidación química por medio de procesos avanzados ( $O_3$ ,  $O_3-H_2O_2$ ), analizando la remoción de color, demanda química (DQO) influidos por condiciones de operación como dosis, pH.

En el capítulo 1 se refiere al a industria textil en México, así como breve descripción del colorante grana carmín, así como la generación de aguas residuales de la industria textil.

En el capítulo 2 se explican los fundamentos en referencia a la oxidación química con ozono y ozono- peróxido de hidrogeno, como propiedades químicas físicas, generación.

En el capítulo 3 se describe la metodología y los métodos analíticos utilizados en esta experimentación

En el capítulo 4 se presentan los resultados y el análisis de estos en base a los fundamentos teóricos.

Finalmente se muestran las conclusiones de la investigación a partir de la hipótesis y los objetivos planteados en el trabajo.

# CAPITULO 1

## ANTECEDENTES

### 1. LA INDUSTRIA TEXTIL EN MÉXICO

Este ramo constituye uno de los sectores con los que se inicia el proceso de industrialización en México. En la actualidad derivado del desarrollo científico y tecnológico dicho sector ha perdido relevancia en la economía nacional, sin embargo resulta un sector estratégico en el ámbito laboral.

#### 1.1 RESUMEN HISTÓRICO Y DESARROLLO DEL SECTOR

La producción textil en México tiene una amplia tradición desde el periodo prehispánico, logrando un auge considerable en la Sociedad Novohispana y la producción artesanal en el hilo y el tejido, lana, algodón y seda. Pero es hasta mediados del siglo XIX, con la consolidación capitalista cuando la industria textil cobra importancia, siendo una de las principales ramas con las que se inicia el proceso de industrialización del país.

En sus inicios esta industria tuvo que soportar múltiples obstáculos. La ausencia de capitales, la falta de caminos (y con ello la dificultad de ingresar maquinaria del extranjero) así como de personal capacitado y asesoramiento en el uso de maquinaria. A pesar de ello, la existencia en su momento de una población relativamente elevada, proporcionaba el mercado necesario para que la industria textil se desarrollara, además de contar con mano de obra abundante y barata para el trabajo. Por otra parte, la producción textil artesanal pudo recuperarse y transformarse en una producción mecanizada. Aunado a lo anterior había una política proteccionista del gobierno, que consistió en tarifas de protección, la prohibición de entrada de algodón en bruto y de los textiles fabricados en el extranjero así como el establecimiento de medios de financiamiento.

La liberalización comercial se constituyó en la nueva estrategia para enfrentar la crisis en la que la industria textil se encontraba en década de los ochentas, reconfigurando el escenario en el que se había desarrollado. La globalización, las políticas de apertura y la reducción de la participación estatal, fueron cambiando el predominio del modelo concentrado en la oferta gubernamental orientando el crecimiento hacia el exterior, mediante la apertura comercial y la desregularización. (Hernández, 2006)

Las modificaciones en la organización de la producción (flexibilidad tecnológica, organizativa y laboral) y el funcionamiento de la demanda cambiaron las modalidades de los procesos de innovación y los contenidos de los mismos. Las mejoras implementadas en productos y procesos, y también en el desarrollo de nuevas modalidades de organización con el mercado, junto con las crecientes exigencias de calidad, constituyeron aspectos claves del surgimiento de empresas modernas que implementaron nuevas capacidades tecnológicas y rápidamente se

convirtieron en factores claves en la búsqueda de mayor competitividad en el mercado.

Gran parte de las transformaciones en la industria textil mexicana se desencadenaron en el tratado de libre comercio de América del norte. Debido a la importancia que tiene el sector textil, en la generación de empleo, los signatarios en Canadá, Estados Unidos y México, buscaron establecer mecanismos de salvaguardar y periodos largos de desgravación en algunos periodos sensibles, para aminorar los efectos de transición y proteger a la industria textil en caso que una importación masiva pusiera en riesgo el aparato productivo.

### 1.1.2 Aspectos Generales

La industria primaria está constituida por subsectores que producen una serie de productos, desde fibras clasificadas hasta productos para el hogar. Cada subsector puede considerarse como una industria por separado aún cuando el producto que se obtiene en cada etapa de la producción constituye el principal insumo de materia prima para la siguiente. Las etapas del proceso de fabricación textil pueden comprender de un tratamiento en base seca a húmeda.

Clasificada por producto terminado, la industria textil puede dividirse las siguientes ocho categorías principales:

- Fibras artificiales
- Fibras de algodón y lana
- Tejidos planos de algodón, lana o fibra sintética
- Tejidos y productos de punto
- Filtros y tejidos industriales
- Revestimiento para pisos
- Productos para el hogar
- Cuerdas, sogas y bramantes

La industria textil puede dividirse en categorías tomando en cuenta el producto terminado (fibras, tejidos, filtros, revestimientos, productos de hogar etc.) o también en términos del proceso de fabricación (producción de la hebra, hilado, tejido y punzonado, acabado de tejidos, y fabricación de productos textiles).

En general el desarrollo de prácticamente todos los sectores industriales, incluyendo el textil, es afectado en determinadas regiones por una insuficiente disponibilidad de recursos hídricos, además de los impactos negativos sobre la integridad de ecosistemas (costeros, fluviales, lacustres, etc.) debido a la disposición final y/o de descargas de aguas residuales resultantes del proceso.

El agua es un factor limitante para el desarrollo sustentable en muchas regiones del país. México recibe 1,570 km<sup>3</sup> de agua por precipitación y pierde por evaporación 1,064 km<sup>3</sup>, lo que establece la oferta de agua a nivel nacional en 473 km<sup>3</sup>, misma que fluye por cauces y vasos superficiales (410 km<sup>3</sup>) y sirven de recarga natural de mantos acuíferos (63 km<sup>3</sup>). De esta oferta, la demanda del sector industrial es el 3%, 14% para uso doméstico y el mayor porcentaje es para el sector agrícola con el 83% (INE, 2007). Se estima que la Industria textil (productos textiles-telas) demanda del orden de 473.76 millones de metros cúbicos de agua al año (CONAGUA, 2010).

### 1.1.3 Aspectos Normativos

El cuidado del medio ambiente se ha convertido en una prioridad a nivel mundial para los gobiernos y para industria misma. En el ámbito local existen normas oficiales que regulan las descargas de aguas residuales para la protección del medio ambiente (TABLA 1.1) las cuales regulan a la industria textil.

**TABLA 1.1 Normas oficiales relacionadas en la regularización de aguas industriales textiles.**

<b>NOM- 001-SEMARNAT-1996</b>	En las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales.
<b>NOM-002-SEMARNAT-1996</b>	En las descargas de aguas residuales en aguas y descargas al alcantarillado
<b>NOM- 003-SEMARNAT-1997</b>	Para las aguas residuales tratadas que se rehúsen en servicios al público.

La norma NOM-001-SEMARNAT-1996 establece los límites permisibles de descarga en parámetros como el pH del agua (5 a 10 Unidades), temperatura de 40 °C, las grasas y aceites varían dependiendo de la densidad del agua (15 a 25 mg/L), los sólidos sedimentables es de 1 a 2 ml/L, los sólidos suspendidos totales van de 40 a 200 mg/L, en la DBO<sub>5</sub> varia de 30 a 200 mg/L, el nitrógeno amoniacal se encuentra en 15 a 60 mg/L y el fosforo de 5 a 30 mg/L. Todos estos parámetros varían según la fuente de descarga a la que sean destinados.

### 1.2 APLICACIONES DE LOS COLORANTES

El uso de colorantes en México se remonta a la época de los Aztecas, Mayas en América Central y las civilizaciones Chancay, Paracas e Inca en América del Sur, quienes emplearon la cochinilla (*Coccus cacti*) un insecto que vive en las ramas de los cactus, particularmente el *Opuntia coccinifera*. Con la llegada de los españoles el comercio se monopolizó, entre los siglos XVI y el XIX, el colorante era enviado a España, Inglaterra y a la entonces Colonia Americana. La cochinilla era la única fuente de extracción del carmín rojo, colorante natural.

Actualmente ha tomado gran importancia debido a sus múltiples usos en la industria farmacéutica, cosmética, de alimentos y en la textil, que es la que nos compete en esta tesis.

Los colorantes se comercializan en forma de polvo o líquido, algunos están disponibles en ambas presentaciones, como la betanina un colorante natural, que se obtiene principalmente de la remolacha roja y el higo chumbo, o el caramelo, que se consigue calentando carbohidratos. La presentación en polvo tiene ventaja, por lo económico que resulta su transporte y almacenamiento, además de garantizar la conservación de sus componentes.

En la industria alimentaria los colorantes pueden emplearse directamente en forma sólida o líquida, sin embargo, a pesar de las ventajas de sus características físico-químicas, estos no pueden utilizarse arbitrariamente como un ingrediente opcional o decorativo. Las razones para su uso deben ser plenamente justificadas, por ejemplo, conseguir uniformidad en los lotes de fabricación o restaurar el aspecto original del alimento cuyo color se ha visto afectado por el tratamiento térmico, el almacenamiento o la utilización de conservadores.

La apariencia no es criterio suficiente para determinar su calidad o intensidad, ya que esta puede variar en función de la temperatura, pH, humedad, etc. Los colorantes son muy sensibles a influencias ambientales tales como el aire, la luz y la temperatura excesiva; con el oxígeno puede producirse una oxidación, igual puede ocurrir con la luz. Por todo ello deben ser almacenados en lugares fríos, secos y oscuros. Para evitar su descomposición de tipo microbiológico se suele recurrir a la pasteurización y a la adición de sales o sustancias conservadoras.

#### 1.2.1 Colorantes Artificiales

Se obtiene por síntesis química y sus fórmulas suelen ser diversas por lo que es difícil encontrar una clasificación adecuada, aunque pueden distinguirse por el grupo funcional que contienen dentro su estructura química, tales como grupos (azoicos, quinoleínicos, trifenilmetánicos, etc.).

Los colorantes sintéticos deben reunir una serie de características para asegurar su buen uso:

- Ser inocuo
- Constituir una especie química definida y pura
- Tener un alto poder de fijación
- Ser estable a la luz y al calor
- Poseer compatibilidad con los productos a teñir
- No tener olor ni sabor desagradables
- Ser resistente al efecto del pH, agentes oxidantes y/o reductores
- Económico

Entre los factores que contribuyen a la inestabilidad de un colorante se pueden mencionar: la presencia de trazas de metales, las altas temperaturas, agentes óxido-reductores, la luz y el pH. Algunos Colorantes azoicos por ejemplo, reaccionan con trazas de metales del mismo producto o del envase, alterando sus propiedades. Otros colorantes se degradan cuando son expuestos a ciertos azúcares, aldehídos, peróxido y ácidos; generalmente la luz es la principal causa de la degradación. Cabe resaltar el hecho de que no todos los colorantes son estables a todos los valores de pH. Algunos fenómenos que se relacionan con este agente son: la vida media, cambios de solubilidad y/o pérdida del poder de fijación.

### 1.2.2 Colorantes naturales

En el caso de los colorantes naturales estos puede agruparse en función del tipo de teñido, composición química y características físicas, de esta manera se tienen:

Los colorantes directos: en este grupo se encuentra las antocianinas y los carotinoides derivados de Chalcona. Se obtienen en solución acuosa mediante extracción y se usan directamente para teñir o pintar en frío o en caliente. A veces se combina con sustancias auxiliares, como ácidos o sales. Algunas fuentes de este tipo de colorantes son la flor de Cártamo, Cúrcuma, Azafrán, Cempazúchitl.

Los mordentados: este tipo de colorante no posee por sí mismo el poder de colorear ya que requieren de un tratamiento especial con sales metálicas solubles que reaccionan sobre la fibra. Esta técnica se aplica en colorantes derivados de plantas como la Gardenia, Cempazúchitl, Rubia, Cochinilla, entre otros.

Los reductores: son derivados del indol y están formando parte de la estructura de vegetales o animales. Son insolubles y para impartirles el carácter soluble, se les aplica una sustancia reductora, obteniéndose una solución incolora que se aplica a las fibras y después, mediante una oxidación aparece el color, como el añil.

Los pigmentos: son polvos de materiales minerales, insolubles que no tienen el poder de entintar, por lo cual solo pueden utilizarse mezclándose con otro producto como el engrudo, cola, resina, caseína, clara de huevo, etc.

---



### **1.3 COLORANTE GRANA CARMÍN (“COCHINILLA”)**

#### **1.3.1 Origen**

El insecto de nombre científico *Dactylopius coccus* Costa comúnmente conocido como grana, cochinilla fina, cochinilla del nopal, cochinilla del carmín o cochinilla; este último vocablo se deriva del latín *coccinos* que quiere decir escarlata (Brana, 1964). Aunque se desconoce la antigüedad del cultivo de este insecto la información al respecto indica que data de la época de los Toltecas (Brana, 1964), y que la cultura Teotihuacana conocía al insecto y que lo empleaban para teñir telas, esculturas, murales, edificios, códices, trajes ceremoniales y templos (MacGregor, 1975). El cultivo de la grana cochinilla se realizaba en Oaxaca (Wright, 1963) y según Dahlgren (1963) también se producía en otras regiones como Guerrero y Puebla. A principios de la Colonia se introdujo en Tlaxcala y en la Costa de Oaxaca (Dahlgren, 1963).

En esta misma época las formas de cría fueron estudiadas científicamente, los métodos de cosecha fueron perfeccionados, se estableció un mercado firme y el producto se estandarizó (Brana, 1964).

Después de la independencia de México, adquirió más importancia, pero hacia 1818 la producción había comenzado a decaer, debido a la adulteración del producto, además de la aparición de colorantes sintéticos (entre 1854 y 1884) lo que marcó el desplazamiento total del insecto .

El carmín es uno de los colorantes más antiguos empleándose en Europa desde hace 300 años. Su poder de teñido se deriva del ácido carmínico, que se extrae del *Dactylopius coccus* Costa o Cochinilla, un insecto parásito que se desarrolla en la penca de la tuna, originaria del Perú y México. Perú es el principal productor de Cochinilla a nivel mundial, con el 80% de la producción total. Para la industria de colorantes sólo la cochinilla de primera es de utilidad, por su alto contenido de ácido carmínico el cual se produce solamente en la cochinilla hembra.

En ciertas especies de nopal bien adaptadas al clima regional después de 2 o 3 años de haber sido plantada se puede cultivar la cochinilla. Se cortan las pencas junto con las cochinillas madre y antes de la reproducción se guarda en un lugar especial en una bodega o a la sombra, otras veces sobre el nopal, se coloca una tela para proteger a la cochinilla madre del frío o de la lluvia. El tiempo de cortar la penca es en otoño, para protegerla del invierno, pueden obtenerse de 2 a 3 cosechas al año.

### 1.3.2 Composición química

El carmín se define como un compuesto complejo que forma el ácido carmínico con los iones aluminio y calcio, ligándose también con compuestos proteicos. El insecto adulto contiene el 10% de ácido cárnico, de color violeta brillante, soluble en agua; un glucósido derivado de la antraquinona (FIGURA 1.3).

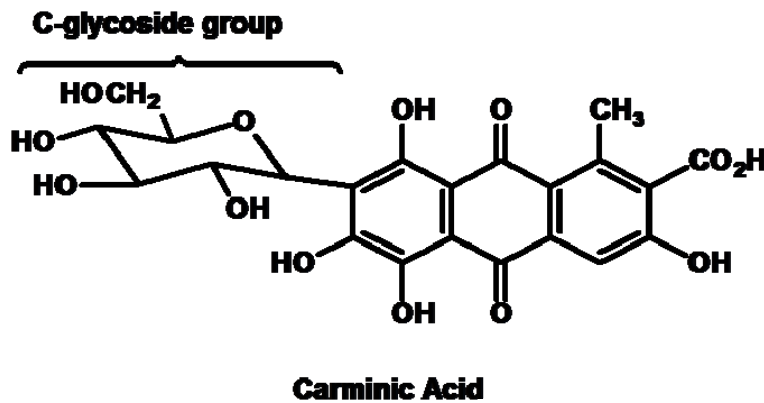


FIGURA 1.3 Estructura química del ácido carmínico

Otros componentes que están acompañando a ácido carmínico son: 10 % de grasas triglicéridas, 2% de ceras, y 40% de materia proteica. La cochinilla pura contiene el 2% de ceniza y no debe exceder el 7 % de esta. El colorante se llama carmín y es una laca lumínica obtenida de una preparación de cochinilla que contiene el 50% de ácido carmínico. La capa cerosa de la cochinilla puede fundirse a más de 106 °C y el insecto queda negro calcinado.

El ácido carmínico (C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>O<sub>13</sub>) es una hidroxiantapurina glucosídica roja que está presente en forma natural en algunos insectos como la cochinilla. Es un producto con una pureza de hasta 99%. Es un polvo pardo rojizo oscuro o rojo brillante, soluble en agua, alcohol, bases y ácidos. Su coloración en soluciones acuosas varía con el pH: naranja (a pH menor a 4.8); rojo-naranja (entre pH 4.8 a 6.2); violeta (a pH mayor a 6.2).

