



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
INGENIERÍA AMBIENTAL – AGUA

MEJORA DE LA CALIDAD Y DESINFECCIÓN CON OZONO
DEL EFLUENTE DE UN TRATAMIENTO PRIMARIO AVANZADO PARA REÚSO AGRÍCOLA

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTOR EN INGENIERÍA

PRESENTA:
M. EN I. ALBERTO EDUARDO CAMPOS REALES PINEDA

TUTOR PRINCIPAL
DRA. MARÍA TERESA ORTA LEDESMA, INSTITUTO DE INGENIERÍA-UNAM

COMITÉ TUTOR
DR. ALFONSO DURÁN MORENO, FACULTAD DE QUÍMICA-UNAM
DR. ANTONIO ESTEBAN JIMÉNEZ GONZÁLEZ, INSTITUTO DE ENERGÍAS RENOVABLES-UNAM

MÉXICO, D. F., FEBRERO DE 2014



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dra. Blanca Elena Jiménez Cisneros, II-UNAM
Secretario: Dr. Alfonso Durán Moreno, FQ-UNAM
1^{er} Vocal: Dra. María Teresa Orta Ledesma, II-UNAM
2^{do} Vocal: Dr. Antonio Esteban Jiménez González, IER-UNAM
3^{er} Vocal: Dra. Petia Mijaylova Nacheva, IMTA

Lugar donde se realizó la tesis: *Instituto de Ingeniería, UNAM*

TUTOR DE TESIS:

Dra. María Teresa Orta Ledesma

FIRMA

**“Mejora de la Calidad y Desinfección con Ozono
del Efluente de un Tratamiento Primario Avanzado
para Reúso Agrícola”**

M. EN I. ALBERTO EDUARDO CAMPOS REALES PINEDA

Autor: M. en I. Alberto Eduardo Campos Reales Pineda

Título: Mejora de la Calidad y Desinfección con Ozono del Efluente de un Tratamiento
Primario Avanzado para Reúso Agrícola

Año de Publicación: 2014

Tesis Doctoral de la Universidad Nacional Autónoma de México, Programa de Maestría y
Doctorado en Ingeniería (Ambiental)

Lugar de realización: Coordinación de Ingeniería Ambiental, Instituto de Ingeniería – UNAM

AGRADECIMIENTOS

Dra. María Teresa Orta Ledesma, por su asesoría, valiosas recomendaciones y sobretodo su enorme apoyo, infinita comprensión y gran paciencia durante la realización de mis estudios de Doctorado.

Integrantes del Comité Tutorial, *Dr. Alfonso Durán Moreno* y *Dr. Antonio Esteban Jiménez González*, por sus acertadas aportaciones y sugerencias durante la ejecución de este proyecto.

Jurado de Tesis, por el tiempo dedicado y los comentarios brindados al revisar este manuscrito.

Instituto de Ingeniería y la *UNAM*, por haberme dado la oportunidad de continuar mi desarrollo académico en este tiempo.

Laboratorio de Ingeniería Ambiental (LIA-II) por las facilidades brindadas y permitirme hacer uso de sus instalaciones y realizar exitosamente la etapa experimental.

Dra. Blanca Jiménez Cisneros y *Dra. Alma Chávez Mejía*, por su colaboración y apoyo brindados para la realización de los análisis de Distribución de Tamaño de Partícula.

Dr. Antonio Esteban Jiménez González, por su colaboración en la realización de los análisis de espectroscopía FTIR en su laboratorio en el Instituto de Energías Renovables.

Dra. Neftalí Rojas Valencia, por su asesoría y apoyo en los análisis microbiológicos.

Dr. Alfonso Durán Moreno, Presidente del SACC del Área de Ambiental, por su apoyo y atención en la realización de los trámites de titulación.

Dr. Ignacio Monje Ramírez, por su tiempo, asesoría y consejos, además de su amistad.

Grupo de trabajo de la Dra. Orta, por haberme brindado la oportunidad de trabajar en este equipo.

A mis padres y hermana, por su cariño, afecto y aprecio, pero sobre todo por los consejos, apoyo y motivación que siempre me brindaron incondicionalmente.

A todos los que hayan contribuido o apoyado de alguna forma en la realización del trabajo experimental y finalización de esta tesis.

RESUMEN

El propósito de este trabajo fue investigar el efecto que tiene utilizar ozono (O_3) en el Tratamiento Primario Avanzado (TPA) y en la desinfección de aguas residuales municipales de la Ciudad de México; estudiando las mejoras en la calidad del efluente obtenido para su posterior reutilización como aguas de riego agrícola.

El principal aporte al conocimiento que surge de esta tesis es la propuesta de un modelo teórico que trata de elucidar las razones de las mejoras obtenidas en el desempeño del TPA y las interacciones del O_3 con la materia orgánica (MO) del agua residual al ser aplicado como pretratamiento del TPA (pre- O_3 TPA) o simultáneamente durante la etapa de coagulación (O_3 DTPA); y la interacción O_3 -coagulante (ozocoagulación).

Los mejores resultados se obtuvieron para el O_3 DTPA al aplicar 2mg/L O_3 , puesto que se incrementaron considerablemente la remoción de sólidos suspendidos, turbiedad y color del agua tratada, brindando un efluente de mejor calidad. Por lo tanto, las dosis requeridas de coagulante pueden reducirse hasta en un 50% para lograr remociones de turbiedad similares a las de un TPA convencional, sin la necesidad de adicionar floculantes. Los flóculos formados bajo estas condiciones son más compactos, lo que resulta en un menor volumen de lodos (18% menos) y mayores velocidades de sedimentación (25% más rápido). Para la desinfección, se estableció que la combinación de O_3 +NaOCl es la más efectiva, pues con el O_3 se minimizan las concentraciones de huevos de helmintos y con la cloración se mantiene un efecto residual en los efluentes. Bajo este esquema de tratamiento se establecieron las condiciones que permiten cumplir los criterios microbiológicos de la NOM-001-SEMARNAT-1996 para uso en riego no restringido; sin inhibir la productividad agrícola. Para el riego de cultivos, se demostró que las aguas residuales tratadas con ozono presentan mayores contenidos de nitratos y amonio, benéficos para el crecimiento de las plantas.

Los cambios en la MO ocasionados por la ozonación del TPA se analizaron mediante espectroscopía UV-Vis y FTIR; así como por la fraccionación de la MO y análisis de la distribución del tamaño de partículas en los efluentes. Los resultados obtenidos sirvieron para plantear los modelos de interacción del ozono con la MO y con el coagulante. Se comprobó que al acoplar el ozono al TPA, la materia orgánica sufre transformaciones estructurales que favorecen la coagulación y floculación de los sólidos suspendidos de las aguas.

Se concluyó que el ozono promueve la solubilización de la MO, su microfloculación, y polimerización; mientras que durante la ozocoagulación (O_3 DTPA), se favorece la formación de especies polinucleares con mayor efecto coagulante. Así, se obtienen efluentes de superior calidad, que al ser desinfectados no afectan las productividades de los cultivos irrigados. En términos económicos, se estimó que la ozocoagulación tiene el potencial de reducir en casi un 10 % el costo total del TPA convencional.

ABSTRACT

The aim of this work was to research the effect that the use of ozone (O_3) has on the Advanced Primary Treatment (APT) and disinfection of Mexico City's municipal wastewaters; investigating the enhancement on the effluent's quality for its reuse in agricultural irrigation.

The main contribution to knowledge arising from this thesis is the proposal of a theoretical model that seeks to elucidate the reasons behind the observed improvement of the APT performance and the O_3 interactions with the wastewater's organic matter (OM) when it is applied as a pre-treatment (pre- O_3 APT) or simultaneously during the coagulation step (O_3 EAPT); and the O_3 -coagulant interaction (ozocoagulation).

The best results were obtained for the O_3 EAPT when 2mg/L O_3 are applied, since the removal of suspended solids, turbidity and colour of the treated wastewater were all increased considerably, providing an improved quality effluent. The required coagulant doses can therefore be reduced by up to 50% to achieve similar turbidity removals than those of a conventional APT, without the need to add flocculants. Under these conditions, the formed flocs are more compact which results in smaller sludge volumes (18% less) and higher settling rates (25% faster). For disinfection, the O_3 +NaOCl combination proved to be the most effective of all, because the O_3 minimizes the Helminth eggs concentrations and chlorination provides a residual effect on the effluents. The conditions that allow the compliance of microbiological criteria for unrestricted irrigation set out by the NOM-001-SEMARNAT-1996 were established for this treatment scheme; without affecting the agricultural productivity. With regards to crop irrigation, it was demonstrated that ozone-treated wastewaters displayed higher nitrate and ammonium contents, which are beneficial for plant growth.

OM changes due to TPA ozonation were analysed by UV-Vis and FTIR spectroscopy; as well as OM fractionation and particle size distribution of the effluents. Obtained results served to support the ozone interaction models with the OM and the coagulant. Structural organic matter transformations that favour the wastewater's suspended solids coagulation and flocculation were corroborated when the ozone is coupled to the APT.

It was concluded that ozone promotes the OM solubilisation, its micro-flocculation and polymerisation; while during ozocoagulation (O_3 DTPA), the formation of higher-coagulating-effect poly-nuclear species is favoured. In this way, enhanced-quality effluents are obtained, which after disinfection do not affect the irrigated crop's productivities. Economically, it was estimated that ozocoagulation has the potential to reduce almost 10 % of the conventional TPA's total cost.

NOMENCLATURA

λ	Longitud de onda, nm
λ_{\max}	Longitud de onda correspondiente al máximo de la banda de absorción
$A_{200-400}$	Área bajo la curva del espectro de absorción UV-Vis entre 200-400 nm
$A_{400-600}$	Área bajo la curva del espectro de absorción UV-Vis entre 400-600 nm
ADBA	Ácido dibromoacético
ADCA	Ácido dicloroacético
ADN	Ácido Desoxirribo Nucléico
AF	Ácidos Fúlvicos
AH	Ácidos Húmicos
AHA ₅	Cinco Ácidos Halo-Acéticos
Al ₁₃	Polímero de Aluminio $Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}^{+7}$
AMBA	Ácido monobromoacético
AMCA	Ácido monocloroacético
ANOVA	Análisis de Varianza
APHA	American Public Health Association
ARC	Agua Residual Cruda
Ar-H	Compuesto Aromático
Ar-H-ps	Compuesto Aromático PoliSustituido
ARN	Ácido Ribo Nucléico
As	Área Superficial requerida en el sedimentador
ATCA	Ácido Tricloroacético
AWWA	American Water Works Association
BZ	Bandas benzenoideas de absorción
CC	Costo capital
CE	Conductividad Eléctrica
CEPCI	Índice de Costos de Plantas de Ingeniería Química (Chemical Engineering Plant Cost Index)
CF	Coliformes Fecales
CFE	Comisión Federal de Electricidad
CNOyM	Costo neto de Operación y Mantenimiento
C_o	Concentración de carbono orgánico en la muestra de entrada
COD	Carbono Orgánico Disuelto
CONAGUA	Comisión Nacional del Agua
COT	Carbono Orgánico Total

COyM	Costo de Operación y Mantenimiento
C_p	Concentración de carbono orgánico en la muestra de permeado
C_r	Concentración de carbono orgánico en la muestra de retenido
CT	Coliformes Totales
CV	Coefficiente de Variación
d	Espaciamiento entre las placas del sedimentador
Da	Daltons
DBO ₅	Demanda Biológica de Oxígeno
DE, σ	Desviación Estándar
d_i	Diámetro de partícula por debajo del cual se encuentra el i % de la distribución acumulativa de la distribución del tamaño de partícula
DLVO	Derjaguin y Landau; Verwey y Overbeek
DQO	Demanda Química de Oxígeno
DTP	Distribución del Tamaño de Partícula
e	Espesor de las lonas de vinilo del sedimentador
e'	Separación de las placas del sedimentador en el plano horizontal
Ef	Efluentes o sobrenadantes
EPA	Agencia de protección ambiental EEUU (Environmental Protection Agency)
EUR	Euros
EZSM	Electrical Zone Sensing Method
f	Coefficiente del módulo de placas del sedimentador
FM	Filtro de Membrana
FTIR	Infrarrojo de Transformada de Fourier (Fourier Transform Infra-Red)
HAP	Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos
HH	Huevos de Helminto
HTA	Hidróxido de Tetrabutyl-Amonio
i	Tasa de interés anual
IDP	Índice de Distribución de Partículas
IOA	Asociación Internacional del Ozono (International Ozone Association)
IR	Infra-Rojo
JMAS	Junta Municipal de Agua y Saneamiento de Chihuahua
k	Constante de velocidad de reacción
kDa	kilo Daltons
l	Longitud del módulo de placas del sedimentador
L	Longitud relativa del módulo de placas del sedimentador
LD	Lodos

lu	Longitud útil dentro de las placas del sedimentador
MA	Media Aritmética
M_{lodo}	Masa total de Lodos
MO	Materia Orgánica
MOD	Materia Orgánica Disuelta
MOD-Hfi	Fracción Hidrofílica de la Materia Orgánica Disuelta
MON	Materia Orgánica Natural
MOP	Materia Orgánica Particulada
MOT	Materia Orgánica Total
MXN	Pesos Mexicanos
n	Período de recuperación de la inversión capital
NA	No Aplica
ND	No Detectado
NDMA	N-nitrosodimetilamina
NMP	Número Más Probable
NMWCO	Nominal Molecular Weight Cut-Off
NMX	Norma Mexicana
NOM	Norma Oficial Mexicana
O ₃ DTPA	Ozonación Durante la etapa de coagulación del TPA, u “ozocoagulación”
O ₃ DTPA <i>i-j</i>	Ozocoagulación con <i>i</i> mg/L de coagulante Al ₂ (SO ₄) ₃ , y <i>j</i> mg/L de O ₃
P3DAM	Polímero Tridimensional del Ácido Mucónico
PA	Poliacrilatos
PACl	Cloruro de Poli-Aluminio
PAF	PoliAcrilato Fumárico
PAM	Poliacrilamida
PAM _{co}	Poliacrilato Maléico
PFC	PoliFormil Cinamaldehído
PMAM	Polimetacrilato de Metilo
POA	Proceso de Oxidación Avanzada
pre-O ₃ TPA	Pre-ozonación del Tratamiento Primario Avanzado
PTAR	Planta de Tratamiento de Aguas Residuales
Q	Caudal o gasto
Q _{ld}	Volumen de Lodos Deshidratados
Q _{le}	Volumen de Lodos Estabilizados
R-H	Compuesto Alifático
RT	Reactor Tubular

RTA	Reactor de Tanque Agitado
S	Módulo de eficiencia de las placas del sedimentador
SCFI	Secretaría de Comercio y Fomento Industrial
SDT	Sólidos Disueltos Totales
SEMARNAT	Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales
SPDs	Sub-Productos Derivados de la Desinfección
SST	Sólidos Suspendidos Totales
SUVA ₂₅₄	Absorción Específica del espectro Ultravioleta a 254 nm (Specific Ultra-Violet Absorption at 254 nm)
$t_{1/2}$	Tiempo de vida media
TAO	Total de Ahorro Operacional
TCBS	Tiosulfato-citrato-biliares-sacarosa
TE	Banda de Transferencia de Electrones
THM	Trihalometano
THMTs	Trihalometanos Totales
TOX	Haluros Orgánicos Totales
TPA	Tratamiento Primario Avanzado
TPAf	Tratamiento Primario Avanzado con floculante
TPA- <i>i</i>	TPA con <i>i</i> mg/L de coagulante Al ₂ (SO ₄) ₃
TSS	Total de Sólidos Sedimentables
U Pt Co	Unidades de color Platino Cobalto
ua	Unidades de absorbancia
UFC	Unidades Formadoras de Colonias
UNAM	Universidad Nacional Autónoma de México
UNT	Unidades Nefelométricas de Turbiedad
US EPA	Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos
USD	Dólares Estadounidenses (United States Dollars)
UV, UV-Vis	Ultra-Violeta, Ultra-Violeta Visible
V_o	Volumen de muestra a la entrada
V_p	Volumen de permeado
V_r	Volumen de retenido
V_s	Velocidad de Sedimentación
WEF	Water Environment Federation
WHO	Organización Mundial de la Salud (World Health Organisation)
θ	Ángulo de inclinación de las placas del sedimentador

CONTENIDO

RESUMEN	i
ABSTRACT	ii
NOMENCLATURA	iii
LISTADO DE TABLAS	xii
LISTADO DE FIGURAS	xiv
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Desinfección y Tratamiento de las Aguas Residuales para su Reúso	1
1.2. Justificación	5
1.3. Objetivos	6
1.4. Hipótesis	8
CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES	
2. ANTECEDENTES	9
2.1. Situación Presente de las Aguas Residuales en México	9
2.1.1. Generación y Reúso de las Aguas Residuales	9
2.1.2. Composición Típica de las Aguas Residuales Municipales	11
2.2. Tratamiento Primario Avanzado de Aguas Residuales	13
2.2.1. Coagulación y Floculación	14
2.2.1.1. <i>Coagulación</i>	14
2.2.1.2. <i>Floculación</i>	16
2.2.2. Productos de la Hidrólisis del Aluminio: Polímero de Aluminio 'Al₁₃'	17
2.3. Ozonación de Aguas Residuales	22
2.3.1. Mecanismos de Reacción del Ozono	22
2.3.1.1. <i>Reacciones Directas</i>	23
2.3.1.2. <i>Reacciones Indirectas</i>	26
2.3.2. Interacción del Ozono con la Materia Orgánica de las Aguas	26
2.3.2.1. <i>Reacciones del Ozono con la Materia Orgánica</i>	27
2.3.2.2. <i>La Materia Orgánica y las Sustancias Húmicas</i>	28
2.3.2.3. <i>Importancia de los Ácidos Húmicos en el Agua</i>	29
2.3.2.4. <i>Efecto de los Ácidos Húmicos en el Suelo</i>	29
2.3.3. Efecto del Ozono en la Microfloculación	30
2.3.3.1. <i>Mejora de los Procesos de Clarificación de Agua</i>	30

2.3.3.2.	<i>Microfloculación Asociada con la pre-Ozonación</i>	32
2.3.3.3.	<i>Estudios Recientes sobre el Efecto de Microfloculación por Ozono</i>	36
2.4.	Control de los Subproductos de Desinfección Mediante Ozono	38
2.4.1.	Subproductos Derivados de la Desinfección	38
2.4.2.	Reducción de la Formación de Subproductos de Cloración Mediante la Ozonación	39
2.5.	Empleo del TPA y O₃ para Reúso de las Aguas Residuales Municipales en Riego Agrícola	41

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	43
3.1.	Muestreo y Análisis del Agua Residual	44
3.2.	Tratamiento de las Aguas Residuales	45
3.3.	Evaluación de Tratamientos Primarios y Desinfección	46
3.3.1.	Tratamiento Primario Avanzado (TPA)	46
3.3.2.	TPA Mejorado con Ozono: pre-O₃TPA, O₃DTPA	47
3.3.3.	Evaluación de los tratamientos primarios	49
3.3.3.1.	<i>Parámetros de control</i>	49
3.3.3.2.	<i>Caracterización de los flóculos sedimentados y partículas en el efluente</i>	50
3.3.4.	Desinfección con ozono e hipoclorito de sodio	50
3.3.4.1.	<i>Desinfección con ozono</i>	50
3.3.4.2.	<i>Desinfección con hipoclorito de sodio</i>	51
3.3.4.3.	<i>Combinaciones de tratamientos de desinfección</i>	52
3.3.4.4.	<i>Análisis Microbiológicos</i>	53
3.4.	Caracterización de la materia orgánica disuelta (MOD)	53
3.4.1.	Análisis por espectroscopía UV-Vis y FTIR	53
3.4.2.	Fraccionamiento de la Materia Orgánica Disuelta (MOD)	54
3.4.2.1.	<i>Fraccionación con Resinas XAD-8 y XAD-4</i>	55
3.4.2.2.	<i>Fraccionación por Tamaño Molecular con Membranas</i>	55
3.5.	Evaluación de la Aplicación de las Aguas Residuales Tratadas en Riego Agrícola	57
3.5.1.	Ensayos de Fitotoxicidad	57
3.5.2.	Pruebas de irrigación con agua residual tratada	58
3.5.2.1.	<i>Producción de agua residual tratada a escala piloto</i>	58
3.5.2.2.	<i>Irrigación y cultivo de Lactuca sativa en el invernadero</i>	59

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	61
4.1. Optimización del TPA	61
4.1.1. Tratamiento Primario Avanzado Convencional (TPA)	61
4.1.2. Mejora del TPA con ozono: Punto de aplicación y Dosis Óptima	62
4.1.2.1. <i>Punto de ozonación: pre-O₃TPA, O₃DTPA</i>	62
4.1.2.1.1. Remoción de parámetros fisicoquímicos	62
4.1.2.1.2. Cambios en la estructura de los flóculos: TPA, pre-O ₃ TPA y O ₃ DTPA (Microfotografías de lodos sedimentados)	63
4.1.2.1.3. Cambios en los espectros UV-Vis y distribución del tamaño de partícula en los efluentes de tratamiento	64
4.1.2.2. <i>Optimización de la dosis aplicada de ozono en el O₃DTPA</i>	68
4.1.2.2.1. Reducción de la dosis de coagulante para el O ₃ DTPA y comparación con el TPA convencional	69
4.1.2.2.2. Efecto de mayores dosis de ozono	71
4.1.3. Evaluación del O₃DTPA optimizado vs. TPA convencional	72
4.1.3.1. <i>Flóculos sedimentados: TPA vs. O₃DTPA optimizados</i>	72
4.1.3.2. <i>DBO₅</i>	73
4.1.4. Transferencia de Ozono en el O₃DTPA	74
4.2. Desinfección del efluente de O₃DTPA optimizado	75
4.2.1. Pruebas Preliminares de Tratamiento	75
4.2.2. Desinfección con O₃DTPA optimizado y TPA-60	76
4.3. Evolución de la Materia Orgánica (MO)	80
4.3.1. Remoción de Materia Orgánica Disuelta (MOD)	80
4.3.2. Caracterización por Espectroscopía UV-Vis y FTIR	81
4.3.2.1. <i>Espectroscopia UV-Vis</i>	81
4.3.2.2. <i>Espectroscopia Infrarroja de Transformadas de Fourier (FTIR)</i>	85
4.3.3. Distribución por Tamaño Molecular de la Fracción Hidrofílica de la MOD	91
4.3.4. Propuesta de Modelo para Explicar la Mejora con Ozono del TPA	93
4.3.4.1. <i>Modelo de interacción orgánico: Ozono-MO</i>	94
4.3.4.1.1. Coagulación, solubilización de MO y desestabilización coloidal	94
4.3.4.1.2. Flocculación	96
4.3.4.1.3. Polimerización inducida (<i>in situ</i>)	97

4.3.4.2.	<i>Modelo de interacción Ozono-Coagulante</i>	100
4.3.4.2.1.	Ozocoagulación: Formación de especies polinucleares de aluminio	101
4.3.4.2.2.	Mecanismos de coagulación que se ven mejorados por la ozocoagulación	102
4.3.4.3.	<i>Comparación con modelos de pre-ozonación de aguas naturales</i>	103
4.4.	Toxicidad y Evaluación del Riego en Cultivos	107
4.4.1.	Pruebas de Fitotoxicidad	107
4.4.1.1.	<i>Tratamientos preliminares</i>	107
4.4.1.2.	<i>Tratamientos Optimizados</i>	108
4.4.2.	Riego de cultivos en invernadero	110
4.4.2.1.	<i>Riego con Efluentes de Tratamientos Preliminares</i>	110
4.4.2.1.1.	Calidad de las aguas de riego: disponibilidad de nitrógeno y concentración de metales pesados	111
4.4.2.1.2.	Cambios en el contenido de nitrógeno por efecto del ozono	112
4.4.2.1.3.	Biodegradabilidad de las aguas de riego	115
4.4.2.2.	<i>Riego con Efluentes de Tratamientos Optimizados</i>	116
4.5.	Estimación de los Costos de Tratamiento	118
4.5.1.	Costo del Coagulante	119
4.5.2.	Área del Sedimentador de Alta Tasa	120
4.5.3.	Costo del Manejo de Lodos	121
4.5.4.	Costos de Ozonación	122
4.5.4.1.	<i>Costo Capital</i>	123
4.5.4.2.	<i>Costo de Operación y Mantenimiento</i>	124
4.5.4.3.	<i>Costo Total y Neto de la Aplicación de Ozono</i>	124
4.5.5.	Comparación con los Costos de Tratamiento de las Aguas Residuales en México	126

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	129
5.1.	Conclusión General	129
5.2.	Conclusiones Específicas	130
5.2.1.	TPA: Condiciones óptimas con ozono	130
5.2.2.	Desinfección	130
5.2.3.	Evolución de la Materia Orgánica (MO)	131

5.2.4. Toxicidad y Evaluación del Riego en Cultivos	132
5.2.5. Estimación de los Costos de Tratamiento	133
5.3. Recomendaciones a Futuro	133
CAPÍTULO 6. BIBLIOGRAFÍA	
6. BIBLIOGRAFÍA	135
CAPÍTULO 7. ANEXOS	
7. ANEXO: PUBLICACIONES INTERNACIONALES DEL TRABAJO DE TESIS	149
7.1. Journal of Water Reuse and Desalination (2013), en imprenta	149
7.2. Ozone Science & Engineering (2010), 32 (5): 323 – 328	158
7.3. Water Science & Technology (2008), 57 (6): 955 – 962	164
7.4. Water Science & Technology (2006), 54 (11-12): 165 – 173	172

LISTADO DE TABLAS

Tabla 1.1	Potenciales de oxidación de algunos oxidantes	3
Tabla 2.1	Valores promedio para parámetros Físicoquímicos y Bacteriológicos del Agua Residual de la Cd. de México	11
Tabla 2.2	Lista de Plantas de Tratamiento de Aguas Residuales en Operación que emplean el Tratamiento Primario Avanzado en México	14
Tabla 2.3	Mecanismos de coagulación	15
Tabla 2.4	Procesos de Coagulación para diferentes Tipos de Agua	15
Tabla 2.5	Procesos de Coagulación y Floculación	16
Tabla 2.6	Formación de Especies Polinucleares Al ₁₃	18
Tabla 2.7	Cinética de la oxidación de algunos compuestos inorgánicos con ozono a temperatura ambiente	25
Tabla 2.8	Iniciadores, promotores e inhibidores de radicales	26
Tabla 3.1	Métodos Analíticos para Caracterizar las Aguas Residuales y Tratadas	45
Tabla 3.2	Condiciones experimentales empleadas para la desinfección de los efluentes primarios	52
Tabla 3.3	Frecuencias características de absorción infrarroja	54
Tabla 4.1	Desempeño Físicoquímico del TPA, pre-O ₃ TPA y O ₃ DTPA	62
Tabla 4.2	Distribución de Tamaño de Partícula para los Puntos de Aplicación de Ozono	65
Tabla 4.3	Transferencia de Ozono durante el O ₃ DTPA	74
Tabla 4.4	Resultados Microbiológicos de las Pruebas Preliminares de Desinfección	75
Tabla 4.5	Capacidad de Desinfección de los Tratamientos Estudiados	77
Tabla 4.6	Carbono Orgánico Total y Disuelto para las Aguas Estudiadas	80
Tabla 4.7	Características Absorptivas UV-Vis de la MOT y MOD: Agua Cruda y Efluentes Tratados	83
Tabla 4.8	SUVA ₂₅₄ para Condiciones Optimizadas del O ₃ DTPA	85

Tabla 4.9	Identificación y Asignación de las Principales Bandas de Absorción de los Espectros FTIR de Lodos y Sobrenadantes	88
Tabla 4.10	Comparación entre los Modelos Propuestos para la pre-ozonación de Aguas Naturales y los Modelos Orgánicos y de Ozocoagulación presentados en este estudio	104
Tabla 4.11	Longitud de las Plántulas y Tasas de Germinación de Lechuga	109
Tabla 4.12	Longitud de las Plántulas y Tasas de Germinación de Jitomate	109
Tabla 4.13	Contenido de Nitrógeno y Metales Pesados de las Aguas Utilizadas para Riego	112
Tabla 4.14	Biodegradabilidad de las Aguas Utilizadas para Riego	115
Tabla 4.15	Sólidos Disueltos Totales en los Efluentes Primarios	118
Tabla 4.16.	Costo del Coagulante para el TPA Convencional (TPA-60) y Ozonado (O ₃ DTPA 30-2)	120
Tabla 4.17.	Estimación del Área Requerida para el Sedimentador de Alta Tasa (TPA y O ₃ DTPA)	120
Tabla 4.18.	Costo de Tratamiento de Lodos y Producción de Lodos Estabilizados para el TPA Convencional (TPA-60) y Ozonado (O ₃ DTPA 30-2)	121
Tabla 4.19.	Modalidades de Aplicación de Ozono utilizadas en la Estimación de Costos	122
Tabla 4.20.	Costos Capitales para la Aplicación del Ozono	123
Tabla 4.21.	Costos de Operación y Mantenimiento para la Ozonación	124
Tabla 4.22.	Costo Total de la Aplicación del Ozono	124
Tabla 4.23.	Costo Neto de la Ozonación	125
Tabla 4.24.	Costo Total de Implementación del Ozono en las Modalidades Propuestas	127
Tabla 4.25.	Costos de Tratamiento Biológico de las Aguas Residuales en México	127

LISTADO DE FIGURAS

Figura 2.1	Distribución de la Generación y Tratamiento de las aguas residuales en México para el año 2008	9
Figura 2.2	Reúso de aguas residuales generadas en México para el año 2008	10
Figura 2.3	Representación del polímero de Aluminio Al ₁₃	17
Figura 2.4	Representación esquemática de la formación de Polímeros de Aluminio	18
Figura 2.5	Estructura de ligandos fenólicos	20
Figura 2.6	Especies predominantes de aluminio (III) en función del pH	21
Figura 2.7	Mecanismos de oxidación del ozono	23
Figura 2.8	Cicloadición dipolar, teniendo como producto un ozónido	23
Figura 2.9	Interacción del ozónido con moléculas de agua	24
Figura 2.10	Reacción electrofílica entre el fenol y ozono	25
Figura 2.11	Representación gráfica de los componentes químicos de las sustancias húmicas	28
Figura 2.12	Generación de una estructura orgánica que contiene un grupo carboxílico polar a partir de la oxidación de un compuesto no polar	31
Figura 2.13	Formación de ácidos orgánicos durante la ozonación	32
Figura 3.1	Diagrama general de la metodología experimental utilizada	43
Figura 3.2	Diagrama de flujo para los diferentes trenes de tratamiento estudiados	46
Figura 3.3	Jarra modificada para los experimentos con ozono: pre-O ₃ TPA y O ₃ DTPA	47
Figura 3.4	Diagrama de flujo del sistema de ozonación	48
Figura 3.5	Reactor de columna de burbujeo empleado en la desinfección con ozono	51
Figura 3.6	Separación de las fracciones hidrofóbicas e hidrofílicas en las aguas	55
Figura 3.7	Representación esquemática para la recolección de las fracciones por su peso molecular nominal	56
Figura 3.8	Reactor piloto de 70 litros en operación	58
Figura 3.9	Invernadero experimental	59

Figura 4.1	Reducción de parámetros fisicoquímicos y producción de lodos para el TPA	62
Figura 4.2	Microfotografías de los flóculos formados para los diferentes puntos de ozonación	64
Figura 4.3	Espectros de absorción UV-Vis del agua residual cruda y de los efluentes	65
Figura 4.4	Distribución acumulativa del tamaño de partícula	67
Figura 4.5	Evaluación de parámetros fisicoquímicos para los tratamientos TPA y O ₃ DTPA a diferentes dosis de ozono y coagulante	69
Figura 4.6	Efecto de incrementar la dosis aplicada de ozono durante el O ₃ DTPA	71
Figura 4.7	Microfotografías de los flóculos formados (TPA vs. O ₃ DTPA)	72
Figura 4.8	Evolución de la demanda biológica de oxígeno: TPA, O ₃ DTPA	73
Figura 4.9	Espectros UV-Vis para el efluente optimizado de O ₃ DTPA vs TPA	81
Figura 4.10	Espectros UV-Vis para la MOD: comparación del efecto del ozono	82
Figura 4.11	Espectros FTIR en la región cercana e infrarroja para lodos y efluentes	86
Figura 4.12	Espectros FTIR de los efluentes, mostrando las bandas y regiones de absorción de los grupos funcionales	87
Figura 4.13	Espectros FTIR de los lodos colectados, mostrando las bandas y regiones de absorción de los grupos funcionales	89
Figura 4.14	Distribución de la MOD-Hfi de acuerdo a su peso molecular	91
Figura 4.15	Porcentajes de recuperación de la MOD-Hfi fraccionada	93
Figura 4.16	Esquema de la ozonación de hidrocarburos aromáticos (ArH)	98
Figura 4.17	Ejemplos de formación de polímeros secundarios en el proceso O ₃ DTPA	99
Figura 4.18	Modelo propuesto para la interacción del ozono con la materia orgánica y coagulante para la mejora del TPA	106
Figura 4.19	Fitotoxicidad para las condiciones de tratamiento preliminares	107
Figura 4.20	Crecimiento y peso de lechugas irrigadas para las condiciones de tratamiento preliminares	110
Figura 4.21	Fotografía de las lechugas irrigadas con aguas sometidas a condiciones de tratamiento preliminares	111
Figura 4.22	Generación de iones amonio (NH ₄ ⁺) y nitrato (NO ₃ ⁻) durante la ozonación de aminas primarias	113
Figura 4.23	Crecimiento y peso de lechugas irrigadas para las condiciones de tratamiento optimizadas	117

*"[...] but if you could only see the beauty
that can come from ashes[...]
The greater the struggle, the more glorious the triumph!"
(The Butterfly Circus)*

1. INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN

De acuerdo a su uso, el agua es principalmente utilizada en la agricultura. El Programa Mundial de Evaluación de los Recursos Hídricos de las Naciones Unidas indica que globalmente se estima un consumo anual de 4,000 km³ de agua dulce; distribuidos en 70% para la agricultura, 20% para la industria y 10% para fines domésticos (WWAP, 2009).

La demanda de este recurso, marcada por la explosión demográfica, provoca escasez que además está agravada por su desperdicio y contaminación. En este contexto, la UNESCO proyecta que para los próximos años la extracción de agua dulce crezca cada 10 años entre 10 a 12%, alcanzando hasta los 5,240 km³ anuales para el año 2025 (UNESCO, 1999). La explotación incontrolada eleva sus costos de producción, afectando factores esenciales para el desarrollo humano como producción de alimentos, salud y equilibrio ambiental. Esto condiciona la necesidad de buscar alternativas a la disponibilidad del recurso que provean de manera sustancial el agua a las comunidades mediante la reutilización de aguas residuales (Okun, 2000), principalmente para la irrigación de cultivos. Esta es una práctica que se realiza en México (Jiménez *et al.*, 1999; Cifuentes *et al.*, 2000; Juárez-Figueroa, 2003) y en países como Italia (Lubelo *et al.*, 2004), Israel (Fine *et al.*, 2006) y Nigeria (Okafo *et al.*, 2003) entre otros.

1.1. Desinfección y Tratamiento de las Aguas Residuales para su Reúso

Al reutilizar aguas residuales para fines agrícolas, es necesario eliminar organismos patógenos que afectan la salud humana, y compuestos tóxicos que posean un efecto perjudicial en el desarrollo de las plantas irrigadas o en el ambiente.

Uno de los métodos más empleados es la cloración, ya que logra la desinfección bacteriológica de las aguas, pero su desventaja es que se ve acompañada de la formación de sustancias orgánicas no deseadas como por ejemplo, trihalometanos (THMs). Alternativamente, existen otros métodos de desinfección que se pueden emplear para sustituir al cloro en el tratamiento de las aguas para evitar la formación de tales compuestos. Entre ellos se encuentran los que utilizan ozono (O₃), peróxido de hidrógeno (H₂O₂) y luz ultravioleta (UV).

El ozono posee la ventaja y capacidad de reducir la formación de THMs y haluros orgánicos al degradar a sus precursores. Sin embargo, en estudios de ozonación de compuestos orgánicos fúlvicos y húmicos se ha reportado la formación de aldehídos

alifáticos, ácidos mono y di-carboxílicos, mono y di-cetonas, alcanos y ftalatos como subproductos de oxidación; mientras que a altas dosis, el ozono tiene la capacidad de oxidar bromuros y formar pequeñas cantidades de bromatos (Langlais *et al.*, 1991). La cantidad y tipo de los subproductos que se formen depende de la naturaleza de la materia orgánica (MO); la cual varía en las aguas, lo que dificulta su determinación analítica y estudio. No obstante, el uso de técnicas cualitativas de toxicidad en cultivos sensibles puede emplearse para descartar efectos adversos a la productividad agrícola si se pretende emplear las aguas residuales tratadas en riego.

Varios métodos han sido estudiados para la desinfección de efluentes municipales para su reutilización, como el uso de radiación ionizante (Borrely *et al.*, 1998); irradiación ultravioleta (Lazarova y Savoye, 2004) y, ácido peracético, radiación UV y Ozono (Gehr *et al.*, 2003; Liberti y Notarnicola, 1999). También han sido reportados resultados experimentales a escala piloto en una planta de tratamiento de aguas residuales municipales en Italia utilizando radiación UV para la remoción de coliformes fecales (CF) y parásitos como quistes de *Giardia lamblia* y *Cryptosporidium parvum* con el propósito de reutilizar las aguas en riego agrícola (Liberti *et al.*, 2002). Los costos reportados para únicamente la operación y mantenimiento de ese sistema de desinfección UV son de 0.0175 EUR/m³ para el efluente clarificado y filtrado; y de 0.035 EUR/m³ para el efluente solamente clarificado (0.448 y 0.896 pesos/m³, respectivamente¹).

Un análisis crítico de datos experimentales de tecnologías de desinfección de aguas residuales para su reutilización (Lazarova *et al.*, 1999) destaca que la irradiación UV es la alternativa a la cloración más comúnmente utilizada, con una eficiencia de desinfección igual o algunas veces mayor; sin embargo su efectividad decrece significativamente al incrementarse la cantidad de sólidos suspendidos totales presentes en el agua a tratar, además de tener la desventaja de no tener un efecto residual, lo que podría generar reactivación o re-crecimiento de microorganismos. Por otro lado, también se menciona que aunque con un pequeño incremento en los costos, la ozonación es una opción viable cuando se requiere principalmente la remoción de virus y protozoarios como *Giardia* y *Cryptosporidium*.

Aunque a un costo relativamente muy elevado, la ultrafiltración es considerada como un proceso de aún mayor eficacia (en términos de desinfección) para producir un efluente de excelente calidad, totalmente desinfectado, que pudiera ser utilizado especialmente para la

¹ Costos actualizados a 2013 y convertidos a pesos mexicanos. La actualización se realizó empleando índices CEPCI (*Chemical Engineering Plant Cost Index*; $\text{Costo}_{2013} = \text{Costo}_{\text{año } i} * (\text{CEPCI}_{2013} / \text{CEPCI}_{\text{año } i})$), y empleando un tipo de cambio de 17.82 pesos por euro (EUR), correspondiente a noviembre del 2013.

recarga de mantos acuíferos. La elección entre las tecnologías avanzadas de desinfección a utilizar depende sin duda de la calidad del agua a tratar, de la normatividad existente, de las aplicaciones específicas de reutilización y de la capacidad y costos de tratamiento.

En la desinfección de aguas generalmente se emplean agentes oxidantes con elevados potenciales de oxidación con el propósito de reducir a niveles aceptables las concentraciones de microorganismos patógenos presentes. El ozono posee una amplia capacidad desinfectante debida a su alto potencial de oxidación, y bajo condiciones apropiadas de pH se pueden formar simultáneamente radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$), los cuales degradarían también contaminantes y microorganismos (la oxidación mediante radicales hidroxilo se conoce como “oxidación indirecta”).

Los potenciales de oxidación de estas y otras especies oxidantes que generalmente se emplean durante la desinfección se muestran en la Tabla 1.1.

Tabla 1.1. Potenciales de oxidación de algunos oxidantes (Legrini <i>et al.</i>, 1993)		
<i>Oxidante</i>	<i>Fórmula</i>	<i>Potencial de Oxidación (V)</i>
Flúor	F_2	3.03
Radical hidroxilo	$\text{HO}\bullet$	2.80
Oxígeno atómico (singlete)	$\text{O}\bullet$	2.42
Ozono	O_3	2.07
Peróxido de hidrógeno	H_2O_2	1.78
Radical per-hidroxilo	$\text{HOO}\bullet$	1.70
Cloro	Cl_2	1.36
Yodo	I_2	0.54

Se debe destacar que en el tratamiento de aguas residuales para fines agrícolas, no es práctico ni tampoco deseable llegar a la mineralización completa de los componentes del agua, puesto que lo que se necesita - en adición a alcanzar los niveles requeridos de desinfección - es la transformación de la materia orgánica recalcitrante hasta intermediarios orgánicos no tóxicos, más simples, biodegradables y asimilables por los cultivos.

Alternativamente, un método para el tratamiento de aguas residuales que es de bajo costo y que presenta buenos resultados, es el proceso denominado Tratamiento Primario Avanzado (TPA, o coagulación-floculación química y sedimentación de alta tasa), en el cual se añade una sal metálica (por ejemplo, sulfato de aluminio o hierro) para promover la desestabilización de partículas coloidales, seguida de la formación de aglomerados (flóculos) y posterior sedimentación de los mismos, con el propósito de clarificar el agua.

El tratamiento por TPA es rápido y resulta en un efluente tratado, transparente y desodorizado, además es capaz de conservar en el efluente altas proporciones de componentes benéficos para los cultivos (nitrógeno, fósforo y materia orgánica). Actualmente es utilizado en centenares de instalaciones en todo el mundo, tratando diversos volúmenes que varían desde aguas residuales de condominios, hoteles y hospitales hasta mega-ciudades con más de 20 millones de habitantes; razón por la cual es recomendado para países en vías de desarrollo (Harleman y Murcott, 1999 y 2001; Shao *et al.* 1996). No obstante, debe tomarse en cuenta que el efluente de TPA debe ser sometido a un proceso de desinfección para poder reutilizar las aguas tratadas con seguridad.

Jiménez y Chávez (1997) realizaron pruebas empleando el TPA para aguas residuales de la Ciudad de México estudiando como coagulantes el cloruro férrico (FeCl_3), sulfato de aluminio [$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$], e hidróxido de calcio [$\text{Ca}(\text{OH})_2$] y algunos floculantes. Concluyeron que los mejores resultados se obtuvieron al emplear sulfato de aluminio, aunque para lograr cumplir con estándares microbiológicos para reúso en la agricultura, recomiendan añadir un sistema de desinfección.

1.2. Justificación

Para México, el aprovechamiento de las aguas residuales en riego agrícola es de gran importancia, pues se presenta dentro de un marco de escasez y necesidad de uso del agua en varias regiones donde el recurso es limitado. Con la reutilización de las aguas residuales tratadas se pretende contribuir a satisfacer las demandas de agua del sector productivo agrícola, disminuyendo considerablemente el alto índice de enfermedades estomacales y parasitarias producidas por el uso de agua cruda, y a la vez mantener o inclusive mejorar los niveles de producción agrícola.

Por estas razones, en este proyecto se propone el TPA en combinación con ozono (O_3), como alternativa de tratamiento de aguas residuales municipales para su uso posterior en la agricultura, estudiando los puntos de aplicación del O_3 para optimizar el proceso de TPA y la desinfección del efluente final, incluyendo además el hipoclorito de sodio (NaOCl) como desinfectante secundario (para garantizar un efecto residual).

En este sentido, en el presente trabajo se plantea estudiar en el agua residual municipal de la Ciudad de México, la aplicación de:

- a) TPA seguido de ozonación (TPA + O_3)
- b) TPA seguido de ozonación y cloración (TPA+ O_3 +NaOCl)
- c) Ozono (O_3) *durante* la coagulación del TPA (O_3 DTPA) y posterior cloración (O_3 DTPA+NaOCl)
- d) O_3 DTPA seguido de ozonación y posterior cloración (O_3 DTPA+ O_3 +NaOCl)

Con el empleo de estos procesos fisicoquímicos, se pretende lograr la disminución de los contaminantes presentes en las aguas residuales, remover los sólidos suspendidos y mejorar el desempeño del TPA al incorporar ozono en el proceso. También se espera conservar los macronutrientes (nitrógeno y fósforo, N y P) que se encuentran en las aguas residuales para el crecimiento de los cultivos, y reducir a los niveles establecidos por la legislación, el contenido de organismos patógenos.

1.3. Objetivos

El presente trabajo tuvo como objetivo general y específicos los siguientes:

1.3.1. *Objetivo General*

Analizar los efectos de la aplicación del ozono previo a y durante la coagulación del TPA y elucidar los mecanismos que ocurren en estos procesos. Complementariamente, proponer una alternativa de tratamiento que suministre efluentes con la calidad necesaria para reúso agrícola y valorar su viabilidad técnica y económica.

1.3.2. *Objetivos Específicos*

1. TPA: Condiciones óptimas con ozono

- Determinar el mejor punto de aplicación y dosis de ozono para que sea implementado en combinación con el TPA: pre-ozonación u ozonación durante la coagulación del TPA (O₃DTPA).
- Evaluar los efectos de diferentes dosis aplicadas de ozono en el desempeño del TPA, en la coagulación, reducción en dosis de coagulante, calidad del efluente y propiedades de flóculo.

2. Desinfección

- Establecer una dosis óptima de ozono que asegure niveles adecuados de desinfección (cumpliendo los parámetros microbiológicos establecidos en la NOM-001-SEMARNAT-1996, respecto al contenido de Coliformes Fecales y Huevos de Helmintos) y una baja dosis de cloro que permita mantener un efecto de desinfección residual, reduciendo la formación de subproductos tóxicos.

3. Evolución de la Materia Orgánica (MO)

- Elucidar la transformación de la MO en las aguas por la aplicación de ozono, mediante:
 - Espectroscopía UV-Vis (para los efluentes) y FTIR (para efluentes y lodos)
 - El fraccionamiento de la Materia Orgánica Disuelta (MOD) por polaridad y tamaño molecular empleando resinas y membranas para su separación; para proponer un modelo teórico que explique los efectos que tiene el ozono en la coagulación y floculación de las aguas.

4. Toxicidad y Evaluación del Riego en Cultivos

- Evaluar la toxicidad de los efluentes empleando pruebas de fitotoxicidad con germinados de lechuga y jitomate.
- Estudiar el efecto que tienen las aguas tratadas en un cultivo plantado en un invernadero, explicando las posibles razones de una mejora o detrimento en la productividad agrícola.

5. Estimación de los Costos de Tratamiento

- Realizar una estimación del costo total de la aplicación del ozono para modalidades de tratamiento que cumplan los parámetros de desinfección requeridos, considerando en cada caso los ahorros operacionales esperados como: costos del coagulante, área del sedimentador y costos del manejo de lodos.
- Valorar la viabilidad económica de las modalidades de ozonación propuestas al comparar sus costos totales de implementación contra los costos de tratamiento de las aguas residuales en México.

1.4. Hipótesis

El acoplamiento del ozono con el tratamiento primario avanzado mejorará su desempeño al transformar parte de la materia orgánica, promover la microfloculación de la misma y favorecer sus interacciones con el coagulante. En consecuencia se espera también observar una mejora en la calidad de los efluentes obtenidos que permita facilitar su desinfección e incrementar la viabilidad económica del tren de tratamiento.

2. ANTECEDENTES

2. ANTECEDENTES

En este capítulo se detallan aspectos teóricos y fundamentales necesarios para el posterior análisis y discusión de resultados. Así mismo, se presenta una revisión actualizada de la literatura publicada que resulta relevante al tema de esta tesis. Adicionalmente se incluye una breve descripción del *status quo* con respecto a las aguas residuales en el país y la infraestructura existente en la actualidad.

2.1. Situación Presente de las Aguas Residuales en México

2.1.1. Generación y Reúso de las Aguas Residuales

De acuerdo a la Comisión Nacional del Agua (CONAGUA, 2010) de los 79.8 km³ de agua empleados anualmente en México, 76.8 % corresponden al sector agropecuario, 9.2 % a la industria, y 14.0 % para abastecimiento público y doméstico.

La cantidad y distribución de las aguas residuales generadas a nivel nacional se presentan en la Figura 2.1. Cabe mencionar que el caudal de aguas residuales municipales que recibe algún tipo de tratamiento se ha venido incrementando cada año de manera casi constante desde 1996, cuando cerca de 34 m³/s eran tratados.



Figura 2.1. Distribución de la Generación y Tratamiento de las aguas residuales en México para el año 2008 (Basado en datos de CONAGUA, 2010)

Asimismo, CONAGUA (2010) menciona que en el año 2008 se reutilizó un total equivalente a 160 m³/s de las aguas residuales generadas. La Figura 2.2 muestra la

distribución del reúso de las aguas recolectadas por los sistemas de alcantarillado municipal en el país. Cabe destacar que la mayor proporción corresponde al reúso para fines agrícolas. También, la CONAGUA (2010) destaca que en el año 2008 se reutilizaron 5,051 millones de metros cúbicos de las aguas residuales generadas (equivalente a un caudal de $160 \text{ m}^3/\text{s}$), ocupando la mayor proporción del reúso los fines agrícolas, la cual recibe un caudal reutilizado equivalente a un total de $130.6 \text{ m}^3/\text{s}$, de los cuales $87.6 \text{ m}^3/\text{s}$ provienen del alcantarillado municipal, y $43.0 \text{ m}^3/\text{s}$ de parte de la industria y servicios.

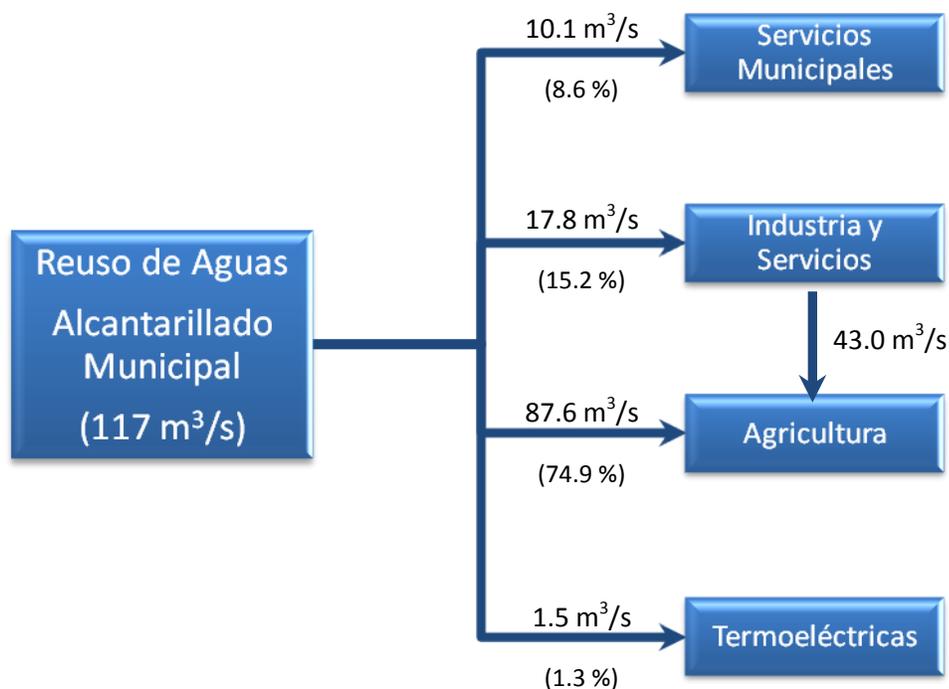


Figura 2.2. Reúso de aguas residuales generadas en México para el año 2008 (Adaptado de CONAGUA, 2010)

Sin embargo, la mayor proporción de aguas residuales que se reúsan todavía no son tratadas. Por ejemplo, la CONAGUA (2006) presentó datos que demuestran que del total de aguas residuales (municipales y no municipales) reutilizadas en 2005 únicamente el 18.5 % fue tratado.

La reutilización del agua residual sin tratar ha sido una práctica común en México, y se ha venido llevando a cabo por más de un siglo (Jiménez *et al.*, 1999). Orta (1985) menciona que las aguas residuales de la Ciudad de México se han empleado para irrigación en el Distrito de Riego 03 - Tula, Hidalgo. En este contexto, varias regiones a lo largo del Gran Canal del Desagüe hacen uso de aguas residuales originadas en la Ciudad de México para irrigación en la agricultura, principalmente en Chalco y Chiconautla en el estado de México y en Tulancingo y el Valle del Mezquital en Hidalgo. Jiménez y Landa (1998) indican que las áreas

que se irrigan con aguas residuales abarcan una extensión de aproximadamente 90,000 ha en el Valle del Mezquital. Por otro lado, Chávez *et al.* (2004) estiman que a nivel nacional se irrigan 254,000 hectáreas con aguas residuales municipales, las cuales emplean hasta más de 180 m³/s de estas aguas (Chávez *et al.*, 2006). Otros distritos que utilizan aguas residuales para riego son Valsequillo, Puebla y Ciudad Juárez, Chihuahua (Cifuentes *et al.*, 2000).

2.1.2. Composición Típica de las Aguas Residuales Municipales

Una característica importante de las aguas residuales de la Ciudad de México es que éstas contienen concentraciones considerablemente altas de microorganismos patógenos. Jiménez y Landa (1998), presentaron rangos típicos de las características fisicoquímicas y microbiológicas para diferentes puntos de muestreo en efluentes de la red de alcantarillado de la capital (Tajo de Nochistongo, Emisor Central y El Gran Canal de Desagüe). Los valores más relevantes de dicha caracterización se presentan en la Tabla 2.1.

Tabla 2. 1. Valores promedio para parámetros Fisicoquímicos y Bacteriológicos del Agua Residual de la Cd. de México (Jiménez y Landa, 1998)		
<i>Parámetro</i>	<i>Unidad</i>	<i>Rango</i>
Sólidos Suspendedos Totales (SST)	mg/L	95-185
Turbiedad	UNT	145-274
Color	Pt-Co	474-601
pH		7.33-7.84
Conductividad	μohms/cm	0.83-2.11
Sólidos Disueltos Totales (SDT)	mg/L	420-1050
Demanda Química de Oxígeno (DQO)		262-358
Huevos de Helmintos (HH)	N° org/ 5 L	24-54
Coliformes Fecales	UFC/100 mL	(1.47-2.26)x10 ⁸
Nitrógeno Total	mg/L	31.1-39.6
Nitrógeno Amoniacal (NH ₄ -N)		18.2-29.4
Fósforo Total (P)		8.6-12.0
Fosfatos (PO ₄ -P)		1.53-1.86

Cabe destacar las altas concentraciones de organismos microbiológicos presentadas, ya que se tienen hasta 2.26 x 10⁸ UFC/ 100 mL de Coliformes Fecales (CF) y 54 Huevos de Helmintos (HH) por 5 L. Los elevados niveles de microorganismos patógenos en las aguas residuales de México han sido reportados consistentemente en varios trabajos de investigación: Coliformes Fecales (CF) 10⁷-10⁹ NMP/100 mL y *Giardia sp.* 1390 quistes/100L (Cifuentes *et al.*, 2000); *Salmonella typhi* 10⁵-10⁹ NMP/100 mL, *Pseudomonas sp.* 10⁴-10⁷ NMP/100 mL, *Enterococci* 78/100 mL y *Colifagos* 1350/100 mL (Juárez-Figueroa *et al.*, 2003); *Cryptosporidium* 10³-10⁴ quistes/L y 6-98 HH/L (Rojas, 2004), aunque se han reportado concentraciones de hasta 250 HH/L (Harleman y Murcott, 1999). A pesar del elevado

contenido microbiano, las aguas residuales de la Ciudad de México poseen un alto contenido de sustancias orgánicas, nitrógeno y fósforo; compuestos benéficos para el cultivo de plantas. En consecuencia, los tratamientos aplicados deberían ser capaces de conservar los niveles de N y P necesarios para los cultivos, preservar la materia orgánica útil para enriquecer los suelos, mantener o disminuir los costos capitales y de operación, y ser capaces de soportar fluctuaciones estacionales a lo largo del año (Jiménez, 1995).

Por otra parte, con respecto a los metales pesados, se ha evaluado que éstos se presentan a muy bajos niveles, ya que las actividades industriales en la región son aún limitadas, y sus descargas todavía no han causado un efecto adverso en la red de drenaje y en los cuerpos receptores de agua. En este sentido, Jiménez y Chávez (1997) mencionan que el contenido de metales pesados del agua residual cruda de la Cd. de México, se encuentra dentro de los límites establecidos por la Agencia de Protección Ambiental de los EE UU (EPA) para la irrigación de cualquier tipo de suelos; a excepción del contenido de Boro (3.44 mg/L), que se encuentra ligeramente superior a lo establecido (<3.0 mg/L).

Sin embargo, el uso indiscriminado de las aguas residuales que han sido tratadas inadecuadamente (o en el peor de los casos sin tratamiento alguno) representa un severo riesgo a la salud pública a través de la posible transmisión de micro-organismos patógenos presentes en las aguas residuales (WHO, 1989), puesto que varios productos agrícolas son consumidos sin cocer. Por estas razones, en este trabajo se destaca la importancia de proponer una alternativa de tratamiento que pueda ser implementada empleando la infraestructura ya existente en el país y que a la vez logre alcanzar niveles adecuados de calidad de agua. Para el reúso agrícola, se deben de alcanzar los niveles de desinfección establecidos, con el objeto de reducir enfermedades en la población. Por estas razones, deben determinarse las mejores condiciones para tratar las aguas residuales y poder reutilizarlas con plena confianza como aguas de riego al lograr el grado de desinfección requerida por las normas ambientales existentes (NOM-001-SEMARNAT-1996).

La NOM-001-SEMARNAT-1996, establece los límites microbiológicos máximos permisibles para aguas residuales destinadas a riego agrícola como sigue:

- Coliformes Fecales (CF): 1000 y 2000 NMP/100mL (promedio máximo mensual y diario, respectivamente)
- 1 HH/L para riego no restringido (frutas y verduras que se consuman crudas)
- 5 HH/L para riego restringido (frutas y verduras cocidas)
- pH entre 5 a 10
- Nitrógeno Total: 40 mg/L

Para lograr un mejor entendimiento de los procesos y mecanismos involucrados en los tratamientos propuestos y expuestos como alternativas para resolver esta problemática (Sección 1.2), a continuación se presenta una revisión de los conceptos teóricos fundamentales más importantes y consideraciones que deben ser tomadas en cuenta para la aplicación exitosa de estos métodos.

2.2. Tratamiento Primario Avanzado de Aguas Residuales

Un Tratamiento Primario Avanzado (TPA) emplea una sal metálica (típicamente sulfato de aluminio o cloruro férrico) para promover la desestabilización coloidal y la subsecuente formación de flóculos que serán separados posteriormente en sedimentadores de alta tasa. El TPA ha sido aplicado exitosamente en países como Noruega, Suecia, Francia, España y EE UU. En México la tecnología del TPA es utilizada en Puebla y Oaxaca, Ciudad Juárez, Chihuahua y Culiacán, Sinaloa (Keime, 2002).

A finales del año 2008, la capacidad total nacional de tratamiento instalada en México para aguas residuales fue de 113 m³/s, distribuida en 1833 plantas de tratamiento (CONAGUA, 2009). Estas plantas trataron un caudal de 83.6 m³/s, lo que fue equivalente al 40.2 % del agua residual generada y colectada en la red de alcantarillado del país. De acuerdo a CONAGUA (2009), actualmente existen 15 plantas de tratamiento de aguas residuales instaladas que emplean el TPA, varias de ellas iniciando operaciones alrededor del año 2000. Estas plantas tratan un amplio rango de caudales, como se presenta en la Tabla 2.2.

Se puede apreciar que varios de los efluentes de estas plantas son descargados a cuerpos de agua y algunos se destinan para riego agrícola. Las plantas de mayor capacidad se ubican en Baja California, Chihuahua, Puebla y Sinaloa. La planta de San Luís Potosí emplea un tratamiento dual de TPA y tratamiento secundario. A pesar de representar únicamente el 0.82 % del número total de las plantas instaladas en México, las plantas de TPA tratan el 10.17% del caudal total tratado (8.51 m³/s) y poseen una capacidad instalada de 9.9 m³/s (8.75% de la capacidad total nacional). En la actualidad, ninguna planta de TPA en México cuenta con instalaciones de oxidación con ozono. Una de las principales ventajas del TPA es que el efluente clarificado conserva una mayor proporción de nitrógeno, fósforo y parte de la materia orgánica contenida originalmente en el agua residual cruda. Sin embargo, dicho efluente debe ser subsecuentemente desinfectado para garantizar su calidad microbiológica.

Tabla 2.2. Lista de Plantas de Tratamiento de Aguas Residuales en Operación que emplean el Tratamiento Primario Avanzado en México (CONAGUA, 2009)					
Localización		Nombre de la planta e inicio de operación	Capacidad Instalada, L/s	Caudal Tratado, L/s	Destino de la descarga o uso del efluente
Estado	Municipio				
Baja California	Tijuana	Binacional o PITAR	1,100	1,054	Océano Pacífico
Campeche	Campeche	La Novia del Mar	10	3	Acuífero
	Campeche	Siglo XXI	20	6	Acuífero
Chihuahua	Cd. Juárez	Norte, 2000	2,500	1,800	Río Bravo, Riego agrícola
		Sur, 2000	1,000	1,000	
D.F.	Tláhuac	San Andrés Mixquic	30	30	Riego de hortalizas
Guanajuato	Salamanca	Termoeléctrica CFE	160	160	Río Lerma
	Victoria	Victoria	5	5	--
	Villagrán	Villagrán	5	5	Riego áreas verdes
Puebla	Puebla	Alseseca, 2002	700	500	Río Alseseca
		Atoyac Sur, 2001	400	200	Río Atoyac
		Barranca del Conde, 2002	340	180	
		San Francisco, 2002	1,100	1,100	
Sinaloa	Culiacán R.	Culiacán Norte, 2001	1,700	1,546	Dren Cedritos
	Mazatlán	El Crestón (Rehabilitada - ampliada 1997-2001)	820	920	Golfo de California. Emisor submarino.
Total		15 plantas que emplean exclusivamente TPA	9,890	8,509	
San Luís Potosí		Tanque Tenorio, 2005 (Tratamiento dual TPA-Secundario)	1,050 dual (600 TPA, 450 Secundario)	1,000 dual	Riego agrícola, Uso industrial

2.2.1 Coagulación y Floculación

Es necesario diferenciar dos aspectos fundamentales entre la coagulación y floculación:

- a) En la coagulación ocurre la desestabilización de las partículas coloidales suspendidas, al remover o neutralizar las fuerzas que las mantienen separadas a través de la solución.
- b) Durante la floculación, las partículas desestabilizadas son transportadas por agitación lenta para que hagan contacto entre ellas, generalmente estableciendo puentes entre sí y formando una malla tridimensional de coágulos porosos.

2.2.1.1 Coagulación

La coagulación comienza en el mismo momento en el que se agregan coagulantes al agua y se lleva a cabo en fracciones de segundo. Consiste en una serie de reacciones físicas y

químicas entre los coagulantes, la superficie de las partículas, la alcalinidad del agua y las moléculas del agua. En la coagulación, se pueden observar tres procesos:

- a) Adsorción-desestabilización basado en las fuerzas electrostáticas de atracción (Van der Waals) y repulsión (Coulombianas)
- b) Establecimiento de puentes químicos (enlaces) entre las fuerzas de interacción química y la superficie de los coloides
- c) Sobresaturación de la concentración de coagulantes en el agua

Los fundamentos teóricos de la coagulación se encuentran ampliamente descritos en la literatura (Tchobanoglous *et al.*, 2003; Aguilar *et al.*, 2002; Arboleda, 2000). En la Tabla 2.3 se resumen los mecanismos que han sido propuestos y bajo los cuales se rige el TPA. Así también, los mecanismos mediante los cuales se lleva a cabo el proceso de coagulación y el efecto que los coagulantes tienen en los coloides dependen de las características fisicoquímicas del agua y de las condiciones mismas del tratamiento. Las condiciones de coagulación requeridas para diferentes tipos de agua se presentan en la Tabla 2.4.

Clases de Coagulación	Mecanismo	Tipo de adsorción
I. Adsorción-desestabilización	a) Neutralización de carga b) Compresión de la doble capa	Adsorción electrostática
II. Puente químico	c) Unión de partículas por puente químico y cadenas poliméricas	Adsorción química
III. Incorporación por arrastre	d) Producción flóculo de barrido	Inexistente

Características del Agua		Efecto producido	Coagulación requerida
Concentración de coloides	Alcalinidad		
Baja	Baja	Formación de precipitado Flóculo de barrido	Alta dosis de coagulante, incremento de alcalinidad o partículas
Baja	Alta	Formación de precipitado Flóculo de barrido	Alta dosis de coagulante, adición de partículas
Alta	Baja	Adsorción de polímeros metálicos positivos en la superficie de los coloides. pH:4-7	Dosis de coagulante incrementa con concentración de partículas. Adición de alcalinidad
Alta	Alta	Adsorción de polímeros metálicos positivos y precipitación de hidróxidos. pH>7	Dosis de coagulante incrementa con concentración de partículas.

2.2.1.2 Floculación

La floculación es el fenómeno por el cual las partículas ya desestabilizadas colisionan unas con otras para formar coágulos mayores. Basándose en el tamaño de las partículas que se ven involucradas, la floculación se clasifica en dos tipos (Tchobanoglous *et al.*, 2003):

- a) Microfloculación (floculación pericinética) - el agregamiento de partículas ocurre debido al contacto o colisiones producidas entre las partículas coloidales desestabilizadas por el movimiento aleatorio térmico de las moléculas presentes en el fluido (movimiento Browniano). La microfloculación es significativa para las partículas que van desde 0.001 a 1 μm .
- b) Macrofloculación (floculación ortocinética) - se refiere a la agregación de partículas mayores a 1 o 2 μm . La macrofloculación se puede llevar a cabo por dos mecanismos:
 - i. Gradientes de velocidad inducidos. Las partículas pueden agregarse al inducir gradientes de velocidad en el fluido a ser floculado. Los gradientes de velocidad resultan del movimiento del fluido en su totalidad, como ocurre durante la agitación por fuerzas externas (por ejemplo: paletas giratorias, agitación mecánica). Las partículas que poseen mayor velocidad alcanzan a las que se desplazan más lentamente. Si las dos partículas que colisionaron se mantienen juntas, es mucho más fácil removerlas o separarlas por gravedad. Es importante recalcar que este mecanismo de floculación únicamente es efectivo si las partículas coloidales alcanzan 1 o 2 μm a través del contacto producido por el movimiento Browniano (microfloculación).
 - ii. Sedimentación diferencial. En este caso, las partículas sedimentan por gravedad, y las partículas de mayor tamaño alcanzan a las de menor tamaño, uniéndose, por lo que se forman partículas mucho más grandes que sedimentan a una velocidad que es más rápida que la que tenían las partículas originales antes de colisionar.

Los tipos de coagulación y floculación presentados con respecto a la coagulación y floculación se resumen a continuación en la Tabla 2.5.

Tabla 2.5. Procesos de Coagulación y Floculación		
Proceso	Tipo	
Coagulación (Desestabilización de partículas)	Adsorción- neutralización de cargas	
	Puente químico	
	Sobresaturación	
Floculación (Transporte de partículas)	Pericinética: 0.001 a 1 μm (microfloculación)	Por movimiento Browniano
	Ortocinética: >1 o 2 μm (macrofloculación)	Por gradientes de velocidad
		Por sedimentación

2.2.2 Productos de la Hidrólisis del Aluminio: Polímero de Aluminio 'Al₁₃'

Luego de haber presentado una revisión sobre la teoría de la coagulación, es conveniente realizar un análisis de los productos de hidrólisis que se forman para uno de los coagulantes más ampliamente utilizados para el tratamiento de aguas: Sulfato de Aluminio.

La existencia de un polímero de Aluminio, $Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}^{+7}$, aquí denominado "Al₁₃", fue determinado por Johansson (1960) mediante estudios de barrido de Rayos X de pequeño ángulo.

En un modelo ampliamente aceptado, el Al₁₃ presenta la estructura de Keggin (Figura 2.3), la cual consiste de un arreglo simétrico formado por 12 octaedros con átomos coordinados de Aluminio, circundando un átomo simple de aluminio tetraédrico central. Este polímero tiene varias aplicaciones industriales: como floculante en el tratamiento de aguas, agente pilarizante en esmectitas sintéticas y naturales que se usan como catalizadores, y también como constituyente primario en productos cosméticos y farmacéuticos (Wang y Hsu, 1994).

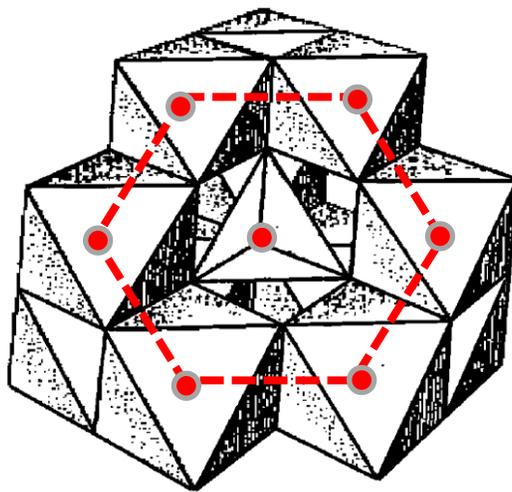


Figura 2.3. Representación del polímero de Aluminio Al₁₃ (Adaptado de Liu *et al.*, 2002)

La hidrólisis del aluminio en soluciones acuosas da origen a varias especies mono- y poli-nucleares. El Al₁₃ es un producto intermediario en los procesos de hidrólisis controlada, polimerización, gelación y precipitación para especies de aluminio (Tang, 1995). Esta estructura existe en las soluciones de aluminio parcialmente hidrolizado junto a otras especies como $Al(H_2O)_6^{3+}$ y $Al_2(OH)_2^{4+}$.

Varios autores (Akitt y Farthing, 1981; Bertsch *et al.*, 1986) asumen que el proceso de formación de Al_{13} requiere la presencia de $Al(OH)_4^-$ como precursor. Las especies intermediarias de aluminio se continúan hidrolizando e interaccionando con grupos OH^- presentes en la solución, dando origen a polímeros de aluminio de diferente composición como se muestra en la Tabla 2.6 (Smith y Martell, 1976; Nordstrom y May, 1989; Palmer y Wesolowski, 1992; Baes y Mesmer, 1976) y Figura 2.4.

Tabla 2.6. Formación de Especies Polinucleares Al_{13}		
$H_2O \leftrightarrow OH^- + H^+$	(1)	
$Al^{3+} + H_2O \leftrightarrow AlOH^{2+} + H^+$	(2)	
$Al^{3+} + 2 H_2O \leftrightarrow Al(OH)_2^+ + 2 H^+$	(3)	
$Al^{3+} + 3 H_2O \leftrightarrow Al(OH)_3 \downarrow + 3 H^+$	(4)	
$Al^{3+} + 4 H_2O \leftrightarrow Al(OH)_4^- + 4 H^+$	(5)	
$2 Al^{3+} + 2 H_2O \leftrightarrow Al_2(OH)_2^{4+} + 2 H^+$	(6)	
$3 Al^{3+} + 4 H_2O \leftrightarrow Al_3(OH)_4^{5+} + 4 H^+$	(7)	
$13 Al^{3+} + 40 H_2O \leftrightarrow Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}^{+7} + 32 H^+$	(8)	

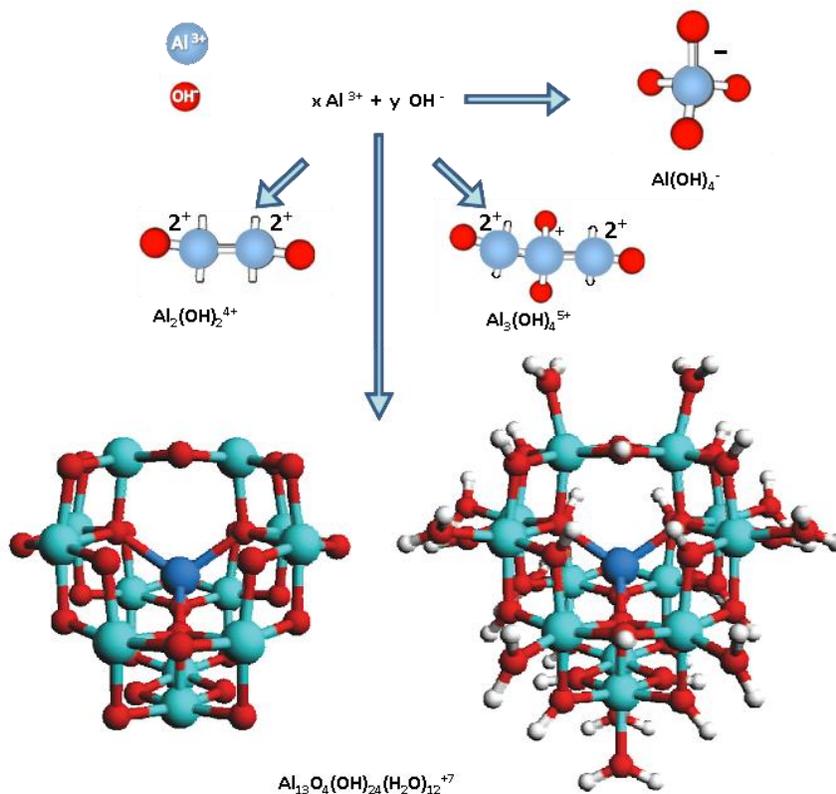


Figura 2.4. Representación esquemática de la formación de Polímeros de Aluminio (Adaptado de Saukkoriipi, 2010)

En la formación del polímero Al_{13} se requieren condiciones especiales y controladas como agitación vigorosa (Parthasarathy y Buffle, 1985; Parker y Bertsch, 1992) o una rápida velocidad de neutralización que genere condiciones de pH no homogéneas en el punto de introducción del álcali.

Sin embargo, Furrer *et al.* (1992) también han reportado una síntesis sencilla al realizar experimentos batch en vasos de precipitado de 250 mL con 100 mL de soluciones ácidas de $AlCl_3$, donde se contenían 2 g de gránulos de carbonato de calcio. El tiempo de reacción (2-22 hr) dependió de la concentración total de Al (III). En este sentido, las especies polinucleares de aluminio se pueden formar en la naturaleza por la simple dilución de minerales que contienen aluminio, como una consecuencia de la acidificación del suelo y agua superficial, seguidas de un proceso de neutralización.

Como se mencionó antes, el polímero Al_{13}^{7+} está compuesto por un centro tetraédrico, rodeado por 12 Al (III) octaedros, el cual se ha encontrado en suelos boscosos. Bajo condiciones de simulación en el laboratorio, Furrer *et al.* (1992) hacen fluir soluciones ácidas de Al (III) sobre mármol ($CaCO_3$) granulado a una velocidad de 3-4 mm/min, en donde más de dos tercios del Al (III) monomérico se transformaron al polímero $Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}^{+7}$, aquí referido como Al_{13} . Esto es logrado aún cuando partículas de gibbsita, $Al(OH)_3$, fueron mezcladas con los gránulos de mármol.

Los resultados de Furrer *et al.* (1992) sugieren que la formación del Al_{13} en la naturaleza es fácilmente posible si el total de la concentración del Al (III) en la solución es suficientemente alta. En sus experimentos, el Al_{13} fue detectado cuando el total del Al (III) disuelto fue de 1.9×10^{-4} mol /L. El mínimo de la concentración de Al (III) total requerida para producir Al_{13} , predecible de datos termodinámicos disponibles, está en el orden de 10^{-5} mol/L.

Por otra parte, el polímero Al_{13} fue fijado en experimentos en lote agitados conteniendo compuestos orgánicos disueltos como ftalato o salicilato, que son ligandos ácidos capaces de formar estructuras complejas con el Al_{13} .

Otros ligandos fenólicos similares como catecol, ácido gálico, l-dopamina, ácido clorogénico o maltol (Figura 2.5), son compuestos modelo de poli-fenoles que ocurren naturalmente en las aguas y también son capaces de formar ligandos por interacción con Al_{13} (Forde y Hynes, 2002).

Sin embargo, con respecto a sus reacciones con ligandos orgánicos fenólicos, se ha demostrado que el polímero Al_{13}^{7+} es considerablemente más inestable que el Al^{3+} , ya que la descomposición del Al_{13} es claramente promovida en la presencia de estos compuestos.

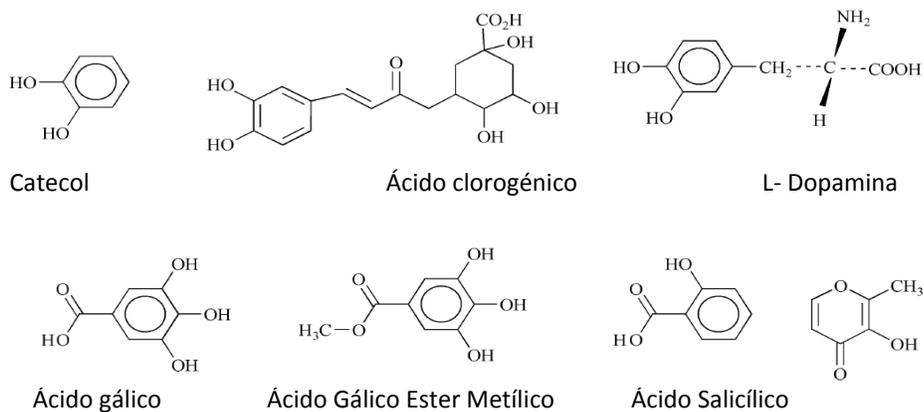


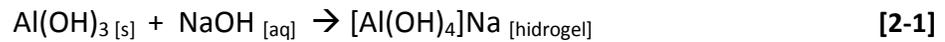
Figura 2.5. Estructura de ligandos fenólicos (Forde y Hynes, 2002)

Aunque el aluminio es el tercer elemento de mayor abundancia en la corteza terrestre, su concentración en suelos y aguas superficiales es baja, debido a la poca solubilidad de los silicatos de aluminio [$Me^{n+}SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot nH_2O$] e (hidr)óxidos [$Al(OH)_3$, Al_2O_3]. Sin embargo, como resultado de la acidificación de suelos, el Al (III) puede ser movilizad de los minerales del suelo (Cronan *et al.*, 1986). Su toxicidad depende críticamente de la especiación química. Es importante notar que los complejos Al (III) polinucleares resultan ser más tóxicos para las plantas y peces que las especies mononucleares (Handy y Eddy, 1989; Parker *et al.*, 1989).

Por lo tanto, la especiación del Al (III) en aguas naturales es, principalmente, una función de la concentración total, pH de la solución y la presencia de ligandos complejoformadores. La concentración del aluminio disuelto está frecuentemente cerca del equilibrio con la fase $Al(OH)_3$. A pH mayores se incrementa la concentración de $Al(OH)_3$ (Wright *et al.*, 1988).

También pueden lograrse condiciones favorables para la formación del polímero Al_{13} si se neutralizan las soluciones ácidas de Al (III) en un período de tiempo que va desde varias horas a unos pocos días. Debido a que la formación del Al_{13} es significativamente más rápida que la precipitación de las fases del $Al(OH)_3$, es posible obtener soluciones metaestables que contengan Al_{13} que se encuentren sobresaturadas respecto al $Al(OH)_3$ sólido.

Después de ser filtradas, soluciones con Al_{13} a $pH \approx 5$ pueden ser almacenadas por un tiempo de varios meses sin que ocurra alguna transformación notable (Furrer *et al.*, 1992). Esto se debe a que si no se encuentran presentes cantidades significativas de sólidos, el Al_{13} resulta ser un polímero de larga vida a pesar de su desventaja termodinámica comparada con la gibbsita ($Al(OH)_3$). Por otra parte, a pH mayores (básicos) se forma únicamente el ión aluminato, de acuerdo a la siguiente reacción [2-1] en agua:



En la Figura 2.6 se muestran las diferentes especies predominantes del aluminio que se forman a diferentes niveles de pH (Al^{3+} , Al_{13}^{7+} , $AlOH^{2+}$, $Al(OH)_2^+$, $Al(OH)_3$, $Al(OH)_4^-$, $Al_2(OH)_2^{4+}$, $Al_3(OH)_4^{5+}$).

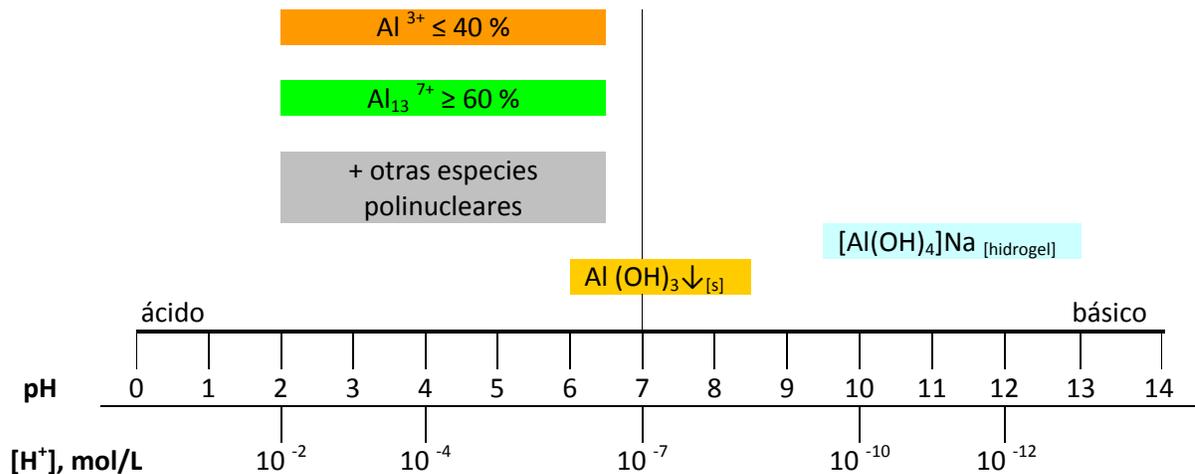


Figura 2.6. Especies predominantes de aluminio (III) en función del pH

2.3. Ozonación de Aguas Residuales

Cuando el ozono se utiliza como complemento de, o en combinación con, otros métodos de tratamiento como el TPA, es posible lograr mejoras en el desempeño de los procesos y en la calidad de los efluentes tratados. Esto se debe a las propiedades que el O₃ tiene como microfloculante, como desinfectante y como oxidante altamente efectivo para transformar la materia presente en aguas residuales (Orta *et al.*, 1998; Reckhow *et al.*, 1992; Gunten, 2003b).