### 1.3.3 Usos de la Grana

En forma de cuerpos disecados molidos es el uso más antiguo de la cochinilla, en alimentos y especialmente en la tinción de textiles. Como extracto acuoso es de importancia en alimentos y bebidas, como carmín directamente en la cosmetología, medicina y alimentos. El extracto de la cochinilla Consiste en una disolución concentrada que se obtiene eliminando el alcohol del extracto de alcohol y agua, la concentración mínima de este producto es del 1.8%. Existe una variedad de presentaciones comerciales de carmín entre los que pueden citarse el ácido carmínico al 90% o 99% de importancia analítica únicamente.

Según el tipo de mordante que se utilice pueden obtenerse distintas tonalidades cereza, salmón, escarlata, rosa, violeta, etc. La mezcla con otros colorantes como la Caesalpinia, palo de Brasil o el cártamo da otra escala de tonos desde el anaranjado hasta el rojo o morado. Las fibras de origen animal como la lana o la seda son fáciles de teñir con la cochinilla, pero el algodón y el lino difícilmente lo aceptan.

Para la aplicación del colorante se usan algunos de los siguientes procedimientos de tinción:

- i. Se calienta el extracto de la solución y se coloca en un recipiente junto con el material a teñir para ser pre-mordentado, se deja hervir por 15 minutos, luego se enfría, se lava bien y se seca al sol.
- ii. Se hierve durante 1 hora el material, la cochinilla y alumbre a la cual se añade limón y ácido cítrico u oxálico y se deja enfriar, posteriormente se lava la tela con jabón, se enjuaga y se saca al también al sol.
- iii. Una técnica japonesa (Yoshioka) habla de mezclar el extracto de cochinilla (80 gr) con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (25 gr) en 5 litros de agua manteniendo el pH en 10.8, el proceso dura 1 hora y posteriormente se agregan 190 ml de ácido acético.

En la actualidad, la cochinilla se usa en las industrias cosmética, textil, alimentaría. En la industria alimentaría es empleada para mejorar la apariencia nutritiva de los alimentos no atractivos y principalmente para recuperar el color de los alimentos perdidos durante el procesamiento y almacenamiento.

En su procesamiento el producto fresco pasa por una primera etapa de secado para obtener un primer producto de venta. La cochinilla premium, de primera y de segunda calidad dependen del contenido de ácido carmínico es cual se establece en 22.5%, 19.5% y 10% respectivamente, mismas que tienen su mayor demanda en la preparación de la bebida alcohólica Campari. El 10% restante se reparte entre la industria farmacéutica (en jarabes, enjuagues bucales, ungüentos, cubiertas de tabletas, cápsulas, etcétera) y la industria textil (en el teñido de telas de prendas de vestir, ropa de cama y alfombras) ambos ramos utilizan

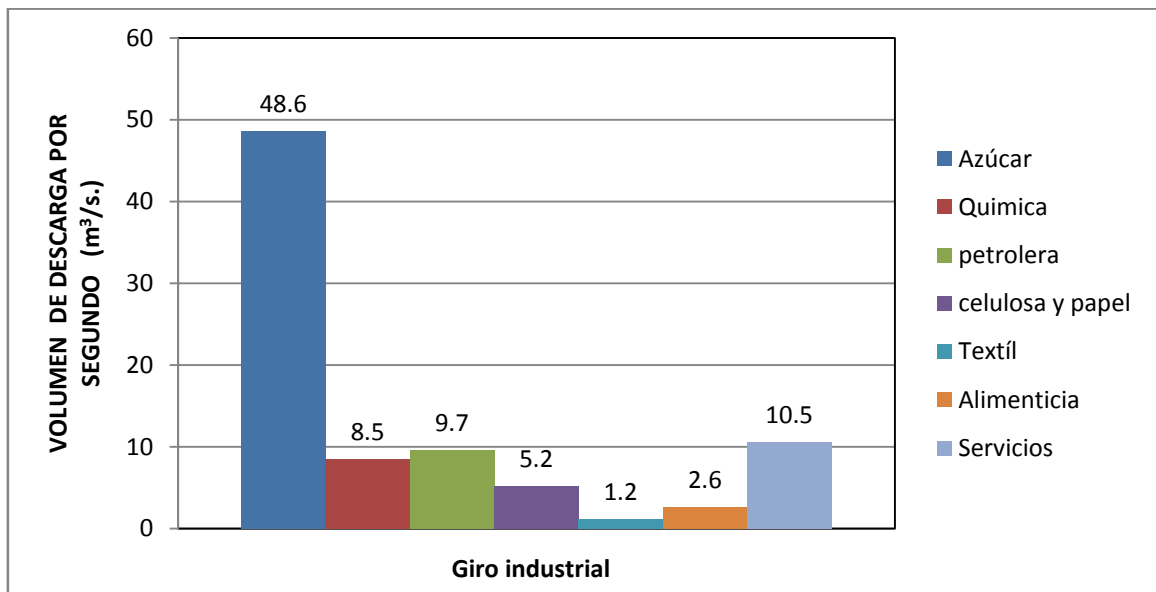
principalmente la laca pero ésta tiene el inconveniente de su mayor costo con respecto al colorante sintético (INRENA, 2003)

La cochinilla se exporta también sin procesar (260.6 TM) siendo el Perú uno de los principales exportadores de dicho insumo y el mayor productor a nivel mundial con el 85% de la producción total. Alrededor del 83% de la producción de cochinilla se concentra en Ayacucho seguido de Apurímac (16%) y en menor medida en Huánuco, Cajamarca, Ancash, Lima, Piura, Arequipa, Cusco y Tacna. Se estima que alrededor del 80% de la dotación de tunas (planta donde habita la cochinilla) se encuentra en los valles de Huanta, Huamanga, Cangallo y Víctor Fajardo, de la región Ayacucho.

### 1.4 GENERACIÓN DE AGUAS RESIDUALES DE LA INDUSTRIA TEXTIL

La industria textil, en general, es una de las industrias que tienen altos consumos de agua, ya que gran parte del proceso productivo es húmedo. La generación del efluente se realiza en forma intermitente. Como consecuencia de las operaciones en una planta textil, el agua residual presenta características particulares como: almidones, dextrinas, gomas, glucosa, ceras, pectinas, alcoholes, ácidos grasos, ácido acético, detergentes, hidróxido de sodio, carbonatos, sulfuro, cloruro, colorantes y pigmentos, peróxido entre otros, el pH varía entre 5 a 10 y predomina el color del colorante usado (Salas et al., 2008).

**FIGURA 1.4 Volumen de aguas residuales de la industriales (construida a partir de los datos reportados por la Semarnat, 2006)**



La FIGURA 1.4 Fue construida con el volumen de descarga de agua residual de diferentes giros durante el periodo 1998-2003. En donde se observa que la industria azucarera es la que mayor descarga de agua residual ya que genera 48.6 m<sup>3</sup>/s, siguiéndole la industria de servicios con 10.54 m<sup>3</sup>/s.

Con respecto a la industria textil, se observa que es uno de los giros industriales que menor caudal de descarga genera, 1.2 m<sup>3</sup>/s, equivalente a 103,680 m<sup>3</sup>/día. Sin embargo es una de las que tienen mayor carga de materia orgánica contaminante (585 mg DBO/L) como se muestra en la TABLA 1.5, razón por la cual deben de ser tratadas.

**TABLA 1.5 Características de agua residual por industria (INE, 2000).**

<b>GIRO INDUSTRIAL</b>	<b>No. D</b>	<b>GASTO MEDIO mg/día</b>	<b>C F H mg/100mL</b>	<b>G Y A mg/L</b>	<b>S.SED mL</b>	<b>SST mg/L</b>	<b>DBO<sub>5</sub> MgO<sub>2</sub>/L</b>	<b>PT mg/L</b>	<b>As T mg/L</b>	<b>Cd T mg/L</b>	<b>CN mg/L</b>	<b>Cu T mg/L</b>
<b>ALIMENTOS Y BEBIDAS</b>	89	181.52	4.50E+03	124.7	28.52	1.492	2.21	39	0.004	0.010	0.006	0.233
<b>PETROLEO</b>	6	4508.55	7.35E+05	33.19	N.R.	3459.0	2.95	1.3	0.003	0.008	0.007	0.0367
<b>QUIMICA</b>	43	374.80	1.41E+04	41.10	N.R.	1.703	1.37	25	1.391	0.029	0.017	0.475
<b>TEXTIL</b>	19	88.16	3.37E+03	16.88	0.80	38	585	6	0.380	0.818	0.569	2.5188

# ***CAPITULO 2***

## ***FUNDAMENTO TEÓRICO***

## 2. OXIDACIÓN QUÍMICA CON OZONO

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

El ozono fue empleado por primera vez en Oudsoorn Holanda, en el tratamiento de agua para consumo humano en 1893 a nivel planta piloto.

En el caso particular de tratamiento de aguas el ozono tiene un número amplio de aplicaciones (Rice, 2000):

- Agua potable
- Aguas residuales
- Tratamiento de aguas de albercas
- Tratamiento de agua de torres de enfriamiento
- Obtención de agua ultrapura (UP)
- Desinfección de agua para bebidas y agua embotellada
- Procesamiento de comida y productos agrícolas
- Control de olores
- Blanqueado de pulpas de papel
- Síntesis de compuestos químicos industriales y compuestos orgánicos de especialidad
- Industria de circuitos electrónicos (preparación de agua UP, limpieza de circuitos)
- Industria Farmacéutica (agua UP, síntesis química, empaque)
- Lavanderías comerciales
- Tratamiento de lixiviados de basureros Municipales
- Tratamiento de superficies de películas plásticas
- Tratamiento de aceites usados
- Tratamientos basados en Oxidación Avanzada
- Fumigación de camas y sábanas
- Regeneración de catalizadores de polimerización
- Tratamiento de aire en interiores
- Producción de películas de alúmina de alta calidad

## 2.1 PROPIEDADES DEL OZONO

A presión y temperaturas ambiente el ozono se produce como un gas inestable, ligeramente más pesado que el aire, y con un olor desagradable característico, detectable fácilmente por las características olfativas humanas. Es un poderoso agente oxidante y desinfectante. Debido a sus cualidades oxidantes, el ozono puede degradar muchos materiales (por ejemplo, goma natural).

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

### 2.1.1 Características principales del ozono

En la TABLA 2.1 se resumen las principales características del ozono .

**TABLA 2.1 propiedades del ozono**

Peso molecular	48
Temperatura de condensación	-112° C
Temperatura de fusión	-192,5° C
Temperatura crítica	-12,1°C
Presión crítica	54 atm.
Densidad (líquido a 182° C)	1,572 gr/cm <sup>3</sup>
Peso del litro de gas a 0° C y 1 atm	2,144 gr

En la TABLA 2.2 comparación del potencial de oxidación del ozono con respecto a otros agentes oxidantes

**TABLA 2.2 Se compara el potencial de ozono con respecto de otros agentes oxidantes (Ullman'ss, 1991)**

Oxidante	Potencial de oxidación
<b>Flúor</b>	3.06
Radicales OH-	2.80
Oxígeno atómico	2.42
Ozono	2.07
Peróxido de hidrogeno	1.77
Permanganato	1.67
Acido hipocloroso	1.49
Cloro	1.36



### 2.1.2 Ventajas – Desventajas del ozono

Las ventajas del ozono son:

- Es el desinfectante más poderoso disponible para dar tratamiento.
- Funciona rápidamente y no afecta al medio ambiente si se maneja adecuadamente.
- No deja residuos de su propia descomposición – el oxígeno es su único producto de degradación.
- Reduce costos de procesamiento cuanto se aplica de manera temprana en los procesos.

Las desventajas principales del ozono son:

- El ozono es inestable y no puede ser producido y almacenado en lugar de trabajo (algunos ven esto como una ventaja, ya que no hay químicos peligrosos que almacenar o desechar).
- El contactor gas-líquido es único
- El equipo de ozonación debe diseñarse utilizando equipo resistente al ozono, y deberá incluir equipo para proteger a los operadores.
- La existencia de impurezas en los medios pueden formar productos de la oxidación indeseables, los cuales deben de retirarse.

2.2 ASPECTOS BÁSICOS DE UN SISTEMA DE OXIDACIÓN CON OZONO

2.2.1 Reactividad del ozono con la materia orgánica

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

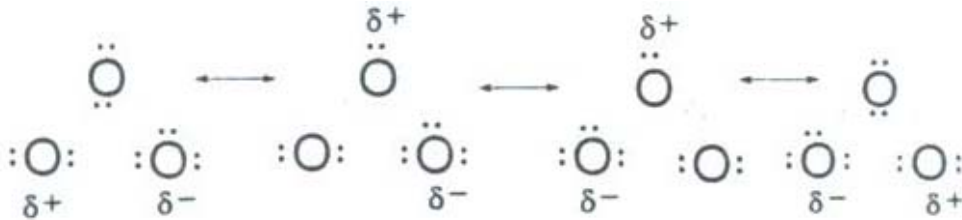


FIGURA 2.3 Resonancia de la molécula de ozono

En medio acuoso el ozono es capaz de oxidar compuestos orgánicos siguiendo dos rutas de reacción. Por reacción directa el ozono ataca en forma molecular (O<sub>3</sub>), la reacción indirecta ocurre por la descomposición del ozono de radicales libres (•OH) bajo las condiciones de pH básicas o mediante el uso de promotores de las reacciones de descomposición (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV, algunos metales). Ambas reacciones pueden ocurrir de manera simultánea, predominando una u otra como resultado de las condiciones de reacción y de los constituyentes químicos presentes en el agua (FIGURA 2.4)

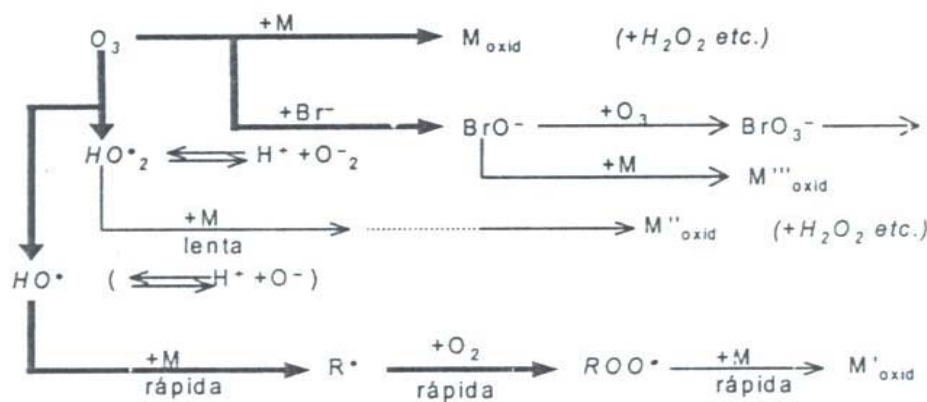
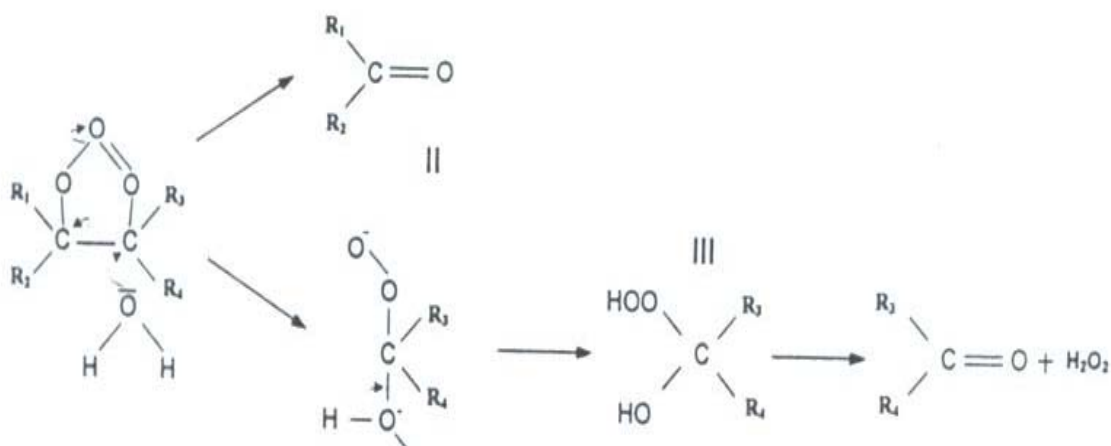


Figura 2.4 Rutas de reacción del ozono con compuestos orgánicos y formación de oxidantes secundarios (Hoigne, 1988, Reportado por Ramírez, 2008)

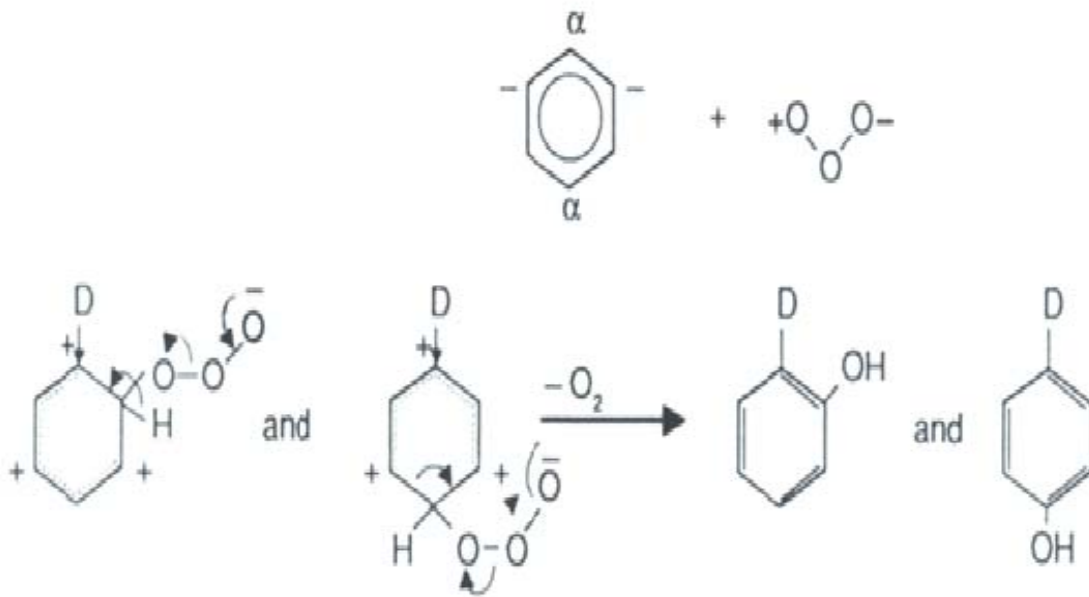
En las reacciones directas del ozono pueden actuar como un dipolo (ciclo adición bipolar 1,3 mecanismo de Criegee), también como un agente electrofílico (reacción electrofílica) o como un agente nucleofílico (reacción nucleofílica). La adición bipolar se da en enlaces no saturados de compuestos orgánicos con dobles o triples ligaduras por medio de una secuencia de reacciones como se muestra en la Figura 2.5:

- i. Formación de un ozónido primario en grupo carbonilos (aldehído y cetona)
- ii. Zwitterion formación de un producto intermediario inestable (hidroxihidroperóxido) que rápidamente es transformado en un nuevo grupo carbonilo y peróxido de hidrógeno.