Sin embargo, en cuanto a la mejora del desempeño del TPA (microfloculación) existe escasa literatura disponible sobre el efecto del ozono en la coagulación de aguas residuales. Hasta la fecha, la mayoría de los trabajos publicados se enfocan a estudiar el efecto del ozono como etapa de pre-tratamiento (preozonación) de aguas naturales para fines potables (Chen *et al.*, 2009; Chiang *et al.*, 2009; Singer, 1990; Siddiqui *et al.*, 1997). Mientras que la información publicada sobre su aplicación durante el TPA en combinación con coagulantes sin adición de floculantes (enfoque central del presente trabajo) es inexistente. Así mismo, se tienen documentados muy pocos datos acerca del efecto de las aguas tratadas con ozono en la productividad en plantas de cultivo y/o los efectos fitotóxicos que la aplicación de éstas puedan ocasionar.

A continuación se presentan algunos aspectos relevantes del uso del ozono en en el tratamiento de aguas, tales como su forma de reaccionar, interacción con compuestos y materia orgánica, posibles mecanismos de microfloculación durante la preozonación y ventajas que presenta para la reducción de subproductos tóxicos durante la desinfección.

2.3.1. Mecanismos de Reacción del Ozono

Considerando los mecanismos de reacción citados en la literatura, en el agua, el ozono puede reaccionar de dos formas (Langlais *et al.*, 1991):

- a) Adiciones electrofílicas a cualquier enlace múltiple presente, por reacción directa con el ozono molecular.
- b) Reacciones por radicales libres, generados de forma indirecta cuando el ozono se descompone en el agua, atacando a las moléculas presentes.

En el caso de la reacción indirecta, los radicales libres son especies químicas que tienen muy corta vida y poseen un poder de oxidación mayor que el del ozono (Tabla 1.1. Potenciales de oxidación de algunos oxidantes). Cuando se promueve la formación de radicales libres (•OH) mediante el empleo de promotores (como por ejemplo, peróxido de

hidrógeno, H_2O_2 ; óxido de titanio, TiO_2 ; o radiación UV), se habla de un proceso de oxidación avanzada (POA).

En la práctica, tanto las reacciones directas del ozono y las reacciones indirectas (por oxidantes secundarios, como radicales libres de $\bullet OH$) se llevan a cabo simultáneamente. Una de ellas será la predominante, dependiendo de varios factores, tales como la temperatura, el pH y la composición química del agua.

La materia orgánica, sólidos disueltos y componentes del agua serán oxidados a diferentes grados por ambos mecanismos, representados a continuación (Figura 2.7).

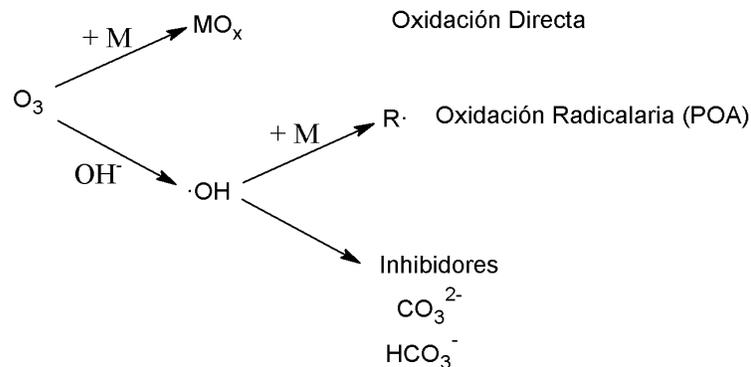


Figura 2.7. Mecanismos de oxidación del ozono

2.3.1.1. Reacciones Directas

El ozono puede reaccionar como un dipolo 1-3 (teniendo la posibilidad de realizar ciclo-adiciones), como agente electrofílico o agente nucleofílico. Estos tres tipos de reacciones normalmente ocurren en soluciones que contienen contaminantes orgánicos.

a) Ciclo-adición

Debido a su estructura, el ozono puede realizar una ciclo adición en compuestos con enlaces insaturados (dobles o triples enlaces). Esto conduce a la formación de compuestos llamados 'ozónidos' (I), como se muestra en la Figura 2.8.

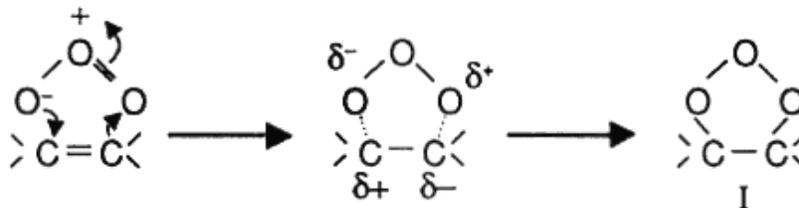


Figura 2.8. Cicloadición dipolar, teniendo como producto un ozónido (I)

En una solución protónica como el agua, el ozónido primario se convierte a un aldehído, cetona o zwitterión (Figura 2.9). El zwitterión (II) eventualmente se convertirá en peróxido de hidrógeno y compuestos carboxílicos.

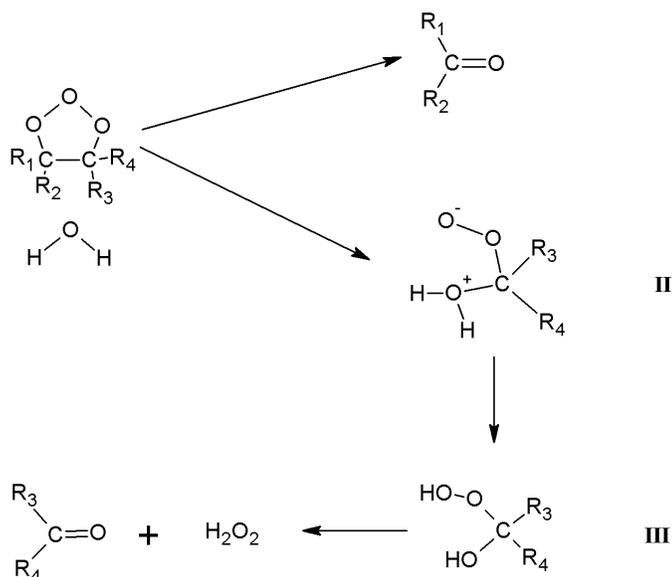


Figura 2.9. Interacción del ozónido con moléculas de agua

b) Reacciones electrofílicas

Las reacciones electrofílicas ocurren en soluciones de sustancias que poseen alta densidad electrónica y principalmente en aquellas que contienen un alto nivel de compuestos aromáticos. Los compuestos aromáticos que presentan sustitución de grupos electrodonadores (tales como -OH y -NH₂), tienen una alta densidad electrónica en las posiciones orto y para, mismas que interaccionarán activamente con el ozono.

A continuación, se muestra un ejemplo de una reacción entre el ozono y fenol (Figura 2.10), misma que ocurre con relativa rapidez. De acuerdo a este mecanismo, se forman estructuras intermediarias como hidroquinonas, mismas que al seguir interaccionando con el ozono se ven sometidas a un rompimiento del anillo aromático generando una mezcla de ácidos y aldehídos mucónicos como también ácidos maléicos y fumáricos, que en una subsecuente oxidación generan ácidos oxálico, glioxálico y fórmico. En una etapa final la oxidación conduciría a la mineralización total del hidrocarburo aromático hasta CO₂ (Langlais, *et al.*, 1991).

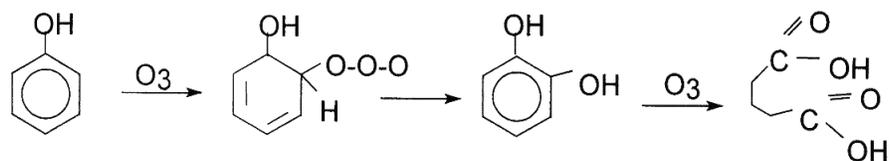


Figura 2.10. Reacción electrofílica entre el fenol y ozono

c) Reacciones nucleofílicas

Las reacciones nucleofílicas ocurren principalmente en lugares donde existe una carencia de electrones y en particular en los compuestos de carbono que contienen grupos aceptores de electrones, tales como $-\text{COOH}$ y $-\text{NO}_2$. En estos casos, las velocidades de reacción son menores (Gunten, 2003a).

De lo anterior, se deduce que la oxidación directa por ozono posee un mecanismo de reacción muy selectiva, en la que el ozono reacciona rápidamente con la materia orgánica que contiene enlaces dobles, grupos aromáticos activados o aminas. De esta forma, el ozono reacciona más rápido con compuestos orgánicos ionizados y disociados que con moléculas neutras. Los grupos sulfuro también se oxidan rápidamente por ozono. Los sustituyentes electro-aceptores ($-\text{Cl}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{COOH}$) causan una disminución de la velocidad de reacción, mientras que los donadores de electrones ($-\text{NH}_3$, $-\text{OH}$, $-\text{O}$, $-\text{OCH}_3$) causan un aumento en la velocidad de reacción.

Por otro lado, para la mayoría de los compuestos inorgánicos en el agua, la velocidad de reacción es relativamente alta (Tabla 2.7).

Tabla 2.7. Cinética de la oxidación de algunos compuestos inorgánicos con ozono a temperatura ambiente (Gunten, 2003a)		
Compuesto	$k_{O_3} (M^{-1} s^{-1})$	$t_{1/2}^a$
Nitritos (NO_2^-)	3.7×10^5	0.1 s
Amoníaco ($\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$)	20/0	96 h
Cianuro (CN^-)	10^3 - 10^5	~ 1 s
Arsenito (H_2AsO_3^-)	> 7	82 min
Bromuro (Br^-)	160	215 s
Sulfuros	H_2S	$\approx 3 \times 10^4$
	S^{2-}	3×10^9
Manganeso (Mn(II))	1.5×10^3	~ 23 s
Hierro (Fe(II))	8.2×10^5	0.07 s

^a: Tiempo de vida medio a pH=7 para una concentración de ozono de 1 mg/L (exclusivamente reacción directa con ozono)

El mecanismo de reacción principal para la oxidación de compuestos inorgánicos está determinado por la transferencia de un átomo de oxígeno extra (proveniente del ozono) a los compuestos inorgánicos. Asimismo, la velocidad de reacción también resulta mayor para los compuestos inorgánicos que se encuentran ionizados y de forma disociada.

En resumen, el ozono oxida directamente los compuestos orgánicos de forma selectiva y parcial. Por otra parte, un gran número de compuestos inorgánicos se oxidan muy rápidamente.

2.3.1.2. Reacciones Indirectas

En contraposición con las reacciones moleculares del ozono (directas), las reacciones del radical $\bullet\text{OH}$ son principalmente no selectivas. Las reacciones indirectas en un proceso de oxidación con ozono pueden ser muy complejas, las cuales se llevan a cabo, secuencialmente, de acuerdo con los siguientes pasos: a) Iniciación, b) Reacción en cadena por radicales y c) Terminación.

Las reacciones por radicales libres se ven favorecidas a valores de pH elevados. Bajo estas condiciones se puede lograr degradar compuestos resistentes a la oxidación directa por ozono (pesticidas, compuestos aromáticos y solventes clorados). La Tabla 2.8 muestra las especies químicas que actúan como iniciadores, promotores o inhibidores de reacciones radicalarias en las aguas. Los mecanismos de las reacciones indirectas se presentan a detalle en Orta (1992).

Tabla 2.8. Iniciadores, promotores e inhibidores de radicales		
<i>Iniciador</i>	<i>Promotor</i>	<i>Receptor de radicales (inhibidor)</i>
OH^-	Ácidos húmicos (AH)	HCO_3^- y CO_3^{2-}
H_2O_2	Hidrocarburos aromáticos	PO_3^{4-}
Fe^{2+}	Alcoholes primarios y secundarios	Ácidos húmicos (AH)
		Aril-R
		Alcohol tert-butílico (TBA)

2.3.2. Interacción del Ozono con la Materia Orgánica de las Aguas

El ozono es inestable en el agua, por lo que el decaimiento en su concentración está caracterizado por un decrecimiento inicial rápido, seguido de una segunda fase en donde la cantidad de ozono disminuye con una cinética de primer orden.

2.3.2.1. Reacciones del Ozono con la Materia Orgánica

El mecanismo y la cinética de las reacciones elementales involucradas en la descomposición del ozono ha sido ampliamente reportada en la literatura (Staehelin y Hoigné, 1985; Forni *et al.*, 1982; Bühler *et al.*, 1984; Tomiyasu *et al.*, 1985; Sehested *et al.*, 1998). Dependiendo de la calidad del agua, el tiempo medio de vida del ozono se encuentra en un rango que va desde segundos hasta horas (Hoigné, 1998; Stettler *et al.*, 1998).

La estabilidad del ozono depende en gran medida del pH del agua (Pera *et al.*, 2004), como también del tipo y contenido de la materia orgánica disuelta y su alcalinidad. A pH ácido (pH<4) el ozono reacciona en forma directa con la mayoría de compuestos que contienen enlaces insaturados, como C=C, C≡C y N=N. Por otro lado, en condiciones básicas (pH>9) prevalece la oxidación indirecta, donde el ozono se descompone y se producen radicales hidroxilo, los cuales reaccionan indiscriminadamente con un amplio rango de compuestos orgánicos e inorgánicos del agua, incluyendo al ozono. La reacción entre el ozono y los radicales •OH (reacción [2-2]), ocurre en un proceso rápido. Se ha reportado una constante de velocidad de $2 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (Sehested *et al.*, 1984). Esta reacción conduce al consumo de ozono y radicales •OH, bajando así la capacidad de oxidación del sistema.



La materia orgánica natural (MON) también afecta la estabilidad del ozono ya sea reaccionando directamente (reacciones [2-3] y [2-4]) o bien, indirectamente, a través de la inhibición de radicales •OH y oxígeno (reacciones [2-5] a [2-8]).



Las reacciones directas con el ozono [2-3] y [2-4] generalmente se atribuyen a interacciones con enlaces dobles, sistemas aromáticos activados, aminas y sulfuros.

Por otra parte, las reacciones en cadena con la MON conducen a un consumo acelerado del ozono que también finaliza con la participación de los inhibidores. Los inhibidores son entidades que no liberan radical superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$) después de la reacción con

radicales $\bullet\text{OH}$. En las aguas, éstos consisten de una fracción de la MON (MON4 en Reacción [2-8]) y carbonato/bicarbonato (Reacciones [2-9] y [2-10], Buxton *et al.*, 1988).



A pesar de que las constantes de velocidad para las reacciones de todas las especies inorgánicas (incluido el carbonato) son conocidas, es difícil valorar la estabilidad del ozono en aguas debido al efecto desconocido de la MON. Particularmente es imposible estimar la fracción de MON que promueve o inhibe el decaimiento del ozono (Gunten, 2003a).

2.3.2.2. *La Materia Orgánica y las Sustancias Húmicas*

La materia orgánica en el medio ambiente se presenta tanto en forma de partículas sólidas como disuelta (Odum, 1995). La degradación microbiana de la materia orgánica y materia vegetal muerta, resulta en la formación de sustancias húmicas (humus), compuestas principalmente por ácidos húmicos (AH), los cuales son bastante resistentes a una descomposición ulterior, por lo que pueden permanecer como parte estructural del ecosistema por un tiempo considerable.

Las sustancias húmicas en los suelos y sedimentos se pueden dividir en tres fracciones principales: los ácidos húmicos, ácidos fúlvicos (AF) y huminas. Como se observa en la Figura 2.11, los grupos funcionales que más contribuyen a la carga superficial y reactividad de las sustancias húmicas son los grupos fenólicos y carboxílicos, al contar con constituyentes de quinonas, fenoles, catecol y azúcares.

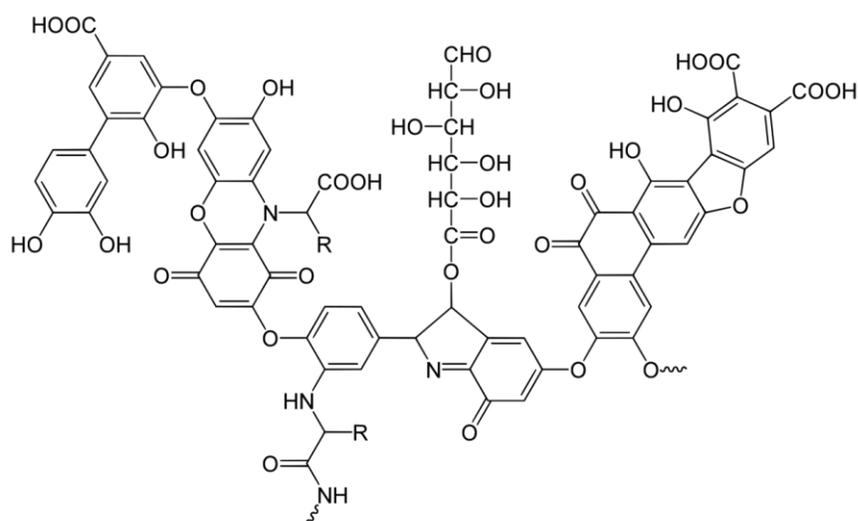


Figura 2.11. Representación gráfica de los componentes químicos de las sustancias húmicas (Stevenson, 1994)

Otra característica importante de los AH es su densidad de carga. Las moléculas pueden formar una estructura que se mantiene unida por fuerzas no covalentes, como las fuerzas de Van der Waals, enlaces CH- π y π - π (Piccolo, 2002). Además, los ácidos húmicos pueden formar complejos con los iones metálicos que comúnmente se encuentran en el agua. La presencia de grupos carboxílicos y fenólicos hacen que los ácidos húmicos tengan la capacidad de formar complejos con iones metálicos (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{2+} y Fe^{3+}). Esta formación de complejos quelados es un aspecto importante para la regulación de la biodisponibilidad de los iones metálicos (Ghabbour y Davies, 2001).

2.3.2.3. *Importancia de los Ácidos Húmicos en el Agua*

La presencia de los AH en las aguas puede tener un impacto significativo en la tratabilidad de la misma y en el éxito de los procesos de desinfección química. Por lo tanto, es importante considerar su evolución en los trenes de tratamiento de aguas.

Sin embargo, debido a que los ácidos húmicos están constituidos por un amplio número de moléculas orgánicas con diferentes estructuras químicas y asociaciones físicas, así como su variación entre cada tipo de agua, no resulta práctico medir sus concentraciones exactas. Por esta razón, la cantidad de ácidos húmicos es estimada de acuerdo al contenido de la materia orgánica, típicamente a partir de las concentraciones de carbono orgánico total (COT) o carbono orgánico disuelto (COD).

2.3.2.4. *Efecto de los Ácidos Húmicos en el Suelo*

Los efectos benéficos de adicionar materia orgánica al suelo han sido siempre reconocidos por los agricultores (Hessen y Tranvik, 1998). Como se mencionó antes, las sustancias húmicas se encuentran presentes en los humos de los suelos.

Siendo el humus rico en materia orgánica, los ácidos fúlvicos que contiene resultan en una excelente fuente de nutrientes para las plantas. Por otra parte, sus ácidos húmicos y huminas, son altamente insolubles y más difíciles de degradar (inclusive por microorganismos) por lo que terminan adhiriéndose a las arcillas de los suelos. Esto implica que los AH y huminas no sean una fuente directa de nutrientes para las plantas, pero si representan un papel importante en proveer estructura y textura a los suelos (di Giovanni *et al.*, 1998).

En este sentido, se reconoce que el humus ejerce influencia en la fertilidad de los suelos a través de su efecto en incrementar la capacidad de retención de agua. Además, ya que las plantas han demostrado absorber y trasladar moléculas orgánicas complejas de algunos insecticidas, no se puede descartar por completo la idea de que las plantas pueden

ser capaces de absorber las formas solubles de las sustancias húmicas. También, esto puede ser un paso determinante para el transporte de algunos óxidos metálicos insolubles requeridos por las plantas hacia sus tejidos.

2.3.3. Efecto del Ozono en la Microfloculación

2.3.3.1. Mejora de los Procesos de Clarificación de Agua

La separación de partículas en el tratamiento de aguas puede ser mejorada por la preoxidación con diferentes compuestos como ozono, cloro, dióxido de cloro, permanganato y cloraminas. Los efectos dependerán del tipo de agua, estación del año, dosis de oxidante y los procesos de separación aplicados (Jekel, 1998).

Por sí mismo, el ozono no es un agente de floculación ni tampoco de precipitación, más bien es un agente oxidante que repetidamente aparece vinculado con el fenómeno de microfloculación que se presenta cuando se trata un efluente con ozono. Sin embargo, se ha observado que la preozonación de las aguas mejora los procesos de coagulación y floculación, por lo que indirectamente, también es capaz de promover el alargamiento de la vida útil de los medios filtrantes (Rice *et al.*, 1981).

Una de las ventajas de utilizar ozono, es que éste actúa de manera similar a un coagulante pero sin dejar productos residuales como sales de hierro y aluminio o floculantes poliméricos (Jekel, 1986a). El ozono, al aplicarlo a bajas dosis antes de la coagulación y floculación o filtración rápida, mejora la remoción de la materia suspendida de forma considerable (Maier, 1979; Jekel, 1983; Saunier *et al.*, 1983).

La mayoría de publicaciones, cuando se refieren a la acción del ozono sobre la materia orgánica, reportan la reducción del color, olor y sabor del agua; efecto que puede ser percibido directamente sin necesidad de recurrir a procedimiento analítico alguno o a instrumentos de medición. En todo caso, las variaciones de color pueden evaluarse cuantitativamente por medio de un proceso fotométrico simple, y en el caso de aguas fuertemente coloreadas esto puede hacerse directamente en la región del espectro visible. Si se comparan los espectros de absorción UV de las aguas preozonadas con las no ozonadas, se pueden observar valores más bajos de los coeficientes de extinción (ϵ) para las primeras.

Parte de la materia orgánica disuelta, al ser ozonada, es convertida a compuestos altamente oxigenados, los cuales floculan dando como resultado un incremento de la turbiedad (al pasar de ser materia disuelta a suspendida). En estos casos la ozonación es usualmente seguida por un paso de filtración.

En el caso de las aguas que contienen altas cantidades de COD, la ozonación también produce un medio acuoso con altos niveles de oxígeno disuelto y compuestos orgánicos que son más fácilmente asimilables por organismos biológicos. Al mismo tiempo, el COD se puede ver incrementado debido a la transformación de compuestos orgánicos de mayor peso molecular que dan origen a sustancias solubles de menor peso molecular (Orta *et al.*, 2011), aumentando así su biodisponibilidad. Este fenómeno se ejemplifica en la Figura 2.12, donde se muestra cómo se genera una estructura orgánica hidrosoluble que contiene un grupo carboxílico polar, que se formó a partir de un compuesto orgánico insoluble.

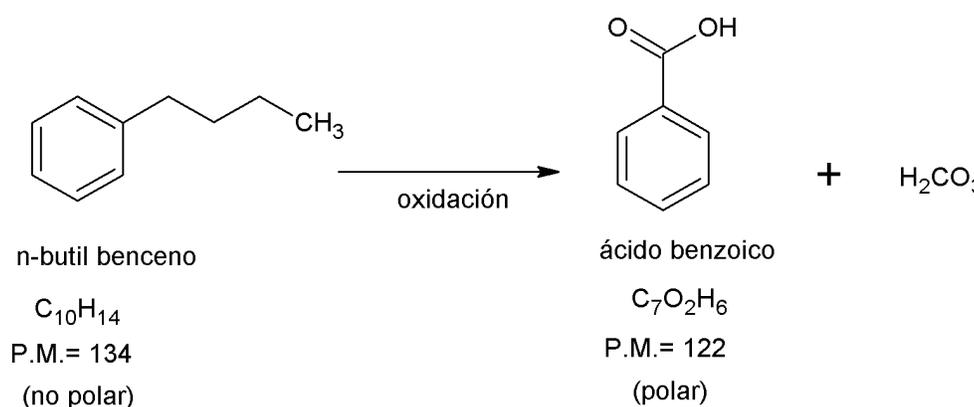


Figura 2.12. Generación de una estructura orgánica que contiene un grupo carboxílico polar a partir de la oxidación de un compuesto no polar

Luego de la ozonación es posible también observar una reducción de los pesos moleculares. Al comparar la demanda química de oxígeno (DQO) se puede constatar que ocurre una transformación de las moléculas orgánicas originales a compuestos polares enriquecidos en oxígeno.

Adicionalmente, el ozono logra una conversión química de los constituyentes orgánicos presentes, sin llegar a una oxidación completa a dióxido de carbono y agua. La oxidación parcial de los compuestos orgánicos con el ozono los hace biológicamente degradables mucho más rápidamente que antes de su oxidación.

Similarmente, debido a la ozonación, es posible la formación o el incremento en la cantidad de ácidos orgánicos presentes. Basándose en muchos experimentos con varios influentes acuosos (Maier, 1984), se pudo afirmar que durante la ozonación se forman grupos carboxilo (-COOH) que predominan cuantitativamente (por titulación con hidróxido de tetrabutilamonio (HTA) se logra medir el incremento en la concentración de estos grupos en función de la concentración de ozono). En la Figura 2.13 se presenta esta tendencia.

Dependiendo de la fuente del agua, es posible que un porcentaje considerable de los átomos de carbono original sean oxidados a carboxilos (-COOH) como resultado de la ozonación.

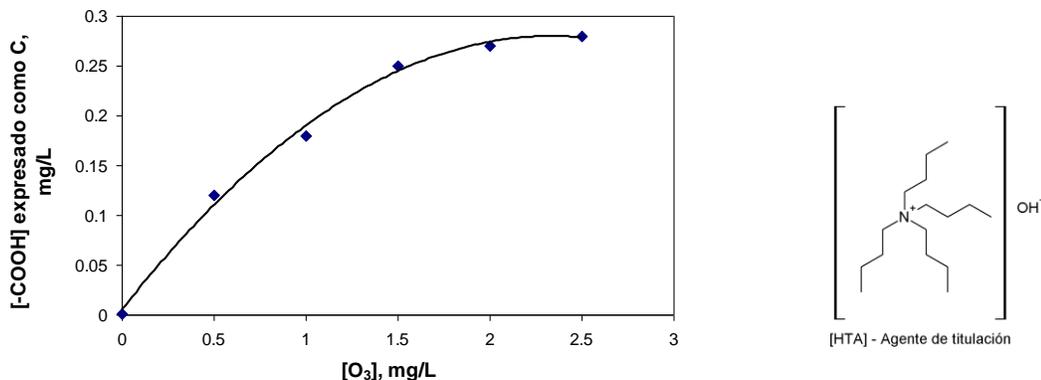


Figura 2.13. Formación de ácidos orgánicos durante la ozonación (Adaptado de Maier, 1979).

2.3.3.2. Microfloculación Asociada con la pre-Ozonación

La degradación de compuestos orgánicos por el ozono, evitaría que algunas especies orgánicas originales (sin ninguna alteración química) bloqueen, inhiban o reduzcan la acción de las sales metálicas de hierro o aluminio en la desestabilización de las partículas coloidales presentes en las aguas. Los medios acuosos que se encuentran fuertemente coloreados y que contienen ácidos húmicos son susceptibles a la floculación de la materia orgánica coloidal (Gomella, 1972). La microfloculación puede verse mejorada por el ozono que degrada parcialmente algunas macromoléculas orgánicas al oxidarlas.

Además, el ozono es capaz de provocar una acción gelante de algunas sustancias orgánicas (Cromley y O'Connor, 1976), lo que favorecería el proceso de contacto y adhesión de las partículas dispersas a las gels formadas y así formar aglomerados que se agrupan y sedimentan más fácilmente, promoviendo de esta manera varios de los procesos de coagulación y floculación descritos previamente.

En el caso de la preozonación de las aguas, existen varios reportes sobre los efectos del ozono en la coagulación y floculación que no pueden interpretarse por un solo mecanismo.

Reckhow *et al.* (1986) propuso que el ozono incrementa la desestabilización/agregación de partículas, la lisis de las algas y libera biopolímeros.

Jekel (1994) indica que para el tratamiento de agua potable y residual, los efectos de la preozonación se pueden explicar mediante la floculación de algas, desestabilización de partículas y polimerización de orgánicos disueltos, mencionando la existencia de una “dosis óptima de ozono”.

La Asociación Internacional del Ozono (por sus siglas en inglés, IOA) en su publicación periódica *Ozone News* hace referencia al proceso de microfloculación por ozono, estableciendo que la microfloculación es el término para definir el efecto de la preozonación en la remoción de partículas en procesos de clarificación y filtración (IOA, 2006). Para describir este efecto también se emplean los términos “desestabilización de partículas inducidas por ozono” o “efectos de coagulación del ozono”. Algunos de los principales efectos de la preozonación incluyen:

- El desplazamiento en la distribución del tamaño de partícula a diámetros mayores.
- Mejora en la remoción de carbono orgánico total (COT) y disuelto (COD).
- Mejora en la remoción de partículas en la filtración.
- Incremento en las tasas de sedimentación de los lodos.
- Beneficios estacionales coincidentes con elevados contenidos de algas.

Entre las ventajas potenciales se mencionan:

- El decremento en dosis de coagulante requeridas para lograr una turbiedad de efluente deseada o remoción de COT.
- Prolongación del tiempo de uso de filtros.

En el contexto de clarificación de las aguas, los coagulantes químicos (como el sulfato de aluminio) se añaden para decrementar la estabilidad de partículas. Sin embargo, se ha demostrado que el ozono, al emplearse como preoxidante para el tratamiento de aguas ayuda también a desestabilizar y agregar partículas, pero mediante los siguientes mecanismos hipotéticos debidos a la aplicación del ozono (Reckhow *et al.*, 1986):

- Incremento del contenido de los ácidos carboxílicos, que pueden lograr una mayor asociación de aluminio, magnesio y calcio con la MON, resultando en la precipitación de complejos metal-humato formados, o una mejora de la adsorción de partículas suspendidas en los flóculos formados.
- Reducción del peso molecular de los orgánicos adsorbidos, causando la desorción de las coberturas orgánicas de las partículas estabilizadas y reduciendo las barreras estéricas y electrostáticas para la coagulación.
- Polimerización de la MON, lo que puede llevar a la agregación de partículas mediante reacciones de puenteo químico.
- Ruptura de complejos de hierro y manganeso, que resultan en la producción *in-situ* de coagulantes.

- Liberación de biopolímeros por la ruptura de algas, los que pueden funcionar como polímeros coagulantes.

Por otra parte, en la interacción de las sales de aluminio con los ácidos húmicos durante los procesos de floculación, Jekel (1986b) enfatiza sobre el uso del ozono a bajas dosis para tomar ventaja del efecto de la microfloculación en las partículas coloidales. Mientras que la carga de la mayoría de las partículas inorgánicas que ocurren de forma natural depende del pH, la materia orgánica natural (MON) es la que regula la química de superficie. La sorción de la MON sobre la superficie de las partículas generalmente produce una carga superficial negativa, lo que resulta en un incremento en la estabilidad entre las partículas, evitando la agregación de las partículas y subsecuente sedimentación de las mismas (Chandrakanth *et al.*, 1996).

Reckhow *et al.* (1993) sugieren que el ozono reduce el efecto estabilizador de la MON en las partículas suspendidas al oxidar la fracción de mayor peso molecular, que es la más fuertemente adsorbida. El ozono altera la MON de dos formas :

- a) Rompimiento oxidativo de las moléculas más grandes produciendo moléculas más pequeñas.
- b) Incremento en la polaridad de las moléculas que resultan como subproductos de una oxidación parcial.

Más de un mecanismo puede ser responsable para que ocurra la microfloculación. Es importante recordar que la facilidad y rapidez de la coagulación de las partículas coloidales depende de su carga superficial. Asimismo, como se ha venido mencionado, la ozonación de los constituyentes orgánicos del agua da lugar a la formación de compuestos más polares (con grupos hidroxílicos y carboxílicos), enriquecidos en oxígeno y más pobres en dobles enlaces. Debido a una mineralización parcial y rompimiento de las moléculas originales, las nuevas moléculas formadas presentan pesos moleculares más bajos, a pesar de que presentan un mayor número de grupos hidroxilos, carbonilos y carboxílicos. Estos cambios inducidos por el ozono en las estructuras químicas se realizan por dos procesos opuestos y simultáneos (Maier, 1984).

El primero de ellos es la producción de precipitados de los compuestos orgánicos originalmente disueltos. Al preozonar aguas con alto contenido orgánico, algunos de los productos de oxidación se vuelven precipitables. Sin embargo, durante este proceso se observa un incremento inicial en la turbiedad (debido a la conversión de sustancias disueltas al estado coloidal) antes de comenzar a decrecer nuevamente. Este proceso depende fuertemente de la estructura total de las moléculas presentes.

Debido a la aplicación del ozono, por ejemplo, se forman sales metálicas alcalino-térreas de ácidos orgánicos, las cuales son insolubles y precipitan. Este tipo de sedimentación se debe principalmente a reacciones de precipitación química, ya que los cambios causados por el ozono, mejoran la adsorción y facilitan formación de puentes químicos entre las sustancias orgánicas y las partículas minerales coloidales. Como resultado, estas últimas se aglomeran y se mejora el proceso de microfloculación con bajas dosis de ozono.

En el segundo caso, la desestabilización de las partículas suspendidas, aunada a la polarización de moléculas orgánicas que facilita su solubilización en las aguas, debe considerarse como 'floculación verdadera'. La ozonación provoca un incremento en la polaridad de la materia orgánica presente en el agua (por ejemplo, al modificar los grupos funcionales de las sustancias húmicas), así como también una disminución de su peso molecular por el rompimiento de enlaces.

De esta forma, los constituyentes orgánicos ozonados presentan un carácter polielectrolítico, debido a la naturaleza y cantidad de los grupos funcionales modificados o alterados al haber sido oxidados. Esto representaría la formación *in-situ* de compuestos con características similares a las de los floculantes poliméricos comúnmente empleados en el tratamiento de aguas. De esta forma, se contribuye a la formación de puentes o reticulaciones entre las partículas adsorbidas y las especies coagulantes.

Independientemente de la turbiedad inicial, la materia suspendida puede ser removida más eficientemente al preozonar el agua. Para el tratamiento de agua potable, al aplicar dosis apropiadas de ozono (entre 0.5 a 2.3 mg O₃ /L) se logra reducir la turbiedad entre un 20 a 40 % (Maier, 1984). Esto hace posible que se requieran menores cantidades de coagulante, por el efecto floculante que tiene el ozono sobre las sustancias húmicas. Como resultado, se logra una mejora en la floculación y posterior filtración de sustancias coloidales. Sin embargo, si las aguas poseen un alto contenido de arcillas, la turbiedad inicial disminuye casi linealmente con la aplicación de ozono hasta llegar a una dosis después de la cual la turbiedad se mantiene constante.

Por otro lado, la distribución del tamaño de partículas en las aguas también se ve afectada con la preozonación, teniendo diferentes efectos de acuerdo a la dosis empleada. Al aplicar 1 mg O₃ /L el número de partículas más pequeñas se disminuye y el de las más grandes incrementa. Con 2.5 mg O₃ /L este fenómeno es todavía detectable aunque en un menor grado; en cambio, a dosis mucho mayores el efecto inicial es revertido (Maier, 1979).

2.3.3.3. Estudios Recientes sobre el Efecto de Microfloculación por Ozono

Los métodos o procesos que incrementan la remoción de sólidos suspendidos mejoran la calidad del agua, por lo que pueden reducir potencialmente algunos costos de operación. De aquí la importancia de estudiar los efectos que pueden lograr mejoras en los procesos, tales como la microfloculación por ozono en el tratamiento de aguas, aplicados a diversos métodos de tratamiento.

Un estudio de Amy *et al.* (1991) sobre la especiación de trihalometanos por el uso de ozonación y adsorción en carbón activado, presenta que bajas dosis de O_3 (≤ 0.5 mg O_3 /mg COD) logran la mejora de la microfloculación, mientras que dosis mayores (≥ 1.0 mg O_3 /mg COD) son utilizadas para la destrucción oxidativa de la materia orgánica disuelta (MOD).

Paode *et al.* (1995) realizaron un estudio comparativo entre la utilización de ozono y el uso combinado de ozono con peróxido de hidrógeno en la desestabilización y agregación de partículas, mejorando la calidad del agua filtrada. Se determinó que en todos sus experimentos se observó la desestabilización de partículas, sin embargo el agregamiento de las mismas solo ocurrió a bajas dosis de ozono (2 mg/L) y en todos los tratamientos de ozono con peróxido a todas las dosis. Comparado con la coagulación con sulfato de aluminio, al emplearlo en combinación con las dos opciones anteriores, se observa una mejora en la floculación y la calidad del agua filtrada. Adicionalmente, al aplicar estas preoxidaciones se reduce considerablemente el requerimiento del coagulante.

Summerfelt y Hochheimer (1997) recopilan que la microfloculación puede mejorar la remoción de sólidos a través de la sedimentación, flotación directa y filtración granular o de micromembrana.

Adicionalmente, Summerfelt *et al.* (1997) asociaron la microfloculación inducida por ozono a la mejoría en la filtración en cuanto a la reducción en la acumulación de SST y DQO en un sistema de acuicultura recirculante. La mejoría en la remoción de los sólidos es aducida a la posible oxidación que produce la precipitación de moléculas orgánicas disueltas y la microfloculación de sólidos orgánicos coloidales, tal y como ha sido descrito previamente por Maier (1984). Asimismo, mencionan que la reducción del taponamiento de los filtros se debe probablemente a que durante la microfloculación se incrementa el tamaño de partículas.

Los efectos de la microfloculación son empleados por Kim *et al.* (2005) para reducir la presión de transmembrana al burbujear ozono en vez de aire para la filtración de agua de lluvia.

László *et al.* (2009) estudiaron el efecto de la preozonación en la filtrabilidad de aguas residuales de una lechería con nanomembranas. Establecieron que el efecto del ozono en la microfloculación ocasionó menores niveles de ensuciamiento de las membranas. A bajas dosis de ozono, obtuvieron una mayor degradación de moléculas de alto peso molecular, ocasionando un incremento del flux (volumen de permeado por unidad de área y tiempo) y un decremento en la resistencia de la membrana. Sin embargo, a dosis mayores registraron un incremento en la formación de geles. Concluyeron que con la microfloculación del ozono, los microflóculos no lograron taponar los poros de la membrana, debido a que éstos forman una capa en la superficie de la membrana. En este sentido, más recientemente, Orta *et al.* (2011) mencionaron que es posible incrementar el tiempo de operación de las membranas: luego de ocho horas de operación continua, el flux normalmente se reduce 81.5% cuando no se emplea ozono, comparado con únicamente 40% si éste es aplicado.

Por otra parte, se han continuado los estudios acerca de los efectos benéficos de la microfloculación por ozono al incorporarlo a sistemas recirculantes de acuicultura (Schrader *et al.*, 2010). Se logra mejorar la captura y reducción en la concentración de los sólidos suspendidos totales (SST), la oxidación de nitritos a nitratos y reducir las concentraciones de moléculas orgánicas no deseadas (no biodegradables y refractarias que provocan la coloración de las aguas).

Por último, y también para la acuicultura, Park *et al.* (2011) mencionan que en los fraccionadores de espuma, la aplicación de diferentes dosis de ozono pueden afectar las propiedades de sedimentación y floculación de los sólidos. Esbozan que las diferencias de carga entre la molécula de ozono y partículas sólidas mejoran el atrapamiento de los sólidos sobre la superficie de las burbujas que ascienden en la columna de agua.

Como se puede observar, la mayoría de los estudios publicados hasta la fecha se centran en el tratamiento de aguas naturales para uso potable o sistemas de acuicultura, limitándose a mencionar los efectos benéficos de la “microfloculación por ozono”, sin tratar de explicar las razones de las mejoras ocasionadas por este fenómeno. La literatura reciente tampoco logra aportar ningún nuevo concepto o modelo sobre las razones y causas que hacen que el ozono presente dichos efectos benéficos en el tratamiento de las aguas, y se remonta únicamente a referenciar la misma literatura ya presentada aquí en las Secciones 2.3.3.1 y 2.3.3.2. Asimismo, a diferencia de la alternativa propuesta en este trabajo de tesis, ningún estudio publica la opción de aplicar ozono conjuntamente con el coagulante (durante la etapa de coagulación) sin empleo de floculantes, y se limitan a considerar al ozono únicamente como un preoxidante (como pretratamiento).

2.4. Control de los Subproductos de Desinfección Mediante Ozono

El desinfectante más comúnmente empleado en el tratamiento de aguas es el cloro, ya que es capaz de lograr la desinfección bacteriológica, aunque tiene la desventaja que en presencia de materia orgánica conlleva a la formación de subproductos con alta toxicidad y mutagenicidad, como son los trihalometanos (THMs).

La concentración de estos subproductos debe ser controlada para reducir y/o eliminar sus efectos tóxicos y garantizar un uso seguro de los efluentes tratados.

2.4.1. Subproductos Derivados de la Desinfección

Mientras que el uso de desinfectantes químicos para tratar el agua ha reducido drásticamente las enfermedades de origen bacteriológico de las poblaciones, algunos reaccionan con la materia orgánica en el agua, formando sub-productos derivados de la desinfección (SPDs) que presentan riesgos a largo plazo para la salud.