**FIGURA 2.5 Formación del ozónido primario a partir de una adición bipolar y posterior descomposición en medio acuoso (Langlais, 1991, Reportado por Ramírez, 2008)**

En las reacciones electrofílicas el ataque del ozono ocurre en sitios de alta densidad electrónica. Los compuestos aromáticos sustituidos con donadores de electrones ( $OH, NH_2$ , y otros similares), los productos nitrogenados y sulfurados (aminas, mercaptanos, aminoácidos, etc.), son altamente reactivos con el ozono. En cambio, los que se encuentran sustituidos por grupos aceptadores de electrones ( $-COOH, -NO_2$ ) son pocos reactivos. Un ejemplo de este tipo de reacciones es la oxidación del fenol o de la anilina, como se muestra en la FIGURA 2.5. El ataque inicial del ozono sobre la estructura aromática forma un compuesto hidroxilado en la posición orto o para. Estos subproductos son altamente susceptibles a una oxidación posterior, en la cual ocurre la ruptura del ciclo aromático para formar productos alifáticos con grupos carboxilos.



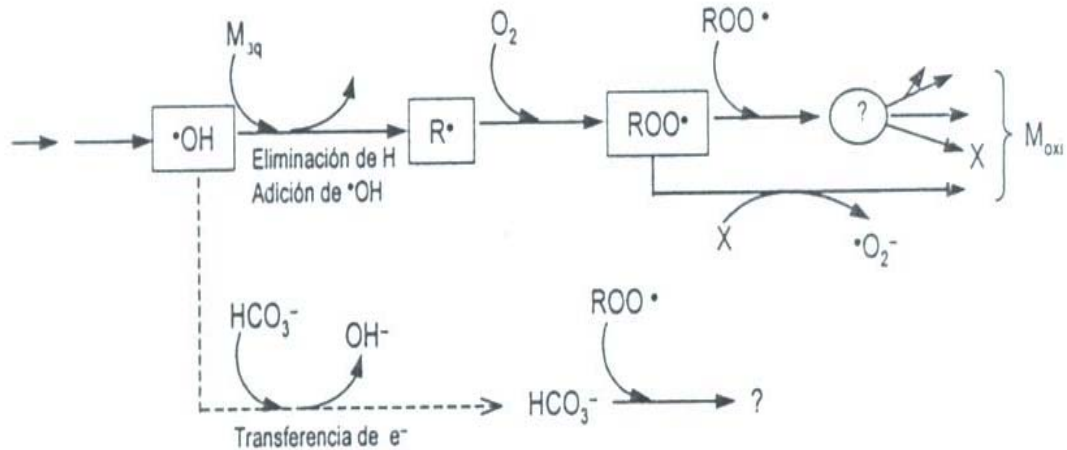
**FIGURA 2.6** Ataque electrofílico a una estructura aromática por un grupo donador de electrones (Langlais, 1991, Reportado por Ramírez, 2008)

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

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

Los principales productos que sean detectados de la ozonación de compuestos orgánicos y materia natural son compuestos con grupos aldehídos, cetonas y ácidos carboxílicos, en general, susceptibles a una degradación biológica.

Aproximadamente la mitad del ozono descompuesto se convierte a radicales  $\text{OH}^\cdot$ , siendo estos los oxidantes acuosos más reactivos. Pueden actuar sobre contaminantes orgánicos por extracción de H, adición de  $\text{OH}^\cdot$  a un doble enlace o vía la reacción de transferencia de electrones (FIGURA 2.6). Los radicales resultantes fácilmente se adicionan a una molécula de oxígeno (un bi-radical) que en un agua aireada se encuentra en concentraciones relativamente más altas.



**FIGURA 2.7 Reacción de radicales OH, producto de la descomposición del ozono (Hoigné, 1988, Reportado por Ramírez, 2008)**

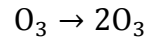
El radical secundario (R) producto reacciona con oxígeno para formar un radical peróxido ( $\text{ROO}\cdot$ ). Estos radicales peróxido llevan a cabo una serie de reacciones hasta la obtención de un producto final estable. Los radicales peróxido resultantes disgregados o combinados uno con otro, forman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

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

La mayoría de  $\text{OH}\cdot$  se producen en reacciones en cadena cuando los iones  $\text{OH}^-$  (a pH elevados) y  $\text{HO}_2$  (peróxido de hidrogeno disociado) actúa como indicadores. Algunos solutos orgánicos lo hacen como promotores; por su parte bicarbonatos y algunos compuestos orgánicos actúan como inhibidores de esta cadena. En general, aproximadamente  $\frac{1}{2}$  de  $\text{OH}\cdot$  es producido como resultado de la descomposición del ozono.

## 2.3 GENERACIÓN DE OZONO

Debido a que el ozono es una molécula inestable debe de producirse en el lugar, donde se llevará a cabo la aplicación. La formación del ozono es una reacción endotérmica que requiere considerables cantidades de energía para llevarse a cabo de la siguiente manera.

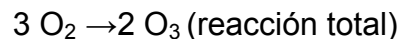
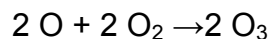
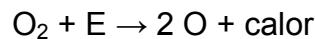


Los tres métodos principales para la generación de ozono los cuales son:

- 1) Radiación ultravioleta
- 2) Descarga de corona
- 3) Electrólisis del agua

En este trabajo se utilizó un equipo cuyo principio de generación se basa en el sistema de descarga de corona por lo cual se describe este principio.

En este sistema el oxígeno ( $O_2$ ) se hace pasar a través de un generador de ozono en donde la energía aplicada disocia una molécula de oxígeno, ésta se une con otras dos moléculas para crear dos moléculas de ozono.



La reacción total se muestra como una reacción de equilibrio. Sin embargo, si la temperatura dentro de un generador de ozono excede  $35^\circ\text{C}$ , la reacción inversa (descomposición de ozono a oxígeno) predomina. Por esta razón, es indispensable enfriar los generadores de ozono para remover el calor liberado durante su uso.

Los elementos principales de la célula generadora de ozono por descarga de corona consisten en una fuente de poder que proporciona la energía necesaria, un boquete de la descarga que contiene el gas de alimentación (el cual contiene oxígeno), un material dieléctrico para evitar los cortocircuitos, y un mecanismo de remoción de calor para disipar el calor residual, el cual es un subproducto de la reacción exotérmica que produce el ozono.

El diseño del sistema de generación de ozono debe maximizar el cociente del ozono (producción por energía consumida). Debe prevenir la descomposición del ozono después de la generación, transfiriendo el calor asociado al proceso de generación a un líquido de enfriamiento (generalmente agua). El sistema eléctrico del generador debe controlar el rango de energía requerido para cada célula de generación sin exponer el sistema y el ambiente circundante a voltajes excesivos.

El generador de ozono se debe diseñar para resistir los efectos corrosivos del ozono.

---

Frecuencia Baja	50-60 Hertz
Frecuencia Media	> 60 Hz hasta 1,000 Hz
Frecuencia Alta	> 1,000 Hz, hasta cerca de 2,000 Hz

---

Las frecuencias de funcionamiento tienen características específicas y requisitos especiales que se deben repasar y evaluar por el ingeniero de diseño de procesos que considere el uso de ozono. Estos diseños de generador de ozono difieren en cuanto a configuración, geometría de la célula de corona, frecuencia a la que funciona, fuente de poder, sistemas de enfriamiento y usos típicos.

### 2.4 OXIDACIÓN AVANZADA

Los procedimientos de oxidación avanzados (AOPs, por sus siglas en inglés, 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 orgánicos del medio. Se trata de una familia de métodos que utilizan la elevada capacidad oxidante de los radicales hidroxilos y que se diferencian entre sí en la forma en la que estos se generan. Los más comunes utilizan combinaciones de  $O_3-H_2O_2$ ,  $H_2O_2-UV$ ,  $H_2O_2-Fe^{+2}$ , foto catálisis, entre otros sistemas.

Una consecuencia de la elevada reactividad del agente oxidante, es que en los procesos avanzados de oxidación, se caracterizan también por su baja selectividad, lo que es una característica buena en el caso de la eliminación de contaminantes de aguas residuales.

Las características mas positivas de los POAs pueden resumirse en los siguientes:

- ✓ Capacidad potencial para llevar a cabo una profunda desmineralización de los contaminantes orgánicos y oxidación de compuestos inorgánicos hasta dióxido de carbono e iones como cloruros, nitratos, etc.

- ✓ Reactividad selectiva con una inmensa mayoría de compuestos orgánicos, echo especialmente interesante si se quiere evitar la presencia de subproductos potencialmente tóxicos procedente de los contaminantes originales que si pueden originarse mediante otros métodos que no consiguen su oxidación hasta sus últimas consecuencias.

---

### **PROCESOS NO FOTOQUIMICOS**

- Ozonización en medio alcalino ( $O_3/OH^-$ )
- Ozonización con peróxido de hidrogeno ( $O_3/H_2O_2$ )
- Procesos Fenton ( $Fe^{2+}$ )
- Oxidación química
- Radiólisis y tratamiento con haces de electrones
- Plasma no térmico
- Descarga electrohidráulica-ultrasonidos

### **PROCESOS FOTOQUIMICOS**

- Oxidación en aguas sub/ y supe critica
  - Procesos foto químicos
  - Fotólisis en agua en el ultravioleta de vacio (UVV)
  - UV/ peróxido de hidrogeno
  - UV/ $O_3$
  - Foto – Fenton y las relacionadas
  - Fotocatálisis heterogénea
- 

Se trata de procesos que utilizan reactivos costosos como el peróxido de hidrógeno o el ozono, por lo que su utilización debe restringirse a situaciones en las que otros procesos más baratos, como los biológicos, no sean posibles. Su máximo potencial se logra cuando se consiguen integrar con otros tratamientos a fin de conseguir la mayor economía del oxidante. (Domènech et al., 2009)

#### **2.4.1 Oxidación con ozono en medio alcalino**

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. A valores de pH elevados, la velocidad de descomposición de ozono en agua se incrementa y con ella, la velocidad de generación de radicales.

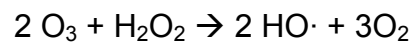
En estas condiciones, la oxidación de los compuestos orgánicos contenidos en el efluente, se produce por la combinación de dos mecanismos: la vía directa que representa la reacción entre la molécula orgánica y el ozono disuelto, y la vía indirecta, mediante la cual los radicales hidroxilos actúan como oxidantes. La vía indirecta se beneficia de la elevada velocidad de reacción. Entre moléculas orgánicas y radicales hidroxilo, típicamente, entre 106 y 109 veces mayor que la reacción directa con ozono molecular. La principal desventaja del proceso, como de todos los que implican la utilización de ozono, es el costo de su generación mediante descarga eléctrica.



La energía que se requiere para la síntesis de ozono a partir de aire oscila entre 22 y 33 Kwh/kgO<sub>3</sub>, mientras que a partir de oxígeno se reduce a 12-18 Kwh/kgO<sub>3</sub> al que hay que sumar el costo del oxígeno. 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.

### 2.4.2 Oxidación con ozono - peróxido de hidrógeno (O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

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



La ozonización con peróxido de hidrógeno, al igual que la ozonización alcalina, se basan 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.

El uso de dos o más oxidantes combinados permite aprovechar los posibles efectos sinérgicos entre ellos, lo que produce una destrucción adicional de la carga orgánica. Sin embargo, como se desconoce la dosis, éste empirismo en el uso de mezclas oxidantes, es difícil prever el rendimiento, que debe determinarse en ensayos de laboratorio. Entre las posibles mezclas de agentes oxidantes, la combinación peróxido de hidrógeno y ozono es sin duda la más usada. El proceso pretende combinar la oxidación directa (y selectiva) del ozono con la reacción rápida y poco selectiva de los radicales HO• con los compuestos orgánicos.

En razón por la cual una primera aproximación para valorar la oxidación química del ozono y la combinación ozono peróxido de hidrógeno se plantearon desarrollar dichos objetivos.

En cuanto a la búsqueda de información en la literatura sobre los tratamientos para aguas residuales de la industria textil utilizando ozono y ozono –peróxido de hidrogeno se puede observar que no se encuentra con mucha información al respecto, pero algo si se observa que en cuanto a las variables que utilizan es el pH ácido a neutro.

La información contenida en la TABLA 2.3 ha sido confeccionada con la intención de reunir la mayor de información disponible en la literatura científica sobre la tecnología de diferentes procesos de oxidación química con ozono y ozono – peróxido de hidrogeno aplicada ala descontaminación de aguas de la industria textil.

**TABLA 2.3 Artículos en los cuales se utilizan procesos químicos**

REFERENCIA	TIPO DE PARÁMETRO	TRATAMIENTO	DOSIS
<b>E. Balonosky, 1999</b>	pH de 7.5	Fenton Para aguas residual industrial	Peróxidos entre 0.4-25 mg/l.
<b>W.G. kuo ,1992</b>	pH de 3.5- 7	Fenton Para 5 diferentes aguas residuales con diferentes tinturas o colorantes	Peróxido de hidrogeno es 584 mg / L para los colorantes reactivos, 875 mg / L para los colorantes ácidos y 292 mg/L para los demás.
<b>SHALLA GRAY,1999</b>	pH de 3	Método Fenton Agua residual	Peróxido de hidrogeno, dosis de 800 mg/L Sulfato férrico, y peróxido con una dosis de 300mg/L
<b>Cleder A.,2009</b>	pH de 3	Ozono Aguas textiles	Dosis de ozono ( $20 \pm 50$ g / m <sup>3</sup> H <sub>2</sub> O) y el contacto veces ( $15 \pm 60$ min)
<b>ADEL AL-KDASI,1999</b>	pH ácido pH básico	Aguas textiles O <sub>3</sub> – H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Dosis de 30g/m <sup>3</sup>

# CAPITULO 3

## METODOLOGÍA

### **3. EFLUENTE DE PROCESO DE TEÑIDO CONTENIENDO EL COLORANTE NATURAL GRANA CARMÍN**

El efluente a tratar en esta tesis es agua residual que resulta del proceso de teñido en el cual se utiliza el colorante natural grana carmín. El agua fue proporcionada por el grupo de trabajo “Gestión Ambiental”, del Departamento de Ingeniería Civil-Ambiental de la Universidad de Guanajuato.

En una primera etapa el agua fue caracterizada mediante la medición de los siguientes parámetros: pH, conductividad eléctrica, sólidos disueltos totales, turbiedad, Color a 494 nm, el espectro UV-Vis y la DQO.

#### **3.1 PRUEBAS EXPERIMENTALES DE OXIDACIÓN**

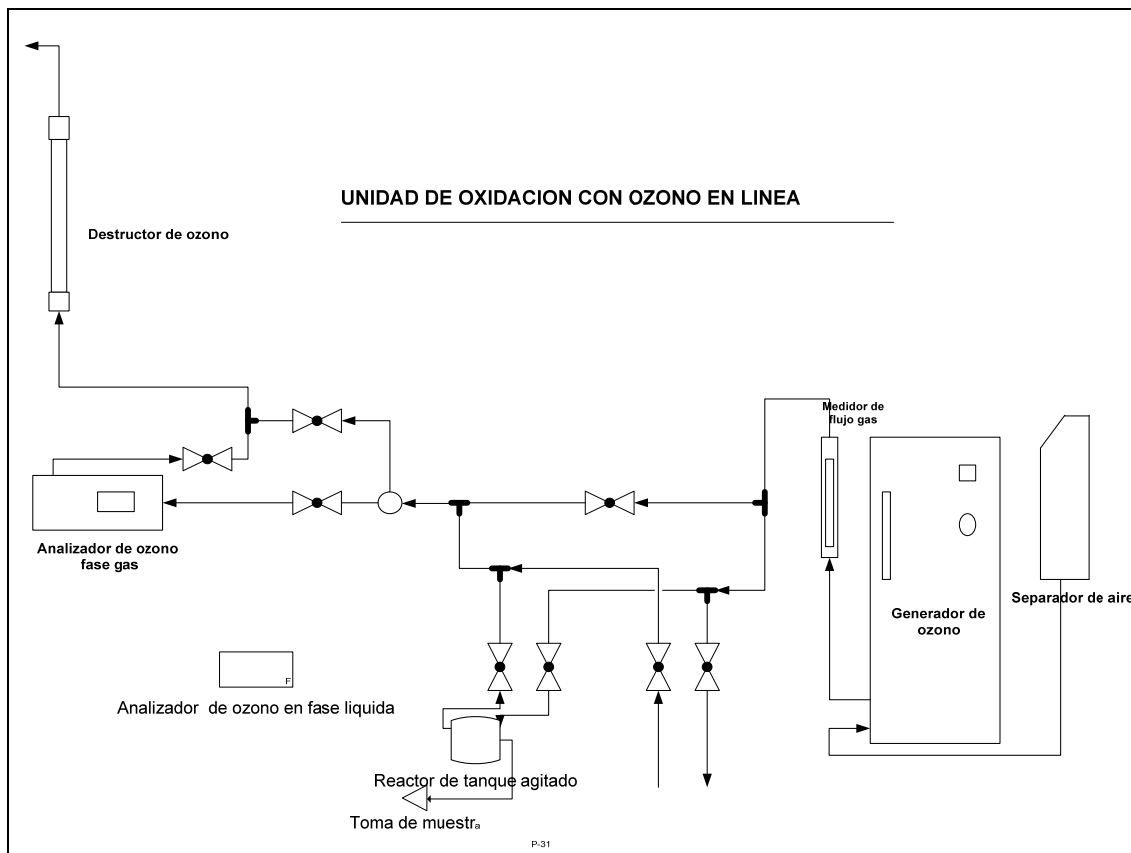
##### **3.1.1 Unidad de oxidación con ozono**

Para el desarrollo de las pruebas experimentales se empleó una unidad de oxidación con ozono en línea compuesta por un separador de aire, el generador de ozono, un contactor gas-líquido y una unidad de destrucción catalítica de ozono (Figura 3.1). El sistema utiliza como gas de alimentación aire enriquecido con oxígeno ( $90\% \pm 5\%$ ) el cual se obtiene a partir de un separador de aire (Airsep modelo AS-12, Corporation USA). El ozono se produce haciendo pasar el gas de alimentación a través de un generador Lab 76 (Emery Trailigaz, USA) con capacidad de producción de  $1.9 \text{ gO}_3/\text{h}$ . El ozono producido es inyectado en el fondo del contactor gas-líquido por medio de un difusor de vidrio de placa porosa ( $10\text{-}15 \mu\text{m}$  de tamaño de poro).

El gas con ozono que sale del reactor es enviado a un analizador de ozono en fase gas UV (OZONE MONITOR MODEL 465H, Teledyne Instruments) el cual se conectado en línea y, finalmente a una unidad de destrucción catalítica para la liberación segura al ambiente. El ozono residual en fase líquida será determinado en mediante un electrodo selectivo (una membrana polarográfica, que mide directamente el ozono).

##### **3.2 EXPERIMENTOS DE OXIDACIÓN CON OZONO EN REACTOR DE TANQUE AGITADO OPERADO EN MODO SEMICONTINUO**

En una primera etapa se llevaron a cabo pruebas preliminares de oxidación se realizaron en un reactor de tanque agitado de 1L de capacidad operado en modo semicontinuo. El ozono se aplicó en forma continua con un flujo equivalente a  $0.3 \text{ L/min}$  y concentraciones en el gas de entrada ( $C_{ge}$ ) variables entre  $25$  y  $80 \text{ mg/L}$  por periodos de tiempo de hasta  $120 \text{ min}$ .



**Figura 3.1 Diagrama de flujo de la unidad de oxidación con ozono en línea**

Para calcular la dosis de ozono aplicada (DOA) y transferida (DOT) se llevó un registro de los datos de concentración arrojados por el analizador de ozono fase gas y los valores correspondientes en fase acuosa a diferentes intervalos de tiempo. Para evaluar los cambios que se presentan en el agua por efecto de la oxidación se tomaron volúmenes de muestras de 20 ml a diferentes tiempos con intervalos de 5 y 10 min mismas que fueron analizadas.

Las variables que se evaluaron fueron la dosis de ozono y el pH inicial de reacción. Para evaluar la capacidad del proceso de oxidación en la remoción de color y materia orgánica se cuantificaron los siguientes parámetros: el color residual real (o aparente), la turbiedad, la demanda química de oxígeno (DQO) y el espectro de absorción en región UV-Vis.

La dosis de ozono aplicada y transferida fueron calculadas realizando un balance de mas en el reactor con siguientes las ecuaciones.

$$DOA = \frac{Q_g \cdot C_{ge} \cdot t}{V_r}$$

$$DOT = \frac{Q_g (C_{ge} - C_{gs}) \cdot t}{V_r}$$

Donde,

- DOA: Dosis aplicada de ozono (mg/L)  
DOT: Dosis de ozono transferida (mg/L)  
 $C_{ge}$ : Concentración de ozono en fase gas a la entrada del reactor (mg/L)  
 $C_{gs}$ : Concentración de ozono en fase gas a la salida del reactor (mg/L)  
 $Q_g$ : Flujo de gas ozono (L/min)  
 $V_r$ : Volumen de reactor (L)  
 $t$ : Tiempo (min)

### **3.3 EXPERIMENTOS DE OXIDACIÓN CON $O_3:H_2O_2$ EN REACTOR DE TANQUE AGITADO OPERADO EN MODO SEMICONTINUO**

Las pruebas de oxidación con  $O_3-H_2O_2$  se realizaron en un reactor de tanque agitado de 1L de capacidad operado en modo semicontinuo. El ozono fue aplicado con un flujo de 0.3 L/min y con una concentración promedio en el gas de entrada ( $C_{ge}$ ) de 25 mg/L para obtener relaciones  $O_3:H_2O_2$  entre 0.3 y 0.6. El peróxido de hidrógeno utilizado fue grado reactivo (30%).

Al igual que en el caso anterior se llevo un registro de la concentración de ozono de entrada y salida, se tomaron muestras de agua del volumen de reacción (20 ml) a diferentes tiempos (intervalos de 5 y 10 min), para evaluar el efecto de la oxidación sobre la remoción de color, turbiedad y DQO.

### 3.4 PARÁMETROS Y METODOS DE ANÁLISIS

**pH.** Es un parámetro que influye sobre el tipo de reacción que el ozono puede desarrollar. Como se ha descrito anteriormente a pH ácido (~3) el ozono reacciona como ozono molecular ( $O_3$ ), en forma más selectiva, en contra de compuestos orgánicos con dobles ligaduras. A pH alcalino (8-14) el ozono se disocia formando radicales libres  $\cdot OH$  con potencial de oxidación para reaccionar con la materia presente en el agua. Este parámetro fue medido en forma directa por medio de un electrodo, utilizando un potenciómetro marca Orión modelo 420A.

**Turbiedad.** La turbidez es la falta de transparencia en el agua debido a la presencia de partículas suspendidas, cuantos más sólidos se encuentren en suspensión más sucia parecerá esta y más alta será su turbidez. La medición se realizó en un turbidímetro marca HACH modelo 2100P este parámetro fue utilizado como medida indirecta del contenido de materia permanente en el agua.

**Color.** El color es una de los parámetros más importante a cuantificar en este trabajo debido a que se busca su remoción del agua residual textil mediante la oxidación química. Se medirá mediante el método espectrofotométrico a 494 nm utilizando un espectrofotómetro HACH modelo DR/2000.

**Conductividad eléctrica.** Es una expresión numérica de la capacidad de una solución para transportar una corriente eléctrica, esta capacidad depende de la presencia de iones y de su concentración total, de su movilidad, valencia y concentraciones relativas, así como de la temperatura de medición. Este parámetro se determinó por medio del medidor de Conductividad y Sólidos Disueltos Totales HACH Company modelo 44600, de forma directa.

**Demanda química de oxígeno (DQO).** Es una medida indirecta de la concentración de materia orgánica e inorgánica presentes en una muestra, reportándose como la concentración de oxígeno necesario para oxidar la materia presente en el agua. Se utilizó este parámetro como indicador de los posibles cambios que experimenta la materia orgánica en el agua residual debido a la oxidación con ozono. El análisis se realizó por medio de reflujo en presencia de dicromato de potasio ( $K_2Cr_2O_7$ ) en solución ácida, esto se realizó de acuerdo al método 410.1-3 de la USEPA y al método 5220B del "Standard Methods" para aguas residuales.

**Espectro UV-Visible.** Con este análisis se busco definir el espectro UV- visible del agua residual del proceso de teñido con grana carmín antes y después de la oxidación, con la finalidad de identificar los posibles compuestos orgánicos presentes y los cambios que experimenta la materia orgánica debido a la oxidación. Para ello se utilizó un espectrofotómetro marca HACH modelo DR/4000 UV el cual permite leer en un ámbito de longitud de onda desde 190 a 1110 nm. Las lecturas se hicieron en el intervalo de 190 a 600 nm.

### 3.5 DISEÑO DE EXPERIMENTOS

Un diseño experimental es una regla que determina la asignación de las unidades experimentales a los tratamientos. Para encontrar las mejores condiciones para llevar a cabo la remoción de color y materia orgánica mediante oxidación química, se aplicó un diseño experimentos factorial de tipo  $N = 2^k$  (Box *et al.*, 1978), donde  $N$  = número de experimentos y  $k$  = número de variables.

Las variables independientes a evaluar fueron, para el caso de la oxidación con ozono: el pH inicial de reacción ( $x_1$ ) y la dosis de ozono ( $x_2$ ). De acuerdo al diseño de experimentos  $N = (2)^2 = 4$ , la matriz de este diseño factorial se presenta en la TABLA 3. Los valores máximos (+) y mínimos (-) de cada una de las variables fueron fijados con base en los resultados de estudios preliminares de oxidación. Como parámetros de respuesta se evaluaron la remoción de color, turbiedad y la DQO.

**TABLA 3.** Matriz de diseño para las pruebas de oxidación con ozono

Número de experimento	$x_1$ (pH)	$x_2$ (dosis de $O_3$ )
1	pH 7	650 mg $O_3$ /L
2	pH 3	650 mg $O_3$ /L
3	pH 7	200 mg $O_3$ /L
4	pH 3	200 mg $O_3$ /L

$x_1$  : pH 7 (+) y pH 3 (-);  $x_2$  : dosis 650 mg  $O_3$ /L (+) y 200 mg  $O_3$ /L(-)

Para el de las pruebas de oxidación avanzada las variables independientes a evaluar fueron la relación  $O_3$ - $H_2O_2$  ( $x_1$ ) y la dosis de ozono ( $x_2$ ). En la TABLA 3.1 se presenta la matriz de diseño factorial.

**TABLA 3.1.** Matriz de diseño para las pruebas de oxidación avanzada  $O_3$ - $H_2O_2$

Número de experimento	$x_1$ (relación $O_3$ : $H_2O_2$ )	$x_2$ (dosis de $O_3$ )
1	0.6	650 mg $O_3$ /L
2	0.3	650 mg $O_3$ /L
3	0.6	200 mg $O_3$ /L
4	0.3	200 mg $O_3$ /L

$x_1$  :  $O_3$ : $H_2O_2$  0.6 (+) y  $O_3$ : $H_2O_2$  0.3 (-);  $x_2$  : dosis 650 mg  $O_3$ /L (+) y 200 mg  $O_3$ /L(-)



# CAPITULO 4

# Resultados

## 4. CARACTERÍSTICAS FÍSICOQUÍMICAS DEL EFLUENTE DEL PROCESO DE TEÑIDO CON GRANA CARMÍN

Para conocer la calidad del efluente a tratar se realizó una caracterización fisicoquímica por medio de parámetros como conductividad eléctrica, pH, color (Abs a 490 nm), sólidos disueltos totales (STD), demanda química de oxígeno (DQO) y turbiedad.

En la TABLA 4.1 se muestran los resultados de dicha caracterización. El agua problema presenta un pH ligeramente ácido producto del colorante natural grana carmín, cuya estructura química y grupo funcional corresponde a un ácido débil, el ácido carmínico, el cual está confiriendo el carácter ácido al agua residual.

**TABLA 4.1 Características fisicoquímicas del agua textil problema**

Parámetro	Valor promedio
Ph	5.5 – 6.5
Conductividad (mS/cm)	0.420
Sólidos disueltos totales (mg/L)	218
Turbiedad (UNT)	702
Color (Abs. a 494 nm)	10.6
DQO (mg/L)	1983
Alcalinidad total (mg/L)	78.4

Dada la procedencia del agua de proceso esta presenta altos niveles de color (10 unidades de Abs. a 494 nm) atribuible a la presencia del colorante Grana Carmín así como también un pH por debajo de la neutralidad (5.5 – 6.5) por el ácido carmínico, un ácido débil que imparte esta última característica.

Los niveles de turbiedad (702 UNT) y de demanda química de oxígeno (1,983 mg DQO/L) son una medida indirecta del alto contenido de materia orgánica que requiere de ser removida mediante algún método de tratamiento para evitar impactos al medio ambiente durante su descarga o disposición final, o con el fin de reutilizarla en el mismo proceso.

4.1 REMOCIÓN DE COLOR Y MATERIA ORGÁNICA CON OZONO

4.1.1 Efecto de la dosis de ozono

En una etapa inicial se realizaron pruebas una serie de preliminares las cuales consistieron en someter al agua residual a diferentes dosis de ozono durante periodos de tiempo de 120 min con flujo de gas de 0.3 L/min y concentración de ozono en fase gas a la entrada del reactor de 26, 50.4 y 80.4 mgO<sub>3</sub>/L, respectivamente. Los resultados se muestran en las FIGURAS 4.1 y 4.2 en donde se grafica la remoción de color en función del tiempo y de la dosis de ozono transferida.

En la FIGURA 4.1 se muestra el decaimiento del color en función del tiempo y se observa que éste tiende a ser ligeramente más rápido en la medida que la concentración de ozono en el gas de entrada es mayor. Los cambios más importantes se logran a los 60 min de tratamiento.

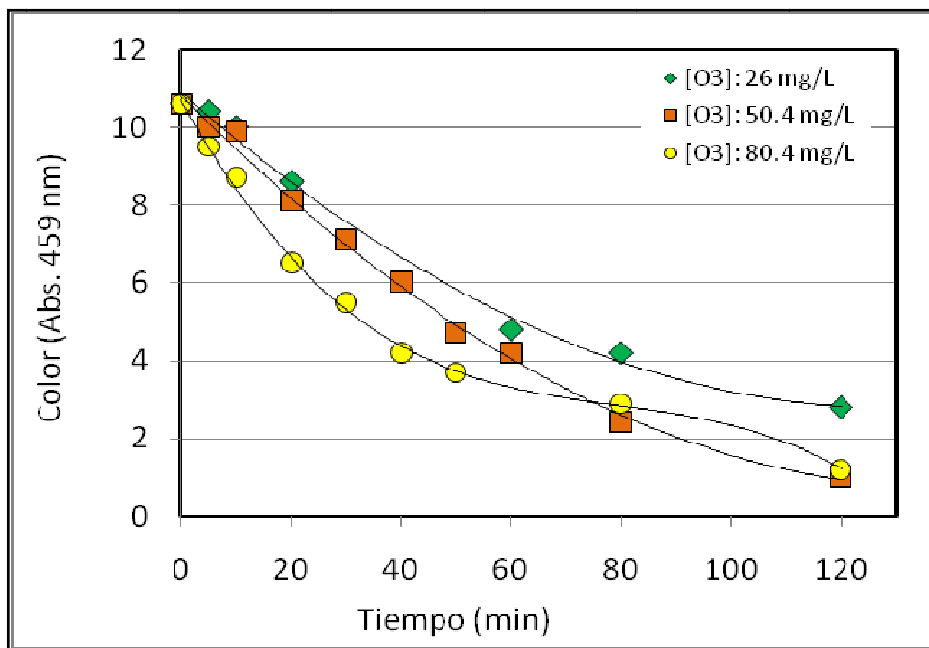
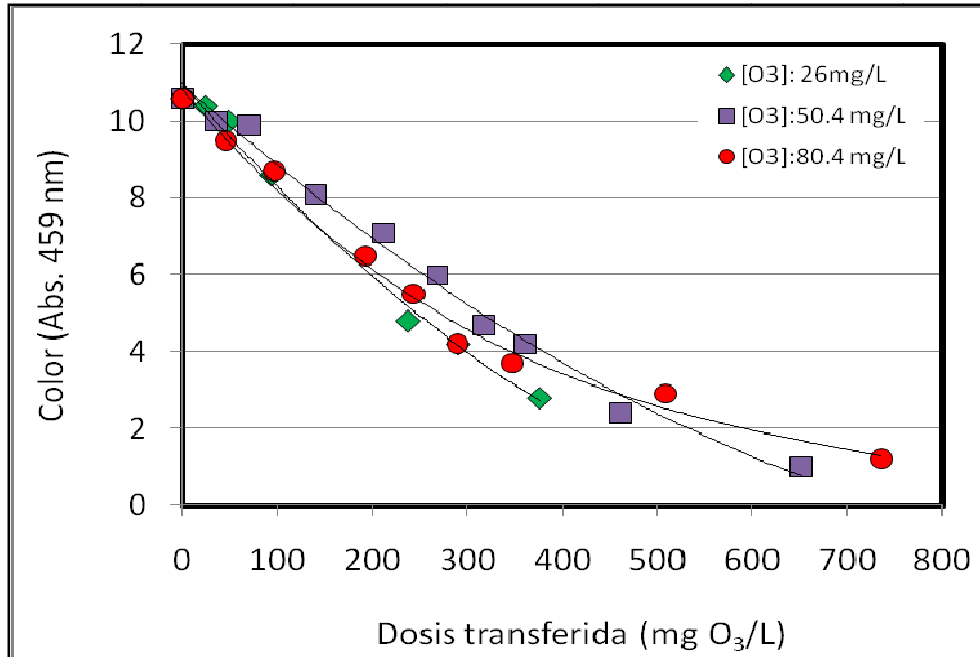


FIGURA 4.1 Abatimiento del color en función del tiempo de tratamiento (pH inicial de reacción 5.5).