Por ejemplo, el Cloroformo (CHCl_3), los bromodiclorometanos (BrCl_2CH), los dibromoclorometanos (Br_2ClCH) y el bromoformo (BrCH_3), son todos componentes de los trihalometanos totales (THMTs). Estos son compuestos que presentes en el agua, pueden causar problemas en el hígado, riñón, o sistema nervioso y también incrementan el riesgo de padecer cáncer.

En 1996, la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (US EPA) estableció para agua potable un límite para los THMTs de 80 $\mu\text{g/L}$ y para los cinco ácidos haloacéticos¹ (AHA₅) de 60 $\mu\text{g/L}$. Estos límites afectan a todos los sistemas públicos de abastecimiento de agua que agregan un desinfectante, sin tener en cuenta el control de la dosificación (EPA, 1998).

En México, la NOM-127-SSA1-1994 establece un límite máximo permisible de 200 $\mu\text{g/L}$ para los THMTs, para los sistemas de abastecimiento públicos y privados de agua para uso y consumo humano. A la vez, la NOM-201-SSA1-2002, fija el límite máximo de THMTs en 100 $\mu\text{g/L}$ para agua envasada y a granel para consumo humano.

¹ Ácidos monocloroacético (AMCA), dicloroacético (ADCA), tricloroacético (ATCA), monobromoacético (AMBA) y dibromoacético (ADBA)

2.4.2. Reducción de la Formación de Subproductos de Cloración Mediante la Ozonación

Las características de los procesos de ozonación contribuyen a la disminución de los subproductos de desinfección (SPDs), ya que favorecen una dosificación reducida de cloro, que permite mantener un efecto bactericida con una cantidad de cloro residual apropiada. Después de la ozonación y cloración, el cloro residual libre disponible es más persistente que el de una cloración directa. Esto se relaciona con la eliminación de sustancias orgánicas que crean una demanda de cloro dentro del sistema de distribución.

Las reacciones del ozono con la MON (reacciones [2-3] a [2-8]) pueden conducir a una remoción parcial de los precursores de los trihalometanos (THMs), haluros orgánicos totales (TOX), ácido tricloroacético y dicloro acetonitrilo. Por ejemplo, con respecto a la preozonación de aguas naturales, la formación de estos subproductos puede ser reducida en amplios rangos, que varían desde 5 hasta 75 % (Reckhow y Singer, 1984; Reckhow, 1986; Hoigné y Bader, 1988; Hoigné, 1978). Sin embargo, se ha reportado que los precursores del ácido dicloroacético no son alterados y los precursores de la 1,1,1-tricloroacetona inclusive se incrementan (Reckhow y Singer, 1984).

Un efecto secundario de la reducción de la dosificación requerida de cloro (como resultado de la ozonación) es una disminución en la formación de SPDs, ya que existe menos cloro en el sistema con el que la materia orgánica puede reaccionar. Sin embargo, en el caso del tricloronitrometano, se ha reportado un incremento en su formación en un proceso de cloración después de la preozonación (Hoigné y Bader, 1988). En este caso, el aumento de los precursores de los SPDs puede explicarse por la generación de especies intermediarias que se forman por procesos de oxidación parcial (por ejemplo, la formación de compuestos fenólicos de la oxidación de compuestos aromáticos por radicales •OH (Hoigné, 1978) y la formación de metil-cetonas a partir de la oxidación de olefinas con ozono).

Por otra parte, se ha demostrado que la presencia de carbonato, un inhibidor de radicales •OH, aumenta la remoción de precursores de SPDs clorados (Reckhow, 1986). Debido a que el carbonato es un inhibidor para la descomposición del ozono por la reacción en cadena de radicales (reacciones [2-2], [2-9] y [2-10]), la vida media del ozono aumenta. Por lo tanto, para una dosis aplicada de ozono, el efecto que el carbonato exhibe (en la disminución de SPDs) puede ser explicado por una mayor exposición de la materia orgánica al ozono (Gunten, 2003b).

Esto implica que la remoción de los precursores es más favorable mediante las reacciones directas con ozono. En este contexto, la formación de trihalometanos después de

la ozonación se reduce principalmente durante la fase inicial de la cloración de las aguas. Esto se atribuye a la preoxidación con ozono del resorcinol, β -ceto ácidos y β -di cetonas (Muñoz y von Sonntag, 2000), compuestos que reaccionan muy rápidamente con el ozono (Hoigné y Bader, 1983). Adicionalmente, se ha demostrado que el resorcinol y las estructuras del tipo fenol, así como también los β -ceto ácidos y β -di cetonas son precursores importantes para los SPDs clorados (Boyce y Hornig, 1983; Larson y Weber, 1992; Tretyakova *et al.*, 1994).

Sin embargo, los procesos de clarificación del agua logran una reducción directa de la turbiedad, e indirectamente contrarrestan la formación de SPDs al eliminar la mayor parte de la materia precursora de la formación de estos compuestos tóxicos. El ozono, al mejorar el proceso de la coagulación y microfloculación, logra disminuir aún más el potencial de formación de los SPDs.

Finalmente, la ozonación también podría resultar en un pretratamiento efectivo para remover los precursores de la N-nitrosodimetilamina (NDMA) que se pueden formar en los sistemas de distribución durante la cloraminación. Existen estudios que demuestran que la NDMA se forma a partir de la reacción de monoclaramina con dimetilamina u otras aminas (Choi y Valentine, 2002). El ozono reacciona rápidamente con aminas secundarias y por lo tanto, remueve eficientemente estos precursores (Muñoz y Von Sonntag, 2000). Sin embargo, como se mencionó antes, el ozono al no tener un poder residual en las aguas y ocasionar una transformación en el contenido del carbono orgánico disuelto (COD), incrementa las posibilidades de tener un mayor crecimiento bacteriano y limo en los sistemas de distribución. Esto obliga a emplear otros desinfectantes adicionales (como cloro, dióxido de cloro y cloraminas) a dosis menores que únicamente sirvan para tener un efecto residual en las aguas.

2.5. Empleo del TPA y O₃ para Reúso de las Aguas Residuales Municipales en Riego Agrícola

Del reuso de aguas residuales tratadas para fines agrícolas cuyos tratamientos incluyen el empleo de TPA y la desinfección por ozono, existen pocos reportes bibliográficos no obstante los beneficios que ésta opción representa en la reducción de microorganismos patógenos y la preservación de nutrientes en el agua.

La investigaciones publicadas se han enfocado principalmente en el uso del ozono como etapa de pretratamiento (preozonación) para mejorar la coagulación y remoción de turbiedad de aguas naturales, sintéticas, industriales o sistemas de acuicultura (Reckhow *et al.*, 1993; Bose y Reckhow, 2007; Chen *et al.*, 2009; Chiang *et al.*, 2009; Chandrakanth *et al.*, 1996; Liu *et al.*, 2009; Hernández-Ortega *et al.*, 2010; Schrader *et al.*, 2010). Ribau y Joao (2006) atribuyen dicha mejora a la oxidación de la materia orgánica natural (MON) y a la desestabilización de partículas coloidales de las aguas naturales.

Resultados similares fueron obtenidos por Liu *et al.* (2007) quienes destacan la importancia de aplicar dosis moderadas de ozono (1.6 mg/L). Barredo *et al.* (2005), al preozonar aguas textiles, concluyeron que se podía mejorar la coagulación al emplear un tiempo breve de pre-ozonación, disminuyendo la DQO y turbiedad del efluente.

Por otra parte, en el contexto de la mejora con ozono de la clarificación de aguas residuales municipales, la información es casi inexistente. Uno de los primeros y pocos estudios publicados es el de Orta *et al.*, 1998. En este estudio se estableció que es posible reducir la cantidad de coagulante requerido (y cantidad de lodos producidos) si el ozono se aplica a dosis relativamente bajas (3.5 mg/L) justo después de adicionar el coagulante; dosis mayores afectaron el desempeño de la floculación. En dicha investigación se demostró que 0.02 g O₃/g TOC mejora la remoción de partículas suspendidas y materia orgánica hasta en un 41 %.

En lo que respecta a la naturaleza de los mecanismos que ocurren durante la mejora de los tratamientos de clarificación por ozono en aguas residuales son, aún hasta la fecha, causa de debate. Esto se debe a que varios mecanismos se presentan simultáneamente cuando el ozono es aplicado al inducir la desestabilización de partículas (Kai y Smith, 2005). Un mecanismo propuesto sugiere la polimerización de la materia orgánica y subsecuente puenteo entre las partículas (Grasso y Weber, 1988).

En la actualidad, también existe muy poca información publicada respecto al uso y toxicidad de los efluentes tratados con ozono en el riego de cultivos. Raub *et al.* (2001), mencionan que la presencia del ozono disuelto en el agua de irrigación puede incrementar la vitalidad y robustez de los cultivos, reducir plagas y los requerimientos de fertilizantes y mejorar la asimilación de los nutrientes del agua.

Como parte de la investigación realizada para el proyecto que aquí se presenta (Orta *et al.*, 2006), se estudió la desinfección de aguas residuales con ozono, con y sin TPA convencional. Se demostró que la aplicación de altas dosis de ozono directamente a aguas residuales crudas logra reducir el contenido de microorganismos (CF y HH) a niveles aceptables para la legislación existente, y como beneficio adicional, se incrementaron los rendimientos de un cultivo de importancia comercial. Empero, las cantidades de ozono aplicadas no pueden ser consideradas viables económicamente.

La incesante necesidad de obtener nuevas fuentes de agua, hacen indispensable mejorar o desarrollar nuevas propuestas tecnológicas para reutilizar recursos no convencionales de agua. Los métodos y resultados obtenidos y presentados en este trabajo ayudan también a contribuir con este fin.

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En este capítulo se describen los métodos, equipo y materiales utilizados para ejecutar la parte experimental de este proyecto de investigación, de acuerdo con los objetivos establecidos. La estrategia experimental aplicada se representa a continuación en el diagrama de la Figura 3.1.

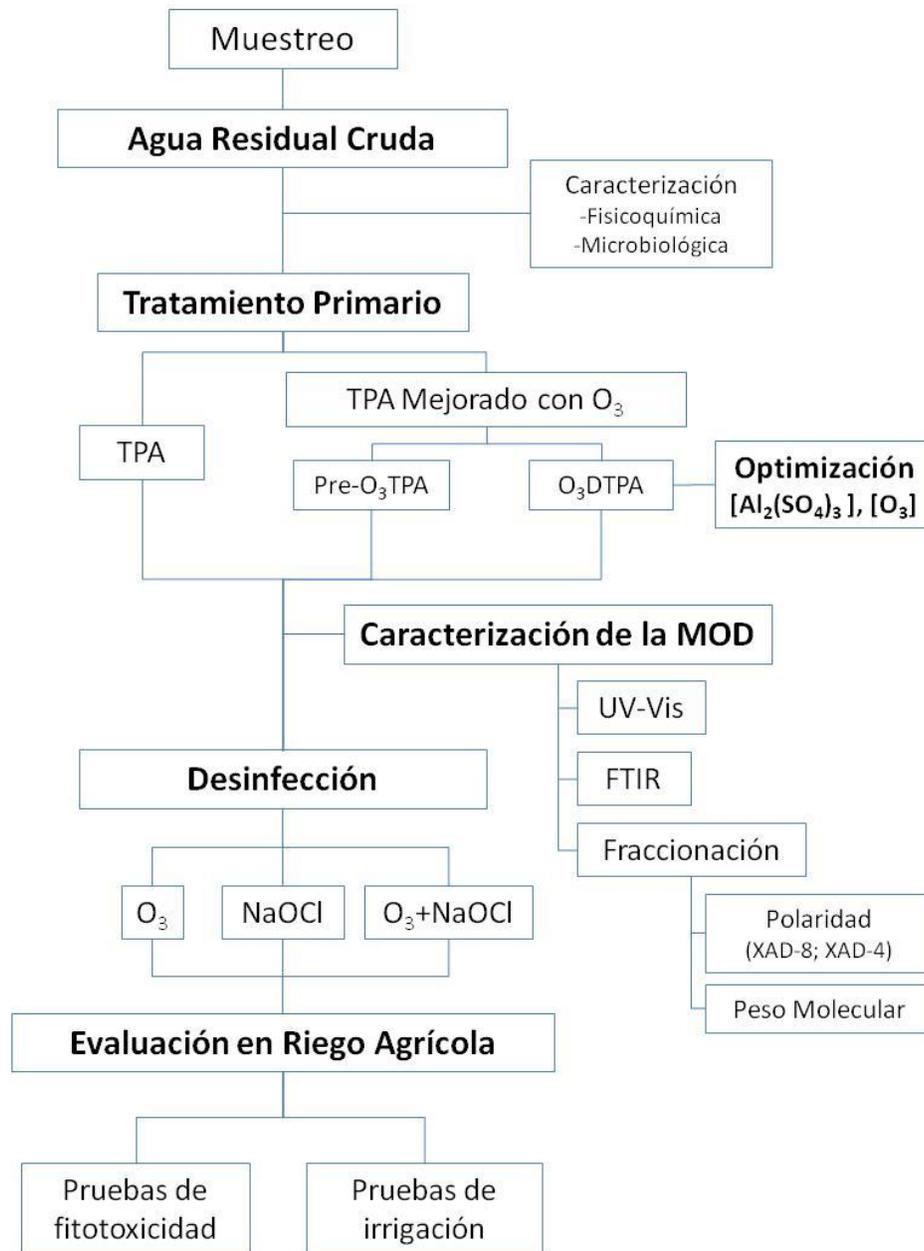


Figura 3.1. Diagrama general de la metodología experimental utilizada

Como se observa en el diagrama de la Figura 3.1, la ejecución del proyecto se desarrolló en las siguientes fases:

- Muestreo y análisis del agua residual
- Tratamiento de las aguas residuales
- Evaluación de tratamientos primarios y desinfección
 - Tratamiento primario avanzado (TPA)
 - TPA mejorado con ozono (pre-O₃TPA, O₃DTPA)
 - Desinfección con ozono, hipoclorito de sodio (NaOCl), y O₃ + NaOCl
- Caracterización de la Materia Orgánica Disuelta (MOD)
 - Análisis por espectroscopía UV-Vis y FTIR
 - Fraccionamiento de la MOD (XAD-8 y XAD-4, Peso Molecular)
- Evaluación de la aplicación de las aguas residuales tratadas en riego agrícola
 - Ensayos de fitotoxicidad
 - Pruebas de irrigación

Los experimentos de tratamiento de aguas se llevaron a cabo en el Laboratorio de Bioprocesos e Ingeniería Ambiental del Instituto de Ingeniería de la UNAM en Ciudad Universitaria. En los apartados siguientes se detallan los aspectos más importantes de la metodología y procedimientos analíticos utilizados en cada fase.

3.1. Muestreo y Análisis del Agua Residual

Se muestrearon aguas residuales del influente de la Planta de Tratamiento de Aguas Residuales (PTAR) del Cerro de la Estrella, ubicada en San Juan Xalapa, Iztapalapa, al Sureste de la Ciudad de México. Esta planta capta aguas residuales provenientes de descargas principalmente municipales, con una baja proporción de descargas industriales. Actualmente tiene una capacidad para procesar hasta $4 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ de influente.

El agua residual recolectada (influyente) únicamente ha recibido un cribado mayor para remover objetos o partículas grandes que pudieran estar presentes (principalmente basura como botellas de plástico, bolsas y otros). Los muestreos se realizaron entre las 10:00 y 12:00 hrs. aproximadamente cada dos semanas, para su análisis y tratamiento dentro de las 24 horas siguientes a la colecta. Las aguas crudas y tratadas se almacenaron en la oscuridad a 4°C para minimizar cambios en sus propiedades. En la caracterización de las aguas residuales y tratadas, se midieron los parámetros fisicoquímicos y microbiológicos empleando los métodos analíticos enlistados en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Métodos Analíticos para Caracterizar las Aguas Residuales y Tratadas	
Parámetro	Método Analítico
pH	*4500-H ⁺ B
Color	#Método 8025 HACH
Turbiedad	*2130 B
Conductividad Eléctrica (CE)	*2510 B
Sólidos Disueltos totales (SDT)	Determinados a partir de la conductividad
Demanda Química de Oxígeno (DQO)	#Método de digestión 8000 HACH
Demanda Biológica de Oxígeno (DBO ₅)	* 5210 D
Sólidos Suspendidos Totales (SST)	* 2540 D
Total de Sólidos Sedimentables (TSS)	* 2540 F
Carbono Orgánico Total (COT)	Analizador UV portátil multiparamétrico Pastel-UV de Secomam (Ales, Francia)
Carbono Orgánico Disuelto (COD)	
Metales pesados (As, Cd, Cu, Cr, Hg, Ni, Pb, Zn)	** EPA 6010B
Cianuros	* 4500-CN ⁻ E
Nitrógeno Total	NMX-AA-026-SCFI-2001
Nitrógeno Orgánico	
Nitrógeno Amoniacal	
Nitratos	NMX-AA-079-SCFI-2001
Coliformes totales (CT)	PROY-NMX-AA-042-SCFI-2005
Coliformes Fecales (CF)	
<i>Vibrio cholerae</i>	*9260 H
<i>Salmonella typhi</i>	*9260 D
Huevos de Helmintos (HH)	NOM-001-SEMARNAT-1996; NMX-AA-113-SCFI-1999
<i>Giardia sp.</i>	*9711 B

* Método Estándar para la Examinación de Agua y Aguas Residuales (APHA et al., 2005);

** EPA (1992); #HACH (2002)

3.2. Tratamiento de las Aguas Residuales

En resumen, los tratamientos primarios y de desinfección estudiados en este trabajo de tesis se pueden clasificar dentro de los siguientes cuatro trenes de tratamiento (representados en la Figura 3.2):

- a) TPA seguido de ozonación del sobrenadante: TPA + O₃
- b) TPA seguido de ozonación del sobrenadante y cloración: TPA + O₃ + NaOCl
- c) Aplicación de ozono *durante* el TPA (denominado "O₃DTPA") seguido de cloración: O₃DTPA + NaOCl
- d) O₃DTPA seguido de ozonación y cloración: O₃DTPA + O₃ + NaOCl

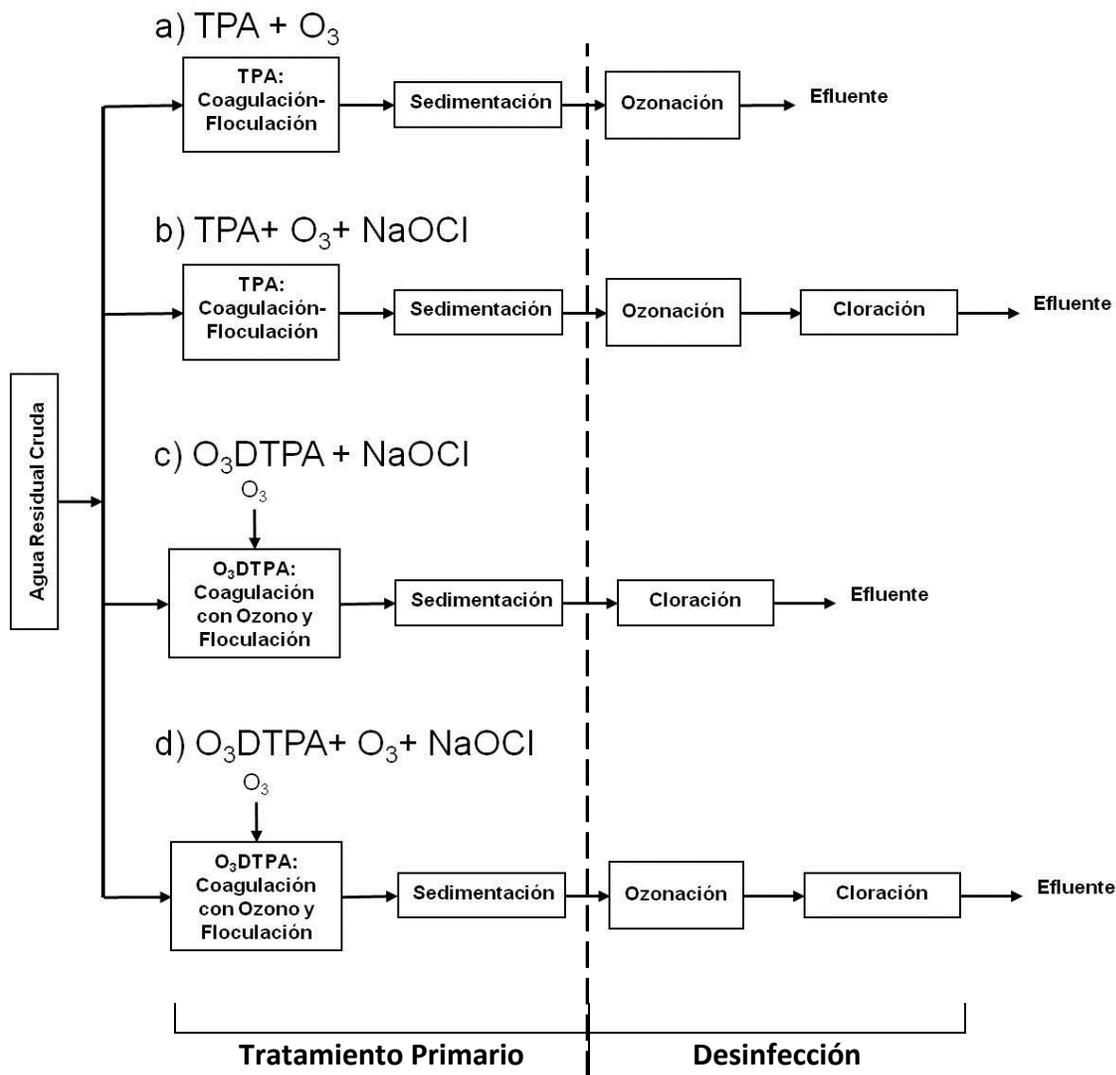


Figura 3.2. Diagrama de flujo para los diferentes trenes de tratamiento estudiados

3.3. Evaluación de Tratamientos Primarios y Desinfección

3.3.1. Tratamiento Primario Avanzado (TPA)

Tomando en cuenta las condiciones de operación de las planta de tratamiento de aguas residuales de TPA en México (Ciudad Juárez, Chihuahua (Carrasco y Turner, 2006); Aguas Blancas, Guerrero (CONAGUA, 2005)), para realizar el TPA se empleó sulfato de aluminio como coagulante a varias dosis (15 – 150 mg/L), sin la adición de floculante.

Para simular el TPA se realizaron pruebas de jarras con un agitador Phipps & Bird Modelo 7790-400 (Richmond, VA, EEUU). La secuencia experimental incluyó la adición del coagulante ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ de Baker) con agitación rápida a 100 rpm durante 1 minuto para favorecer el proceso de coagulación, seguido de una agitación lenta a 30 rpm por 20 minutos para la floculación y, finalmente, un tiempo de reposo de 20 minutos para la sedimentación y posterior recolección del sobrenadante. Para reducir la variabilidad en los resultados y asegurar la confiabilidad de los mismos, las pruebas se realizaron con el mismo lote de agua residual y por triplicado.

3.3.2. TPA Mejorado con Ozono: pre- O_3 TPA, O_3 DTPA

La mejora del TPA incluyó la evaluación del efecto del ozono como etapa de pre-tratamiento (pre- O_3 TPA) y su aplicación simultánea durante la coagulación (O_3 DTPA). Para estos casos, el ozono se aplicó de forma semi-continua en un intervalo de dosis de 1 a 6 mg/L, con 30, 45 y 60 mg/L de sulfato de aluminio como coagulante y siguiendo las mismas condiciones de agitación descritas para el TPA convencional (Sección 3.3.1). En los experimentos se empleó un litro de muestra con pH original de 7.5 y a temperatura ambiente (alrededor de 23° C). Para ambos tratamientos se utilizó una jarra modificada que permite realizar la coagulación-floculación con la inyección y recolección segura del ozono. Durante los experimentos de ozonación la jarra modificada de 1 L de capacidad está herméticamente sellada, y en la parte superior de su tapa incluye los siguientes puertos: rodo de agitación de velocidad múltiple controlada, entrada de ozono, salida de ozono no utilizado y puertos de adición de coagulante y muestreo. Para aplicar el ozono se empleó un difusor circular de vidrio poroso (10 – 15 μm de tamaño de poro) en el fondo del reactor. En la Figura 3.3 se presenta una representación esquemática de la jarra modificada.

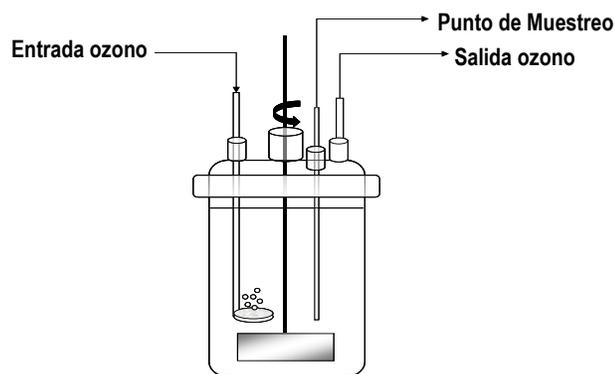


Figura 3.3. Jarra modificada para los experimentos con ozono: pre- O_3 TPA y O_3 DTPA

Como pre-tratamiento (pre- O_3 TPA) el ozono se aplicó directamente al agua residual cruda antes de iniciar el tratamiento primario. En el caso del O_3 DTPA, la ozonación se realizó

durante la etapa de coagulación, justamente después de la adición del coagulante. La Figura 3.4 presenta el diagrama de flujo del sistema de ozonación empleado en los experimentos.

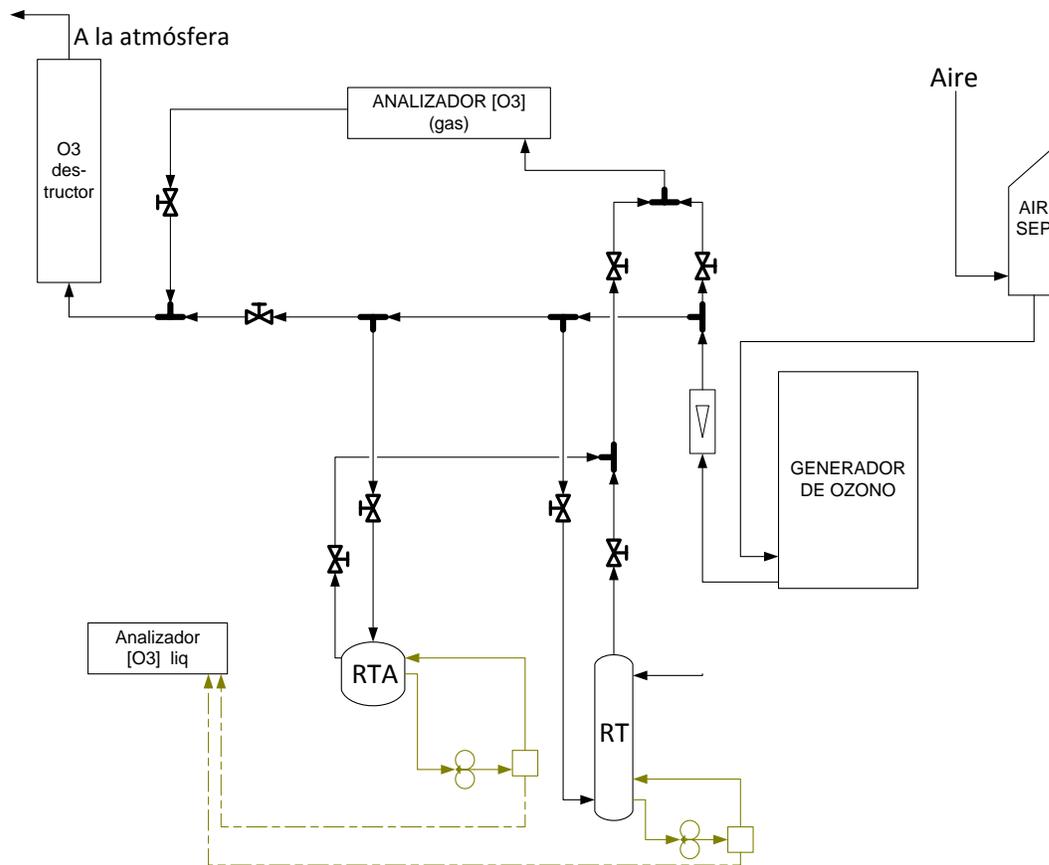


Figura 3.4. Diagrama de flujo del sistema de ozonación
(RTA- Reactor de Tanque Agitado/Jarra modificada, RT- Reactor Tubular)

El ozono fue producido en un generador Emery Trailigaz Labo 76 (Paris, Francia) empleando como gas de alimentación aire enriquecido con oxígeno (suministrado por un separador AIRSEP AS-12 (Buffalo, New York, USA), el cual provee una concentración mínima de oxígeno a su salida de 90%). Pevio a su liberación a la atmósfera, el ozono que sale del reactor sin reaccionar es convertido a oxígeno en una unidad catalítica. Las concentraciones de ozono en la fase gaseosa a la entrada y salida del reactor fueron monitoreadas continuamente a través de analizador fotométrico UV Messtechnik 961TC-BMT (Stahnsdorf, Germany). Los valores de concentración de ozono en fase gas obtenidos mediante el analizador fueron validados al corroborarlos con el método yodométrico (Birsall *et al.*, 1952).

Para dosificar el ozono durante la coagulación (O_3 DTPA), se aplicó una corriente de gas ozono con un flujo de 0.5 L/min a una concentración de 25 mg O_3 /L, durante periodos de

tiempo específicos de acuerdo a la dosis requerida. Por ejemplo, con estas condiciones, se requieren 14 segundos de ozonación para aplicar 3 mg de ozono a 1 litro de agua residual durante la coagulación:

$$\frac{3 \text{ mg O}_3}{25 \text{ mg O}_3} \times \frac{1 \text{ L gas}}{0.5 \text{ L gas}} \times \frac{1 \text{ min}}{1 \text{ min}} \times \frac{60 \text{ s}}{1 \text{ min}} = 14 \text{ segundos}$$

En cada prueba, para poder conocer la dosis transferida de ozono por unidad de volumen de agua tratada, se registró en forma continua la concentración de ozono en fase gas a la salida del reactor para realizar un balance de materia en el mismo.

Debido a que en los reactores existe un “volumen de aire libre” entre la superficie del líquido y la parte superior del reactor, una parte del ozono aplicado se acumula en este espacio y no es transferida al agua. Por lo tanto, el balance de masa general se estableció de la siguiente manera:

$$\text{mg O}_3 \text{ aplicados} = \text{mg O}_3 \text{ transferidos (acuoso)} + \text{mg O}_3 \text{ acumulados en el reactor (gas)} + \text{mg O}_3 \text{ a la salida reactor (gas)}$$

En todos los casos de pre-O₃TPA y O₃DTPA no se registró ozono a la salida. Así, para determinar la cantidad de ozono que se transfirió a la fase acuosa, se purgó y cuantificó el ozono acumulado en el “volumen de aire libre” del reactor. De esta forma, es posible calcular el total de ozono transferido a fase líquida a partir del balance:

$$\text{mg O}_3 \text{ aplicados al reactor} = \text{mg O}_3 \text{ consumidos (transferidos al líquido)} + \text{mg O}_3 \text{ en la fase gaseosa en el reactor}$$

Para purgar el sistema, durante la floculación se elevó el difusor por arriba de la superficie del líquido, y se purgó el “volumen de aire libre” de la jarra modificada con aire sin ozono a un gasto de 0.5 L/min, registrando continuamente las concentraciones de ozono a la salida hasta purgar todo el ozono del espacio libre. Al trazar una gráfica del flujo másico (mg/s) contra tiempo (s), se calculó la cantidad de mg de ozono no utilizados en la jarra al realizar una simple integración numérica.

3.3.3. Evaluación de los tratamientos primarios

3.3.3.1. Parámetros de control

En las pruebas de tratabilidad y optimización del TPA se midieron como parámetros de control: la turbiedad, los sólidos suspendidos totales (SST), el volumen de lodo generado (establecido como total de sólidos sedimentables, TSS), el color aparente, la DQO y la DBO₅ siguiendo los métodos analíticos indicados en la Tabla 3.1. Además, se registraron las velocidades de sedimentación de los flóculos, así como su apariencia y tamaño mediante

microfotografías de los lodos obtenidos. También se determinó la distribución del tamaño de las partículas (DTP) remanentes en los efluentes.

3.3.3.2. Caracterización de los flóculos sedimentados y partículas en el efluente

Para observar la apariencia y tamaño de los flóculos formados (evaluación morfométrica) se recolectaron muestras de los lodos precipitados a las cuales se les tomaron microfotografías a un aumento de 10x utilizando un microscopio óptico Leitz Laborlux S (Wetzlar, Alemania) con una cámara digital (Nikon Coolpix E8700, CCD, Japón). Con el propósito de no ocasionar cambios en la estructura, tamaño o forma de los flóculos sedimentados, las muestras fueron procesadas en base húmeda. Para obtener una referencia sobre la dimensión de los mismos, se empleó una micro-regla rastreada Leitz (Wetzlar, Alemania) de 2 mm con una graduación de 10 micras.

Por otra parte, en los efluentes se determinó la distribución y tamaño de partículas remanentes con un contador de partículas Beckman Coulter Multisizer III, con el que se determinaron el número, volumen y área de las partículas que aún quedaron suspendidas en los sobrenadantes después de aplicar los tratamientos primarios correspondientes. El contador de partículas utilizado emplea el método de zona eléctrica sensible (EZSM, Electrical Zone Sensing Method) y logra medir el rango de partículas de 0.4 μm a 1200 μm . Los valores obtenidos con este equipo son independientes del color de la partícula, forma, composición o índice refractivo.

3.3.4. Desinfección con ozono e hipoclorito de sodio

Para lograr cumplir con los parámetros microbiológicos para el reúso de aguas residuales con fines agrícolas de la NOM-001-SEMARNAT-1996, se procedió a la desinfección de los efluentes primarios obtenidos en el laboratorio. Para ello se evaluaron tres alternativas: ozonación, cloración (con hipoclorito de sodio, NaOCl) y una combinación de ambos.

3.3.4.1. Desinfección con ozono

Durante la ozonación se empleó el mismo equipo generador y arreglo experimental que durante las pruebas del TPA mejorado con ozono. Para efectuar la desinfección se empleó como contactor gas-líquido el reactor tubular (RT, Figura 3.4): una columna de burbujeo de 2 L de capacidad (5 cm de diámetro y 110 cm de alto) la cual se operó en modo semi-continuo. En este caso el ozono fue introducido con un difusor circular de vidrio poroso (10-15 μm de tamaño de poro) en el fondo de la columna como se muestra en la Figura 3.5.



Figura 3.5. Reactor de columna de burbujeo empleado en la desinfección con ozono

Al igual que en el caso anterior, se generó a una corriente de gas ozono (a una concentración de 25 mg/L) la cual fue alimentada a la columna de burbujeo con un gasto de 0.5 L/min, aplicando dosis de 2, 5, 10 y 20 mg O₃/L H₂O. Las concentraciones de ozono en fase gas a la entrada y salida del reactor también fueron monitoreadas con el analizador 961TC-BMT de Messtechnik. Adicionalmente se midieron las concentraciones del ozono disuelto empleando el método colorimétrico de índigo (Método 4500-O₃ B; APHA *et al.*, 2005) utilizando un espectrofotómetro HACH-DR2010.

3.3.4.2. *Desinfección con hipoclorito de sodio*

La desinfección con hipoclorito de sodio (NaOCl) se llevó a cabo simulando un reactor perfectamente agitado en un vaso de precipitado de 1 L con agitación magnética continua. Se aplicaron dosis pre-establecidas de NaOCl entre 1 a 10 mg/L empleando una solución de NaOCl al 13% de HYCEL. Para asegurar el contacto entre muestra y desinfectante se realizó un mezclado rápido (30 s) y tiempos de contacto de 5, 10 y 30 minutos. Las concentraciones de cloro residual libre se determinaron justo al final de cada tiempo de contacto con el método HACH 8021 (HACH, 2002). Inmediatamente después, para detener el efecto del cloro y proceder a los análisis microbiológicos, se adicionó tiosulfato de sodio (Na₂S₂O₃, solución valorada 0.1 N de HYCEL) en una relación estequiométrica de acuerdo a la siguiente reacción:



3.3.4.3. Combinaciones de tratamientos de desinfección

La Tabla 3.2 presenta la recopilación de las combinaciones de los tratamientos de desinfección estudiados.

Tabla 3.2. Condiciones experimentales empleadas para la desinfección de los efluentes primarios					
Tratamiento primario			Desinfección		
<i>Tipo</i>	$Al_2(SO_4)_3$	O_3	O_3	$NaOCl$	<i>Tiempo contacto cloración, min</i>
	<i>mg/L</i>	<i>mg/L</i>	<i>mg/L</i>	<i>mg/L</i>	
TPA	60	0	0	0	5
				2	
				3	
			5	2	30
				10	
				20	
O ₃ DTPA	45	2	0	0	30
				5	
				10	
			5	2	30
				5	
				10	
	30	2	0	0	5
				2	
				2	
			5	0	10
				1	
				10	
10	2	10	0	5	
			1		
			10		

Se evaluó la eficacia de cada uno de los tratamientos de desinfección al determinar el contenido de coliformes fecales (UFC/100 mL) y huevos de Helmintos (org/L) en los efluentes de acuerdo los métodos descritos en la Tabla 3.1.

3.3.4.4. Análisis Microbiológicos

Se cuantificaron los siguientes agentes patógenos en las aguas: bacterias (Coliformes Totales, CT; Coliformes Fecales, CF; *V. cholerae*; y *S. typhi*), huevos de Helmintos y protozoarios (*Giardia sp.*).

Las bacterias fueron cuantificadas y aisladas mediante los métodos del Número Más Probable (NMP) y Filtro de Membrana (FM). En el caso del NMP se empleó agua alcalina peptonada como medio de cultivo para *V. cholerae* y *S. typhi*. Para el FM, se utilizaron los agares selectivos TCBS (sales de tiosulfato-citrato-biliares-sacarosa) para *V. cholerae* y agar de sulfito de bismuto para *S. typhi*. Al determinar las concentraciones de CT y CF mediante el NMP, se siguieron los procedimientos establecidos en la PROY-NMX-AA-042-SCFI-2005. Al emplear el método de FM, se utilizó agar m-ENDO para los CT y medio MFC Difco para los CF. Para su conteo, los CF fueron incubados en baño María a 44.5 ± 2 °C por 24 horas, mientras que las demás bacterias se incubaron a 35 ± 2 °C por 24 horas.

Los Huevos de Helmintos fueron cuantificados de acuerdo a la NOM-001-SEMARNAT-1996 y NMX-AA-113-SCFI-1999. Los quistes de *Giardia sp.* se identificaron siguiendo el Método 9711 B (APHA *et al.*, 2005).

3.4. Caracterización de la materia orgánica disuelta (MOD)

3.4.1. Análisis por espectroscopía UV-Vis y FTIR

Con el propósito de valorar y comparar el efecto que tiene el ozono durante el tratamiento primario sobre las estructuras químicas de la matriz orgánica en las aguas tratadas, se analizaron los espectros Ultra-Violeta Visible (UV-Vis) de los efluentes primarios con los diferentes puntos de aplicación del ozono (TPA convencional, pre-O₃TPA y O₃DTPA). Los espectros UV-Vis fueron generados usando un espectrómetro HACH DR/4000U (Loveland, CO, EE UU) en un rango de longitudes de onda de 190 a 600 nm.

Complementariamente, para evaluar los cambios que el ozono ocasiona en los grupos funcionales de las sustancias presentes en las aguas durante la coagulación, se compararon espectros infrarrojos de transformada de Fourier (FTIR) de los sobrenadantes y flóculos formados (lodos) del TPA convencional, O₃DTPA optimizado y del agua residual cruda. Se realizaron mediciones de espectroscopía FTIR empleando un espectrómetro Bruker Equinox 55 (Ettlingen, Alemania). En cada corrida, se realizaron 64 barridos en modo de reflexión en el rango de frecuencias de 350 a 7000 cm⁻¹. Cada muestra fue previamente colocada y secada

en placas de acero inoxidable 316 de 4.7 x 2.5 cm. La espectroscopía FTIR se realizó en el Centro de Investigación en Energía (CIE-UNAM, Temixco, Morelos).