Respecto al efecto que la dosis transferida tiene sobre la remoción de color, los resultados indican que el abatimiento más significativo (~73.6%) se alcanza con 375 mgO<sub>3</sub>/L (FIGURA 4.2). Cuando la dosis se incrementa a 652 mgO<sub>3</sub>/L se mejoró el abatimiento del color en un 17% adicional, sin embargo, dosis mayores resultaron poco efectivas.

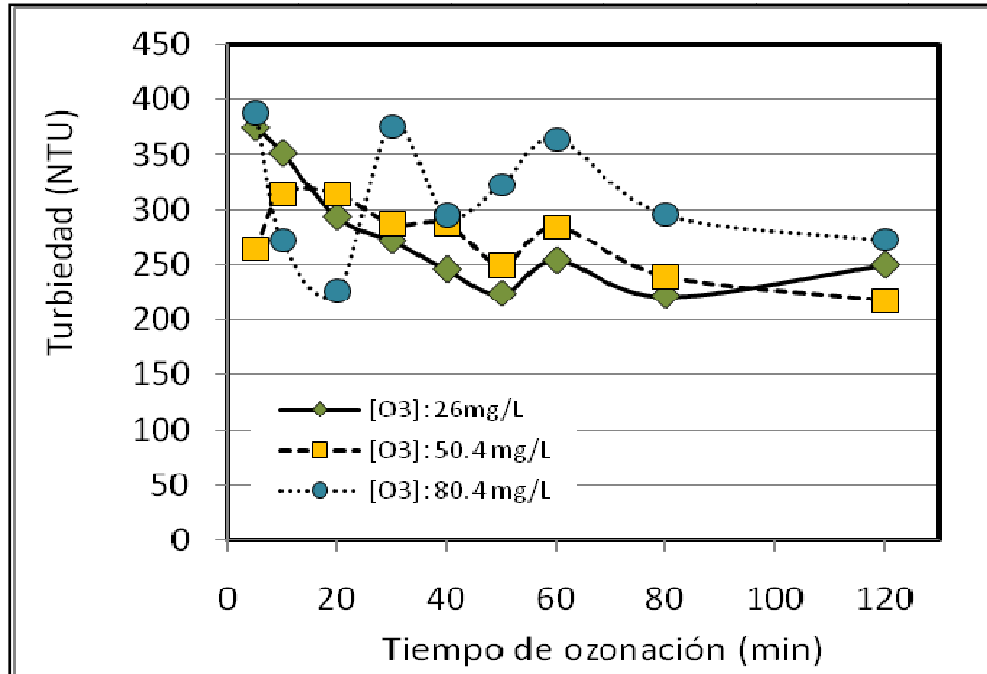


**FIGURA 4.2 Abatimiento de color en función de la dosis de ozono transferida (pH inicial de reacción 5.5).**

Estos resultados indican que para llevar a cabo la eliminación de color mediante la oxidación con ozono, sin previo acondicionamiento del pH del agua, se requieren de dosis entre 375 mg/L y 652 mg/L para lograr eficiencias entre el 73% y el 90%.

Es importante señalar que este tipo de agua residual problema presenta una alta demanda de oxidante. Durante los 120 minutos que duró la prueba se hicieron mediciones del ozono en el agua y no se registraron concentraciones residuales, por lo que se infiere que aún con la dosis transferida más alta de prueba (734 mg O<sub>3</sub>/L) no se logró cubrir la demanda de oxidante del agua.

Otro parámetro que fue monitoreado durante las pruebas preliminares fue la turbiedad, la cual presentó variaciones importantes con una tendencia a la baja aunque poco significativa como se muestra en la FIGURA 4.3. Esto se atribuye a que conforme avanzaba la prueba se formaron sólidos finos en suspensión (de color blanco) los cuales presentaron dificultades para sedimentar obteniéndose una remoción del 50% en este parámetro.

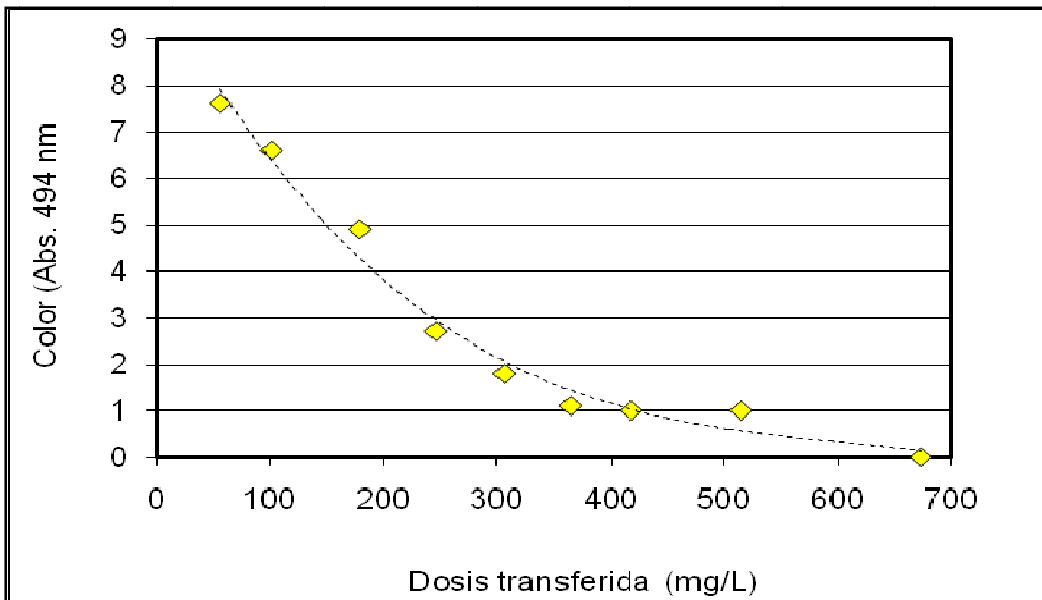
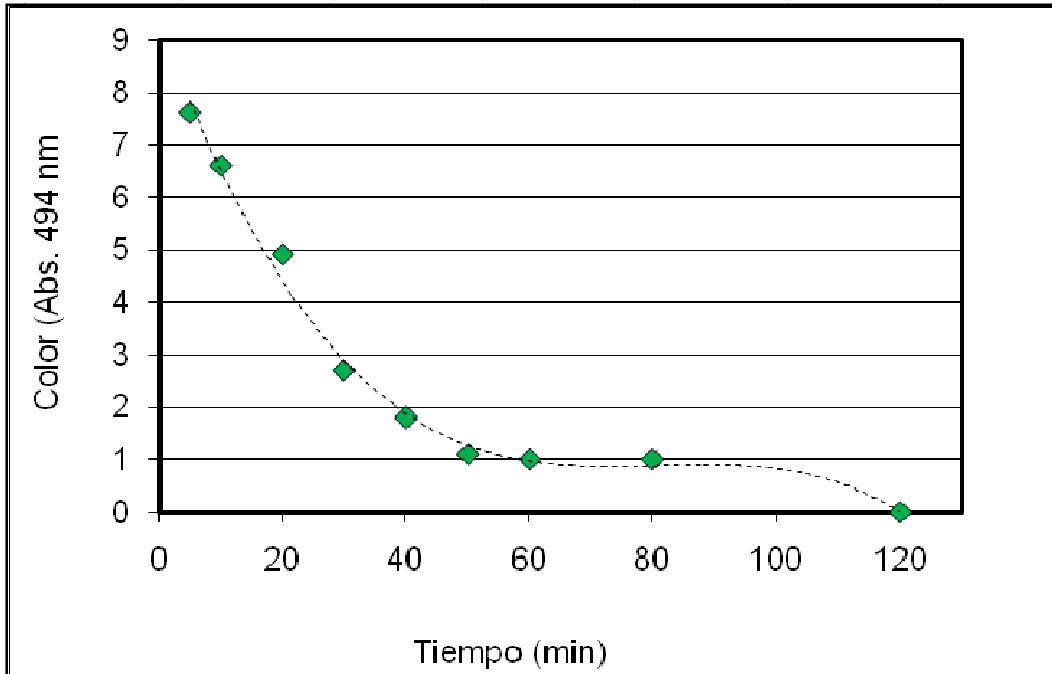


**FIGURA 4.3 Comportamiento de la turbiedad durante la oxidación con ozono (pH inicial de reacción 5.5).**

#### 4.1.2 Oxidación con ozono a pH ácido

La forma molecular del ozono ( $O_3$ ) es más estable a valores de pH ácidos y bajo esta forma la reacción es más selectiva a compuestos que contienen dobles ligaduras o enlaces dentro de su estructura. Con el fin de evaluar este tipo de reacción el pH del agua residual textil fue ajustado a un valor de 3 para experimentar la remoción de color.

Los resultados se presentan en las gráficas de la FIGURA 4.4 en donde se observa que bajo estas condiciones de reacción el color se remueve con mayor rapidez comparado con los resultados obtenidos a pH 5.5. A los 50 minutos de prueba el color es reducido a 1 unidad de absorbancia (494 nm) y los requerimientos de dosis de ozono son menores (364  $mgO_3/L$ ) y con mejores eficiencias de remoción (89%).



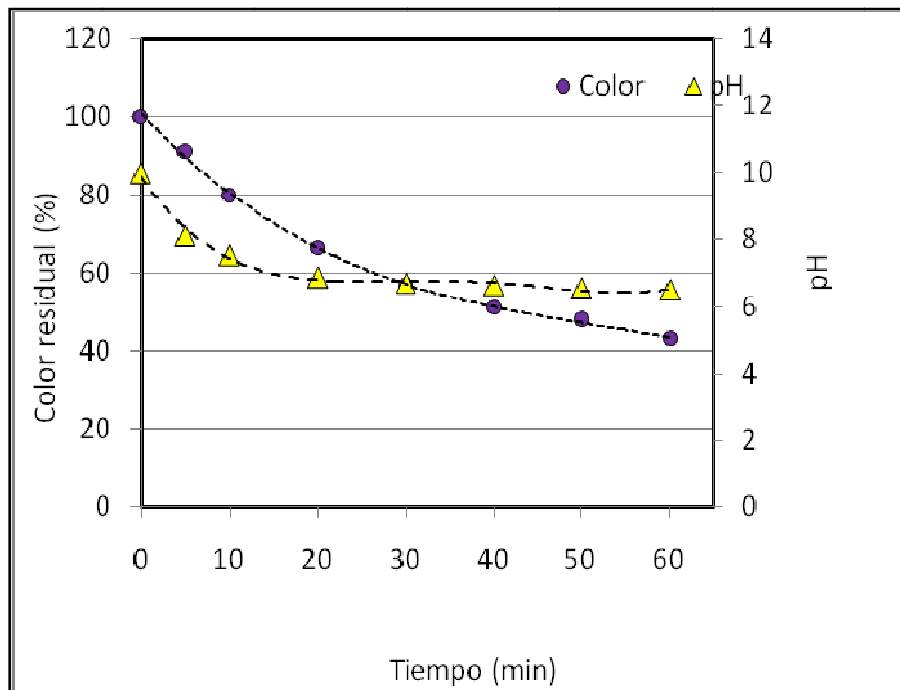
**FIGURA 4.4** Abatimiento del color del agua residual durante la oxidación con ozono a pH inicial de reacción ácido (pH 3).

**4.2 REMOCIÓN DE COLOR Y MATERIA ORGÁNICA MEDIANTE OXIDACIÓN AVANZADA**

**4.2.1 Oxidación con ozono a pH alcalino.**

Para experimentar la oxidación avanzada por un lado se llevó a cabo el tratamiento con ozono a pH alcalino buscando su descomposición a radicales libres  $\cdot\text{OH}$  para incrementar la remoción de color y materia orgánica del agua residual.

Para la prueba se hizo un ajuste del pH inicial del agua residual para desarrollar la reacción en condiciones alcalinas ( $\sim\text{pH}10$ ) y posteriormente fue sometida al tratamiento con ozono durante 60 minutos, en la gráfica de la FIGURA 4.4 se muestran los resultados.



**FIGURA 4.5 Abatimiento del color y comportamiento del pH durante el tratamiento con ozono a pH alcalino (10).**

Se observa en esta figura que el abatimiento del color es prácticamente el mismo que el obtenido a pH inicial de 5.5 (FIGURA 4.1) para el mismo tiempo de tratamiento (60 min). Esto puede ser atribuible a que probablemente la generación de radicales no fue la adecuada o bien, que la reacción avanzada no mejora la eficiencia de la remoción de color en el caso de esta agua residual en particular.

Durante el tratamiento el pH disminuye con rapidez en los primeros 10-20 minutos para mantenerse cercano a la neutralidad ( $\sim$ pH 6.5) lo cual resulta desfavorable para la generación de radicales libres bajo este esquema de reacción avanzada. La demanda de ozono y la poca disponibilidad de oxidante en el agua así como la disminución de pH ( $< 8$ ) son las principales causas posibles que limitan la generación de radicales libres ( $\bullet$ OH) y por lo tanto la poca efectividad de la reacción.

### 4.2.2 Oxidación mediante la combinación $O_3$ - $H_2O_2$

En la oxidación avanzada con ozono-peróxido de hidrógeno se planteó trabajar relaciones  $O_3:H_2O_2$  1:1 a 1:3 luego de revisar reportes de la literatura en donde se tratan aguas residuales de la industria textil.

Para esta prueba se aplicó la concentración más alta de ozono en fase gas (80  $mgO_3/L$ ) y sin ajuste de pH inicial de reacción, buscando una mayor disponibilidad de ambos oxidantes para la generación de radicales libres  $\bullet$ OH. De acuerdo con los cálculos de balance de masa y el ozono transferido las relaciones evaluadas fueron respectivamente,  $O_3H_2O_2$  1:1.5, 1:3.7 y 1:4.2.

Las gráficas de la FIGURA 4.6 muestran los resultados del abatimiento de color y se compara con lo obtenido cuando se utiliza solamente  $O_3$  bajo condiciones similares de reacción.

Los resultados indican que no existen diferencias significativas entre las relaciones  $O_3:H_2O_2$  probadas, ni tampoco con la reacción desarrollada mediante la oxidación simple con ozono. Bajo las condiciones de prueba ensayadas se infiere que esta combinación de oxidante no mejora la remoción de color. Probablemente debido a que, el pH de reacción, las concentraciones de  $O_3$  y de  $H_2O_2$  utilizadas, no favorecieron la formación de radicales libres ( $\bullet$ OH). Es posible también que la alta demanda de oxidante que tiene el agua juegue un papel importante.

### 4.2.3 Reacción avanzada ( $O_3$ - $H_2O_2$ ) con ajuste de pH inicial

Adicionalmente para evaluar el efecto del pH inicial sobre el desarrollo de la reacción avanzada el agua residual textil fue ajustada a un a un valor de pH inicial de 3 para realizar la prueba de oxidación; para la prueba se utilizó una relación  $O_3:H_2O_2$  de 1:3.7. En desarrollo de la reacción avanzada  $O_3:H_2O_2$  a pH 3 no mostró mejoría alguna con respecto a los resultados obtenidos a pH 5.5. La remoción de color en función del tiempo y de la dosis de ozono fue prácticamente la misma.