Para la interpretación de los espectros se tomó como base las frecuencias de absorción IR características de varios grupos funcionales a identificar en las muestras de aguas residuales y tratadas, presentadas a continuación en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3. Frecuencias características de absorción infrarroja (Morrison y Boyd, 1976)		
Enlace	Tipo de compuesto	Rango de frecuencia, cm^{-1}
C-H	Alcanos	2850-2960; 1350-1470
C-H	Alquenos	3020-3080 ^m ; 675-1000
C-H	Anillos aromáticos	3000-3100 ^m ; 675-870
C-H	Alquinos	3300
C=C	Alquenos	1640-1680 ^v
C≡C	Alquinos	2100-2260 ^v
C=C	Anillos aromáticos	1500, 1600 ^v
C-O	Alcoholes, éteres, ácidos carboxílicos, ésteres	1080-1300
C=O	Aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos, ésteres	1690-1760
O-H	Alcoholes monómeros, fenoles Alcoholes con puentes de hidrógeno, fenoles Ácidos carboxílicos	3610-3640 ^v ; 3200-3600 (ancha); 2500-3000 (ancha)
N-H	Aminas	3300-3500 ^m
C-N	Aminas	1180-1360
C≡N	Nitrilos	2210-2260 ^v
-NO ₂	Nitrocompuestos	1515-1560; 1345-1385

^m: moderada; ^v: variable

3.4.2. Fraccionamiento de la Materia Orgánica Disuelta (MOD)

Con el propósito de investigar con mayor detalle los cambios que ocasiona el ozono en la materia orgánica disuelta (MOD) de las aguas cuando se aplica durante el tratamiento primario, se llevó a cabo un fraccionamiento de la MOD de acuerdo a su polaridad y peso molecular nominal. Para ello se emplearon respectivamente resinas selectivas XAD y membranas de fraccionación Centriprep. Previo a su utilización, éstas se acondicionaron y prepararon siguiendo los métodos descritos por Wei *et al.* (2008). Para analizar las fracciones de la materia orgánica se midió el carbono orgánico total (COT) y carbono orgánico disuelto (COD) con un analizador UV portátil multiparamétrico Pastel-UV de Secomam (Ales, Francia).

3.4.2.1. Fraccionación con Resinas XAD-8 y XAD-4

Inicialmente, la materia orgánica del agua residual y de los efluentes primarios (TPA, O₃DTPA) fue separada en sus fracciones polares hidrofóbica e hidrofílica empleando las resinas XAD-8 y XAD-4, respectivamente.

Para realizar la separación por polaridad, cada muestra se filtró a través de la resina XAD-8, ajustando el pH de su efluente a 2.0 con ácido fosfórico (H₃PO₄) al 85%. El efluente acidificado se aplicó en una segunda etapa de separación con la misma resina para luego ser transferido a la resina XAD-4. La materia orgánica no retenida en ninguna de las dos resinas (la contenida en el último efluente) corresponde a la fracción hidrofílica. Este procedimiento se representa en la Figura 3.6.

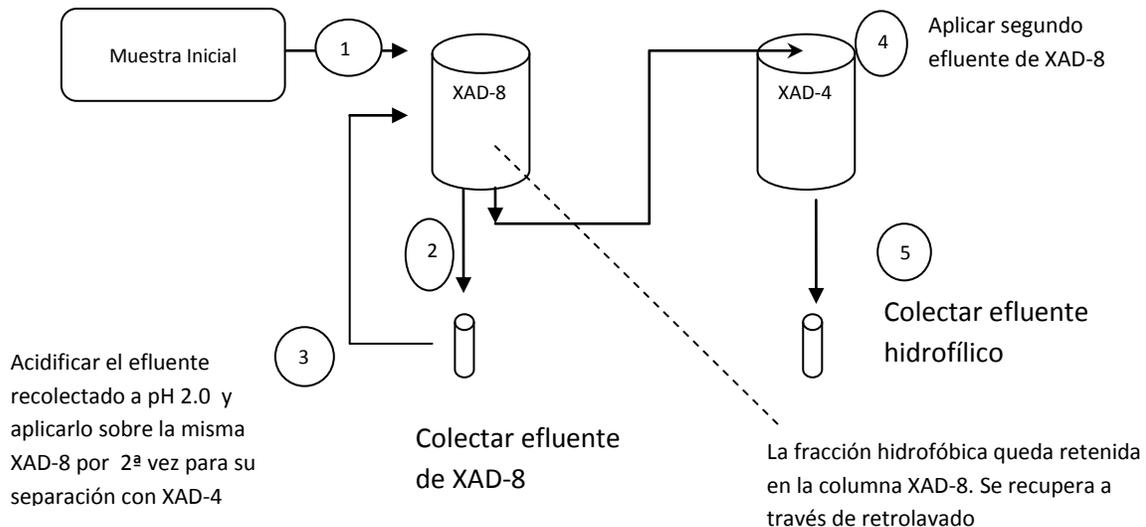


Figura 3.6. Separación de las fracciones hidrofóbicas e hidrofílicas en las aguas (Adaptado de Wei *et al.*; 2008)

3.4.2.2. Fraccionación por Tamaño Molecular con Membranas

Cada fracción hidrofílica recolectada se filtró a continuación con una membrana de nitrocelulosa Millipore (tamaño de poro: 0.45 µm) para ser posteriormente fraccionada secuencialmente por tamaño nominal de peso molecular (NMWCO- Nominal Molecular Weight Cut-Off). Para ello, se emplearon tubos con membranas Millipore Centriprep Amicon YM30, YM10 y YM3 (peso molecular de corte de 30 000, 10 000 y 3 000 Da, respectivamente). Estas membranas tienen la ventaja de presentar baja asociación específica a los compuestos orgánicos y altos niveles de recuperación de solutos (Tadanier *et al.*, 2000).

Antes de usarse, las membranas se lavaron varias veces con agua ultra-pura para remover la glicerina ($C_3H_8O_3$) y azida de sodio (NaN_3) en la cual vienen protegidas (para prevenir que se sequen o presenten crecimiento microbiano durante su almacenamiento). A continuación, se enjuagaron alternadamente dos veces con soluciones de NaOH 0.01 M y 0.01 M HCl; y previo al filtrado de cada muestra, las membranas se enjuagaron nuevamente con agua ultra pura (tres veces), realizando una filtración con esta agua para remover cualquier impureza de sus poros.

De acuerdo con la metodología consultada (Guo y Santschi, 1996), en cada etapa de fraccionación se mantuvo un factor de concentración constante de 6 a 1. El factor de concentración se define como la proporción del volumen de muestra inicial en cada tubo y el volumen de retenido colectado (Wei *et al.*, 2008). Asimismo, para minimizar los efectos de polarización, se utilizaron una serie de etapas de filtración donde las moléculas de alto peso molecular se removieron primero. La recolección de las fracciones correspondientes (MOD1, MOD2, MOD3 y MOD4) se representa en la Figura 3.7.

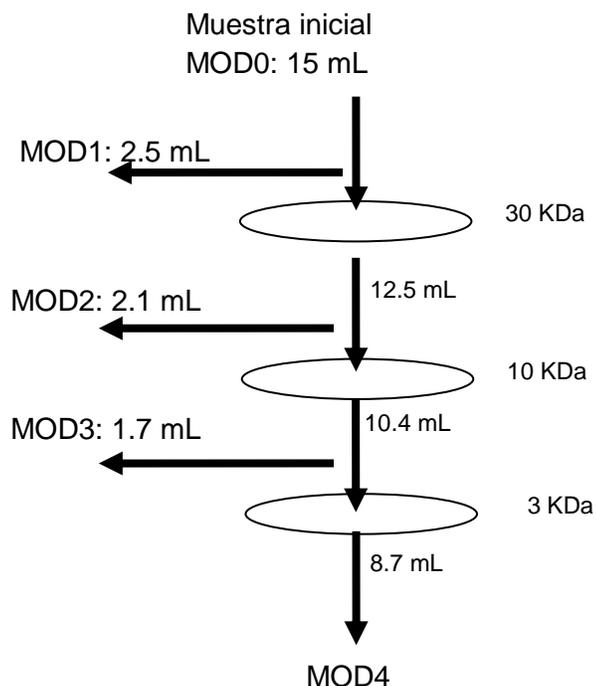


Figura 3.7. Representación esquemática para la recolección de las fracciones por su peso molecular nominal

Para cada tubo Centriprep, el permeado de la etapa previa se utilizó como la entrada del siguiente (de menor tamaño), mientras que el retenido (colectado en el interior del tubo) se empleó para determinar las concentraciones de carbono orgánico de la fracción y efectuar el balance de masa respectivo. Así, el procedimiento de separación de la MOD con membranas consistió en la filtración de un volumen inicial de 15 mL (MOD0) para cada una de las muestras de las fracciones hidrofílicas polares (agua cruda, TPA y O₃DTPA), obteniendo un volumen final de permeado de 8.7 mL (MOD4).

Debido a que en cada etapa de filtración las concentraciones de cada fracción se basan en las diferencias entre la concentración inicial de la muestra de entrada y aquella del permeado, se calculó el porcentaje de recuperación para cada fracción en base a su contenido de carbono orgánico y el siguiente balance para cada fracción:

$$\% \text{ de recuperación} = \frac{C_p V_p + C_r V_r}{C_o V_o}$$

donde V_o , V_p y V_r son, respectivamente, los volúmenes (mL) de la muestra a la entrada, permeado y retenido y C_o , C_p , y C_r son las concentraciones ($\mu\text{g}/\text{mL}$) de carbono orgánico en la entrada, permeado y retenido.

3.5. Evaluación de la Aplicación de las Aguas Residuales Tratadas en Riego Agrícola

3.5.1. Ensayos de Fitotoxicidad

Al evaluar el efecto fitotóxico de las aguas tratadas en el desarrollo de cultivos, se emplearon los efluentes que cumplieron con la calidad microbiológica requerida para reúso agrícola. Se germinaron semillas certificadas de lechuga romana (*Lactuca sativa*), un cultivo estandarizado de prueba que posee una gran sensibilidad a compuestos fitotóxicos, posee importancia comercial y es una hortaliza de rápido crecimiento (Castañeda, 2000). Para su comparación, también se emplearon semillas certificadas de jitomate riñón (*Lycopersicon esculentum*).

En cada caso, se distribuyeron uniformemente 10 semillas sobre pads Millipore de 47 mm de diámetro colocados en cajas Petri. Cada Petri se humedeció con 2.0 mL del agua en cuestión, se tapó y se incubó a 24 °C por 5 días. Posteriormente, se midieron las longitudes y la tasa de germinación. Estas pruebas fueron realizadas por quintuplicado. Estos procedimientos son descritos con más detalle por Castillo, 2004.

3.5.2. Pruebas de irrigación con agua residual tratada

Estas pruebas se realizaron para evaluar el efecto que tiene emplear las aguas tratadas en la irrigación de *Lactuca sativa* durante su crecimiento y desarrollo en un invernadero.

3.5.2.1. Producción de agua residual tratada a escala piloto

Para la obtención de las aguas residuales tratadas para la irrigación, se realizó la experimentación a escala piloto en un reactor agitado de 70 L de capacidad, bajo las mejores condiciones establecidas para el tratamiento primario avanzado optimizado con ozono y de desinfección.

La Figura 3.8 muestra el reactor piloto utilizado; al igual que la jarra modificada empleada en las pruebas de O₃DTPA, cuenta con puertos de entrada, salida y muestreo. Este reactor fue diseñado para simular el TPA (convencional o mejorado con ozono), así como la etapa posterior de desinfección (ozonación y/o cloración). Cuenta con un difusor tubular (5 cm de diámetro y 20 cm de largo) en la base, un aspa giratoria de velocidad múltiple controlable, y las conexiones necesarias para acoplarlo al sistema de ozonación anteriormente descrito (Figura 3.4).



Figura 3.8. Reactor piloto de 70 litros en operación (sedimentación del O₃DTPA)

3.5.2.2. Irrigación y cultivo de *Lactuca sativa* en el invernadero

Las pruebas de irrigación se llevaron a cabo en un invernadero (Figura 3.9) cultivando *Lactuca sativa* desde la germinación hasta su cosecha (120 días). Para ello también se emplearon semillas certificadas, las cuales se germinaron previamente en almácigos y una vez que las plántulas desarrollaron 3 - 4 hojas se trasplantaron a cajones de 30 cm de ancho y 250 cm de largo. En cada cajón se sembraron 10 plantas.



Figura 3.9. Invernadero experimental

El suelo utilizado era proveniente del Ajusco, sin uso previo y recomendado para la agricultura. Para cada cajón se colocaron 75 kg del suelo virgen, ocupando un volumen de 0.169 m³. La temperatura en el invernadero se mantuvo entre 10 a 25 °C.

Los tipos de agua utilizados para las pruebas de irrigación fueron:

- Agua residual cruda (ARC)
- Agua sintética
- Agua potable
- Aguas tratadas:
 - Agua residual cruda ozonada (ARC+O₃)
 - Efluente del tratamiento primario avanzado con floculante (TPAf)¹

¹ (TPAf): Tratamiento Primario Avanzado convencional utilizando floculante, empleando condiciones previamente establecidas (Rojas *et al.*, 2005): 80 mg/L de Sulfato de Aluminio y 1.0 mg/L de polímero aniónico (Prosifloc A-252).

- Efluente de TPAf ozonado (TPAf+O₃)
- Efluentes de O₃DTPA desinfectados con cloro y ozono más cloro (O₃DTPA+NaOCl y O₃DTPA+O₃+NaOCl, respectivamente)²

El agua sintética (agua potable con fertilizante) fue utilizada para simular condiciones ideales de nutrientes para los cultivos. La solución fue elaborada de acuerdo a las recomendaciones del fertilizante comercial empleado (Ultrasol Multipropósito, de SQM, Sociedad Química y Minera de Chile S.A.).

Para cada agua se emplearon dos cajones, los cuales fueron asignados aleatoriamente. El riego se efectuó tres veces a la semana; inicialmente, cada planta se irrigó con 100 mL del agua correspondiente, hasta alcanzar un volumen de 400 mL por planta al final del período de riego.

El efecto de las aguas en los cultivos fue evaluado al considerar la productividad de los mismos, midiendo la longitud de las plantas y el peso que alcanzaron al momento de la cosecha.

² Para riego, ambos tratamientos O₃DTPA+NaOCl y O₃DTPA+O₃+NaOCl incluyeron un paso de filtración intermedia antes de la desinfección, empleando arena sílica (tamaño de partícula 0.45 a 0.55 mm, coeficiente de uniformidad menor a 1.75), la cual permite atrapar partículas de 20 a 100 µm.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan y discuten los resultados obtenidos del trabajo de investigación realizado, destacando las principales contribuciones al conocimiento relativas a los efectos que el ozono tiene, en la mejora del tratamiento primario avanzado (TPA), en la evolución de la materia orgánica disuelta, y en la desinfección de aguas residuales municipales para el reúso en riego agrícola, entre otros aportes importantes.

4.1. Optimización del TPA

Uno de los principales objetivos fue evaluar el efecto del ozono al aplicarlo previo a, o durante el TPA, determinando el mejor punto de aplicación (pre-O₃TPA u O₃DTPA, respectivamente) como también la dosis requerida para su acoplamiento.

4.1.1. Tratamiento Primario Avanzado Convencional (TPA)

Inicialmente se realizaron estudios de tratabilidad del agua residual mediante el tratamiento primario avanzado empleando floculante (TPAf). Sin embargo, se encontró que para cumplir con los límites bacteriológicos de la NOM-001-SEMARNAT-1996, se requerían de altas dosis de ozono para asegurar la disminución de coliformes fecales (44 mgO₃/L; 1000–2000 NMP/100 ml de agua) y para la eliminación de Huevos de Helminto (442 mgO₃/L; 1-5 HH/L de agua). El elevado requerimiento de ozono se atribuyó en parte a posibles reacciones del ozono con el floculante residual así como a la calidad del efluente del TPA, que incrementaron de manera considerable la demanda de ozono. Por lo anterior se decidió optimizar el TPA prescindiendo del uso del floculante e incluyendo el ozono como mejora del proceso. Así se buscó obtener altas eficiencias de remoción de sólidos suspendidos y turbiedad, para minimizar los subsecuentes requerimientos de desinfectante y hacer más viable el tratamiento del agua residual estudiado para su reúso en riego agrícola.

A continuación se presentan los resultados obtenidos del TPA (sin floculante ni ozono) aplicado al agua residual en estudio. Las remociones de turbiedad, DQO y color aparente; así como el volumen de lodos producidos en función de la dosis de coagulante (sulfato de aluminio, Al₂(SO₄)₃) se muestran en la Figura 4.1. Se puede apreciar que la dosis de 60 mg/L de Al₂(SO₄)₃ es adecuada para alcanzar una buena reducción en los parámetros evaluados, por lo que fue seleccionada para evaluar el efecto del ozono aplicado en el TPA. Esta dosis y coagulante corresponden también a los que se emplean en la planta de tratamiento de aguas residuales (PTAR) de TPA en Ciudad Juárez, Chihuahua (Carrasco y Turner, 2006).

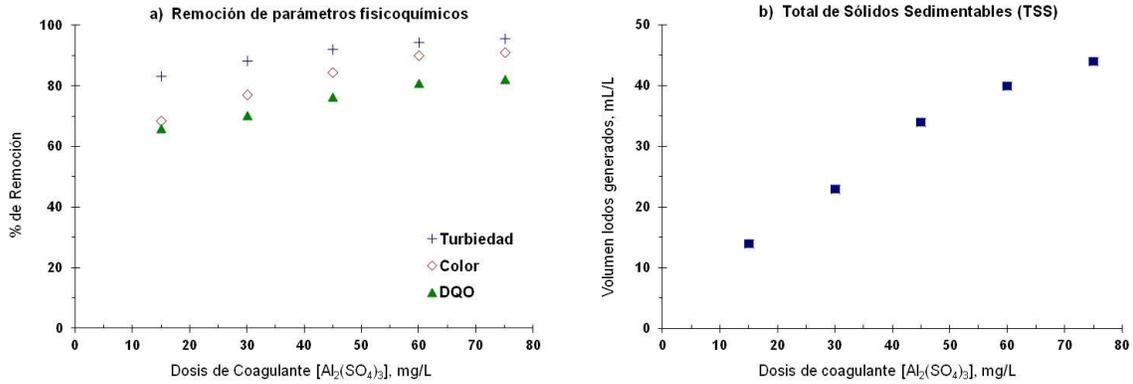


Figura 4.1. Reducción de parámetros fisicoquímicos y producción de lodos para el TPA
(Agua residual cruda: Turbiedad=316 UNT; DQO=478 mg/L; Color aparente= 1500 U Pt Co)

4.1.2. Mejora del TPA con ozono: Punto de aplicación y Dosis Óptima

4.1.2.1. Punto de ozonación: pre-O₃TPA, O₃DTPA

4.1.2.1.1. Remoción de parámetros fisicoquímicos

La Tabla 4.1 muestra la remoción de parámetros fisicoquímicos de respuesta para los puntos de aplicación investigados: pre-ozonación del agua residual (pre-O₃TPA) y ozonación durante la etapa de coagulación del TPA (O₃DTPA). Los datos se presentan para las dos dosis de ozono aplicadas (3 ó 6 mg/L). En todos los casos se emplearon 60 mg/L de sulfato de aluminio.

Tabla 4.1. Desempeño Fisicoquímico del TPA, pre-O ₃ TPA y O ₃ DTPA						
Parámetro		Tratamiento				
		TPA	pre-O ₃ TPA		O ₃ DTPA	
	[Al ₂ (SO ₄) ₃]	60 mg/L				
	[O ₃], mg/L	0 mg/L	3 mg/L	6 mg/L	3 mg/L	6 mg/L
Color aparente	% Remoción	71.6	72.3	74.6	76.1	73.9
Turbiedad		77.5	83.3	82.6	83.0	82.2
DQO		68.3	69.4	-	70.6	-
Volumen de lodos producidos	mL/L	31.0	28.7	29.7	25.5	26.5
Velocidad de sedimentación	m/min	0.111	0.120	0.126	0.139	0.146

(Agua cruda: Color aparente= 750 Pt Co; Turbiedad= 127 UNT, DQO=225 mg/L)

En los tratamientos en los que se aplicó ozono se demuestra un mejor desempeño, al obtenerse mayores remociones de color, DQO y turbiedad así como una menor producción de lodos y un incremento en la velocidad de sedimentación de flóculos.

Al realizar un análisis de varianza (ANOVA) de dos vías para los parámetros de respuesta comparando los puntos de aplicación y dosis de ozono, se evidenció que sí existen diferencias estadísticamente significativas entre ellos. Así, se concluyó que el acoplamiento del ozono en el TPA (ya sea como pre-O₃TPA y O₃DTPA) mejora el desempeño del TPA.

Al comparar los dos puntos de aplicación del ozono, el O₃DTPA es el que demuestra los mejores resultados, puesto que presenta las mayores velocidades de sedimentación junto con las menores producciones de lodos y los más altos porcentajes de remoción. En cuanto al volumen de lodos generados, se corroboró que estadísticamente el O₃DTPA resulta ser un mejor tratamiento que el pre-O₃TPA, al obtenerse un menor volumen de lodos generados ($p=0.035$) sin presentarse diferencias significativas para los demás parámetros (color, turbiedad y velocidad de sedimentación) con respecto al pre-O₃TPA. Estas tendencias resultan ventajosas para la implementación del ozono en una planta de tratamiento, ya que si existiese alguna dificultad técnica para la aplicación del ozono simultáneamente durante la coagulación (O₃DTPA), se podría emplear alternativamente la pre-ozonación de las aguas residuales (pre-O₃TPA) y lograr obtener aun así mejoras en el desempeño del tratamiento, aunque con una menor disminución en la generación de lodos, superando siempre al TPA convencional.

Al considerar las dosis aplicadas de ozono (3 o 6 mg O₃/L), tanto en el O₃DTPA como en el pre-O₃TPA, se observó que no existieron diferencias estadísticamente significativas en cuanto a la remoción de turbiedad, pero sí en las velocidades de sedimentación (5% mayor para 6 mg O₃/L; $p=0.002$), aunque con mayores generaciones de lodos (1 mL/L). En consecuencia, no se considera que la dosis de 6 mg/L produzca mejoras considerables, ya que el volumen generado de lodos es mayor y hay un ligero detrimento en la remoción de turbiedad. Por lo tanto, aplicar altas dosis de ozono previo a, o durante el TPA no es recomendable en ningún caso. Por estas razones, se concluye que las dosis menores producen mejores resultados (alta remoción de turbiedad con bajos volúmenes de lodos generados). Con esto, también se comprobó la existencia de una dosis óptima para aplicación de ozono en el TPA, y la necesidad de determinarla.

4.1.2.1.2. Cambios en la estructura de los flóculos: TPA, pre-O₃TPA y O₃DTPA (Microfotografías de lodos sedimentados)

Teniendo en cuenta que se obtienen mejores resultados al aplicar dosis bajas de ozono (es decir, 3 mg/L en O₃DTPA y pre-O₃TPA), se tomaron microfotografías a sus lodos para observar los cambios que existen en los flóculos formados y diferencias que existen con respecto al TPA convencional.

A pesar de haber obtenido remociones similares de turbiedad al aplicar ozono en el O₃DTPA y pre-O₃TPA, en las microfotografías (Figura 4.2) se observó que el O₃DTPA promueve la formación de flóculos más sólidos, pequeños y compactos, en contraste con el pre-O₃TPA. En cambio, el TPA convencional, además de haber sido el tratamiento con las menores remociones y mayores volúmenes de lodos, presentó los flóculos más segregados.

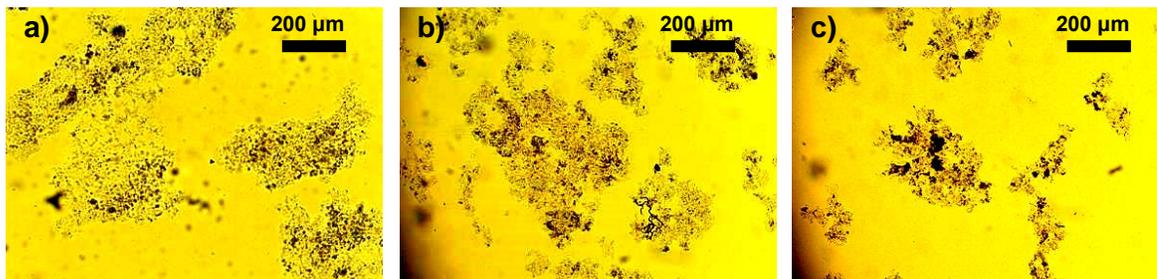


Figura 4.2. Microfotografías de los flóculos formados para los diferentes puntos de ozonación: a) TPA, b) pre-O₃TPA, c) O₃DTPA
(Todos empleando 60 mg/L de sulfato de aluminio y donde corresponde, 3mg/L O₃)

Al producirse flóculos de mejor calidad (Figura 4.2.c) en el O₃DTPA se obtienen las mayores velocidades de sedimentación (25% más rápido que el TPA convencional; 16% más que en el pre-O₃TPA) y menores volúmenes de lodo (18% menos que en el TPA convencional; 11% menos que el pre-O₃TPA), como se presentó en la Tabla 4.1. Estas observaciones sugieren que el empleo del ozono durante la coagulación modifica la manera en que los flóculos se forman, posiblemente incrementando la fuerza de los enlaces entre los coloides desestabilizados, al ocasionar cambios en la materia orgánica de las aguas, y mejorando el uso y eficiencia del coagulante aplicado.

4.1.2.1.3. Cambios en los espectros UV-Vis y distribución del tamaño de partícula en los efluentes de tratamiento

Al analizar los efluentes mediante espectroscopia UV-Visible, se aprecia que el O₃DTPA es el tratamiento que exhibe las más bajas absorbancias del espectro (Figura 4.3.a), particularmente en la región de 280 a 310 nm, lo que evidencia que en este caso se obtiene una mejor remoción del material orgánico de las aguas. En la región superior a 310 nm y zona visible ($\lambda > 400$ nm) se observa una tendencia muy similar para los espectros de los efluentes del O₃DTPA y TPA convencional. En el caso del pre-O₃TPA, su espectro se encuentra ligeramente superior a ambos en toda la región del espectro (Figura 4.3.b), lo cual indica que los cambios en las estructuras orgánicas presentes en los efluentes dependen del punto de aplicación del ozono. Esto implica que al acoplar el ozono (previo a, o durante el TPA), a pesar de obtener un desempeño similar en cuanto a remociones de parámetros fisicoquímicos, los mecanismos de oxidación son diferentes para cada uno de ellos.

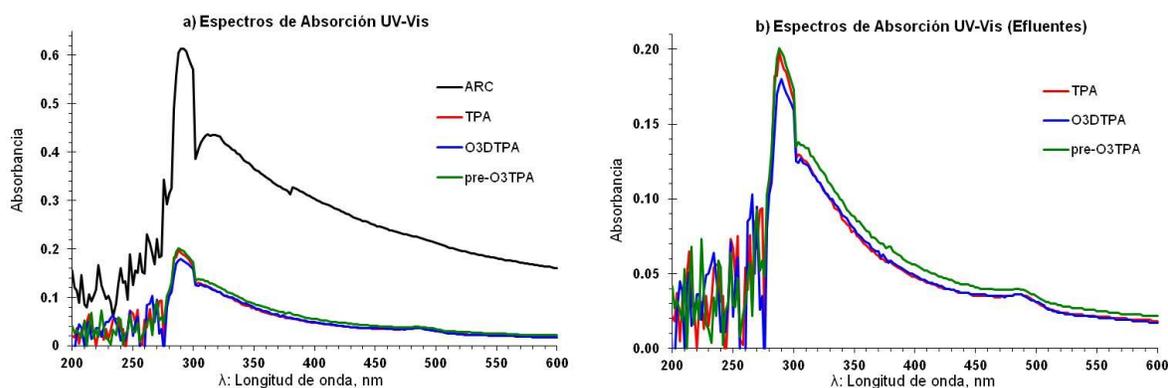


Figura 4.3. Espectros de absorción UV-Vis del agua residual cruda y de los efluentes TPA (60 mg $Al_2(SO_4)_3/L$), pre- O_3 TPA y O_3 DTPA (60 mg $Al_2(SO_4)_3/L$ con 3 mg O_3/L)

Por otra parte, se analizó la distribución de tamaño de partícula (DTP) para el agua residual cruda y los diferentes efluentes (del TPA, pre- O_3 TPA y O_3 DTPA) a las mismas dosis que en el caso anterior (60 mg $Al_2(SO_4)_3/L$ y 3 mg O_3/L). Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 4.2 y Figura 4.4.

Tabla 4.2. Distribución de Tamaño de Partícula para los Puntos de Aplicación de Ozono					
Parámetro	Unidad	Agua o Efluente			
		ARC	TPA	pre-O_3TPA	O_3DTPA
d_{10}	μm	0.735	0.632	0.650	0.648
d_{25}		0.871	0.677	0.711	0.706
d_{50} , (mediana)		1.613	0.758	0.804	0.793
d_{75}		4.559	1.015	0.970	0.900
d_{90}		6.599	4.053	4.632	1.290
Media aritmética (MA)		3.292	1.699	1.758	1.149
Moda		0.875	0.699	0.783	0.757
Desviación estándar, (DE)		4.237	2.612	2.655	1.460
Coefficiente de variación, (CV)	%	129	154	151	127
Índice de distribución de partículas, (IDP)	-	3.635	4.513	4.953	0.810
Volumen total de partículas	$\mu m^3 ml^{-1}$	8.14×10^8	9.89×10^4	3.61×10^6	3.57×10^6

Como se esperaba, los efluentes de todos los tratamientos primarios poseen valores de distribución de tamaño de partícula menores que los del agua residual cruda.

Sin embargo, las diferencias que ocurren entre dichos efluentes reflejan los cambios que ocurren en la DTP como resultado de la aplicación del ozono en los puntos de aplicación estudiados, así como los grados de remoción para cada tratamiento.

Comparados con el TPA, se aprecia que para los valores d_{10} , d_{25} y d_{50} (mediana) los tamaños de partícula son mayores cuando se aplica ozono, independientemente del punto de aplicación, y que en estos casos no existe mayor diferencia entre el pre- O_3 TPA y O_3 DTPA. Este fenómeno evidencia la microfloculación a causa del ozono puesto que se demuestra la aglomeración de las partículas coloidales más pequeñas. Este efecto se ve ligeramente más pronunciado en el caso del pre- O_3 TPA, en donde la única interacción del ozono es con la materia orgánica de las aguas.

Para los valores de d_{75} , se encontró que el tratamiento O_3 DTPA es el que posee los menores tamaños de todos los efluentes, seguido del pre- O_3 TPA, lo cual representa mejores remociones de material suspendido al aplicar ozono, resultando en un efluente de calidad superior que el que se obtiene con el TPA convencional.

Sin embargo, en el caso del d_{90} , el valor del pre- O_3 TPA ($4.632 \mu\text{m}$) resulta un poco mayor que el del TPA ($4.053 \mu\text{m}$), y esto se puede deber a la aglomeración de partículas ocasionada por algún mecanismo de polimerización que podría originarse a partir de reacciones entre la materia orgánica y el ozono, generando algunas partículas de mayor tamaño pero de baja densidad que no son capaces de sedimentar por gravedad durante el pre- O_3 TPA. A pesar de ello, esto no impide que este tratamiento tenga un mejor desempeño que el TPA convencional en cuanto a la remoción de parámetros fisicoquímicos, tal y como se expuso en la Tabla 4.1.

En cambio, para el O_3 DTPA no se observó este comportamiento en el d_{90} , y su valor es considerablemente menor ($1.290 \mu\text{m}$) que en los otros dos efluentes, lo cual evidencia que con este tratamiento se logra mejorar la calidad del efluente en todos los parámetros estudiados y aquí presentados. Sin embargo, es aún más interesante este resultado, pues indica la ocurrencia de otros mecanismos al aplicar el ozono conjuntamente con el coagulante durante el TPA. De esto, se intuye que es muy probable que en el caso del O_3 DTPA, en adición a la microfloculación que se observa en el pre- O_3 TPA, exista un mecanismo de interacción entre el ozono y los iones del coagulante aplicado, el cual se discutirá más adelante (Sección 4.3.4.1).

Por otra parte, al analizar el tamaño de partículas conviene evaluar también la amplitud de la distribución. De todos los efluentes, el O_3 DTPA es el que presenta la

distribución más uniforme y agrupada. Su índice de dispersión de las partículas (IDP o span, definido como: $IDP=(d_{90}-d_{10})/d_{50}$), es más de cinco veces menor que el del TPA convencional, y hasta más de seis veces menor que el del pre-O₃TPA. El IDP da una idea de que tan extendida está la distribución del tamaño de partícula para cada muestra, por lo que las partículas remanentes en el O₃DTPA poseen una variación de tamaño menor. Los menores valores también se obtienen en el O₃DTPA para la media aritmética (MA), desviación estándar (DE), y el coeficiente de variación obtenido (definido como: $CV=DE/MA*100$). La mayoría de las partículas remanentes en el efluente del O₃DTPA se encuentran muy cercanas a 1 μm. Estas diferencias y tendencias entre los efluentes se pueden apreciar en la Figura 4.4.

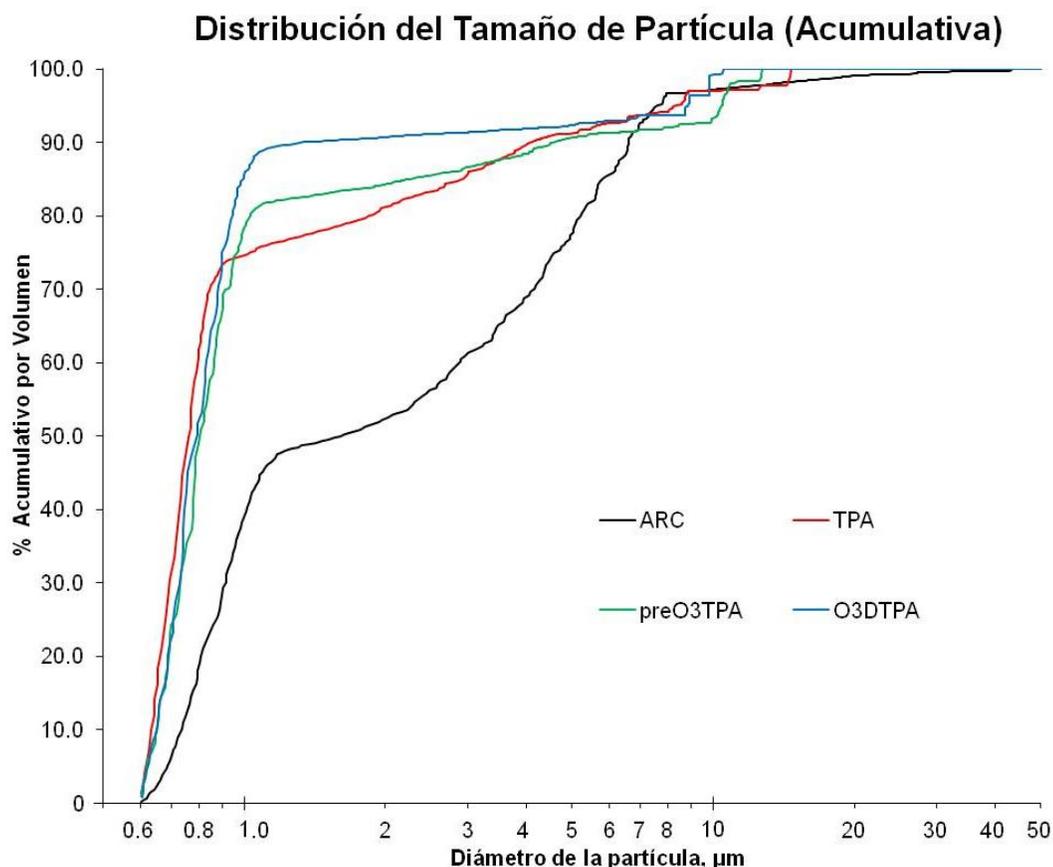


Figura 4.4. Distribución acumulativa del tamaño de partícula

En la Figura 4.4 se aprecia que es en el O₃DTPA donde se logra la mejor remoción de partículas mayores (alcanzándose mucho antes el valor de d_{90}), debido a una sedimentación mejorada. También se observa que el ozono en el pre-O₃TPA y O₃DTPA ocasiona aglomeración de las partículas más pequeñas hasta 0.9 μm. La moda de estos dos efluentes también resulta un poco más elevada que la encontrada para el TPA (Tabla 4.2). De igual manera, el volumen total de las partículas de los efluentes ozonados es similar entre ellos, pero casi dos órdenes de magnitud mayores que el del tratamiento convencional.

Estos resultados son concordantes con los presentados por la Asociación Internacional del Ozono (IOA, 2006) para la pre-ozonación de las aguas naturales, donde también ocurrió el desplazamiento en la distribución del tamaño de partícula a diámetros mayores, produciendo también un incremento en las tasas de sedimentación de los lodos.

Adicionalmente, la aglomeración de las partículas coloidales ocasionado por la microfloculación durante la ozonación ocasiona una reducción del área superficial de las mismas. En consecuencia, también se ve disminuida la carga superficial de las partículas, generando que el potencial z se acerque más a cero. Este efecto en el potencial z fue corroborado y demostrado para el O₃DTPA por Valdés (2011). Estos fenómenos facilitan la desestabilización de la suspensión coloidal y producen mejoras en el desempeño del TPA.

Con estos resultados, se determinó que el O₃DTPA es el tratamiento que demuestra las mayores ventajas debido a su mejor desempeño como tratamiento y es por lo tanto el mejor punto de aplicación del ozono. En resumen, el desempeño superior del O₃DTPA se aduce a que las partículas originales más pequeñas se aglomeran produciendo partículas más densas y más compactas. Las partículas con mayor densidad sedimentan más rápido, mientras que las más compactas tienen una forma más cercana a una esfera, la que obviamente tiene un menor arrastre (al poseer un área superficial menor) y esto facilita y mejora la sedimentación (ver microfotografías en la Figura 4.2). Ambos efectos hacen que el O₃DTPA sea el más efectivo en remover y producir un efluente con una DTP muy cercana al límite inferior de remoción de sedimentación gravitacional (0.4 μm de acuerdo a Tchobanoglous *et al.*, 2003). A diferencia del O₃DTPA, el pre-O₃TPA no logra generar flóculos más compactos.

4.1.2.2. Optimización de la dosis aplicada de ozono en el O₃DTPA

Debido a las mejoras observadas en la remoción de materia suspendida por la aplicación de ozono durante la coagulación (O₃DTPA), se decidió emplear y evaluar el uso de menores dosis de coagulante (45 o 30 mg Al₂(SO₄)₃/L) combinadas con diferentes dosis de ozono (0, 1, 2 o 3 mg O₃/L) con el propósito de obtener un desempeño similar al del TPA convencional (60 mg/L de coagulante únicamente)¹.

¹De aquí en adelante, los tratamientos que únicamente emplearon coagulante (TPA convencional) se representan por 'TPA' seguidos de la dosis de coagulante; así, 'TPA-45' representa a un TPA donde se aplicaron 45 mg/L Al₂(SO₄)₃.

Para el O₃DTPA, se incluye la dosis de coagulante seguida de la dosis de ozono en mg/L. Así, 'O₃DTPA 30-2' implica el uso de 30 mg/L Al₂(SO₄)₃ y 2 mg/L de ozono aplicados simultáneamente durante la coagulación del TPA.

4.1.2.2.1. Reducción de la dosis de coagulante para el O₃DTPA y comparación con el TPA convencional

En la Figura 4.5 se presenta la evolución de los Sólidos Suspendidos Totales (SST), turbiedad y color aparente, con respecto al tiempo de sedimentación para cada combinación de O₃DTPA. Para comparar sus desempeños, los valores finales obtenidos (a los 20 minutos de sedimentación) de los tratamientos de TPA convencional (con 60, 45 o 30 mg/L de sulfato de aluminio) se representan con una línea horizontal. También se muestra el volumen de los lodos generados (Total de Sólidos Sedimentables, TSS) para cada tratamiento.