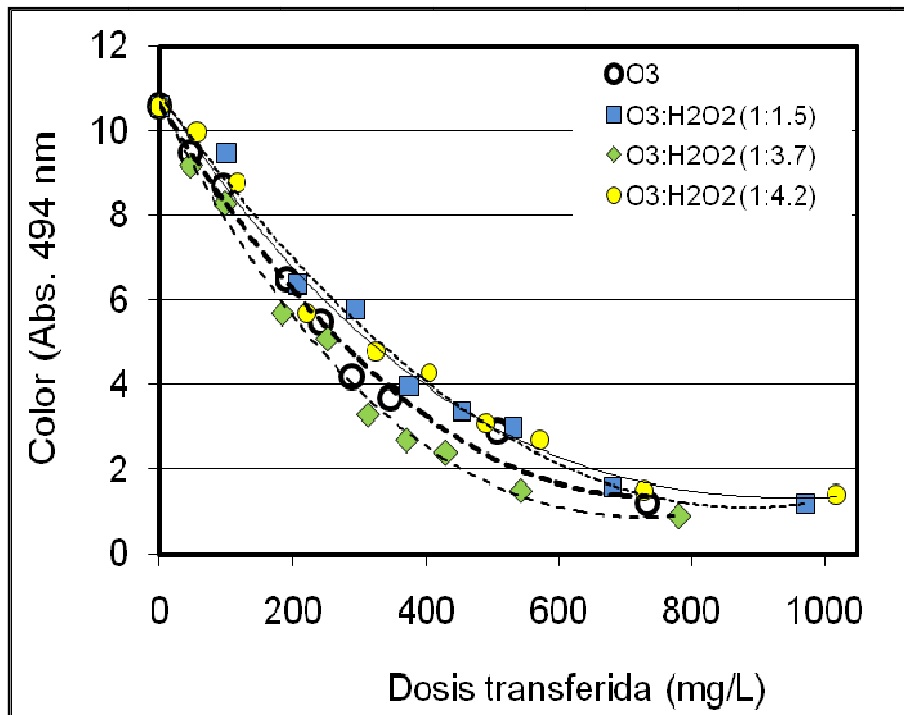
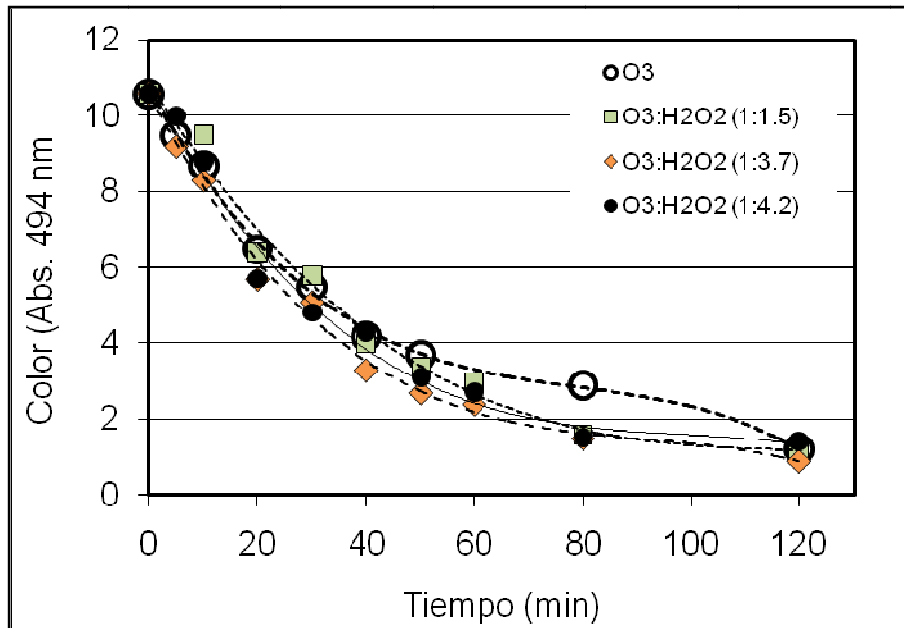


FIGURA 4.6 Abatimiento de color durante el tratamiento con  $O_3:H_2O_2$ .  $[O_3]_{ge}$ : 84.6, 80.8 y 81.3 mg/L;  $H_2O_2$ : 1440, 2880 y 4320 mg/L.

### 4.3 TASA DE REMOCIÓN DE COLOR DEL AGUA RESIDUAL TEXTIL

Con el fin de hacer una comparación entre las diferentes condiciones de tratamiento probadas se realizó una estimación en términos de las tasas de remoción de color. Para ello los resultados obtenidos del abatimiento de color fueron representados como una reacción de primer orden de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\ln \left( \frac{C}{C_0} \right) = k \cdot t$$

Donde, **C** y **C<sub>0</sub>** representan el valor del color en un tiempo determinado y el valor inicial respectivamente, **t** es el tiempo y **k** la constante aparente de remoción de color.

Las FIGURAS 4.7 - 4.9 muestran el ajuste de datos de remoción de color para las diferentes condiciones de oxidación evaluadas. En un primer caso se observa que la tasa de remoción tiende a incrementarse al aumentar la concentración de ozono en la fase gas (FIGURA 4.7), condición que favorece la transferencia de masa y por lo tanto una mayor disponibilidad del oxidante en el agua para oxidar al ácido carmínico que imparte el color al agua.

Con respecto a la reacción avanzada  $O_3:H_2O_2$  (FIGURA 4.8), la diferencia en la constante aparente de remoción de color es mínima con respecto a la obtenida con ozono, a pesar de las altas dosis de oxidantes utilizadas; ello significa que no hay una mejora significativa y que el peróxido no contribuye a la oxidación del ácido carmínico.

En cuanto al efecto del pH (FIGUR 4.9) se observa que es una variable que tiene un peso importante sobre la oxidación del ácido carmínico. Cuando la reacción se lleva a cabo a un pH ácido (pH= 3), se tiene un incremento significativo, en el valor de las constantes de velocidad aparente, siendo la oxidación con ozono la que mejores resultados arroja. Lo anterior sugiere que la reacción directa vía ozono molecular ( $O_3$ ) es la más indicada para oxidar la estructura del ácido carmínico y para remover el color que imparte al agua residual textil.

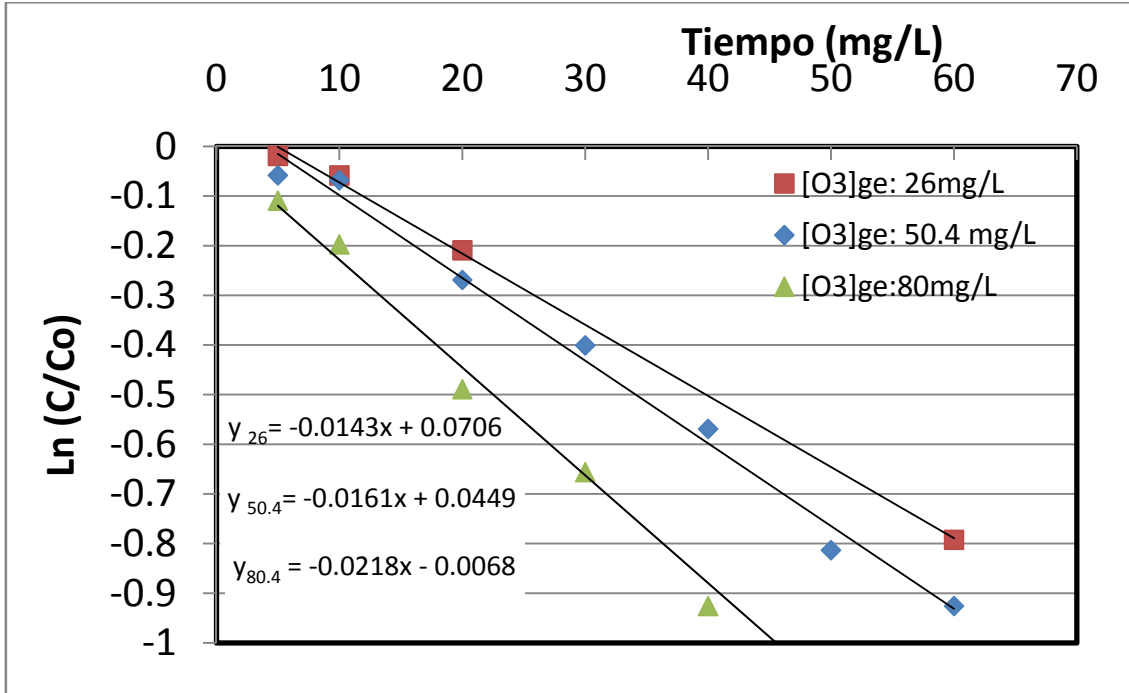


FIGURA 4.7 Tasa de remoción de color del agua residual textil mediante la oxidación con ozono sin ajuste de pH.

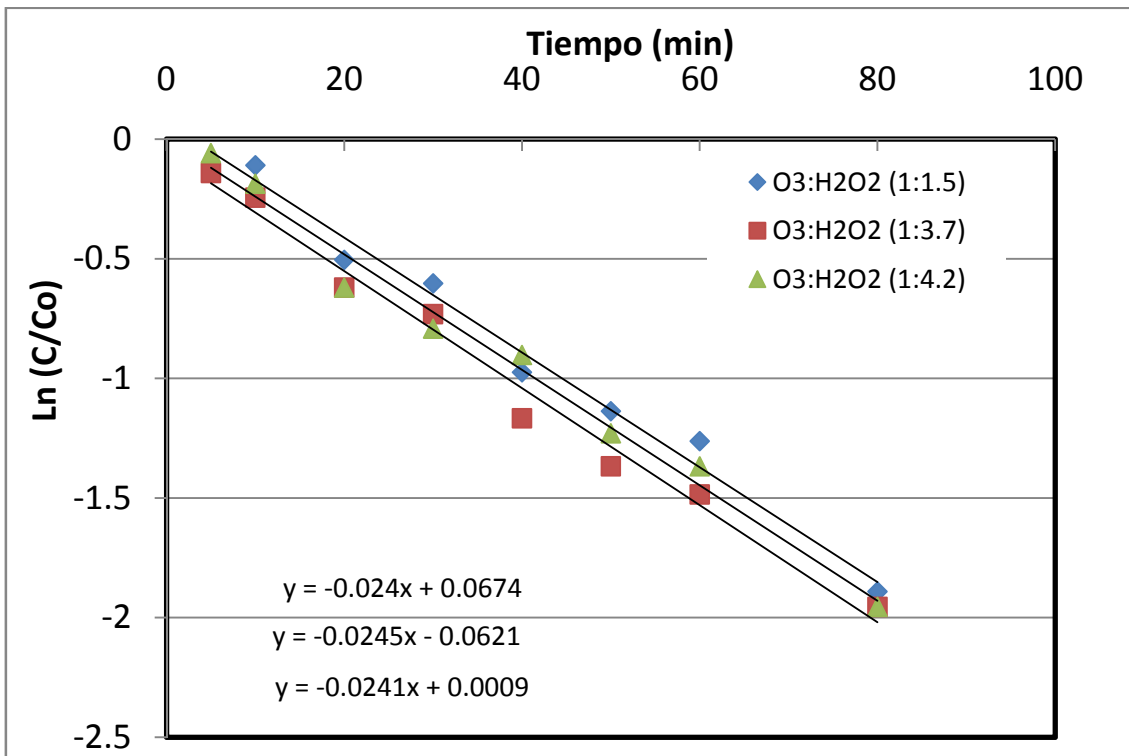
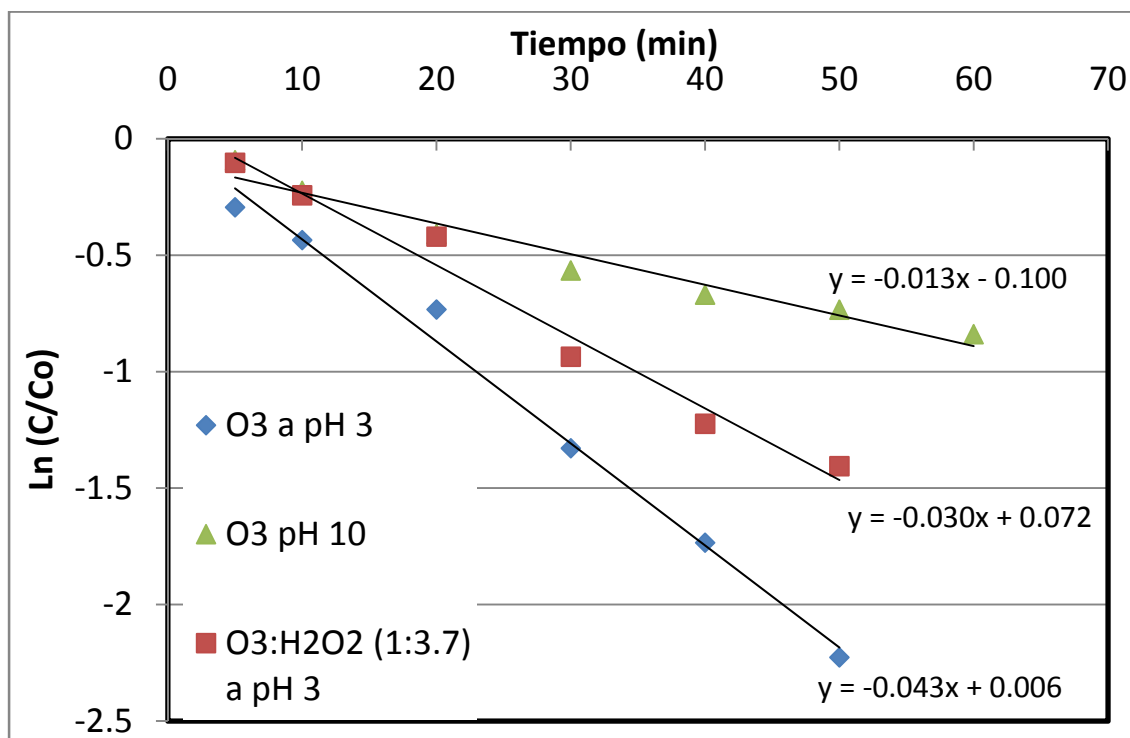


FIGURA 4.8 Tasa de remoción de color del agua residual textil mediante la oxidación avanzada con la combinación  $O_3-H_2O_2$  sin ajuste de pH.



**FIGURA 4.9** Tasa de remoción de color del agua residual textil mediante la oxidación con ozono y la reacción avanzada ( $O_3-H_2O_2$ ) con ajuste de pH.

## 4.4 CONDICIONES DE REACCIÓN PARA EL TRATAMIENTO CON OZONO

En la TABLA 4.2 se resumen los resultados obtenidos a partir del diseño de experimentos de superficie respuesta. De manera general se puede observar la importancia de las variables dosis y pH inicial de reacción en la remoción de los parámetros de respuesta color, turbiedad y DQO.

**TABLA 4.2 Resultados del diseño de experimentos con ozono.**

<i>Experi- mentó</i>	<i>Corrida</i>	<i>X<sub>1</sub></i>	<i>X<sub>2</sub></i>	<i>Respuestas promedio</i>		
		<i>Dosis O<sub>3</sub> (mg/L)</i>	<i>pH</i>	<i>Color (abs.494nm)</i>	<i>Turbiedad (NTU)</i>	<i>DQO (mg/L)</i>
1	1	650	7	3.1	247	264
	2	650	7			
2	1	650	3	1.0	320	300
	2	650	3			
3	1	200	7	6.2	235	251
	2	200	7			
4	1	200	3	6.0	340	223
	2	200	3			
			Valor inicial	10.6	702	565

En la TABLA 4.3 se observar el análisis de la varianza el cual se realizó con el programa ANOVA para los tres parámetros de respuesta. De este análisis se concluye que la variable  $X_1$  (dosis de ozono) es la que tiene más peso en la remoción de color ya que el valor P (0.0146) es el más cercano a cero, indicando con ello su mayor importancia en el proceso.

En cuanto a la remoción de turbiedad, se observa que la variable  $X_2$  (pH) es la mayor influencia (P = 0.2567).

Y finalmente en el caso de la DQO, al igual que la remoción de color, la variable  $X_1$  (dosis de ozono) es la que más afecta su remoción (P = 0.1208). Con respecto a la posible interacción de las dos variables ( $X_1 * X_2$ ), el mayor efecto se ve reflejado en la remoción de turbiedad (P=0.0586).

TABLA 4.3 Resumen de varianza de la oxidación con ozono.

<i>Factor Interacción</i>	<i>COLOR</i>		<i>TURBIEDAD</i>		<i>DQO</i>	
	<i>Efecto estimado</i>	<i>Valor de P</i>	<i>Efecto estimado</i>	<i>Valor de P</i>	<i>Efecto estimado</i>	<i>Valor de P</i>
$X_1$	1.3816	0.3050	1.7499	0.2567	0.0305	0.8698
$X_2$	16.9352	0.0146	0.0031	0.9581	3.8608	0.1208
$X_1 * X_2$	0.9636	0.3818	0.0586	0.8205	1.9523	0.2348

$X_1$ : pH;  $X_2$ : dosis de ozono

Con el fin de obtener datos concretos de dosis de ozono y pH inicial de reacción para el proceso de oxidación con ozono, se procedió a utilizar modelos de superficie respuesta y gráficas de contorno. Las FIGURAS 4.10, 4.11 y 4.12 muestran el comportamiento de cada parámetro de respuesta en función de los factores establecidos.

Las ecuaciones derivadas del modelo de superficie respuesta que describe el comportamiento del color, la turbiedad y la DQO en el proceso de oxidación con ozono, son las siguientes:

- $z = 39.938 + 0.081x_1 - 22.188x_2$       Color
- $Z = 399.996 - 0.081x_1 + 22.188x_2$       Turbiedad
- $Z = 60.727 - 0.018x_1 + 0.177x_2$       DQO

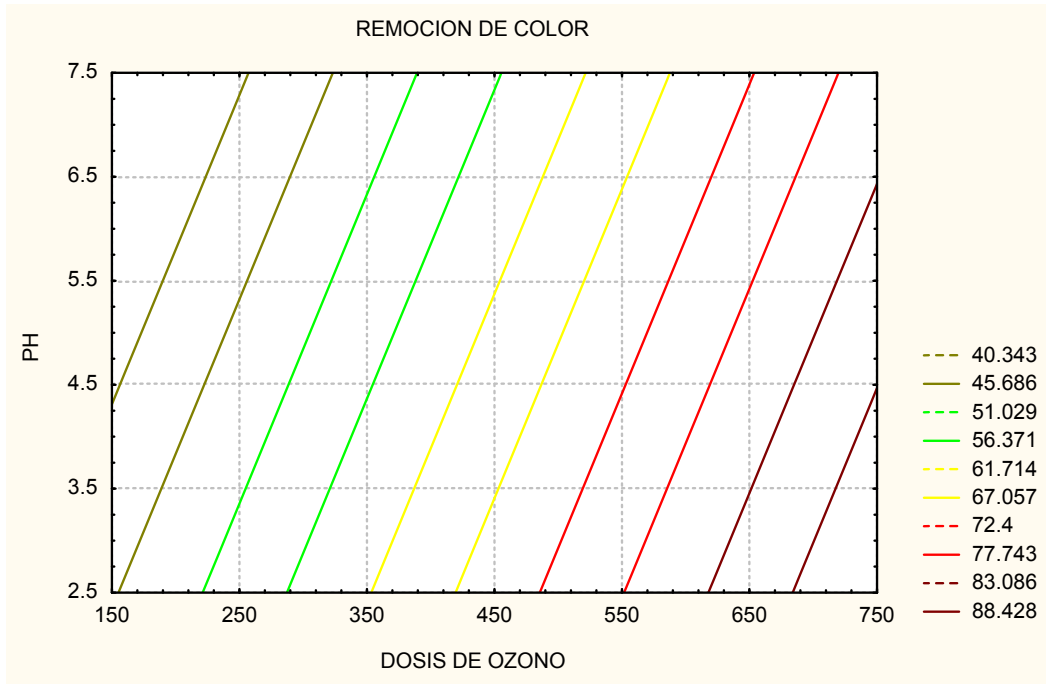


FIGURA 4.10 Remoción de color en función de la dosis de ozono y el pH inicial de reacción.

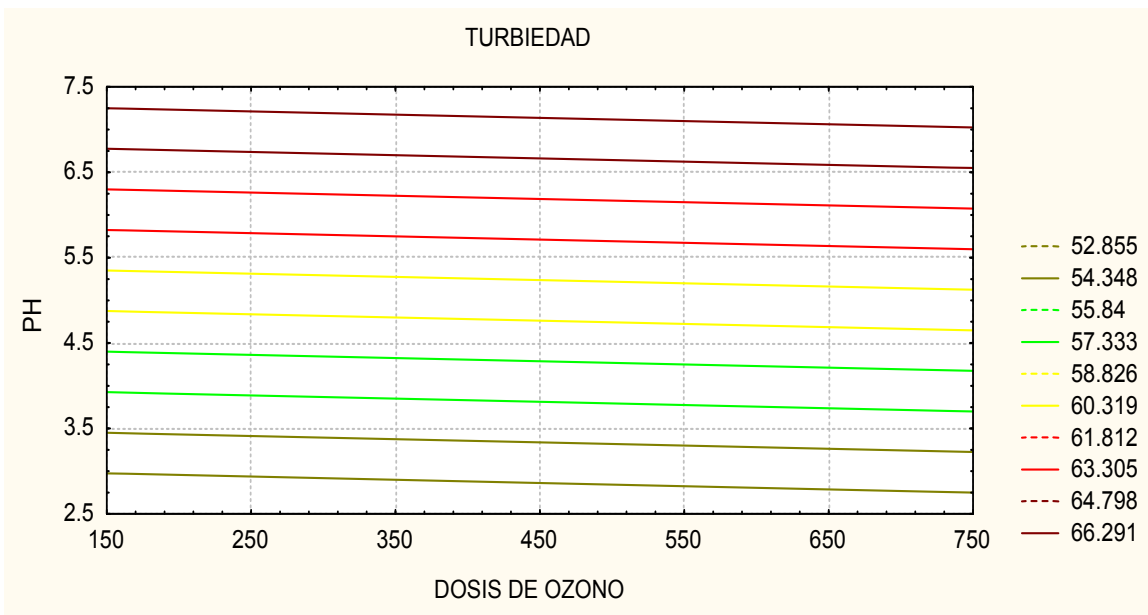
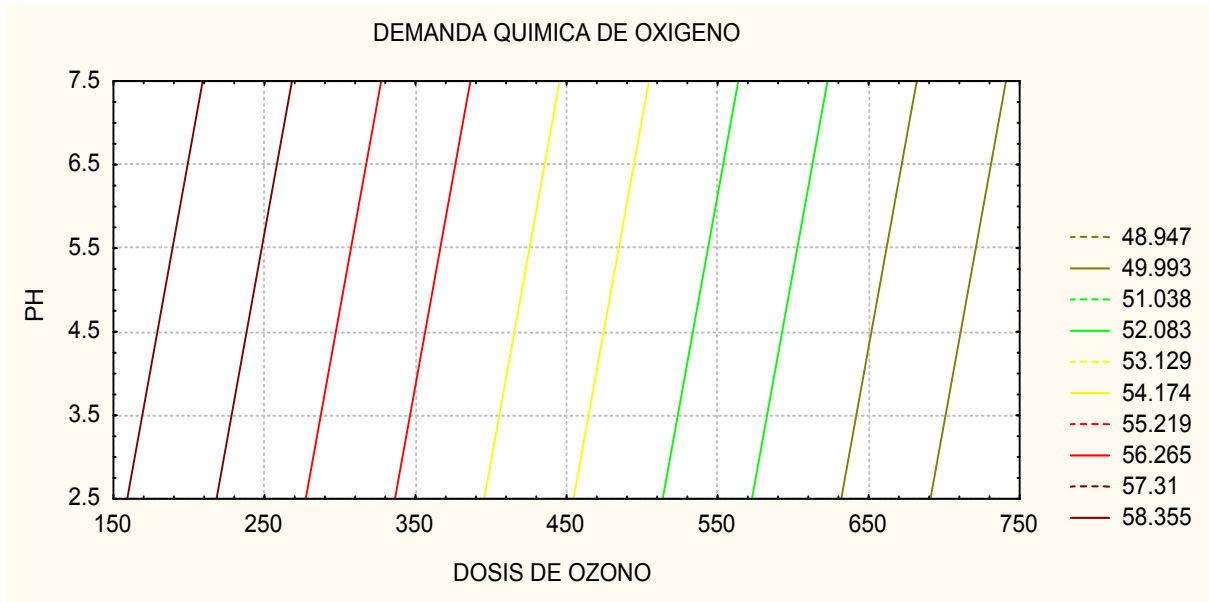


FIGURA 4.11 Remoción de turbiedad en función de la dosis de ozono y el pH inicial de reacción.



**FIGURA 4.12 Remoción de DQO en función de la dosis de ozono y el pH inicial de reacción.**

En cuanto al color (FIGURA 4.10) se deduce que para lograr remociones por arriba del 80% se deben aplicar dosis de ozono entre 615 y 690 mg/L y llevar a cabo la reacción en un pH entre 2.5 y 6.5. Con forme la dosis de ozono es menor la remoción del color el más dependiente de valores de pH bajos.

Para la turbiedad (FIGURA 4.11) se observa que las mejores eficiencias de remoción (66.3% de remoción) tienen lugar a pH cercano a la neutralidad (pH 7) y es independiente de la dosis de ozono. Este es un parámetro importante en el tratamiento de aguas residuales la cual es originado por partículas en suspensión y coloidales que se distinguen por su baja densidad relativa y su capacidad de dispersar la luz. Este fenómeno de dispersión de la luz (efecto Tyndall) es típico de los sistemas coloidales.

Respecto a la remoción de materia orgánica, medida como DQO, de manera general se obtienen remociones bajas (48-58%) para el intervalo de pH y dosis de ozono probados (FIGURA 4.12). Se observa que un incremento en la concentración de ozono no mejora significativamente la remoción de DQO debido probablemente a la baja reactividad de los compuestos presentes con el ozono molecular. Para fines de remover DQO las mejores condiciones son: dosis de 150 mg O<sub>3</sub>/L y pH de reacción ácido (2.5). A medida que el pH de reacción es mayor y cercano al pH natural del agua residual (pH 5.5 – 6.5), la reacción demanda mayor dosis de ozono.



## 4.5 CONDICIONES DE REACCIÓN PARA EL TRATAMIENTO CON O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Al igual que en caso anterior en la TABLA 4.4 se resumen los resultados obtenidos a partir del diseño de experimentos para la combinación O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. De manera general se puede observar la importancia de las variables, dosis y relación O<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, en la remoción de los parámetros de respuesta (color, turbiedad y DQO).

**TABLA 4.4 Resultados del diseño de experimentos con O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

<b>No</b>		<b>X<sub>1</sub></b>	<b>X<sub>2</sub></b>	<b>Respuestas promedio</b>		
<b>Experi- mento</b>	<b>Corrida</b>	<b>Dosis O<sub>3</sub> (mg/L)</b>	<b>Relación O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	<b>Color (abs.494nm)</b>	<b>Turbiedad (NTU)</b>	<b>DQO (mg/L)</b>
<b>1</b>	1	650	0.3	3	662	61
	2	650	0.3			
<b>2</b>	1	650	0.6	6	526	286
	2	650	0.6			
<b>3</b>	1	250	0.3	7	608	161
	2	250	0.3			
<b>4</b>	1	250	0.6	8	569	213
	2	250	0.6			
Valor inicial				10	702	565

En la TABLA 4.5 se resume el análisis respectivo de varianza. En cuanto al color el análisis indica que la variable con mayor influencia es la dosis de ozono (x<sub>2</sub>), ya que tiene un valor P de 0.0298. Para el segundo parámetro que es la turbiedad se puede observar que la variable que más afecta el proceso de oxidación es la relación O<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (x<sub>1</sub>) ya que tiene un valor P de 0.0818.

Al igual que la turbiedad en el caso de la DQO la variable con mayor peso también fue la relación utilizada de oxidantes (P de 0.0149). Este resultado es lógico ya la relación O<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> juega un papel importante en la generación de radicales libres (-OH) los cuales son los responsables de la oxidación de la materia orgánica.

TABLA 4.5 Resumen de varianza de la oxidación con O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

<i>Factor Interacción</i>	<i>COLOR</i>		<i>TURBIEDAD</i>		<i>DQO</i>	
	<i>Efecto estimado</i>	<i>Valor de P</i>	<i>Efecto estimado</i>	<i>Valor de P</i>	<i>Efecto estimado</i>	<i>Valor de P</i>
<b>X<sub>1</sub></b>	2.6513	0.1787	5.3448	0.0818	16.7713	0.0149
<b>X<sub>2</sub></b>	11.6707	0.0298	0.0211	0.8908	0.1593	0.7101
<b>X<sub>1</sub>*X<sub>2</sub></b>	1.4258	0.2984	1.6610	0.2669	6.5418	0.2669

X<sub>1</sub>: relación de peróxido de hidrogeno; X<sub>2</sub>: dosis de ozono

Las FIGURAS 4.12, 4.13 y 4.14 muestran gráficamente el comportamiento de cada parámetro de respuesta en función de los factores establecidos y de acuerdo al modelo de superficie respuesta.

Para la combinación O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, las ecuaciones resultantes del modelo de superficie respuesta que describe el comportamiento del color, la turbiedad y la DQO en el proceso de oxidación con ozono, son las siguientes:

$$z = 27.765 + 0.108x_1 - 5.012x_2 \quad \text{Color}$$

$$Z = 715.903 + 0.019x_1 - 29x_2 \quad \text{Turbiedad}$$

$$Z = 102.176 + 0.006x_1 - 81.67x_2 \quad \text{DQO}$$

Para la turbiedad (FIGURA 4.13) se observa que la relación O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> es lo que más afecta comparada con la dosis de ozono. A diferencia de la oxidación con ozono, las eficiencias de remoción son menores lográndose en el mejor de los casos 23.3% de eficiencia. Para ello se requieren de dosis de ozono de 200 mg/L y relaciones O<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> > a 0.6.

En el caso del color (FIGURA 4.14) la variable de mayor influencia es la dosis de ozono comparado con relación O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Las eficiencias máximas de remoción son 64.5% y para lograrlas es necesario trabajar con dosis de ozono mayores a (630mgO<sub>3</sub>/L) y una relación de peróxido de (0.35).

Para remover materia orgánica del agua residual textil, la reacción avanzada con O<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> fue la que mejores resultados dio comparada con la oxidación simple con ozono, obteniéndose remociones entre 53% y 83% de eficiencia de remoción de DQO.

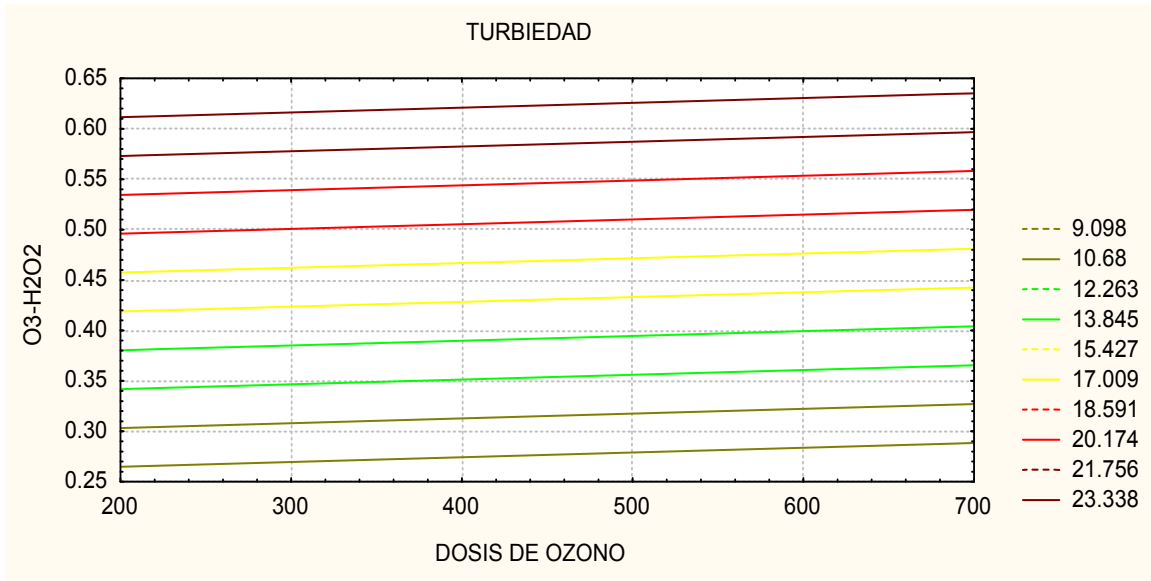


FIGURA 4.13 Remoción de turbiedad en función de la relación O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y dosis de ozono.