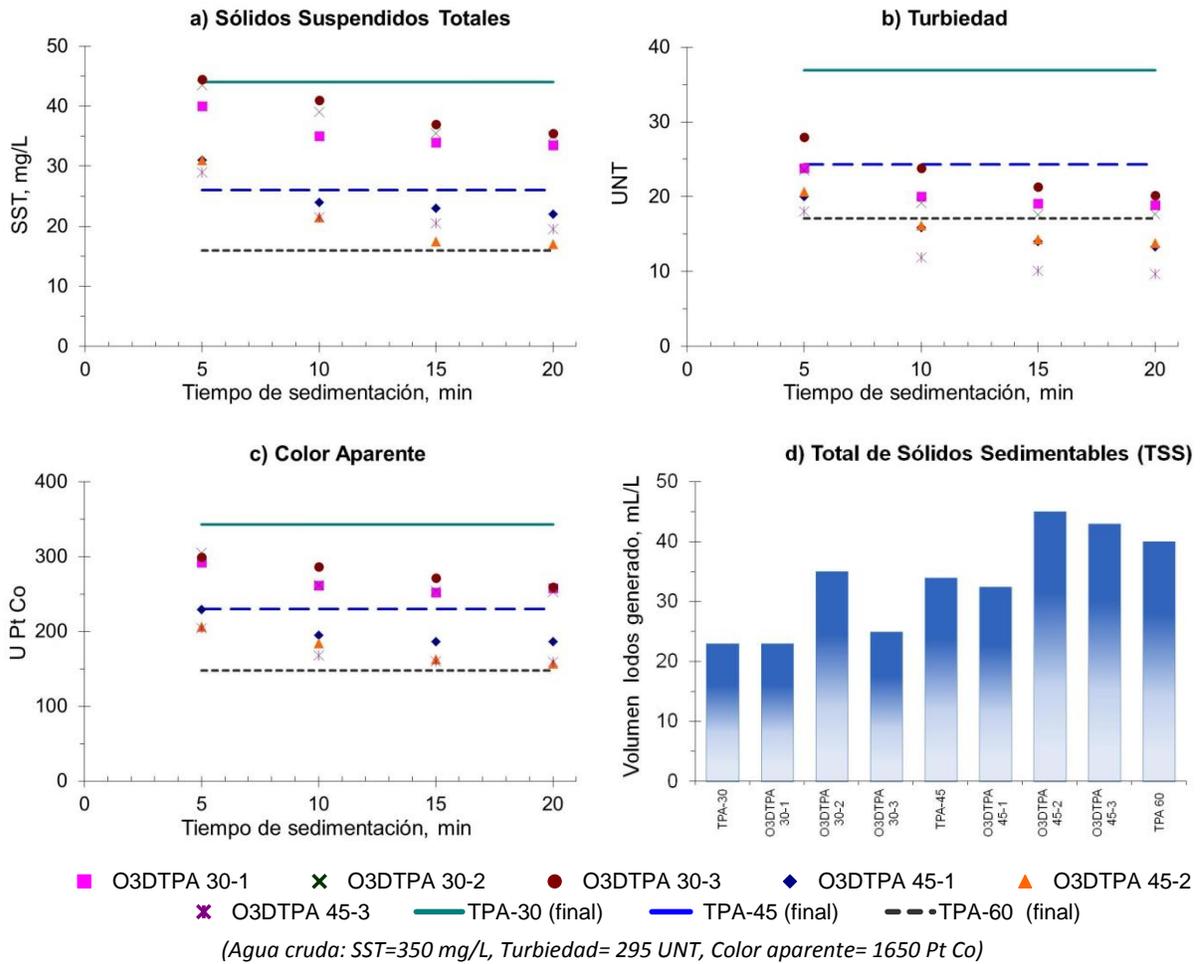


Figura 4.5. Evaluación de parámetros fisicoquímicos para los tratamientos TPA y O₃DTPA a diferentes dosis de ozono y coagulante

En las gráficas de la Figura 4.5 es claro observar las mejoras existentes para todos los tratamientos O₃DTPA, lo que evidencia que es viable reducir la dosis requerida de coagulante al aplicar ozono simultáneamente durante la coagulación. Al analizar cada parámetro se tiene lo siguiente:

a) Sólidos Suspendidos Totales (SST)

A la misma dosis de coagulante, todos los tratamientos O₃DTPA excedieron el desempeño de los TPA. Entre los tratamientos O₃DTPA y a lo largo de los tiempos de sedimentación, la mayor remoción de SST fue alcanzada por la combinación de 45 mg/L de coagulante con las tres dosis aplicadas de ozono (en orden descendente de desempeño: O₃DTPA 45-2, 45-3 y 45-1). A los 20 minutos de sedimentación, el O₃DTPA 45-2 alcanzó una remoción final de SST equivalente al TPA-60 (implicando una reducción del 25% de coagulante), mientras que también logró una remoción idéntica al TPA-45 en tan solo 8 minutos (una disminución del 67% en el tiempo de sedimentación). La misma tendencia se observa para los tratamientos O₃DTPA 30-1, 30-2 y 30-3, que superan al TPA-30.

b) Turbiedad

Respecto a la turbiedad el efecto es aún más favorable al aplicar ozono, ya que a los 20 minutos de sedimentación, los tratamientos O₃DTPA 45-3, 45-1 y 45-2 sobrepasan considerablemente el desempeño del TPA-60. Así también, los tratamientos O₃DTPA 30-2, 30-1 y 30-3 mostraron una eficacia bastante cercana a dicho tratamiento (TPA-60), lo cual implicaría una disminución del 50% de coagulante. Debido a las mayores velocidades de sedimentación, los tratamientos O₃DTPA 30-2 y 30-1 alcanzan una remoción de turbiedad equivalente a la obtenida con el TPA-45 en tan solo 5 minutos de sedimentación (esto es 75% más rápido y con 22% menos coagulante).

c) Color aparente

Para la remoción del color ocurre una tendencia muy similar que con los SST.

d) Volumen de lodos

Favorablemente, al tomar en cuenta la remoción de turbiedad y SST, se obtienen menores volúmenes de lodo en los tratamientos O₃DTPA.

Estos resultados son reflejo de las mejoras de las propiedades del flóculo al aplicar el ozono durante la coagulación. Por lo tanto, al implementar el O₃DTPA, se pueden por lo tanto tener dos opciones ventajosas:

- Si se aplica la misma dosis de coagulante que en el TPA (por ejemplo, TPA-45), con el O₃DTPA (O₃DTPA 45-3 o 45-2) se obtiene un efluente de más alta calidad (mayores remociones de turbiedad, SST y color), o bien,
- Se logra obtener el mismo desempeño que en el TPA (TPA-60) disminuyendo hasta la mitad la cantidad de sulfato de aluminio requerida en el O₃DTPA (30 o 45 mg/L), reduciendo al mismo tiempo el volumen de los lodos generados.

De esta forma, si en el futuro se llega a implementar el O₃DTPA en alguna de las instalaciones existentes en el país, se podría lograr tratar mayores volúmenes de agua (debido a menores tiempos de sedimentación requeridos), o bien, producir efluentes de mejor calidad, que sin duda traerían beneficios para la protección del medio ambiente.

4.1.2.2.2. Efecto de mayores dosis de ozono

El efecto de incrementar la dosis de ozono en el O₃DTPA se presenta en la Figura 4.6. Al aplicar dosis de ozono mayores a 2 mg O₃/L, se observa un efecto progresivamente perjudicial en cuanto a los niveles residuales de turbiedad y SST en el efluente clarificado.

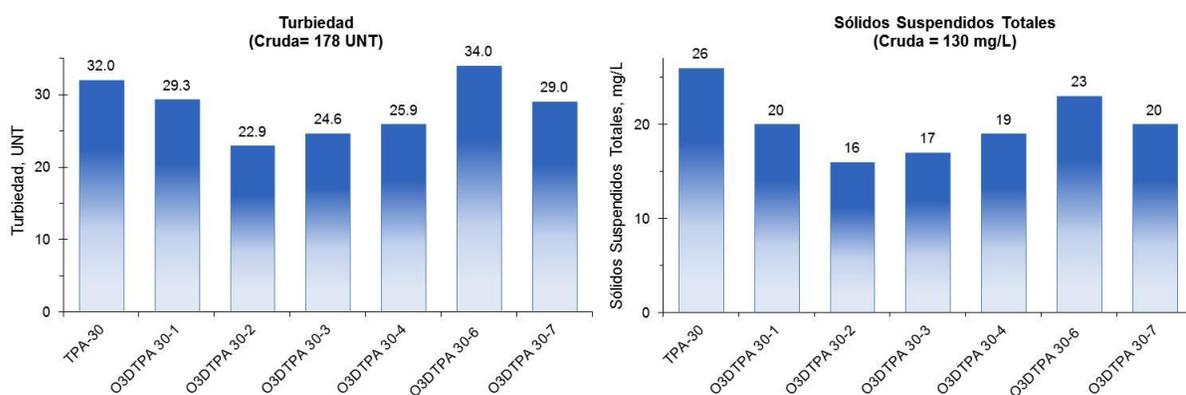


Figura 4.6. Efecto de incrementar la dosis aplicada de ozono durante el O₃DTPA

Este efecto desfavorable se puede explicar al tener en cuenta que cuando se aplican mayores dosis de ozono a las aguas, la materia orgánica presente (particulada y coloidal) se encuentra sometida a mayores grados de oxidación y degradación, con lo que se estarían produciendo un mayor número de partículas de menor tamaño, las cuales son más difíciles de sedimentar, empeorando así la calidad de los efluentes.

Por lo tanto, al aplicar ozono en conjunción con el TPA, se presentan dos fenómenos cuyos efectos son dependientes de la dosis de ozono empleada. Inicialmente, a bajas dosis, se comienzan a aglomerar las partículas coloidales como resultado de la microfloculación por ozono y por posibles procesos de polimerización de algunas especies oxidadas en las aguas. Sin embargo, al ir incrementándose las cantidades de ozono aplicadas, el ozono comenzará a romper y degradar muchos más compuestos en las aguas, produciendo un efecto contrario al deseado. Es decir, en el caso de 'sobredosificación' de ozono existirá una mayor cantidad de partículas coloidales que las que originalmente habían en el agua, requiriéndose así, dosis mayores de coagulante para poder volver a desestabilizar la suspensión coloidal.

Esto justifica y coincide con los efectos reportados en algunos estudios realizados para el caso de pre-ozonación de aguas naturales con fines potables. Por ejemplo Maier (1979), estudió la distribución del tamaño de partículas en las aguas y estableció que al aplicar 1 mg O₃ /L el número de partículas más pequeñas disminuyó y el de las más grandes incrementó. Con 2.5 mg O₃ /L reportó que este fenómeno es todavía detectable aunque en un menor grado; mientras que a dosis mucho mayores el efecto inicial fue revertido.

Finalmente, con los resultados obtenidos, se estableció que la dosis óptima y punto de aplicación del ozono corresponden a emplear 2 mg/L de ozono simultáneamente con el coagulante (ya sea 30 o 45 mg/L de Al₂(SO₄)₃). Así también, se concluye que no es necesario el empleo de floculantes poliméricos, debido a un mejor desempeño del proceso de coagulación-floculación-sedimentación en los O₃DTPA al aplicar bajas dosis de ozono.

4.1.3. Evaluación del O₃DTPA optimizado vs. TPA convencional

Para los tratamientos que exhibieron los mejores resultados (TPA-60; O₃DTPA 45-2 y O₃DTPA 30-2), se tomaron microfotografías de los flóculos formados a partir de sus lodos sedimentados. También se comparó la evolución de la DBO₅ del TPA-30 y O₃DTPA 30-2.

4.1.3.1. Flóculos sedimentados: TPA vs. O₃DTPA optimizados

Las microfotografías de los flóculos sedimentados para el TPA y los dos mejores O₃DTPA se muestran en la Figura 4.7.

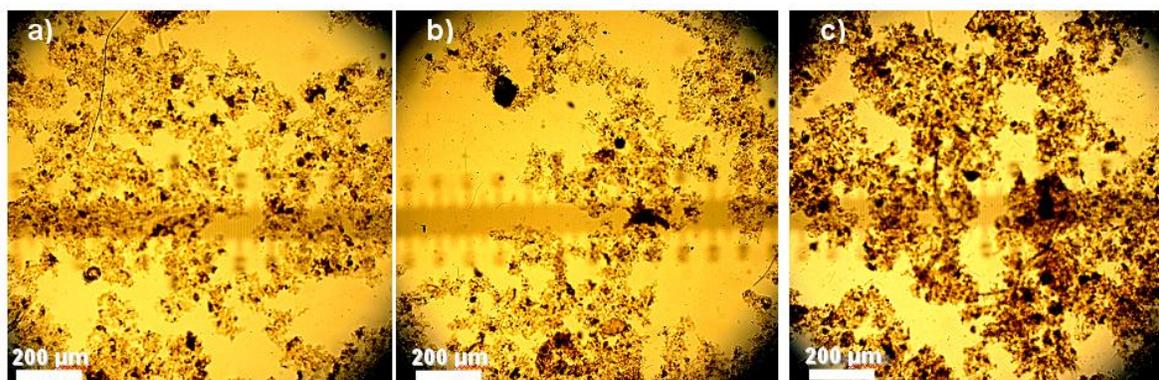


Figura 4.7. Microfotografías de los flóculos formados (TPA vs. O₃DTPA):
a) TPA-60, b) O₃DTPA 45-2, c) O₃DTPA 30-2

Se puede apreciar que en los flóculos de los O₃DTPA existen zonas más compactas. Esto es consistente con los resultados obtenidos previamente para un desempeño similar en cuanto a los niveles de remoción de parámetros fisicoquímicos y de generación de lodos. En

este sentido, y como se presentó anteriormente, el O₃DTPA 30-2 exhibió remociones de turbiedad similares que en el TPA-60, y aquí en las microfotografías se observa que los flóculos del O₃DTPA 30-2 son relativamente iguales en tamaño a los del TPA-60, pero con regiones que aparecen ser las más densas de todos (Figura 4.7.c).

4.1.3.2. DBO₅

La evolución de la demanda biológica de oxígeno para el agua residual cruda, TPA-30 y O₃DTPA 30-2 se muestra en la Figura 4.8.

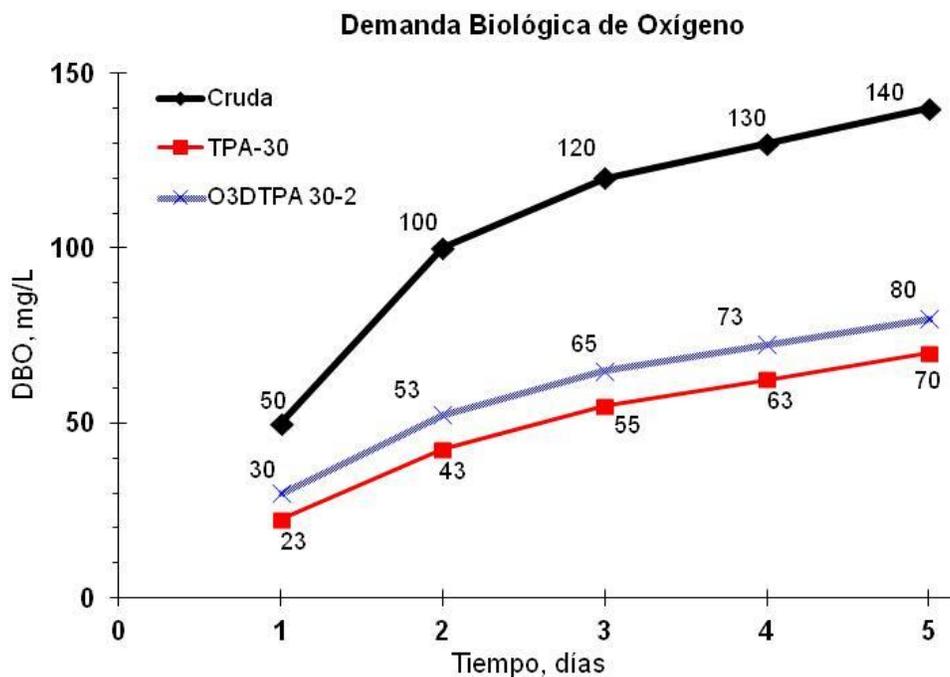


Figura 4.8. Evolución de la demanda biológica de oxígeno: TPA, O₃DTPA

En relación con el agua residual cruda, se observó una reducción del 50 % de la DBO₅ para el TPA. El O₃DTPA presentó un valor de DBO consistentemente superior en 10 mg/L más de que el TPA, a lo largo de los días 2 a 5; evidencia de que a pesar de ser una dosis relativamente baja de ozono (2 mg/L), ocurre cierta conversión de la materia orgánica no biodegradable que al oxidarse tiene como resultado un aumento de casi 15% en la DBO₅. Ventajosamente, esto implica que el efluente del O₃DTPA resulta ser más biodegradable que el del TPA convencional (es decir, parte de la DQO original fue convertida a DBO).

Para propósitos agrícolas, la NOM-001-SEMARNAT-1996 establece una DBO₅ máxima de 75 y 150 mg/L (promedio máximo mensual y diario, respectivamente) si las aguas son dirigidas a embalses, o 150 y 200 mg/L si van a ríos. El valor obtenido para el O₃DTPA 30-2 se encuentra ligeramente por encima del menor de estos límites, con una DBO₅ de 80 mg/L. Sin embargo, posteriormente se corroboró que después del tratamiento de desinfección y filtración, los valores de DBO₅ no superaron los 45 mg/L (determinado por Velázquez, 2011).

4.1.4. Transferencia de Ozono en el O₃DTPA

Se realizó un balance global de ozono en fase gas para establecer la eficiencia en cuanto a la transferencia de ozono en el sistema O₃DTPA utilizado. En la Tabla 4.3 se presentan los valores correspondientes a dicho balance.

Tabla 4.3. Transferencia de Ozono durante el O₃DTPA					
Parámetro	Unidad	O₃DTPA			
		30-4	30-3	30-2	30-1
Total de O ₃ aplicado	mg	4.00	3.00	2.00	1.00
Total de O ₃ purgado		1.27	1.25	0.53	0.34
Total de O ₃ transferido		2.73	1.75	1.47	0.66
Eficiencia de transferencia	%	68.3	58.3	73.5	66.0

A pesar de tratarse de aguas residuales crudas, en todos los casos las eficiencias de transferencia son moderadas, pues se encuentran entre 55 a 75%. Por ejemplo, para la dosis óptima de ozono (2 mg/L), únicamente se transfirieron 1.47 mg al litro de agua al que se le aplicó. Esto se debe a que en el sistema de jarra modificada utilizado el ozono es aplicado por arriba de la paleta giratoria y con el vortex formado durante la agitación rápida durante la coagulación, parte del ozono no llega a estar en contacto con el agua. Por lo tanto las eficiencias de transferencia se verían considerablemente mejoradas si se lograra aplicar el ozono en la base de las jarras.

A mayor escala, se recomendaría utilizar un inyector del tipo venturi (Mazzei), pues con este se logran obtener transferencias de hasta el 99 % del ozono aplicado, además de un flujo turbulento que sería útil para la coagulación. En la práctica, esto también implicaría una disminución en los costos de operación.

4.2. Desinfección del efluente de O₃DTPA optimizado

El objetivo principal en esta etapa fue establecer una dosis óptima de ozono para asegurar niveles adecuados de desinfección (cumpliendo los parámetros microbiológicos establecidos en la NOM-001-SEMARNAT-1996, respecto al contenido de Coliformes Fecales, CF, y de Huevos de Helmintos, HH) y una baja dosis de cloro para mantener un efecto de desinfección residual. Después de haber realizado algunas pruebas preliminares, y con el objeto de proponer un tren de tratamiento efectivo, las condiciones optimizadas del O₃DTPA (45-2 y 30-2) y TPA-60 se utilizaron para llevar a cabo los estudios de desinfección.

4.2.1. Pruebas Preliminares de Tratamiento

Las pruebas preliminares de desinfección se realizaron aplicando directamente ozono al agua residual cruda y al efluente del TPAf (empleando floculante). Las concentraciones de los diferentes microorganismos estudiados se muestran en la Tabla 4.4. Cabe destacar la presencia de *Vibrio cholerae*, *Salmonella typhi*, *Huevos de helminto* y protozoarios (*Giardia sp.*) en el agua cruda y en algunos casos aún después de los tratamientos O₃ y TPAf.

Tabla 4.4. Resultados Microbiológicos de las Pruebas Preliminares de Desinfección					
Parámetro	Unidad	Agua o Efluente			
		ARC	¹⁾ ARC + O ₃	²⁾ TPAf	³⁾ TPAf + O ₃
Coliformes Totales	NMP /100 mL	5.2x10 ⁸	8.5x10 ³	5.0x10 ⁵	ND
Coliformes Fecales		4.0x10 ⁸	5.0x10 ³	2.0x10 ³	ND
<i>Vibrio cholerae</i>		3.6x10 ⁸	3.5x10 ³	ND	ND
<i>Salmonella typhi</i>		4.5x10 ⁸	1.1x10 ⁴	ND	ND
Huevos de Helminto	N° org/ L	20	1	4	1
<i>Giardia sp.</i>	Quistes /100L	presentes	ausentes	presentes	ND

ND: No detectados; ¹⁾ ARC + O₃: Ozonación directa del ARC, dosis aplicada: 442 mg O₃/L (36.8 mg O₃/min por 60 min);

²⁾ TPAf: TPA con floculante: 80 mg/L Al₂(SO₄)₃ y 1.0 mg/L de polímero aniónico (Prosifloc A-252);

³⁾ TPAf + O₃: combinación de ¹⁾ y ²⁾ (TPAf seguido de O₃)

Debido a la elevada carga orgánica que presenta, la ozonación directa del agua residual requiere la aplicación de muy altas cantidades de ozono para lograr niveles de desinfección aceptables. Por ejemplo, fue necesario aplicar 442 mg O₃/L para eliminar completamente a *Giardia sp.*

Cuando la ozonación fue precedida del TPAf (TPAf + O₃) los requerimientos de ozono son significativamente menores y la calidad microbiológica del efluente mejora en gran medida, ya que en la mayoría de los indicadores microbiológicos no se detectaron organismos. Los resultados para la desinfección mediante el TPAf + O₃ muestran que el 100% de destrucción de todas las bacterias se alcanzó a los 15 minutos de aplicación (110 mg O₃/L), tiempo en el que se removieron los CT. *Vibrio cholerae* se removió en menos de 10 min (74 mg O₃/L); los CF en 6 min (44 mg O₃/L) y *Salmonella typhi* no se detectó a partir de 2 minutos de ozonación (15 mg O₃/L).

Tomando en cuenta la características microbiológicas del agua residual cruda, es necesario lograr una inactivación de microorganismos patógenos entre 4 y 5 log. A pesar de lograr cumplir los requerimientos de desinfección con el TPAf + O₃, las dosis necesarias de ozono hacen que este tratamiento de las pruebas preliminares no sea atractivo. El elevado requerimiento de ozono que aún presenta el efluente del TPAf se atribuye a interacciones o reacciones de oxidación que posiblemente se presentan con el floculante (con los grupos amida). A continuación se presentan los resultados de desinfección para los efluentes optimizados de TPA que emplearon únicamente coagulante y ozono (tratamientos O₃DTPA).

4.2.2. Desinfección con O₃DTPA optimizado y TPA-60

Para minimizar la carga orgánica y mejorar el uso del ozono como desinfectante del agua residual, en este trabajo se decidió evaluar como etapa de desinfección la combinación ozono-cloro para el efluente del tratamiento primario mejorado con ozono (O₃DTPA). Así, se buscó obtener mejores resultados y mantener un efecto residual (con el cloro), minimizando también la formación de subproductos de desinfección. Los resultados para las concentraciones de coliformes fecales (CF) y helmintos (HH) obtenidas en las aguas tratadas se presentan en la Tabla 4.5.

La concentración inicial de CF en el agua residual cruda (ARC) corresponde a 4.9×10^7 UFC/100 ml. La NOM-001-SEMARNAT-1996 establece un límite máximo de hasta 1.0×10^3 UFC/100 mL por lo que se requiere una reducción 5 log. Con los dos tipos de tratamiento primario empleados (TPA, O₃DTPA) se consigue lograr una reducción 1 log.

Para cumplir con la norma, al utilizar el TPA convencional (TPA-60) es necesario aplicar 2 mg/L NaOCl y un tiempo de contacto de 5 minutos, o alternativamente, 20 mg/L de ozono. En el caso del tratamiento O₃DTPA 30-2 se puede utilizar una combinación de 5 mg/L de ozono seguido de 1 mg/L NaOCl con un tiempo de contacto de 10 minutos, o bien 10 mg/L de ozono, seguidos por 1 mg/L NaOCl por 5 minutos. En aquellos casos donde no se detectaron coliformes, se asume que la dosis de desinfectante estuvo en exceso.

Tabla 4.5. Capacidad de Desinfección de los Tratamientos Estudiados							
Agua o Efluente	Desinfectante			Residuales		Coliformes Fecales, UFC/100 mL	Huevos de helmintos, N° org/ L
	Dosis O ₃ , mg/L	NaOCl		Ozono residual, mg/L	Cloro residual, mg/L		
		Dosis, mg/L	Tiempo de contacto, min				
ARC	-					4.9 x 10 ⁷	8-11
TPA-60	0	0		-	-	2.9 x 10 ⁶	3-6
		2	5		0.15	5.0 x 10 ²	
		3			0.20	0	
		4			0.24	0	
	5	2	30	0.04	0.30	0	2-3
	10	0		0.09	-	5.0 x 10 ³	
20	0		0.09	-	1.0 x 10 ³		
O ₃ DTPA 45-2	0	0		-	-	7.8 x 10 ⁶	3-4
		5	30		0.46	0	
		10			0.80	0	
	5	2	30	0.05	0.14	0	1-3
		5			0.20	0	
	10	2	30	0.10	0.14	0	
5		0.20			0		
O ₃ DTPA 30-2	0	0		-	-	6.5 x 10 ⁶	4-5
	2	0		0.02	-	3.8 x 10 ⁶	
		1	5		0.08	1.7 x 10 ⁵	
		2	30		0.13	0	
	5	0		0.04	-	6.5 x 10 ⁵	4-6
		1	5		0.09	3.6 x 10 ⁴	
			10		0.07	2.0 x 10 ¹	
	10	0		0.11	-	2.6 x 10 ⁴	4-5
1		5	0.16		1.0 x 10 ¹		
		10	0.08		0		

Las dosis de ozono aplicadas son consistentes con aquellas reportadas para la de desinfección de efluentes secundarios y cumplir con la norma internacional de reúso de aguas para riego (WHO, 2006; que también establece un máximo de 1000 CF/ 100 mL). Por ejemplo, Liberti y Nortarnicola (1999) reportaron una reducción de 3 log en coliformes totales al aplicar una dosis de ozono de 15 mg/L a un efluente secundario clarificado, mientras que Janex *et al.* (1999) al aplicar esta misma dosis lograron una reducción de entre

1.3 a 3.5 log en coliformes fecales, pero únicamente 0.6 a 1.5 log al aplicar 4 mg/L. Por otra parte, Xu *et al.* (2002) enfatizaron que la carga orgánica de las aguas es un factor primordial en cuanto a las dosis de ozono requeridas, ya que para lograr una inactivación de más de 3 log requirieron el uso de entre 5 a 15 mg O₃/L para efluentes secundarios, y únicamente entre 5 a 7 mg O₃/L para lograr una remoción similar en efluentes terciarios. Esta información corrobora que el esquema de tratamiento aquí propuesto puede resultar atractivo para su implementación en plantas de TPA existentes y a la vez reitera la ventaja de aplicar bajas dosis de ozono durante el tratamiento primario avanzado (O₃DTPA), pues ésta permite alcanzar altos niveles de remoción de materia suspendida, y con ello reducir los requerimientos de desinfectante debido a una menor carga orgánica en el efluente primario optimizado.

En cuanto a la reducción del contenido de huevos de helmintos, como se esperaba, la cloración no tuvo efecto considerable por su limitada capacidad desinfectante en parásitos. Por ejemplo, en el efluente de TPA convencional (TPA-60) cuando se empleó ozono como desinfectante la concentración de HH se redujo a 2 o 3 HH/L, mientras que en el efluente clorado el contenido residual de organismos era de 3 a 6 HH/L. Aunque fue claro que la disminución de HH se vio favorecida por el uso de ozono como desinfectante, la remoción de HH también depende de la eficacia del tratamiento primario avanzado (TPA u O₃DTPA), ya que en el O₃DTPA 45-2 se obtuvieron de 3 a 4 HH/L para el uso exclusivo de cloración; disminuyendo hasta 1 a 3 HH/l para el efluente ozonado. Esto demuestra que la adición de ozono para la desinfección (en dosis de 5 o 10 mg/L) mejora la remoción de dichos parásitos. Esta reducción en la concentración de HH puede ocurrir debido a la inactivación directa con el ozono, o bien debido al mayor grado de sedimentación de materia orgánica que ocurrió durante el O₃DTPA.

Por lo tanto, y en particular en cuanto al contenido de HH, al aplicar ozono durante la coagulación (O₃DTPA) se logran mejoras también en la posterior etapa de desinfección (seguido por ejemplo de cloración) a diferencia del proceso convencional (TPA), lo cual puede atribuirse a que se remueve una mayor cantidad de materia orgánica que demanda ozono y al efecto desinfectante intrínseco de este oxidante. Cuando se empleó ozono como desinfectante, se puede asumir que éste fue inmediatamente consumido por el agua residual, puesto que todas las concentraciones de ozono disuelto (residual en fase líquida) estuvieron alrededor de 0.05 mg/L cuando se aplicaron 5 mg O₃/L, y de 0.10 mg/L para los casos donde se aplicó 10 y 20 mg O₃/L.

Respecto a los tratamientos que emplearon O₃DTPA 30-2, se alcanzó una remoción similar de HH que la que se logró con el TPA-60 más cloración, lo cual representa el uso de

una dosis menor de coagulante. También debe notarse que la mayoría de los tratamientos cumplieron con la NOM-001 para irrigación restringida (se establece un máximo de 5 HH/L). Sin embargo, para el uso de riego no-restringido (requiriendo un máximo de 1 HH/L), se recomienda un ligero incremento en la dosis del coagulante en el O₃DTPA (puesto que algunos de los tratamientos O₃DTPA 45-2 sí cumplieron con la norma de riego no restringido); o incrementar las dosis aplicadas de ozono durante la desinfección. Alternativamente una etapa adicional de filtración posterior puede ser implementada, la cual sería también beneficiada por las aplicaciones de ozono realizadas, puesto que se verían incrementos en la duración de las corridas o en el número de ciclos de filtración.

Asimismo, se encontró que para la desinfección una menor dosis de cloro con un mayor tiempo de contacto puede resultar ser más benéfica, luego de una ozonación apropiada (5 o 10 mg O₃/L). En su caso, las dosis aplicadas de cloro fueron pequeñas, únicamente con el objetivo de minimizar la dosis de ozono requerida para lograr la desinfección adecuada y mantener un efecto residual en las aguas tratadas.

Es importante señalar que la cloración ayuda a evitar la posible re-activación o crecimiento de microorganismos, ya que en México, en algunas regiones de riego el tiempo que puede transcurrir entre el tratamiento o salida de las aguas de las PTARs y su destino final para el riego agrícola es de más de 24 horas después de haber terminado su tratamiento (Jiménez *et al.*, 1999). Basado en los resultados obtenidos, los niveles de cloración empleados son apropiados para mantener residuales adecuados. En el caso del TPA-60 los residuales de cloro van de 0.15 a 0.30 mg/L, para el O₃DTPA 45-2 de 0.14 a 0.80 mg/L y en el O₃DTPA 30-2 de 0.7 a 0.16 mg/L. Como referencia, para agua potable, la NOM-127-SSA1-1994 establece un rango de cloro residual de 0.2 a 1.50 mg/L.

Finalmente, el uso del ozono en la desinfección también contribuye como una medida de control de la formación de sub-productos. Se reportó que para la desinfección del efluente del O₃DTPA 45-2 con las dosis aquí presentadas de cloro y sus combinaciones con ozono se logra reducir la formación de trihalometanos totales (THMT). Al desinfectar exclusivamente con cloro (10mg NaOCl /L) la producción de THMTs fue de 19.5 µg/L, mientras que al aplicar ozono a 5 y a 10 mg O₃/L con 5 mg NaOCl/L únicamente se detectaron 12.2 y 11.5 µg/L de THMT respectivamente (Carreón, 2009).

De esta etapa del estudio se concluye que al emplear la combinación ozono-cloro como alternativa a la cloración exclusiva en la etapa de desinfección, es posible logra un mayor grado de remoción de los indicadores de contaminación microbiológica.

4.3. Evolución de la Materia Orgánica (MO)

Hasta la fecha, ningún estudio publicado sobre aguas residuales, presenta el uso del ozono durante la coagulación, optimiza las dosis de coagulantes y ozono sin emplear floculante, ni trata de explicar las posibles razones de las mejoras del tratamiento primario por el ozono. Con los resultados presentados, en esta sección se abordan éstos aspectos originales de investigación.

Para elucidar algunas razones que hacen que el ozono logre la mejora de la calidad del efluente primario durante la coagulación (O₃DTPA), así como las ventajas que esto representa, conviene analizar los cambios que ocurren en la transformación de la materia orgánica (MO). Con la finalidad de profundizar en la investigación sobre los efectos del ozono durante su aplicación en la coagulación, se realizaron análisis de espectroscopia ultravioleta visible (UV-Vis) e infrarroja (FTIR), y el estudio de la materia orgánica disuelta (MOD) mediante su separación polar y fraccionación por tamaño molecular.

En los estudios de caracterización de la materia orgánica y la materia orgánica disuelta, el agua residual fue tratada bajo las condiciones optimizadas del O₃DTPA: 30mg Al₂(SO₄)₃ con 2mg/L O₃ durante la coagulación.

4.3.1. Remoción de Materia Orgánica Disuelta (MOD)

El contenido de COT y COD se utilizó como una medida indirecta de la MO y MOD. En la Tabla 4.6 se puede apreciar que más del 84% de la MOD es removida mediante el tratamiento primario avanzado convencional (TPA) y el mejorado con ozono (O₃DTPA). La adición de ozono durante la coagulación aumenta ligeramente la remoción porcentual de la MOD. Para el COT se obtuvo una reducción del 84.4% con el TPA, siendo esta del 89.1% para el O₃DTPA. De igual forma se tuvo una remoción del COD de 80% para el TPA y 82.5% para el tratamiento donde aplicó ozono durante la coagulación.

Tabla 4.6. Carbono Orgánico Total y Disuelto para las Aguas Estudiadas		
Agua	COT mg/L	COD, mg/L
Cruda	38.5	20.0
TPA-30	6.0	4.0
O ₃ DTPA 30-2	4.2	3.5

Por lo tanto, al comparar ambos tratamientos se observa que el O₃DTPA logra reducir un 30% más COT y un 12.5 % más COD que el TPA convencional.

4.3.2. Caracterización por Espectroscopía UV-Vis y FTIR

4.3.2.1. Espectroscopia UV-Vis

Los espectros UV-Vis para la materia orgánica (sin filtrar) de los efluentes del TPA y O₃DTPA se presentan en la Figura 4.9. En este caso, se puede apreciar que el O₃DTPA exhibe menores absorbancias a partir de los 274 nm y a lo largo del espectro hasta la región visible, lo que indica la efectividad en el tratamiento optimizado con ozono.

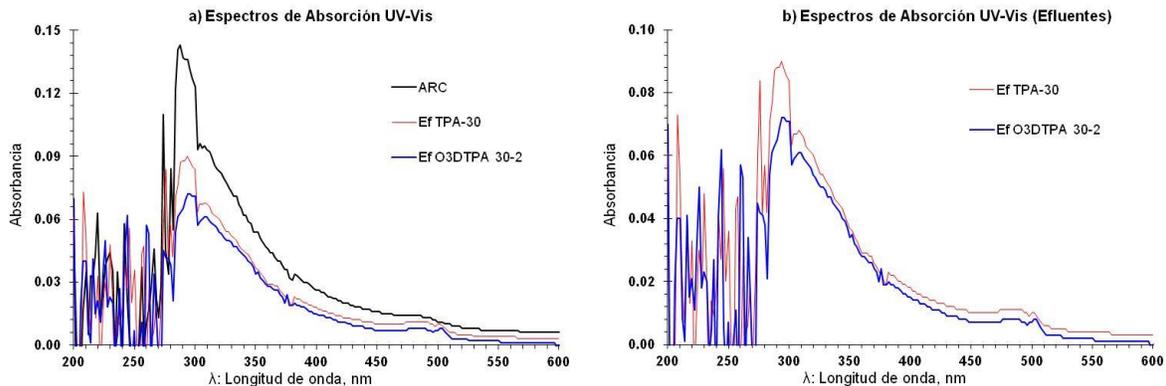


Figura 4.9. Espectros UV-Vis para el efluente optimizado de O₃DTPA vs TPA

Con respecto al efecto del tratamiento sobre la materia orgánica disuelta (MOD), en la Figura 4.10 se puede observar que al compararlo con el TPA, el espectro UV-Vis del efluente del O₃DTPA presenta un aumento en la absorbancia en el rango de 280 a 300 nm, con algunos picos en la región de 200 a 280 nm, probablemente debido a la formación de compuestos orgánicos oxigenados. Los grupos aldehídos y fenólicos se pueden encontrar dentro de estas longitudes de onda, particularmente a 270 nm, así como también compuestos que contienen grupos carbonilos (aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos, ésteres y amidas) que absorben a 293 nm (Skoog y Leary, 1994). Todos estos compuestos pueden generarse debido a la acción del ozono sobre la materia orgánica, ocasionando también un cambio en la polaridad de la MO de las aguas. Los cambios generados por el ozono al oxidar estructuras orgánicas y oxigenarlas, forman compuestos más hidrofílicos y solubles, que pueden interactuar más fácilmente con las especies y productos de hidrólisis de los coagulantes metálicos empleados, mejorando así el desempeño del tratamiento primario.

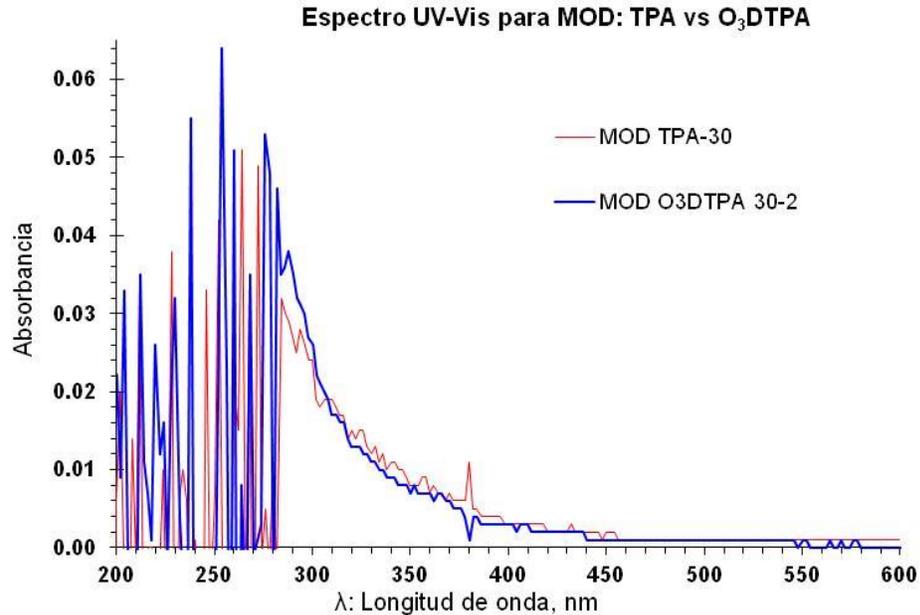


Figura 4.10. Espectros UV-Vis para la MOD: comparación del efecto del ozono

Adicionalmente, para el O₃DTPA se aprecian menores absorbancias en la región de 310 a 455 nm, y de 550 a 600 nm indicando la degradación de varias fracciones de la materia orgánica disuelta, particularmente a los 380 nm. Esta banda (380 nm) corresponde a hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP), los cuales pueden aparecer en diferentes valores de bandas de absorción del espectro UV-Vis, de acuerdo a la estructura particular de su anillo. Esta característica es útil en la identificación de los HAP, ya que se ha determinado que a 380 nm aparece específicamente la banda de absorción del antraceno (Díaz *et al.*, 2008).

Para los objetivos de este estudio y con el fin de contar con un análisis más detallado de los espectros, se utilizó un método de interpretación semicuantitativo. Para esto se calcularon las áreas bajo la curva de los espectros de absorción UV-Vis entre 200-400 nm ($A_{200-400}$) y de 400 a 600 nm ($A_{400-600}$). En la Tabla 4.7 se presentan estos valores así como los de las longitudes de onda que presentan los máximos de absorción (λ_{max}) para los efluentes estudiados mediante espectroscopía UV-Vis (Materia Orgánica Total, MOT: A. Punto de ozonación y, B. Efluente TPA vs O₃DTPA optimizado; Materia Orgánica Disuelta, MOD: C. MOD TPA vs O₃DTPA).

Respecto a la MOT, casos A y B, las bandas de absorción máxima son cercanas a $\lambda_{max}=290$ nm, correspondientes a sistemas policonjugados (constituyentes de las sustancias húmicas de las aguas). Los valores de λ_{max} son idénticos para el TPA y pre-O₃TPA, mientras que la absorbancia a λ_{max} resulta un poco menor en el O₃DTPA. Para la MOD, caso C, la λ_{max} se encuentra alrededor de los 260 nm.

Tabla 4.7. Características Absorptivas UV-Vis de la MOT y MOD: Agua Cruda y Efluentes Tratados						
Espectro UV-Vis; (Figura)		Agua	Área de absorción UV, ua·nm		λ_{max} nm	Absorbancia en λ_{max} ua
			$A_{200-400}$	$A_{400-600}$		
Materia Orgánica Total (MOT)	A. Punto de ozonación; Figura 4.3	Cruda	59.84	43.56	291	0.61
		TPA	15.18	5.97	288	0.20
		O ₃ DTPA	14.61	5.94	290	0.18
		pre-O ₃ TPA	16.01	6.92	288	0.20
	B. Efluentes TPA vs O ₃ DTPA optimizado; Figura 4.9	Cruda	10.09	2.44	288	0.14
		TPA-30	7.31	1.62	294	0.09
		O ₃ DTPA 30-2	6.22	1.10	295	0.07
Materia Orgánica Disuelta (MOD)	C. MOD: TPA vs O ₃ DTPA optimizado; Figura 4.10	Cruda	3.92	0.70	262	0.05
		TPA-30	1.68	0.27	264	0.05
		O ₃ DTPA 30-2	2.22	0.21	254	0.06

En todos los casos, al obtener los más altos valores de $A_{200-400}$ y $A_{400-600}$, se observa que el agua residual cruda absorbe la radiación UV con mayor intensidad; debido a la complejidad química de los compuestos disueltos y en suspensión presentes, que incluyen la materia orgánica y constituyentes inorgánicos (arcillas) presentes en el agua.

Al analizar y comparar el tratamiento O₃DTPA respecto al TPA, se observa que el área de absorción $A_{200-400}$, disminuye para el O₃DTPA en los efluentes correspondientes al análisis de la MOT (casos A y B). En cambio, para la MOD (caso C) se aprecia que el $A_{200-400}$ es mayor para el O₃DTPA.

La región de longitudes de onda de 200 a 240 nm corresponde principalmente a bandas benzenoideas (BZ) que destacan la presencia de ácidos húmicos en medio acuoso (Korshin *et al.*, 1997). Estas bandas representan las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ de sistemas aromáticos y enlaces conjugados cortos que requieren de mayor energía. En tanto, las bandas de absorción que ocurren de 240 and 400 nm forman parte de la banda de transferencia de electrones (TE). La intensidad de la banda TE es ampliamente incrementada por la presencia de grupos funcionales polares, mientras que la banda BZ no se ve afectada. La presencia de anillos aromáticos con grupos funcionales polares tales como hidroxilo, carbonilo, carboxilo y ésteres incrementan la banda TE (He *et al.*, 2011). Por último, la región

de 400 a 600 nm, corresponde principalmente a pares de electrones libres del oxígeno presente en grupos CO, COOH, OH (transiciones $n \rightarrow \pi^*$), al efecto bactericida de algunos compuestos (desplazamiento al rojo); y representa cadenas conjugadas largas y lineales (con enlaces sencillo-doble-sencillo-doble). De aquí es posible deducir lo siguiente en cuanto a las interacciones observadas entre el ozono y la MOT y MOD durante el O₃DTPA:

- Interacción con la MOT (casos A y B, Tabla 4.7): Al no haber incremento de la absorbancia para el O₃DTPA en la región de 200 a 400 nm (Figura 4.9), se tiene que con la materia no disuelta únicamente se observó un rompimiento de grupos benzoideos, sin mayor formación de grupos polares.
- Interacción con la MOD (Caso C): Por otra parte, para la MOD se tiene que la $A_{200-400}$ es mayor para el O₃DTPA, lo que indica que el ozono interactuó más fácilmente con la MOD convirtiéndola a grupos más oxigenados, incrementando la absorbancia en el intervalo de 280 a 300 nm (Figura 4.10), resultando en un aumento de la polaridad de la MOD y volviéndola más hidrofílica.

Estas tendencias son claras y evidentes al observar los espectros correspondientes.

En cuanto a los valores de $A_{400-600}$, éstos se reducen en todos los casos para el O₃DTPA, por lo que se presume que en este tratamiento la interacción del ozono con el coagulante resulta en una mejor sedimentación de compuestos orgánicos o sustituyentes de cadena larga, obteniéndose absorbancias ligeramente menores en esta región.

Para el pre-O₃TPA, tanto la $A_{200-400}$ y $A_{400-600}$ son mayores que para el TPA convencional, indicando que al aplicar el ozono como pre-tratamiento, éste reacciona con la materia orgánica y forma más grupos polares (CO, COOH, OH), volviéndola más soluble y permaneciendo así en el efluente.

Finalmente, también, se calcularon los valores del parámetro $SUVA_{254}$, el cual ha sido ampliamente utilizado como indicador de la abundancia de compuestos aromáticos en la materia orgánica de las aguas (Shao *et al.*, 2009), también empleado como indicador del potencial de formación de subproductos de desinfección. Los valores obtenidos para el $SUVA_{254}$ se presentan en la Tabla 4.8. De los valores de $SUVA_{254}$, se corrobora que al optimizar el TPA con el ozono, se logra reducir la carga orgánica del tipo que potencia la formación de sub-productos de desinfección en el efluente O₃DTPA en un 7.4%, valor equivalente al reportado por Carreón (2009), quien determinó la cantidad total de precursores de THMs en este tipo de efluente.

Tabla 4.8. SUVA₂₅₄ para Condiciones Optimizadas del O₃DTPA			
Agua o Efluente	Abs₂₅₄, cm⁻¹	COD, mg/L	SUVA₂₅₄, L mg⁻¹ m⁻¹
Cruda	0.151	20.0	0.76
TPA	0.075	4.0	1.88
O ₃ DTPA	0.061	3.5	1.74

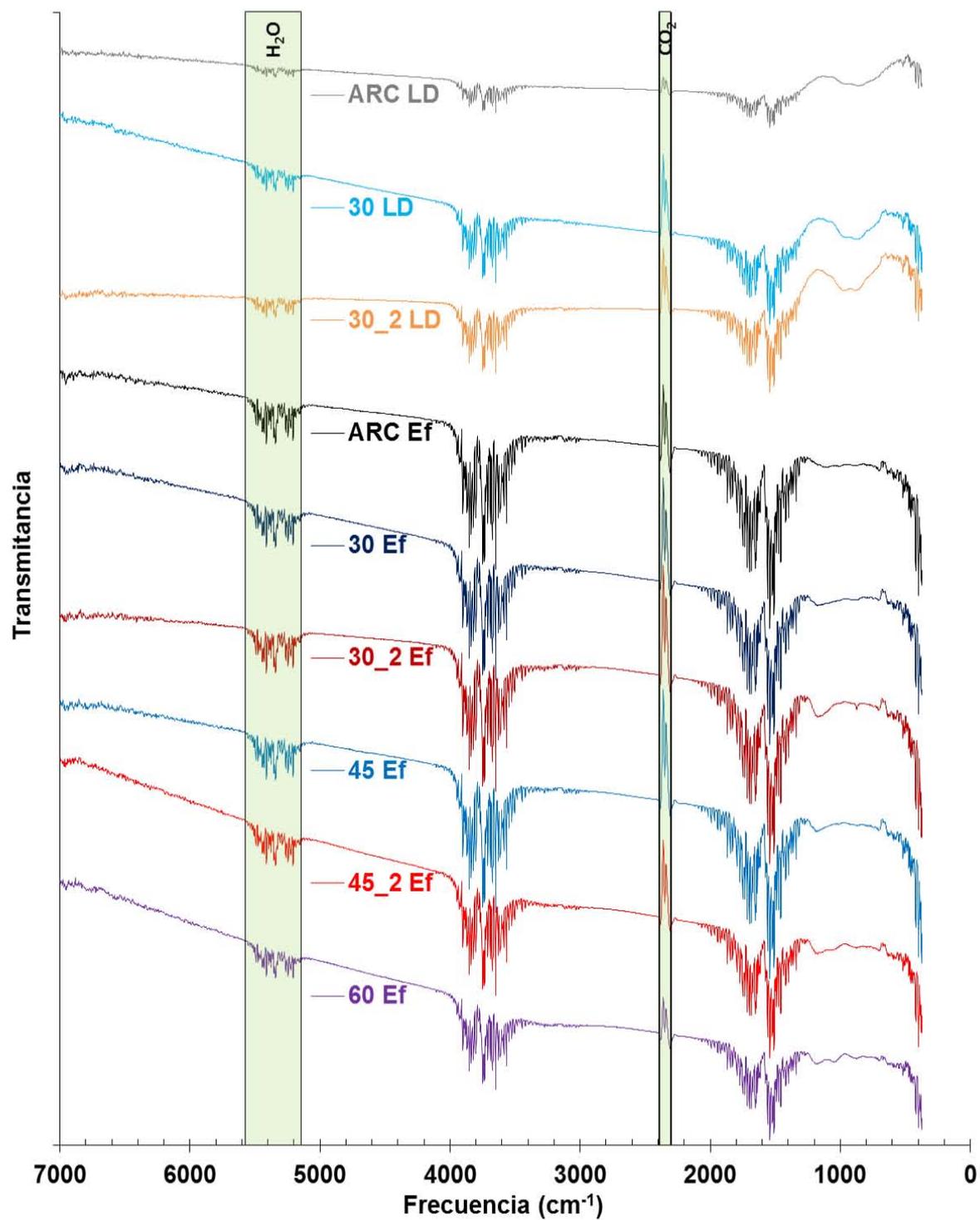
Estos resultados también son representativos de los cambios que el ozono genera en la polaridad de la MO de las aguas al hacerla más hidrofílica, puesto que se considera que la mayor parte de los compuestos con un alto potencial de formación de THMs corresponden principalmente a la fracción hidrofóbica, la cual es la mayor fuente de precursores de los subproductos de desinfección (Leenheer y Croué, 2003; Chiang *et al.*, 2009).

Así, estos datos y los espectros UV-Vis presentados apuntan el decrecimiento de aromaticidad por los procesos de oxidación de los compuestos orgánicos, por lo que se espera un menor grado de humificación y la disminución de los pesos moleculares de la materia del efluente O₃DTPA.

4.3.2.2. Espectroscopía Infrarroja de Transformadas de Fourier (FTIR)

El análisis FTIR fue realizado tanto a la materia orgánica presente en los efluentes de tratamiento primario como a los lodos generados y al agua residual cruda. La colección de los espectros vibracionales FTIR en las regiones de frecuencia cercana (7000 a 4000 cm⁻¹) e infrarroja media (4000 a 350 cm⁻¹) se muestra en la Figura 4.11. Se presentan las principales bandas de absorción y regiones de frecuencias para los grupos funcionales correspondientes en los espectros FTIR normalizados de los sobrenadantes (Figura 4.12) y lodos (Figura 4.13). La asignación de las bandas de absorción para los grupos funcionales observados en los espectros obtenidos se basó en aquellos previamente reportadas (Pernet-coudrier *et al.*, 2008; Zhang *et al.*, 2009; Droussi *et al.*, 2009; He *et al.*, 2011), y su resumen se presenta en la Tabla 4.9.

Al tratarse de muestras semejantes en su composición, las señales de los espectros presentan mucha similitud, y se puede apreciar que todos son bastante similares en la región de 7000 a 1200 cm⁻¹, lo que indica que no existe una transformación detectable para los grupos funcionales que corresponden a estas frecuencias. Sin embargo, es importante notar la existencia de algunas diferencias en los casos donde se aplicó una dosis baja de ozono durante la coagulación (2 mg O₃/L; tratamientos O₃DTPA 30-2 y 45-2).



ARC: agua residual cruda, 30: TPA-30; 30_2: O₃DTPA30-2; 45: TPA-45 ; 45_2: O₃DTPA 45-2, 60: TPA-60
 LD: Lodos (flóculos sedimentados); Ef: Efluentes (sobrenadantes)

Figura 4.11. Espectros FTIR en la región cercana e infrarroja para lodos y efluentes

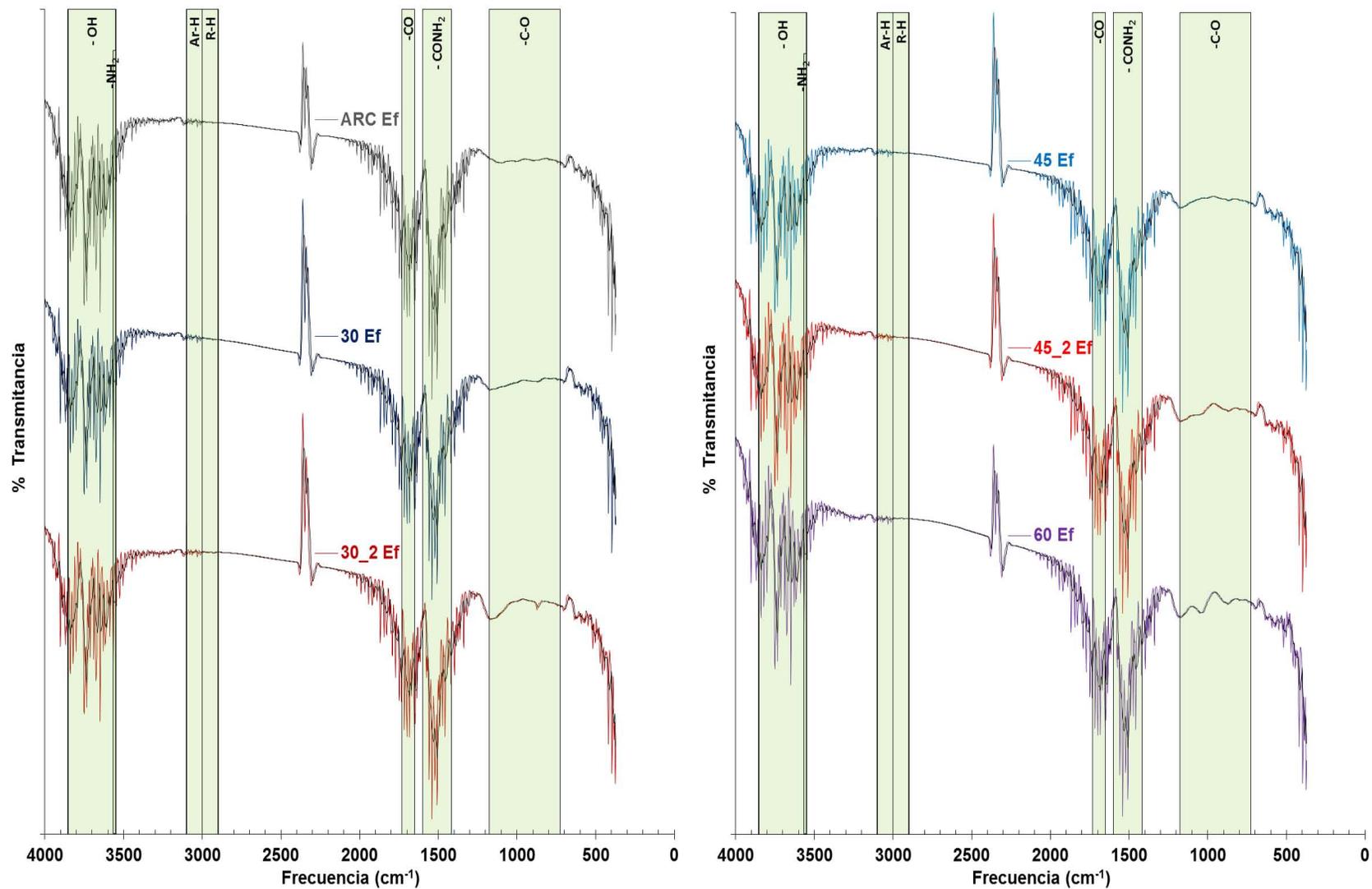


Figura 4.12. Espectros FTIR de los efluentes, mostrando las bandas y regiones de absorción de los grupos funcionales

Tabla 4.9. Identificación y Asignación de las Principales Bandas de Absorción de los Espectros FTIR de Lodos y Sobrenadantes

<i>Frecuencia, cm⁻¹</i>	<i>Grupo Funcional</i>	<i>Comentarios y Observaciones</i>
5575 - 5145	H ₂ O	Bandas de absorción específicas del agua líquida. Se debe a la humedad del ambiente y posiblemente al agua atrapada o químicamente enlazada con las sustancias húmicas existentes en las muestras.
2390 - 2300	CO ₂	Vibración activa del CO ₂ gaseoso (ambiental) a la radiación IR. Dos picos prominentes en 2362 y 2341 cm ⁻¹ correspondientes a las vibraciones de tensión asimétrica O=C=O.
3853 - 3550	— OH	Atribuida al enlace — OH de alcoholes (R-OH), fenoles (φ-OH) y ácidos carboxílicos (RCO-OH).
3567 - 3550	— NH ₂	Grupos amida y aminas, presentes en proteínas y amino azúcares. Corrobora el contenido de nitrógeno que proporciona el valor nutritivo de las aguas para su uso agrícola.
3100 - 3000	Ar — H	Absorciones débiles detectadas (ligeros picos en 3080, 3064, 3032 y 3012 cm ⁻¹), correspondientes a vibraciones de tensión del enlace — CH aromático en compuestos y estructuras aromáticas (Ar-H). Se aprecia una mayor existencia de Ar-H que de compuestos alifáticos (R-H).
3000 - 2900	R — H	Absorciones muy ligeramente observables de cadenas de hidrocarburos alifáticos saturados (R-H) como ácidos grasos, ceras y otros. Corresponden a vibraciones de: estiramiento-tensión C-H y tensiones asimétricas del metileno (-CH ₂ -) y metilos (-CH ₃) alifáticos, con bandas en 2954, 2933 y 2925 cm ⁻¹ respectivamente.
1733-1652	— CO	Grupo ceto en todas sus formas (cetona, aldehído y ácido). Destaca el pico cercano a 1700 cm ⁻¹ que es muy intenso, lo que enfatiza el carácter ácido de la materia orgánica.
1600-1417	— CONH ₂	Junto con la banda Amida I en 1698 cm ⁻¹ (tensión —CO) corrobora la flexión —NH ₂ de la banda Amida II (1558 cm ⁻¹) y la tensión del enlace C-N de la Banda Amida III en 1419 cm ⁻¹ . También se presenta una absorción bastante intensa en 1540 cm ⁻¹ , correspondiente al anión carboxilato (-COO ⁻). La banda prominente en 1508 cm ⁻¹ se adscribe a deformaciones —NH de aminas (primarias y secundarias) y amidas, de donde deriva el poder nutriente de las aguas tratadas. También se aprecia la vibración de tensión del C=C aromático en 1458 cm ⁻¹ .
1176-727	— C-O	Bandas C-O de alcoholes (R-OH) y azúcares (C _n H _{2n} O _n) que contienen un grupo carbonilo (-CO) y varios alcohol (-OH). La intensidad (en la anchura) de estas bandas es evidencia de la alta abundancia de azúcares, pertenecientes a grupos de aromáticos polisustituídos (Ar-H-ps).

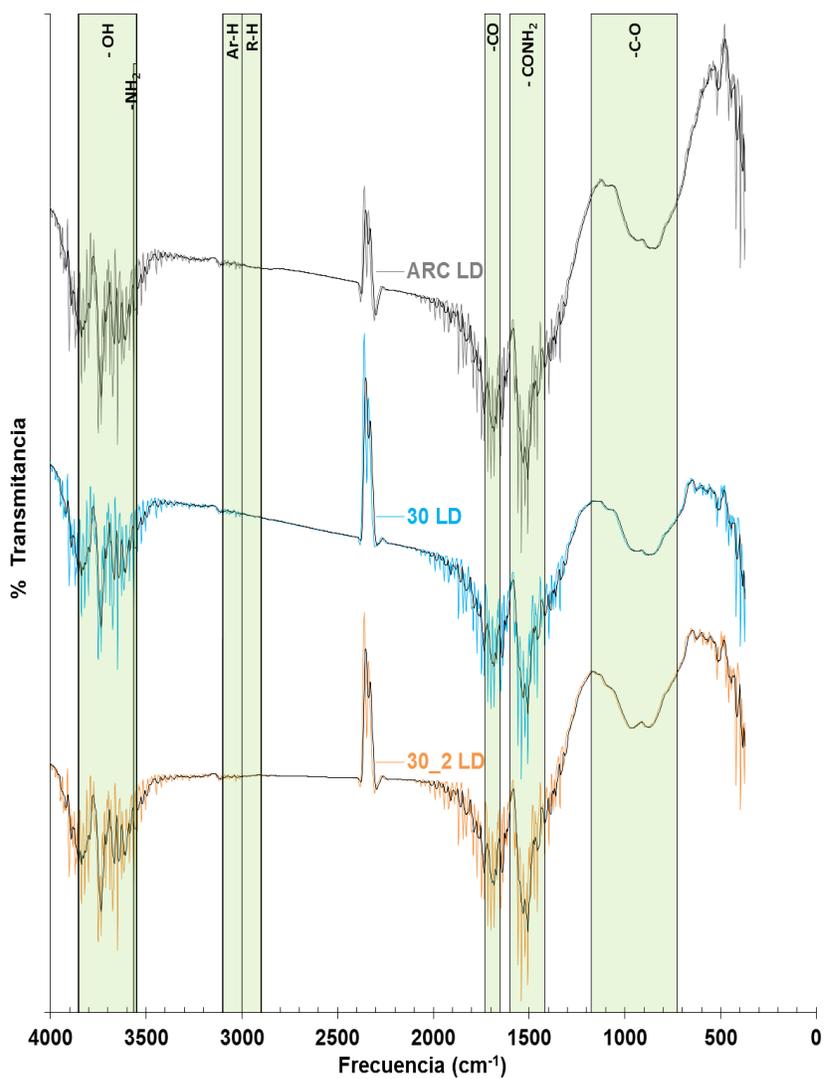


Figura 4.13. Espectros FTIR de los lodos colectados, mostrando las bandas y regiones de absorción de los grupos funcionales

En adición a las nueve regiones infrarrojas identificadas (Tabla 4.9), el grupo de bandas de absorción de 2000 a 1750 cm^{-1} se encuentra presente en todos los espectros. En esta región se presenta el conjunto típico de bandas para compuestos aromáticos polisustituidos (Ar-H-ps) es decir, estructuras con características de ácidos húmicos, y abarca absorciones para sus grupos ceto (C=O) y carboxílico (-COOH).

Sin embargo, en contraposición a lo que sería esperado, la baja absorción que se presentó en los espectros en la región de 3100 a 2900 cm^{-1} (región Ar-H) se aduce a factores de simetría molecular, ya que éstos reducen el número de vibraciones activas en el infrarrojo (cuando una molécula es simétrica, por ejemplo, O_2 , no se observa ninguna absorción en el

IR, puesto que la molécula no puede cambiar su momento dipolar). Por lo tanto, es posible deducir la presencia elevada de compuestos Ar-H-ps a partir de esta región la cual correspondería a la región de tonos de combinación armónicos o sobretonos.

Por otra parte, al evaluar el efecto que tiene la ozonación durante la coagulación, se tiene que ésta produce algunos cambios sutiles en la materia remanente en los efluentes O₃DTPA, tal y como se evidencia en las intensidades de absorción en los espectros (Figura 4.12). Comparando los tratamientos primarios mejorados con sus contrapartes sin ozono (O₃DTPA 30-2 vs TPA-30 y O₃DTPA 45-2 vs TPA-45), se aprecian mayores absorciones en el espectro FTIR en los tratamientos ozonados para las regiones de 1176-1100 cm⁻¹ y de 920 a 850 cm⁻¹.

Para la región de banda ancha de 1176 a 1100 cm⁻¹, corresponde a una inflexión del grupo sulfónico (-SO₃H) en 1176 y 1155 cm⁻¹, asociado a anillos aromáticos carboxilados. A esta región se le ha asignado la presencia de bandas características para el -SO₃H, correspondiendo la vibración en 1180 cm⁻¹ a la vibración de tensión O=S=O (Li *et al.*, 2012). Los compuestos que contienen el grupo sulfónico son metabolitos (productos de degradación) de agentes surfactantes (alquil sulfonados lineales, ASL) y se observan con mucha frecuencia en aguas residuales municipales (Tabor y Barber, 1996). Los picos presentes en 1176 y 1155 cm⁻¹ son más evidentes en los tratamientos de coagulación que demostraron mayor eficacia en cuanto a la remoción de sólidos suspendidos (O₃DTPA 30-2 y 45-2, así como TPA-60). Se estableció que los grupos sulfo detectados son provenientes de los detergentes presentes en el agua residual, ya que éstos no aparecen en los lodos. También, se aduce el incremento en su concentración a la liberación de los mismos al sedimentar parte de la materia presente en las aguas. Es interesante observar la similitud de los espectros de los efluentes ozonados con aquellos de mayor dosis de coagulante solo (O₃DTPA 30-2 con TPA-45; así como el O₃DTPA 45-2 con TPA-60). En el caso del efluente del TPA-60 se puede apreciar una mayor presencia de polisacáridos en esta región; sin embargo, para los casos donde se aplicó ozono se deduce una mayor presencia de grupos sulfo debida a una mejor remoción de materia suspendida que pudiera haber estado ligada a ellos.

Con respecto a la región de 920 a 850 cm⁻¹, resulta interesante que en el caso del O₃DTPA 30-2, destaca y se distingue muy claramente un pico en 875 cm⁻¹. Este cambio se aduce a la integración de grupos ceto en la materia orgánica remanente en el efluente y a la formación de grupos oxigenados en las estructuras de los compuestos aromáticos polisustituídos (Ar-H-ps). Estas observaciones son también concordantes con lo obtenido previamente en la espectroscopía UV-Vis.

En cambio, al evaluar los espectros obtenidos para los lodos (Figura 4.13), resulta claro que no se logran identificar diferencias en las estructuras de la materia sedimentada del TPA y O₃DTPA.

Así, los resultados de espectroscopía UV-Vis y FTIR sugieren que para el O₃DTPA, el ozono tiene predilección a interactuar más fácilmente con la materia orgánica disuelta, reaccionando con ella y transformándola a fracciones o grupos más hidrofílicos. Por esta razón, se decidió continuar con el estudio de la evolución de la materia orgánica disuelta en los sobrenadantes de los tratamientos de TPA y O₃DTPA, particularmente la fracción hidrofílica de la MOD (MOD-Hfi), la cual se ve incrementada al aplicar el ozono.

4.3.3. Distribución por Tamaño Molecular de la Fracción Hidrofílica de la MOD

La fracción hidrofílica (MOD-Hfi) se separó de la materia orgánica del agua residual cruda y de los efluentes previo a su fraccionación por tamaño molecular con membranas. Los resultados obtenidos se muestran en las Figuras 4.14 y 4.15.

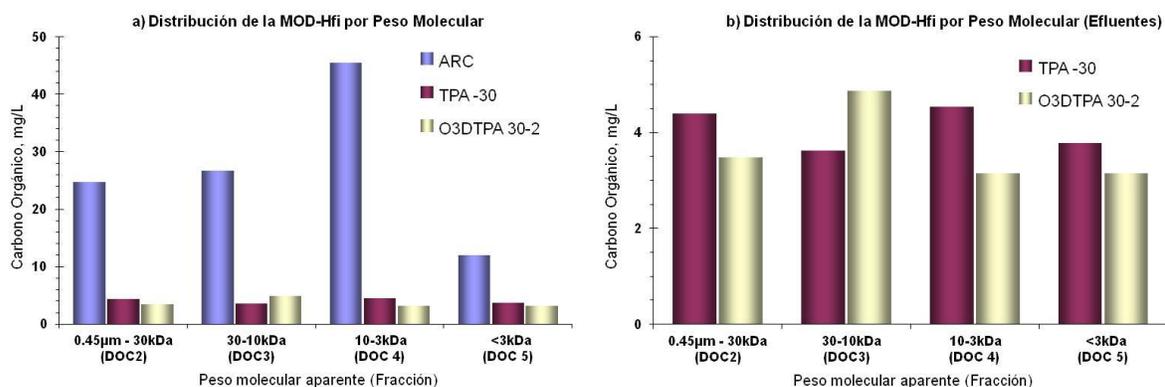


Figura 4.14. Distribución de la MOD-Hfi de acuerdo a su peso molecular

Se observa que la pequeña dosis de ozono aplicada (1.47 mg/L ozono transferido) también provoca cambios en la distribución del peso molecular de la materia MOD-Hfi. Para el agua residual cruda la fracción predominante ocurre en 10-3 kDa (Figura 4.14.a). En los dos efluentes primarios se registró una disminución en las concentraciones de todas las fracciones.

Al comparar los dos tratamientos primarios (Figura 4.14.b) se aprecia el efecto que el ozono tiene durante la coagulación. Para el O₃DTPA, fue clara una disminución de las fracciones de materia orgánica de menor tamaño (10-3k Da y <3 kDa), al igual que en las de

mayor tamaño (>30 kDa). Paulatinamente, la fracción que mostró un incremento considerable es la de 30-10 kDa.

Esto demuestra que por una parte, el ozono está oxidando y degradando parte de los compuestos de mayor tamaño; y por otra, transformando y aglomerando las moléculas más pequeñas para formar otras de 'tamaño medio'. Considerando los rangos de tamaño molecular de los constituyentes orgánicos encontrados en las aguas residuales (Shon *et al.*, 2006; Tchobanoglous *et al.*, 2003), se tiene que en el caso del O₃DTPA hubo:

- Una reducción del 20.5% en la fracción mayor a 30 kDa, que abarca ácidos húmicos y proteínas de alto peso molecular; polisacáridos (almidones, celulosa, pectina), huminas, fragmentos celulares, pirógenos y virus.
- Un aumento del 36.1% en la fracción de 30 a 10 kDa, que incluye a ácidos fúlvicos de alto peso molecular; ácidos húmicos y proteínas de tamaño medio; y enzimas exocelulares.
- Una disminución del 31.1% en la fracción de 10 a 3 kDa, donde se encuentran ácidos fúlvicos y húmicos de tamaño medio; y proteínas de bajo peso molecular.
- Un decremento del 15.8% en la fracción menor a 3 kDa, correspondiente a compuestos orgánicos volátiles; pesticidas; bifenilos policlorados; clorofila; carbohidratos (glucosa y fructosa); ácidos grasos; aminoácidos; y materia orgánica de suelos.

Estas observaciones implican que la aplicación del ozono durante la coagulación degrada una pequeña fracción de los solutos orgánicos no disociados que poseen una constante de velocidad de reacción considerable con el ozono molecular (Hoigné, 1998). Por lo tanto, se considera que los compuestos aromáticos y aminas son los compuestos que se ven primordialmente degradados.

Finalmente, en la Figura 4.15 se presenta la contribución que tiene cada fracción en las aguas residuales. En todos los casos la fracción mayor a 30kDa permanece relativamente constante, mientras que las fracciones de menor tamaño (10-3kDa y <3kDa) son las más abundantes. Al comparar el O₃DTPA con el TPA convencional, se corrobora que el porcentaje de la fracción de 30-10kDa se ve incrementado y la contribución de las demás fracciones se ve disminuida.

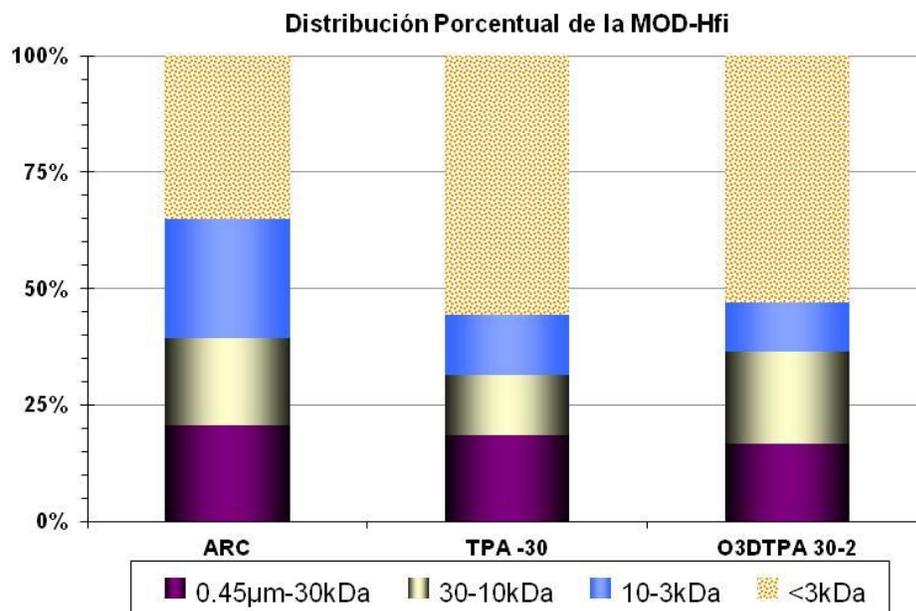


Figura 4.15. Porcentajes de recuperación de la MOD-Hfi fraccionada

Todo esto indica que las modificaciones estructurales producidas por la oxidación de la MOD durante la ozonación-coagulación corresponden, por una parte, a la degradación de las moléculas de mayor tamaño, y por la otra, a la unión mejorada (polimerización o formación de nuevos enlaces) entre las moléculas pequeñas para formar moléculas intermedias. Estos cambios modifican la distribución del tamaño molecular y resultan en un O₃DTPA con un desempeño mejorado al favorecer los procesos de microfloculación.

4.3.4. Propuesta de Modelo para Explicar la Mejora con Ozono del TPA

A partir de los resultados obtenidos, es posible elucidar los mecanismos de acción del ozono al aplicarlo antes del TPA (pre-O₃TPA) o durante la coagulación (O₃DTPA). La información recabada experimentalmente permite proponer algunas posibles razones sobre la mejora del tratamiento primario, así como explicar las diferencias encontradas para los puntos de aplicación del ozono estudiados. El principal aporte radica en el análisis de la evolución de la materia orgánica disuelta (MOD: mediante espectroscopía UV-Vis y la fraccionación polar y por tamaño molecular) y particulada (MOP: mediante la distribución de tamaño de partícula y espectroscopías UV-Vis y FTIR), cubriendo así los rangos de mayor interés de los componentes del agua residual y efluentes comparados.

Al comparar la distribución del tamaño de partícula (DTP) del pre-O₃TPA y O₃DTPA, se determinó que existe la posibilidad de una interacción entre el ozono y el coagulante al ser aplicados simultáneamente (proceso denominado de aquí en adelante como “ozocoagulación”). De esto se desprende la propuesta de dos modelos para la mejora por

ozono: el 'Modelo Orgánico' (donde la única interacción es con la materia orgánica de las aguas, como es el caso del pre-O₃TPA); y el 'Modelo de Interacción Ozono-Coagulante' (donde ocurre una interacción entre el ozono y los iones metálicos en el O₃DTPA). Cabe destacar que, a diferencia del pre-O₃TPA, para el O₃DTPA ocurrirían ambos modelos durante la ozocoagulación, mejorando así aún más su desempeño si se aplica a dosis apropiadas.

4.3.4.1. Modelo de interacción orgánico: Ozono-MO

Los efectos que ocasiona el ozono en la materia orgánica de las aguas, tanto en el pre-O₃TPA como en el O₃DTPA se pueden agrupar de acuerdo a los cambios que se pueden deducir que ocurren en: la coagulación, solubilización de la materia orgánica (MO) y desestabilización coloidal; floculación; y polimerización *in situ*.

4.3.4.1.1. Coagulación, solubilización de MO y desestabilización coloidal

Basándose en los resultados experimentales, es posible proponer que el ozono es capaz de favorecer algunos procesos de coagulación, debidos a los cambios e interacciones de la superficie de partículas orgánicas coloidales. Con respecto a la coagulación, se considera que el modelo orgánico propuesto logra producir mejoras en las siguientes mecanismos de coagulación como resultado de la oxidación de la MO con ozono:

Adsorción-desestabilización (compresión de la doble capa) y puente químico

Con la formación de nuevas especies más hidrofílicas y polares (debido a la formación de un mayor número de grupos carbonilo y carboxilo, como se evidenció con las espectroscopías FTIR y UV-Vis), se logra incrementar la solubilización de parte de la materia orgánica. Con esto, es posible mejorar la atracción entre las partículas y los contra-iones del coagulante, reduciendo así aún más la carga primaria del coloide. La degradación de la MO por el ozono (evidenciada por menores concentraciones de COD y COT; y el aumento de DBO₅ observado, Tabla 4.6 y Figura 4.8), así como su oxidación y el rompimiento de cadenas de grupos alifáticos, afectan y definen la solubilidad de los compuestos, modificando y posiblemente mejorando las interacciones entre las partículas del agua con el coagulante. Esto se corrobora al obtener un potencial z menor para los casos donde se aplica ozono, como fue presentado por Valdés (2011). De esta forma, se reduce el potencial neto de carga a cualquier distancia r de la partícula (teoría DLVO: Derjaguin y Landau, 1941; Verwey y Overbeek, 1999), haciendo que las fuerzas de atracción electrostáticas sean más efectivas. Así se estarían reduciendo las fuerzas de repulsión electrostática (Coulombianas) e incrementándose las de atracción (Van der Waals), al formarse nuevas y mayores fuerzas dipolares, como los puentes de hidrógeno que ocurrirían entre nuevos grupos funcionales. Con esto, se logra que las partículas cargadas se atraigan más entre sí y puedan aglomerarse mejor, y por lo tanto sean más fácilmente removidas. En este contexto, es posible considerar

que por sí misma, la ozonación es capaz de inducir la coagulación sin la adición de iones solubles (sales metálicas), lo cual permite reducir las dosis empleadas como se demostró experimentalmente.

Al formar nuevos grupos funcionales polares, el ozono también mejora la incorporación de los contra-iones en la capa difusa, mejorando así la compresión de la doble capa, teniendo como resultado que los coloides tengan más sitios activos donde se puedan adsorber las especies coagulantes metálicas. Por lo tanto, se reduce la cantidad de energía (fuerza de interacción neta) requerida para sobrepasar la repulsión y lograr la unión entre las partículas, mejorando el proceso de coagulación. Es decir, se altera la forma de la curva de las fuerzas de repulsión, disminuyendo la distancia hasta la cual estas fuerzas son efectivas. Esto conlleva a la reducción del espesor de la doble capa, y sus efectos resultan aún más importantes que la reducción del potencial zeta hasta el punto isoeléctrico para efectuar la coagulación.

Por lo tanto, la aplicación de bajas dosis de ozono antes de o durante la coagulación, mejora la adsorción de coagulantes y facilita la formación de puentes químicos entre las moléculas orgánicas y las partículas minerales coloidales favoreciendo su unión.

Coagulación por incorporación (arrastre o barrido)

Al incrementarse el número de grupos funcionales que pueden establecer puentes de hidrógeno y otros sitios dipolares entre sí, existe una mayor posibilidad de formar e integrar largas cadenas tridimensionales con extremos activos. Estas cadenas a su vez pueden adherirse a otros coloides que tengan otros sitios vacantes, formando masas esponjosas de partículas de la suspensión ligadas por cadenas poliméricas. Experimentalmente se pudieron observar zonas más densas en los lodos formados (microfotografías tomadas (Figuras 4.2 y 4.7), lo que indicaría una mayor incorporación de partículas que se pueden haber atrapado durante la sedimentación a los coágulos formados.

Solubilización de la MO

Como se observó experimentalmente, al aplicar dosis moderadas de ozono se logra mejorar el desempeño del TPA, sin embargo, al aplicar mayores dosis de ozono se deteriora la calidad del efluente resultante (Figura 4.6). Esto puede deberse al grado de solubilización de la MO de las aguas residuales. Al aplicar dosis moderadas de ozono se logra mejorar la solubilización de una parte de la MO por la incorporación de grupos funcionales más polares (-OH, -COOH; observado en los espectros UV-Vis y FTIR), los cuales pueden tener una mejor interacción con el coagulante, formando así coágulos que antes de la oxidación no se formarían, removiéndose así una mayor cantidad de MO.

Por otra parte, un enorme incremento en la solubilización de la MO por una ozonación excesiva da pauta para explicar el detrimento que ocurre en la remoción de parámetros fisicoquímicos. Al emplear dosis altas de ozono la MO podría ser degradada y convertida en una mayor proporción a fracciones hidrofílicas al punto en el que la cantidad de coagulante aplicado no sea suficiente para lograr la desestabilización de la nueva suspensión coloidal más oxidada. Con esto, el desempeño del TPA se ve afectado severa y adversamente. El efecto de solubilización de la MO ha sido también reportada en la ozonación de lodos secundarios (Manterola *et al.*, 2008).

Desestabilización coloidal

La MOD, y en particular la materia húmica, tienden a estabilizar las partículas coloidales dispersas. La oxidación parcial de ésta tiene por lo tanto una influencia en la estabilidad coloidal de las partículas. En la fraccionación de la MOD se determinó que se logran cambios en los tamaños moleculares (incrementándose la fracción 'intermedia', y disminuyendo las fracciones de mayor y menor tamaño; Figura 4.15); así como también transformaciones en las estructuras de los compuestos orgánicos disueltos (UV-Vis de la MOD, Figura 4.10). También hubo una disminución en el COD del efluente del O₃DTPA (Tabla 4.6), lo cual indica que se mineralizó parte de la MOD, o bien fue removida en mayor proporción (al sedimentarse mejor en los lodos).

Todos estos cambios sugieren que al aplicar dosis moderadas de ozono, se evitó que algunas de las fracciones de la MO bloquearan, inhibieran o redujeran la acción desestabilizante del coagulante. Los resultados obtenidos para el tratamiento primario de aguas residuales son así, concordantes con lo que Reckhow *et al.* (1993) propusieron para aguas naturales: el ozono reduce el efecto estabilizador de la MO en las partículas suspendidas al oxidar la fracción de mayor peso molecular, que es la más fuertemente adsorbida en la superficie del coagulante.

4.3.4.1.2. Floculación

Los principales efectos del ozono en la floculación se apreciaron al presentarse cambios en las fracciones moleculares (Figura 4.14) y tamaños de partículas (Tabla 4.2 y Figura 4.4).

Para la microfloculación o floculación pericinética (partículas de 0.001 a 1 µm): con el O₃DTPA se incrementó en un 36.1% la fracción de 10 a 30 kDa (tamaño equivalente a 0.0007 a 0.0015 µm) de la materia orgánica hidrofílica (MOD-Hfi), y un evidente desplazamiento hacia mayores tamaños entre 0.6 a 1 µm en la DTP para el pre-O₃TPA y O₃DTPA; lográndose

el mayor contenido de partículas cercanas a 1 μm para el O_3DTPA (Figura 4.4). Al tener una mayor cantidad de macromoléculas y partículas en estos rangos de tamaño (materia orgánica disuelta y particulada), se deberá tener un mayor movimiento browniano que favorezca las colisiones para la formación de microfloculos. En este sentido se corroboró experimentalmente que ambos puntos de ozonación favorecieron la microfloculación.

Con respecto a la macrofloculación o floculación ortocinética (partículas mayores a 1 o 2 μm): En el caso del pre- O_3TPA , se evidencia mayor formación de partículas entre 3 a 10 μm en el efluente (Figura 4.4), mayores que en el TPA convencional. Sin embargo, para el O_3DTPA no se aprecia este fenómeno, ya que en éste se alcanzaron las mejores remociones (mayores a 90% a partir de 1 μm), y no se tiene conteo de partículas a partir de 10 μm , lo cual, como se ha mencionado, evidencia la ocurrencia de otros procesos que favorecen una mayor remoción de partículas en su efluente (como la ozocoagulación, detallada más adelante).