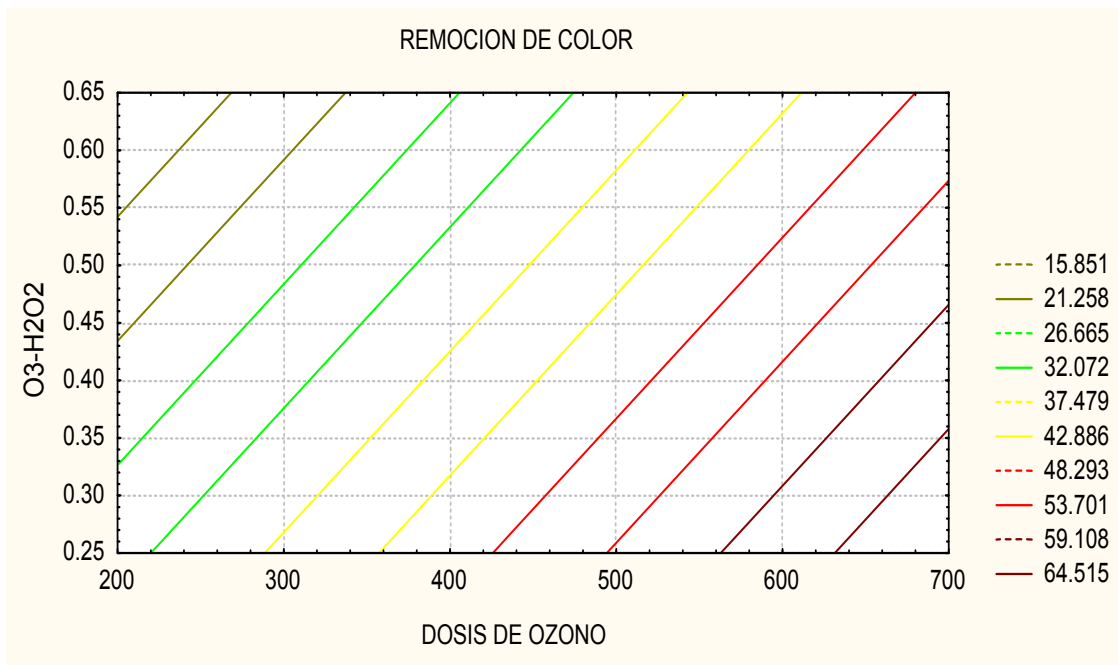
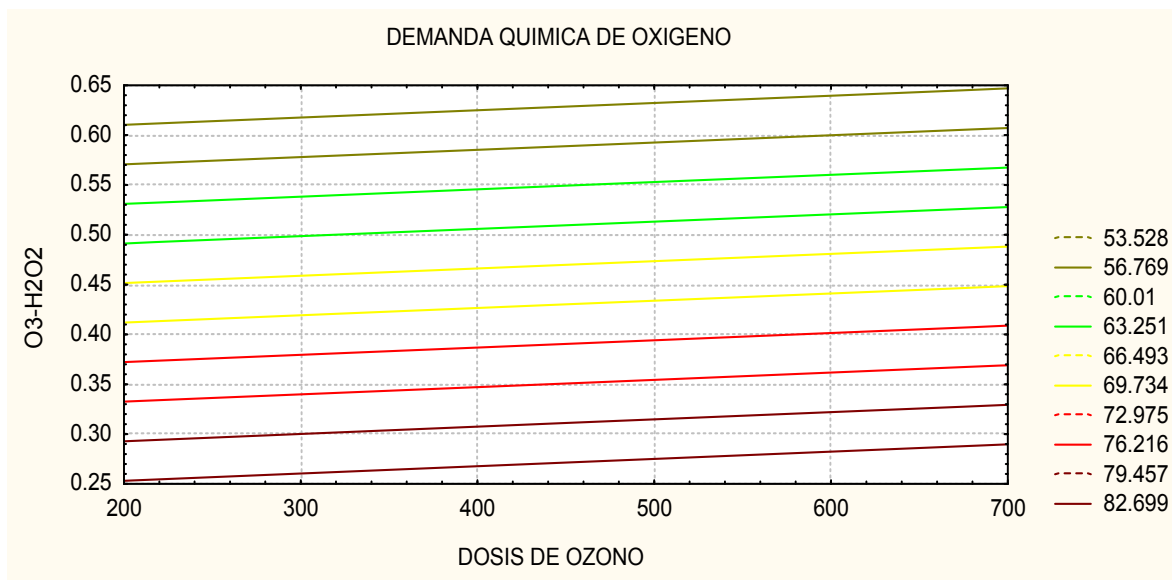


FIGURA 4.14 Remoción de color en función de la relación O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y dosis de ozono.



**FIGURA 4.15 Remoción de DQO en función de la relación  $O_3-H_2O_2$  y dosis de ozono.**

Como se mencionó anteriormente la variable que más incide en el proceso de remoción de DQO es la relación  $O_3:H_2O_2$  (FIGURA 4.15). Los resultados muestran que se requieren dosis relativamente bajas de ozono (200  $mgO_3/L$ ) y relaciones  $O_3:H_2O_2$  entre 0.25-0.3 para alcanzar la mayor eficiencia de remoción (83%). A medida que se incrementa la concentración de peróxido con respecto a la de ozono, las eficiencias de remoción son menores.

#### 4.6 CAMBIOS EN EL ESPECTRO UV-Vis DURANTE LA OXIDACIÓN CON $O_3$ Y $O_3-H_2O_2$

Con el fin de conocer de manera cualitativa los cambios que experimenta la materia presente en el agua residual textil se determinó la absorbancia en muestras de agua tratada en la región UV-Vis de espectro de luz a diferentes tiempos de oxidación.

La FIGURA 4.16 muestra los espectros UV-Vis de la materia obtenidos a partir de la oxidación con ozono. Se puede notar que a medida que avanza el tiempo de tratamiento la absorbancia disminuye con respecto al valor inicial lo cual se puede traducir como una disminución de la concentración de la materia orgánica o compuestos presentes. Por otra parte no se registran nuevos picos o un incremento de la absorbancia en el intervalo de longitud de onda evaluado (200 – 600 nm) que indique la posible formación y/o acumulación de un nuevo compuesto. Y como se observa en la FIGURA 4.16 la oxidación con  $O_3-H_2O_2$  presentó un comportamiento muy similar.

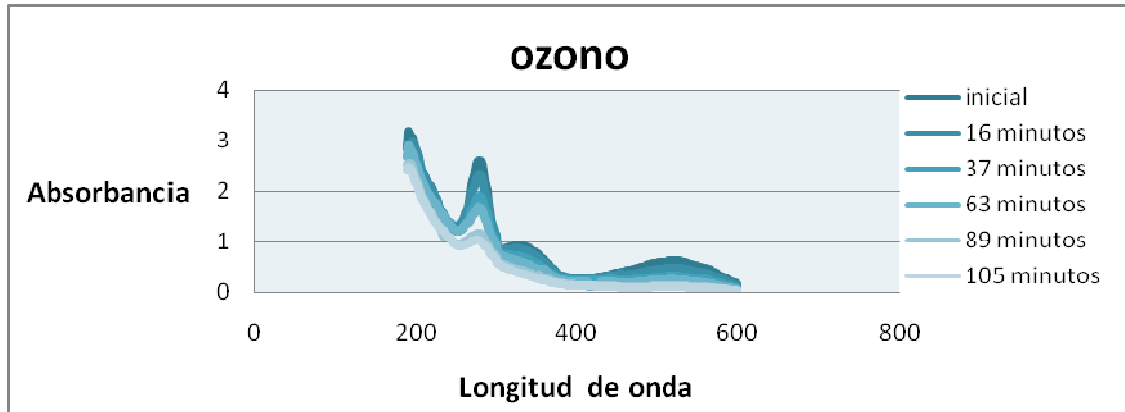


FIGURA 4.16 Espectros UV-Vis de agua residual durante la oxidación con ozono.

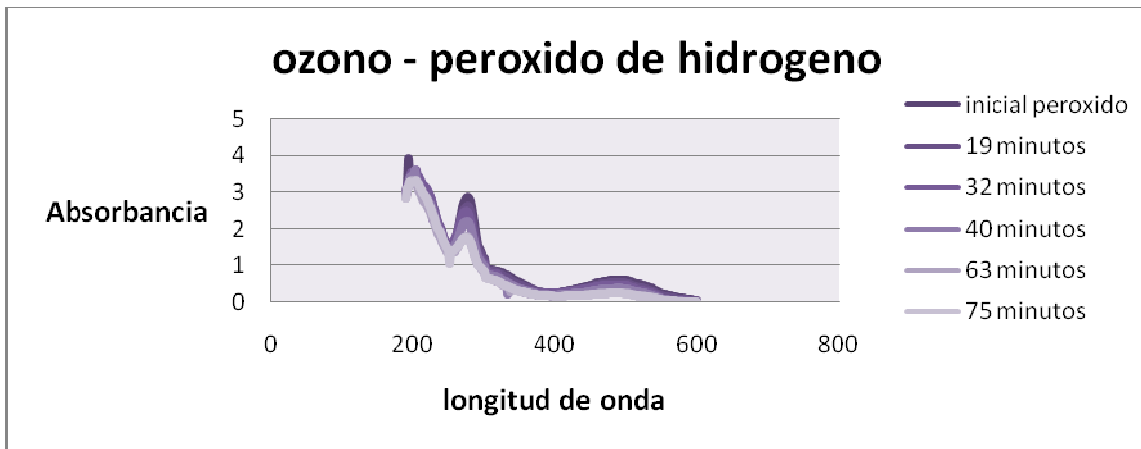


FIGURA 4.17 Espectros UV-Vis de agua residual durante la oxidación con  $O_3$ - $H_2O_2$ .

### CONCLUSIONES

#### General

Del estudio realizado en esta tesis, se concluye que mediante el ozono y la reacción avanzada  $O_3-H_2O_2$ , es posible oxidar la estructura del ácido carmínico y con ello abatir los niveles de color en el agua residual y el contenido de materia orgánica presente. Con los resultados obtenidos se cumplen los objetivos inicialmente planteados y se corrobora la hipótesis de investigación.

#### Específicos

El agua residual resultante del proceso de teñido con el colorante grana carmín se caracteriza por tener un pH ácido (5.5-6.5) y alto contenido de color (10.6 unidades de absorbancia a 494 nm), atribuible ambas características a la presencia del ácido carmínico. Presenta también concentraciones elevadas de materia orgánica (1983 mgDQO/L), responsable en gran medida de la alta demanda de oxidante.

Se concluye que la remoción de color con ozono molecular ( $O_3$ ) se ve favorecida cuando la reacción se lleva a cabo a pH ácido y que esta es dependiente de la dosis de ozono, cuando ocurre el pHs cercanos a la neutralidad. Los ensayos preliminares de oxidación indicaron que para lograr remociones entre 70% y 90% en un intervalo de pH de reacción de 3 a 5.5 se requieren dosis de 364 a 652 mg $O_3$ /L.

De las pruebas con  $O_3:H_2O_2$  se concluye que bajo las condiciones de prueba ensayadas no mejora la remoción de color alcanzada con ozono. Probablemente debido a que las condiciones de reacción (pH, dosis de oxidantes) y la demanda de oxidante por parte del agua residual, no favorecieron la formación de radicales libres ( $\bullet OH$ ), esenciales para este tipo de proceso.

De los resultados obtenidos a partir del diseño de experimentos de superficie respuesta y su análisis estadístico de varianza ANOVA, se concluye lo siguiente:

La oxidación con ozono resultó ser la mejor opción para remover color, aplicando dosis de 400-650 mg $O_3$ /L y desarrollando la reacción en un intervalo de pH entre 2.5-3.5, se obtienen remociones del 60% al 80%. La remoción de materia orgánica fue limitada, a pesar de la aplicación de dosis elevadas de ozono (750 mg $O_3$ /L) y pH ácidos de reacción (2.5-3.5), se obtienen remoción a penas del 58%.

La oxidación con  $O_3-H_2O_2$ , fue la que mejores resultados arrojó para remover materia orgánica del agua residual con grana carmín. Con dosis de  $200\text{ mgO}_3/\text{L}$  y relaciones  $O_3:H_2O_2$  de 0.25 a 0.6 se logran remociones del 86% al 95%. La remoción de color por este método, se favorece cuando se maneja relación  $O_3:H_2O_2$  bajas (0.25 – 0.35) aunque se requieren de dosis elevadas de ozono ( $>600\text{mg/L}$ ) para obtener remociones apenas del 64%.

**BIBLIOGRAFÍA**

- Balanosky, E., Herrera, F., López .A. and kiwi, j (2000). Oxidative degradation of textile wastewater. Modeling reactor performance. Water research. 34(2):582-596.
- Brana, D. (1964). Cochineal: Aboriginal dyestuff from Nueva España. *In: Proceedings XXXVI Congress International de Americanistas*. Department of Geography. The University of Texas, U.S.A. pp. 77-91.
- CONAGUA, (2010). “Estadística del agua”, México Df.
- Dahlgren, B. (1963). *La grana cochinilla*. Ed. Porrúa. México, D.F.
- Degrèmont. (1979). *Manual Técnico del Agua*. Degrèmont S.A. New York.
- Genesh, R., Boardman, G.D. and Michelsen, D. (1994). Fate of azo dyes in sludges. *Wáter Research*.
- Guwy, A.J., Hawker, F: R., Martín, S.R.Hawker, D.L and cunnah, P (2000). A teachnique for monitoring hydrogen peroxide concentration off-line and on line. *Water research*. 34(8): 2191-2198.
- Hernández, Y Romero, R V Galindo Sosa, (2006). *La industria textil en el estado de México, retos y perspectivas vol. 9 espacios públicos*. Pág. 422-435
- Hoignè, J.Bader, (1981). Rate constant of reaction of ozone with organic and inorganic compounds in water II water .*Research*, 17 185-194.
- INE (2000). *Estadística del agua* ,México Df.
- Kim, T,K, park, c., Lee, J., shin ,E.B. ,Kim, s., (2002). Pilot scale treatment of textile wastewater by combined process (fluized biofilm process-chemical coagulation–electrochemical oxidation) *water research*.36:3979-3988.
- Kou, K.W. (1992). Decolorizing dye wastewater with fentons reagent. *Water researches* .26: 881 Langlais B., Reckhow, D.A (1991). *Ozone in water treatment/application and engineering*. Lewis publisher’s .Chelsea. Michigan. USA.
- Lagrais B, Reckhow D.A Brink D.R (1991). *Ozone in water treatment application and engineering*. Lewis in publisher, Chelsea. Michigan. USA.

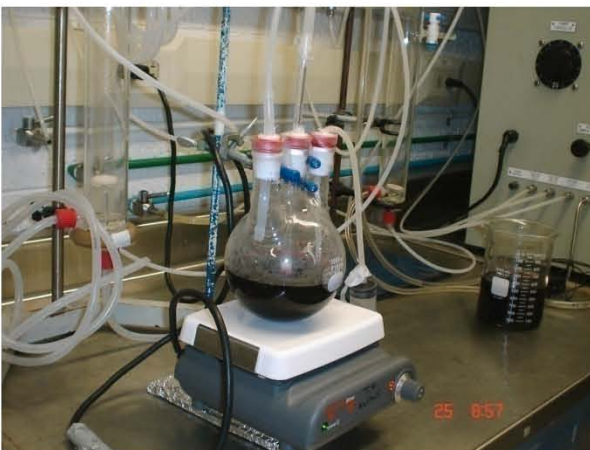


- Macgregor, R (1975). " Grana cochinilla usada como colorante desde el México antiguo hasta nuestros días", *suculenta y cactáceas mexicanas* , sociedad mexicana de cacto logia 21(4) México
- Mora I. A. (1996). Extracto rojo de cochinilla: Estudio de las condiciones de extracción y su importancia como colorante natural. Tesis de Químico en Alimentos. U.N.A.M., México, D.F. pp. 28-35.
- Paga, U. and Taeger, K. (1994). Development of a meted for adsorption of dyestuff on activated sludge. *Water research*28:1051-1057.
- Pérez López, O. A. (2001). *Cinética y Extracción de Colorantes Naturales para la Industria Textil*. Tesis Maestría. Ciencias con Especialidad en Ingeniería Química. Departamento de Ingeniería Química y Alimentos, Escuela de Ingeniería, Universidad de las Américas Puebla. Mayo.
- Ramírez Hermenegildo Raúl (2008). Oxidación con ozono de un efluente biológico para recarga artificial de acuíferos. Tesis de licenciatura. Instituto de ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México.
- Rice G. (2002) ozono ¿De qué se trata?, organización internacional del ozono, conferencia regional, México 2002. RICE International Consulting Enterprises 37 pp.
- Rodríguez S., Fernández M., Bermúdez R.C. y Morris H. (2003). Tratamiento de efluentes industriales coloreados con *Pleurotas* spp. *Rev. Iberoam Micol*, **10**:164-168.
- Roustan M. (2007) Application of ozonation process for advanced water and wastewater treatment: engineering aspects. Curso Instituto de ingenieria de la UNAM.
- SEMARNAT (1995). Norma Oficial Mexicana. NMX-AA-087-SCFI-1995. Análisis de agua. Evaluación de Toxicidad Aguda con *Daphnia magna*, status (crustáceo – Cladóceras).
- SEMARNAT (1996). Norma Oficial Mexicana. NOM-001-SEMARNAT-1996. Establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en bienes nacionales.
- SEMARNAT (1996). Norma Oficial Mexicana. NOM-002-SEMARNAT-1996. Establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales al alcantarillado.

- SEMARNAT (1997). Norma Oficial Mexicana. NOM-003-SEMARNAT-1997. Establece los límites máximos para las aguas residuales tratadas que se rehusen en servicios al público.
- SEMARNAT (2006). Conagua, estadísticas del agua en México, CNA , México
- Ullmann`s (1991). Encyclopedia of industrial chemistry, 5<sup>a</sup> ed., VCHV erlagsgesellschaft (Germany). 415-419.
- WHO (2003). World Health organization. Health risks in aquifer recharge using reclaimed water: state of the art report. Edited by Aertgeerts R and Angelakis A, 208pp.

# ANEXOS

**A1 Efluente de la industria textil en proceso de oxidación con ozono**





***A2 Analizador de ozono en fase gaseosa***



***A3 Generador de ozono***



***A4 Destructor de ozono***



**A5 Equipo Hach para medir pH**



**A6 Equipo Hach DR/200 para medir DQO**



**A7 Unidad de oxidación**