Al existir un mayor número de partículas entre 1 a 2 micras, en los tratamientos ozonados se incrementa la posibilidad de tener más colisiones efectivas entre las partículas debidas a los gradientes de velocidad inducidos durante la agitación lenta de la floculación. En consecuencia, al mejorarse las colisiones entre los microfloculos, se mejora también la sedimentación diferencial puesto que habrá un mayor número de floculos que pueden aglomerarse y arrastrarse entre sí al sedimentar.

Los efectos de la mejora en la macrofloculación por el ozono se pudieron apreciar en la formación de floculos más aglomerados en las microfotografías tomadas a los lodos sedimentados (Figura 4.2).

4.3.4.1.3. Polimerización inducida (*in situ*)

Como se corroboró en los espectros UV-Vis y FTIR, las aguas residuales contienen materia orgánica con estructuras y grupos funcionales que fueron oxidados y alterados por la acción del ozono al combinarlo con el TPA. Adicionalmente, en la fraccionación de la materia orgánica hidrofílica (MOD-Hfi) se detectaron incrementos en tamaños moleculares intermedios (10-30kDa) como también para la DTP (de 0.6 a 0.9 μm). Estos cambios indican que es probable la formación de polímeros a partir de productos intermediarios de oxidación de la materia orgánica con el ozono. La elevada cantidad de compuestos aromáticos en las aguas incrementan la posibilidad de favorecer la generación de polímeros a partir de la MO presente.

Basándose en mecanismos de reacción establecidos (Gunten, 2003a) es posible elucidar algunos de las interacciones que el ozono puede tener con los hidrocarburos

aromáticos (Ar-H, derivados de la estructura del benceno) para llegar a especies poliméricas que favorecen la floculación. Para las reacciones con ozono, los anillos aromáticos se activan con sustituyentes electrodonadores (-OH, -NH₂) en tanto que los grupos aceptores de electrones (-NO₂, -Cl) vuelven más lentas las reacciones.

La ozonólisis de los compuestos aromáticos puede resultar en el rompimiento de los anillos y la pérdida de la aromaticidad, o bien, simplemente atacar alguno de los sustituyentes o sitios electrofílicos de las cadenas laterales. Por ejemplo, en la Figura 4.16 se presenta la ozonación de tres estructuras aromáticas (naftaleno, fenol y anilina), donde los productos de oxidación parcial (I-Formil cinamaldehído, II-Ácido mucónico, III- Ácido maléico, IV- Ácido fumárico), son compuestos insaturados susceptibles a la polimerización, resultando en estructuras químicas similares a las de floculantes que se emplean para el tratamiento de aguas. Dicha polimerización se puede desarrollar fácilmente en presencia de agentes oxidantes inorgánicos como ozono, oxígeno, peróxido de sodio (Na₂O₂) y orgánicos (peróxido de benzoílo). Sin embargo, el ozono es el único que permite la oxidación selectiva de los dobles enlaces.

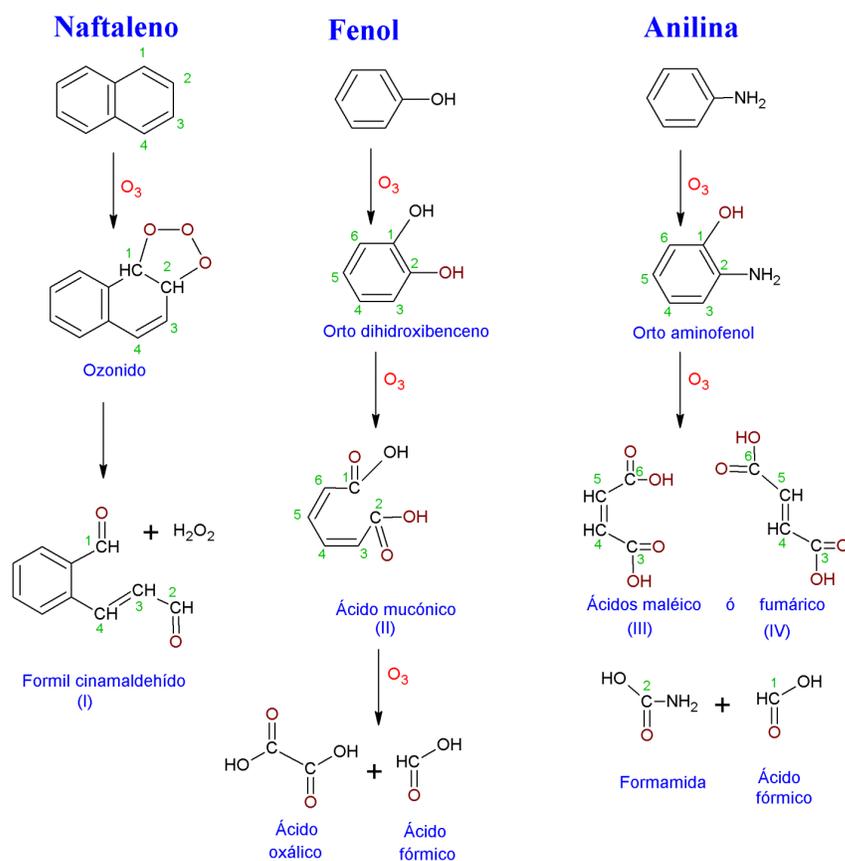
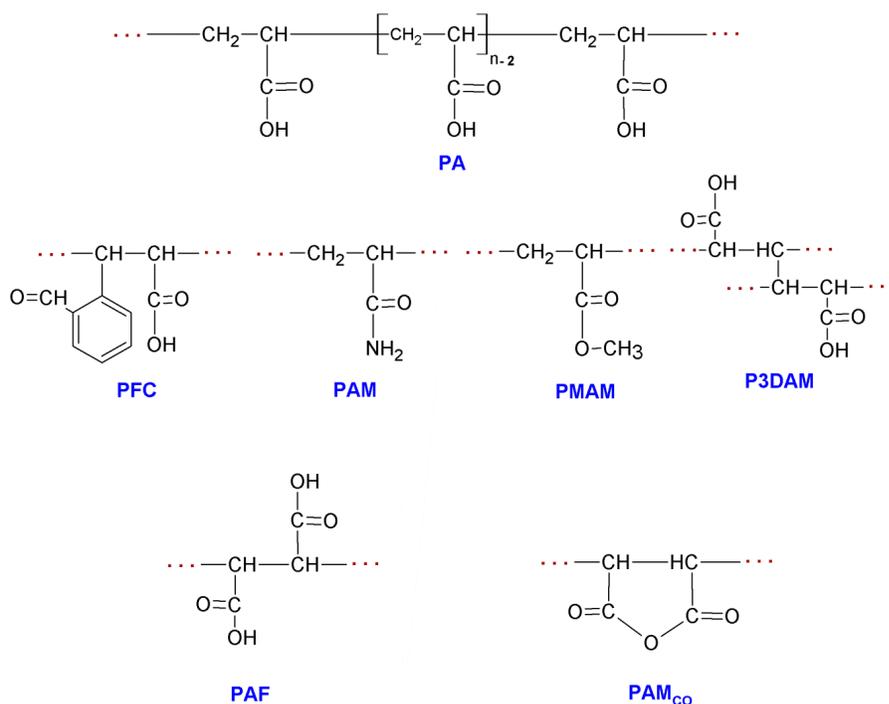


Figura 4.16. Esquema de la ozonación de hidrocarburos aromáticos (Ar-H) (Adaptado de Legube *et al.*, 1986; Elmghari-Tabib *et al.*, 1982)

Las especies intermediarias (I, II, III y IV) presentan enlaces insaturados (C=C) y características estructurales similares a ácidos α , β insaturados derivados del ácido acrílico (R-CH=CH-COOH) que al polimerizar, presentan estructuras del tipo poliacrilatos (PA), de los cuales sus monómeros se presentan en la Figura 4.17. En este sentido, es posible la formación del PoliFormil Cinamaldehído (PFC) a partir del derivado formil cinamaldehído (I), un Polímero Tridimensional del Ácido Mucónico (P3DAM) del ácido mucónico (II), Poliacrilato Maléico (PAMco) del ácido maléico (III), y PoliAcrilato Fumárico (PAF) a partir del ácido fumárico (IV).



PA- PoliAcrilato, PFC- PoliFormil Cinamaldehído, PAM- Poliacrilamida, PMAM- Polimetacrilato de Metilo, P3DAM- Polímero Tridimensional del Ácido Mucónico, PAF- PoliAcrilato Fumárico, PAM_{co}- PoliAcrilato Maléico

Figura 4.17. Ejemplos de formación de polímeros secundarios en el proceso O₃DTPA

Al ozonar, con la generación y adición de algunos de estos monómeros en partes de las estructuras de los ácidos húmicos y/o fúlvicos (evidenciado por la disminución de las fracciones moleculares de menor y mayor tamaño, Figura 4.14) se contribuye a la formación *in situ* de cadenas poliméricas que pueden actuar como floculantes (lográndose una mayor fracción de peso molecular 'intermedio', de 30-10kDa). Las nuevas cadenas poliméricas formadas podrían así competir con estructuras similares a aquellas presentes en poliacrilamidas comerciales (por ejemplo, Prosifloc A-252).

Debido a la naturaleza policíclica y aromática de las macromoléculas presentes en las aguas residuales, existe una infinidad de posibilidades para la oxidación por ozono en los sitios electrofílicos y enlaces insaturados de las moléculas que los constituyen. Por lo tanto, también se pueden generar una gran variedad de polímeros en el agua que mejoren aún más el desempeño del TPA al aplicar ozono.

Finalmente, una ventaja de los constituyentes orgánicos ozonados es que estos presentarían un carácter polielectrolítico (multicarga), debido a la naturaleza y cantidad de los grupos funcionales oxidados. Así, se beneficiaría la formación de puentes o reticulaciones entre las partículas y las especies coagulantes, mejorando el contacto y adhesión de partículas dispersas a los polímeros generados.

Sin embargo, es necesario tomar en cuenta que al aplicar dosis elevadas de ozono se formarán productos que no pueden polimerizar, tales como el ácido oxálico, fórmico y formamida. Asimismo, existiría la formación excesiva de compuestos más hidrosolubles (aldehídos, cetonas y ácidos carboxílicos), que dificultarían el efecto desestabilizador de la dosis de coagulante aplicada, resultando perjudicial a la remoción de la materia suspendida.

4.3.4.2. *Modelo de interacción Ozono-Coagulante*

Las diferencias observadas entre el pre-O₃TPA y O₃DTPA como menores volúmenes de lodo y mayores velocidades de sedimentación en el O₃DTPA (Tabla 4.1) o los cambios apreciados entre los espectros UV-Vis y la DTP de los efluentes (Figuras 4.3 y 4.4), revelan que existen otros mecanismos involucrados cuando el ozono se aplica conjuntamente con el coagulante.

Debido a que los beneficios de la ozocoagulación son bastante semejantes y concordantes con aquellos que se logran al emplear coagulantes comerciales prehidrolizados (como el cloruro de polialuminio, PACl) se infiere que durante el O₃DTPA se favorece la formación de algunos productos de hidrólisis del aluminio (Tabla 2.6), incluyendo especies polinucleares similares al PACl. El PACl ha sido considerado más efectivo que los coagulantes tradicionales, puesto que a dosis equivalentes de aluminio se produce un menor volumen de lodos, una floculación más rápida y la formación de flóculos más fuertes (Ramírez *et al.*, 2000; Gregory y Duan, 2001). El PACl contiene una gran proporción del polímero catiónico $Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}^{+7}$; también denominado Al_{13}^{7+} .

Estas observaciones conllevan a proponer al modelo de interacción ozono-aluminio, para explicar los fenómenos que ocurren en la 'ozocoagulación'.

4.3.4.2.1. Ozocoagulación: Formación de especies polinucleares de aluminio

La formación de especies poliméricas de aluminio se puede dar en la ozocoagulación al favorecer la hidrólisis del ión aluminio y generar especies polinucleares como el Al_{13}^{7+} , $Al_2(OH)_2^{4+}$ o $Al_3(OH)_4^{5+}$ (Tabla 2.6 y Figura 2.4), las cuales presentan un mejor desempeño que el catión original Al^{3+} .

Comparando las condiciones necesarias para la formación de Al_{13}^{7+} que presentan Furrer *et al.* (1992) y Gregory y Duan (2001) en aguas naturales, se tiene que durante el O_3 DTPA varias de ellas se favorecen debido a la interacción simultánea entre el ozono y el coagulante. Destacan:

- Concentración mínima de Al^{3+} : Furrer *et al.* (1992) establecieron experimentalmente que una concentración de 1.9×10^{-4} mol Al^{3+} /L era suficiente para producir Al_{13}^{7+} , contra un rango de 10^{-5} mol/L predecible de datos termodinámicos. En el presente trabajo, para el O_3 DTPA, se emplearon dosis de 1.75 , 2.63 y 3.50×10^{-4} mol Al^{3+} /L (equivalentes a 30 , 45 y 60 mg /L de sulfato de aluminio, respectivamente).
- Agitación vigorosa: Alcanzada durante el mezclado rápido de la coagulación.
- Condiciones de pH no homogéneas: La existencia de micro-gradientes de pH en la solución ocasionan momentáneamente regiones ácidas e irregulares de pH que favorecen la formación del Al_{13}^{7+} , especialmente en un pH entre 5 y 6. Para el aluminio, las especies dominantes en solución cambian en un poco más de una unidad de pH, particularmente en el rango neutro a ligeramente ácido (Figura 2.6). En la ozocoagulación, existirían cambios de pH localizados debidos a la formación de los grupos -COOH como resultado de la oxidación de la MO, con lo cual se estaría favoreciendo la tendencia a formar especies poliméricas de aluminio. Este fenómeno no ocurriría en la pre-ozonación, puesto que el pH se habrá re-homogenizado al momento de añadir el coagulante.

Indirectamente, debido a que las reacciones de formación de los productos de hidrólisis polinucleares son reversibles (Tabla 2.6), se puede ver incrementada la cantidad total del Al_{13}^{7+} formado al complejarse con ligandos fenólicos² que ya estaban presentes en las aguas (Figura 2.5), o que se formaron con el ozono debido a la oxidación de la MO. Con el

² Compuestos orgánicos con estructuras del tipo ftalato o salicilato. Algunos ligandos fenólicos simples incluyen: catecol, ácido gálico, l-dopamina, ácido clorogénico, ácido salicílico y maltol; los cuales sirven como compuestos modelo para polifenoles que ocurren naturalmente en las aguas (Forde y Hynes, 2002).

‘consumo’ de Al_{13}^{7+} , se desplazaría el equilibrio hacia la derecha, permitiendo que bajo las condiciones arriba mencionadas, el Al^{3+} continúe convirtiéndose a más Al_{13}^{7+} .

Finalmente, los ligandos fenólicos tienen una alta reactividad con el Al_{13}^{7+} , además de que sus complejos con aluminio presentan una gran estabilidad (Forde y Hynes, 2002). De esta forma, al mejorar la interacción entre el Al_{13}^{7+} y la materia orgánica de las aguas, se favorecería aún más la aglomeración y compactación de los flóculos formados que con el Al^{3+} , manteniendo las tasas de remoción de sólidos suspendidos y turbiedad de las aguas. Para el caso de la pre-ozonación, estos fenómenos no ocurrirían a un grado similar al de la ozocoagulación para que se vea reflejado en los resultados obtenidos.

4.3.4.2.2. Mecanismos de coagulación que se ven mejorados por la ozocoagulación

La formación *in situ* de especies polinucleares promovería los mecanismos de coagulación por adsorción-desestabilización (neutralización de cargas y compresión de la doble capa), debido a que:

- Los iones con diámetros de mayor tamaño se adsorben mejor en los coloides, desestabilizando más fácilmente la suspensión coloidal al poseer una superficie más activa (Arboleda, 2000). El diámetro del Al_{13}^{7+} es de 1 nm (Pophristic *et al.*, 2004), casi nueve veces mayor que el del Al^{3+} (0.114 nm; Chang, 2007). Además, la densidad de carga del Al_{13}^{7+} está en la misma magnitud que una superficie completamente protonada de un óxido-mineral (Forde y Hynes, 2002); con esto, se promueve una mejor coagulación durante el O_3DTPA .
- Las especies polinucleares formadas durante la ozocoagulación poseen valencias que irían de +4 a +7; con las que se facilita más la incorporación y acercamiento de éstas (contraiones) en la capa difusa de las partículas coloidales, reduciendo así la barrera de energía.
- La formación del Al_{13}^{7+} incrementaría exponencialmente la neutralización del coloide, ya que de acuerdo a la ley de Shultz-Hardy, el poder de desestabilización de un electrolito depende de la valencia de su contraión de manera exponencial³ (Arboleda, 2000). Así, el Al_{13}^{7+} tendría hasta 161 veces más efectividad que el Al^{3+} ; reduciéndose así la dosis requerida de coagulante, tal y como se observó experimentalmente para alcanzar remociones similares de turbiedad y SST.

³ Concentración crítica de coagulación= constante/(carga o valencia del contraión⁶)

Sin embargo, una generación superabundante de cationes multivalentes a causa de mayores dosis de ozono podría ocasionar una inversión del coloide. En los experimentos, posiblemente se comenzó a evidenciar una formación excesiva de especies polinucleares al aplicar mayores cantidades de ozono y afectarse el desempeño del O₃DTPA (Figura 4.6).

Tomando en cuenta estas consideraciones, las especies generadas al aplicar bajas dosis de ozono en el O₃DTPA producirían un mayor efecto desestabilizador y coágulos más compactos que los generados por el hidróxido de aluminio Al(OH)₃↓, cuyo principal mecanismo de coagulación es el de incorporación por arrastre.

Por lo tanto en el modelo de ozocoagulación se propone que la formación de más productos de hidrólisis de aluminio logran mejorar el desempeño del O₃DTPA al maximizar la neutralización de cargas y compresión de la doble capa con el Al₁₃⁷⁺, en adición a la incorporación por arrastre ocasionada por el Al(OH)₃↓. Esto se refleja en los resultados obtenidos, como la formación de flóculos más compactados (microfotografías de la Figura 4.2), una precipitación mejorada con mayores tasas de sedimentación (Tabla 4.1) y un efluente con el menor remanente de partículas suspendidas (Figura 4.4).

4.3.4.3. Comparación con modelos de pre-ozonación de aguas naturales

A pesar de no existir ningún modelo ni propuesta teórica o justificación previa sobre los efectos de la mejora de la ozocoagulación (O₃DTPA) en la literatura publicada, ni tampoco sobre la pre-ozonación de aguas residuales (pre-O₃TPA), se considera apropiado incluir una comparación con los únicos modelos existentes para las aguas naturales y su pre-ozonación. Estos modelos tratan de explicar la mejora del tratamiento primario con fines de potabilización. En la Tabla 4.10 se realiza dicha comparación. La Figura 4.18 presenta de manera esquemática el modelo propuesto en esta tesis para la mejora del TPA con ozono.

Los resultados obtenidos sugieren que es muy probable que ocurran varios de los mecanismos propuestos, tanto de los presentados en esta tesis como de los publicados con anterioridad. En consecuencia, para el tratamiento de las aguas se logra obtener un mejor desempeño del TPA con ozono dependiendo del grado en que ocurra la liberación o formación de especies poliméricas, cambios en las características de la materia orgánica y una posible mejora en la interacción del coagulante y especies polinucleares con las partículas coloidales del agua residual.

Tabla 4.10. Comparación entre los Modelos Propuestos para la pre-ozonación de Aguas Naturales y los Modelos Orgánicos y de Ozocoagulación presentados en este estudio		
Efectos de la preozonación de aguas naturales (Reckhow et al., 1993)		Discusión, comentarios, observaciones sobre resultados, y aportes de este estudio (Modelos Orgánicos y de Ozocoagulación)
Modelo	Mecanismos	
<i>Pérdida del recubrimiento orgánico</i>	Rompimiento de las capas orgánicas adsorbidas que previenen la aglomeración de partículas.	Se comentó sobre la ‘Desestabilización coloidal’ del modelo orgánico (Secc. 4.3.4.1.1.). A diferencia del mecanismo teórico de agua natural, también se dio el aporte de una explicación sobre el deterioro en el desempeño de la remoción de materia suspendida al aplicar altas dosis de ozono para la preozonación (Solubilización de la MO, Secc. 4.3.4.1.1) y ozocoagulación (Secc. 4.3.4.2.2).
<i>Aumento de la complejación con Aluminio</i>	Incremento en la concentración de grupos funcionales oxigenados en los compuestos orgánicos y su posible complejación con los coagulantes. Se propone que los grupos funcionales carboxílicos y fenólicos son responsables para las asociaciones entre la MON y la superficie del aluminio. Comenta la formación de humatos (sales de ácidos húmicos) de aluminio insolubles que precipitan, o bien, la adsorción mejorada de material húmico oxidado a los flóculos de hidróxido de aluminio.	Para la preozonación y ozocoagulación se corroboró la formación de un mayor número de compuestos oxigenados mediante UV-Vis y FTIR, que pueden favorecer las interacciones entre la MO oxidada y el coagulante añadido. Adicionalmente, en este estudio se consideró la interacción entre el ozono y el coagulante y la posible formación de especies polinucleares de aluminio durante la ozocoagulación, que resultan en el desempeño superior del O ₃ DTPA (Secc. 4.3.4.2.2)
<i>Aumento de la complejación con Calcio</i>	Similar al caso anterior, se menciona que el incremento de grupos ácido carboxílico incrementaría el grado de complejación de calcio con una consecuente precipitación de materia orgánica para aguas de lagos y soluciones preparadas de ácidos húmicos con carbonato de calcio, formando humatos.	En el modelo orgánico propuesto no se incluye la formación de humatos de calcio como mecanismo de mejora de la remoción de materia suspendida. Alternativamente, en el modelo de interacción ‘ozono-coagulante’ se contempla la formación de un mayor número de productos de hidrólisis de Al (especies polinucleares, como el Al ₁₃ ⁷⁺) que poseen una más alta interacción con ligandos fenólicos. Esto resulta en un efecto coagulante favorecido por la neutralización de cargas y formación de coágulos más compactos (Secc. 4.3.4.2.1).

Tabla 4.10. (continuación)

<p><i>Polimerización orgánica</i></p>	<p>Posibles reacciones de acoplamiento oxidativo originadas por la ozonación, similar al que ocurre naturalmente en la formación de sustancias coloreadas de materiales húmicos acuáticos (ácidos fúlvicos y húmicos). Modelo basado en fundamentos químicos y estudios de compuestos modelo simples, referenciando dos estudios. Uno presenta fenómenos catalíticos superficiales en montmorilonitas y formación de poli p-fenilenos (Soma <i>et al.</i>, 1986). El otro incluye la polimerización oxidativa del catecol y sus derivados con MnO₂, ZnO, CuO y Mn²⁺, Fe³⁺, indicando que la adición de arcillas incrementa el grado de polimerización entre los anillos (Larson y Hufnal, 1980). El modelo propone que los procesos pueden ocurrir con arcillas minerales de las aguas y sobre los precipitados hidratados metálicos de Al, Mn, Fe. Menciona que, a diferencia de compuestos simples modelo, la naturaleza compleja de la MO acuática excluye la posibilidad de identificar inequívocamente los productos de polimerización.</p>	<p>Experimentalmente, se ve incrementada en más del 36% la fracción de la MOD-Hfi que corresponde a ácidos fúlvicos de mayor tamaño molecular y ácidos húmicos de tamaño medio (30- 10kDa), lo cual concuerda con el modelo de polimerización orgánica de agua natural. Sin embargo, este último únicamente se basa en compuestos modelo y solamente considera la formación de estructuras benzoideas poliméricas (poli p-fenilenos).</p> <p>En esta tesis, el modelo orgánico presentado considera la ozonólisis de compuestos aromáticos (Figura 4.16) y presenta la posible formación de estructuras poliméricas basadas en el acrilato (Figura 4.17), que serían semejantes a aquellas presentes en floculantes comerciales que inducen una floculación mejorada (Secc. 4.3.4.1.3).</p>
<p><i>Ruptura de complejos de Mn y Fe</i></p>	<p>Propone la producción <i>in situ</i> de coagulantes metálicos al liberar y romper ciertos tipos de complejos orgánicos de hierro y manganeso. Relevante para aguas subterráneas y de lagos con altos contenidos de Fe y Mn.</p>	<p>Para los modelos propuestos en esta tesis no se consideraron la ruptura de complejos de Mn y Fe, ni las reacciones con algas. De ocurrir, y dependiendo de su concentración en las aguas residuales, la liberación de metales y biopolímeros tendrían un efecto positivo tanto en la pre-ozonación como en la ozocoagulación. Al liberarse los biopolímeros se observarían incrementos en el rango de la fracción de más de 30kDa (correspondiente a polisacáridos, proteínas, ADN y ARN), lo cual no fue observado experimentalmente. Sólo una pequeña parte del ARN, proteínas y enzimas poseen un peso molecular entre 30 a 10kDa, fracción que se vio incrementada (Figura 4.14).</p>
<p><i>Reacciones con Algas</i></p>	<p>Propone la liberación a bajas dosis de ozono de biopolímeros (polisacáridos, proteínas y ácidos nucleicos) extracelulares provenientes de las algas presentes en las aguas, los cuales contribuirían con la floculación.</p>	<p>Para los modelos propuestos en esta tesis no se consideraron la ruptura de complejos de Mn y Fe, ni las reacciones con algas. De ocurrir, y dependiendo de su concentración en las aguas residuales, la liberación de metales y biopolímeros tendrían un efecto positivo tanto en la pre-ozonación como en la ozocoagulación. Al liberarse los biopolímeros se observarían incrementos en el rango de la fracción de más de 30kDa (correspondiente a polisacáridos, proteínas, ADN y ARN), lo cual no fue observado experimentalmente. Sólo una pequeña parte del ARN, proteínas y enzimas poseen un peso molecular entre 30 a 10kDa, fracción que se vio incrementada (Figura 4.14).</p>

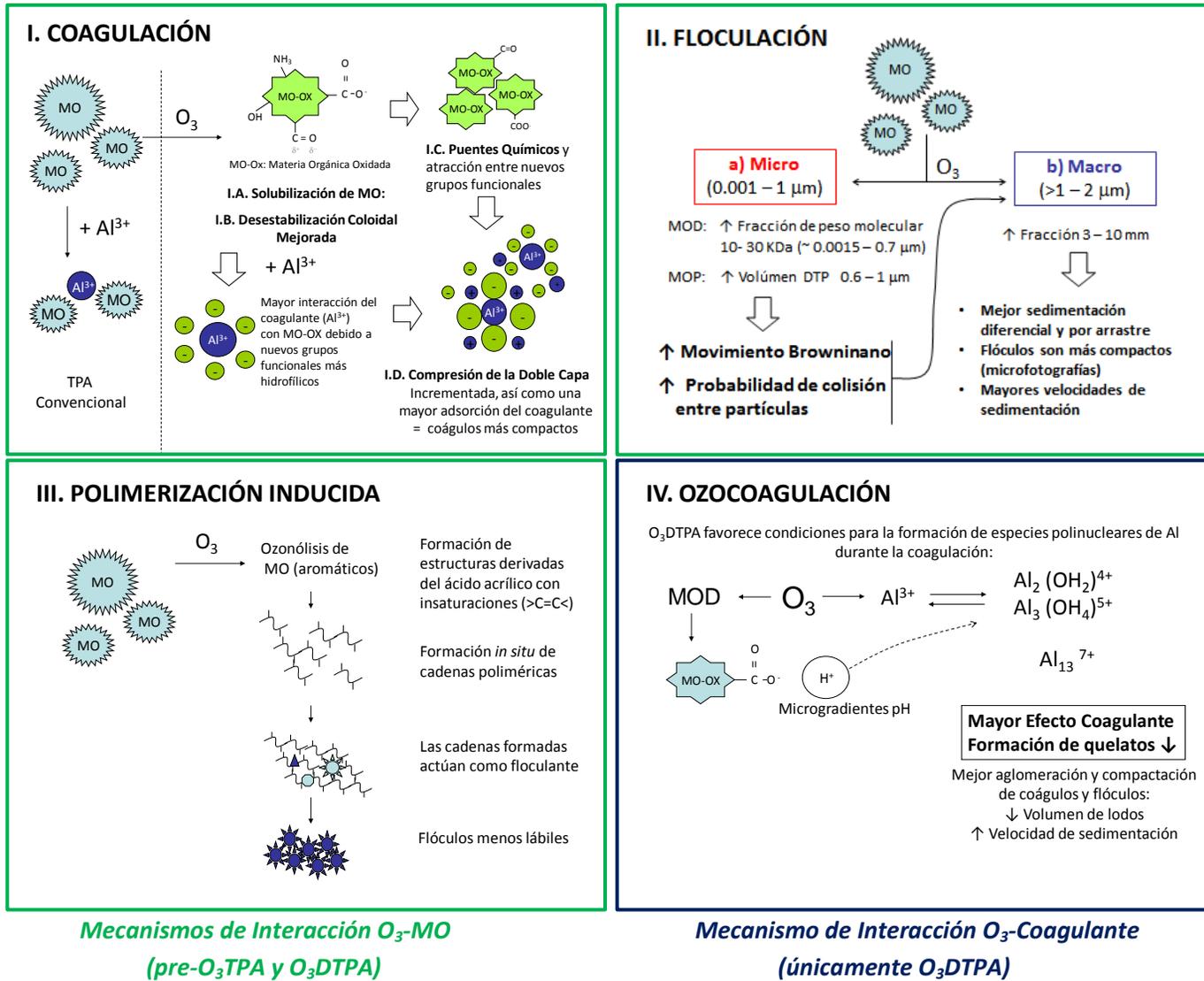


Figura 4.18. Modelo propuesto para la interacción del ozono con la materia orgánica y coagulante para la mejora del TPA

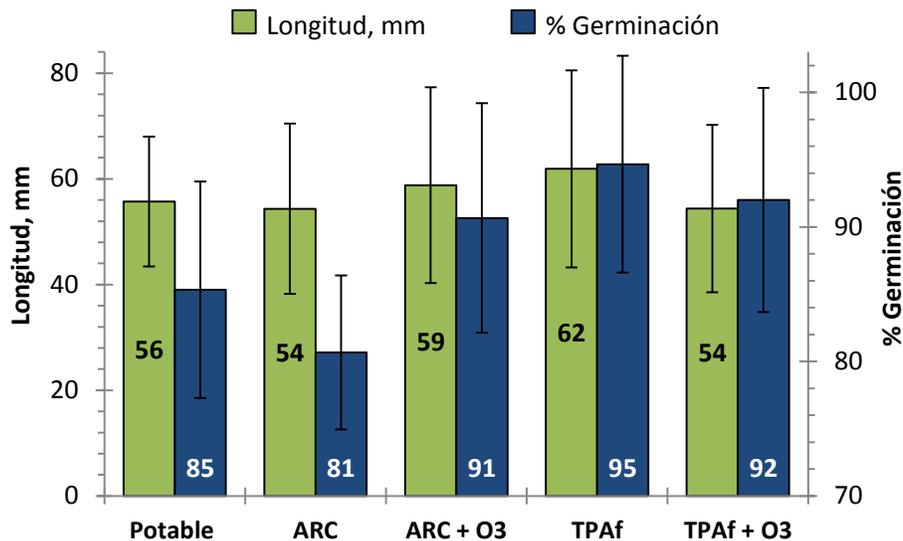
4.4. Toxicidad y Evaluación del Riego en Cultivos

Para evaluar la presencia de compuestos y/o subproductos de reacción que pudieran resultaran nocivos a los cultivos se realizaron pruebas de fitotoxicidad (en germinados) y riego (en un invernadero), comparando los crecimientos de las plantas irrigadas con agua residual cruda y los efluentes tratados. Inicialmente, estas pruebas se realizaron empleando aguas tratadas con las condiciones experimentales preliminares (incluyendo la oxidación del agua residual cruda con altas dosis de ozono). Posteriormente se realizaron las mismas pruebas pero ahora empleando los efluentes de los trenes de tratamiento optimizados.

4.4.1. Pruebas de Fitotoxicidad

4.4.1.1. Tratamientos preliminares

Los resultados de las pruebas de fitotoxicidad para las condiciones de tratamiento preliminar se presentan en la Figura 4.19.



Potable: Agua de la red; ARC: Agua Residual Cruda; ARC + O₃: Ozonación directa del ARC; TPAf: TPA con floculante (80 mg/L Al₂(SO₄)₃ y 1.0 mg/L de polímero aniónico Prosifloc A-252); TPAf + O₃: TPAf seguido de O₃.
Dosis de O₃ aplicadas: 442 mg O₃/L (36.8 mg O₃/min por 60 min)

Figura 4.19. Fitotoxicidad para las condiciones de tratamiento preliminares (n=150 para cada tipo de agua)

Mediante un análisis estadístico de varianza (ANOVA) se identificó la existencia de diferencias significativas entre los cinco tipos de agua utilizados tanto en la longitud de las plántulas como en las tasas de germinación ($p=0.000$ en ambos casos).

De esta forma, las tasas de germinación en orden decreciente son:

$$\text{TPAf} > \text{TPAf} + \text{O}_3 > \text{ARC} + \text{O}_3 > \text{Potable} > \text{ARC}$$

y en cuanto a la longitud de las plántulas:

$$\text{TPAf} > \text{ARC} + \text{O}_3 > \text{Potable} > \text{TPAf} + \text{O}_3 = \text{ARC}$$

Con lo cual, se descarta la formación de nuevos subproductos tóxicos durante los tratamientos aplicados; puesto que éstos presentan tasas de germinación y crecimiento mayores o iguales que las que se obtienen para el ARC. Favorablemente, en los casos en los que se obtienen mejores desempeños puede ocurrir la disminución de compuestos fitotóxicos, o bien, un incremento en la biodisponibilidad de los nutrientes para las plantas. Sin embargo, para el caso del TPAf + O₃ la longitud de las plántulas fue igual que la del agua cruda, y ligeramente menor que la del agua Potable, lo que podría indicar la formación de ciertos compuestos que eviten el desarrollo de las plantas, probablemente como resultado de interacciones entre el ozono y remanentes de floculante en el efluente del TPAf. Estos hallazgos también se encontraron en las pruebas de irrigación en el invernadero (Sección 4.4.2.1).

4.4.1.2. *Tratamientos Optimizados*

A pesar de haber corroborado la reducción de la carga orgánica que potencia la formación de sub-productos de desinfección en el O₃DTPA (Tabla 4.8), se evaluó la fitotoxicidad de los efluentes optimizados que cumplieron con los requerimientos de la NOM-001. Con fines comparativos, en esta etapa se incluyó el uso de agua “Potable + Fertilizante” (agua de la red adicionada de 40 mg/L de N, P y K). Los resultados obtenidos se presentan en las Tablas 4.11 y 4.12 para los germinados de lechuga y jitomate, respectivamente. En ambos casos, basándose en el análisis ANOVA, se determinó que entre los efluentes y aguas utilizadas no hay diferencias estadísticamente significativas en cuanto a las longitudes de las plántulas ($p=0.789$ para lechugas y $p= 0.058$ para jitomates) y tampoco en las tasas de germinación ($p=0.752$ para lechugas y $p= 0.313$ para jitomates).

Con esto se evidencia que los tratamientos optimizados con ozono propuestos no presentan cambios adversos en la fitotoxicidad de sus efluentes y en consecuencia, a gran escala, no se esperaría tener algún detrimento en la producción agrícola debido al uso de las aguas tratadas. Ventajosamente, esto implica que se pueden utilizar estos efluentes sin el

riesgo microbiológico que representa emplear el agua residual cruda, manteniendo gran parte de sus propiedades nutritivas para los cultivos.

Tabla 4.11. Longitud de las Plántulas y Tasas de Germinación de Lechuga (n=50)					
Agua o Efluente	Desinfectante			Longitud, mm	Tasa de germinación, %
	Dosis O₃, mg/L	NaOCl			
		Dosis, mg/L	Tiempo de contacto, min	Promedio ± σ	
Potable + Fertilizante	-			30 ± 17	84 ± 5
ARC	-			33 ± 13	82 ± 22
TPA-60	0	2	5	30 ± 11	78 ± 7
	20	0		28 ± 13	86 ± 15
O ₃ DTPA 45-2	0	5	30	32 ± 13	70 ± 20
	5	5	30	30 ± 11	82 ± 7
	10	2	30	27 ± 14	80 ± 18
		5		29 ± 14	72 ± 7
O ₃ DTPA 30-2	5	1	10	28 ± 14	84 ± 10
	10	1	5	25 ± 12	86 ± 14

σ: Desviación estándar

Tabla 4.12. Longitud de las Plántulas y Tasas de Germinación de Jitomate (n=50)					
Agua o Efluente	Desinfectante			Longitud, mm	Tasa de germinación, %
	Dosis O₃, mg/L	NaOCl			
		Dosis, mg/L	Tiempo de contacto, min	Promedio ± σ	
Potable	-			41 ± 18	78 ± 23
Potable + O ₃ (O ₃ llq= 2.3 mg/L)	-			49 ± 19	84 ± 10
Potable + Fertilizante (1g/L)	-			41 ± 16	90 ± 6
ARC	-			53 ± 28	74 ± 12
ARC + O ₃	442	0		50 ± 30	66 ± 21
O ₃ DTPA 30-2	-			71 ± 22	70 ± 9
	0	20	60	48 ± 19	80 ± 9
	20	0		56 ± 24	80 ± 6
		2	60		56 ± 20

σ: Desviación estándar

De esta forma, también se descarta que en los efluentes de los tratamientos optimizados O₃DTPA existan remanentes de especies polinucleares de aluminio, las cuales presentan mayor toxicidad hacia las plantas que las especies mononucleares (Parker *et al.*, 1989).

4.4.2. Riego de cultivos en invernadero

Otro de los objetivos de la presente tesis fue estudiar el efecto que tienen las aguas tratadas en el crecimiento de lechugas plantadas en un invernadero, buscando establecer las posibles razones de los cambios observados en la productividad agrícola (evaluada como crecimiento y peso de las plantas al día de su cultivo).

4.4.2.1. Riego con Efluentes de Tratamientos Preliminares

Al igual que con las pruebas de fitotoxicidad, se realizaron pruebas de irrigación con aguas sometidas a las condiciones de tratamiento preliminares para comparar el efecto que éstas tienen sobre los cultivos.

Así también, se evaluó la calidad correspondiente de cada una de los diferentes tipos de agua de riego, las cuales incluyeron: agua de la red potable (Potable), agua residual cruda (ARC), agua residual cruda ozonada (ARC + O₃), efluente de TPA con floculante (TPAf), y TPAf ozonado (TPAf + O₃); empleando las mismas condiciones presentadas anteriormente (Figura 4.19).

En la Figura 4.20 se presentan los resultados de crecimiento y el peso de las lechugas cultivadas para cada agua de riego utilizada. La Figura 4.21 presenta una fotografía de las plantas en el día de su cultivo.

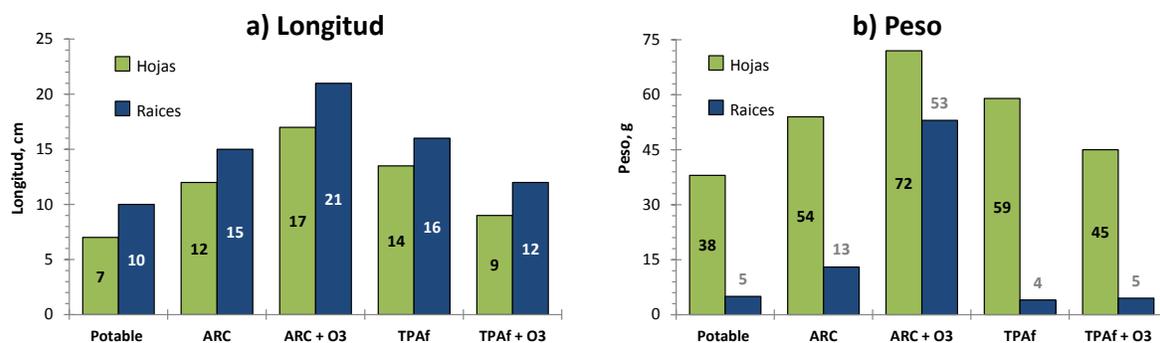


Figura 4.20. Crecimiento y peso de lechugas irrigadas para las condiciones de tratamiento preliminares (n=15 para cada tipo de agua)



Figura 4.21. Fotografía de las lechugas irrigadas con aguas sometidas a condiciones de tratamiento preliminares

Como se puede observar en la Figura 4.20.a, de acuerdo al tipo de agua de riego empleada las plantas de lechuga presentaron las siguientes longitudes (en orden decreciente): $ARC + O_3 > TPAf > ARC > TPAf + O_3 > Potable$. La misma tendencia se observa para el peso de las hojas (Figura 4.20.b).

Los resultados demuestran que la materia orgánica degradada por el ozono ($ARC+O_3$) es más benéfica para la productividad agrícola, posiblemente al convertirla a formas más fácilmente asimilables por las plantas.

Por otra parte, los bajos crecimientos en el $TPAf + O_3$ indican que es muy probable que existan interacciones entre el ozono y remanentes del floculante utilizado durante el TPAf, al observarse una menor biodegradabilidad de este efluente (Sección 4.4.2.1.3).

4.4.2.1.1. Calidad de las aguas de riego: disponibilidad de nitrógeno y concentración de metales pesados

Los resultados obtenidos en cuanto al contenido de nitrógeno (total, orgánico, amoniacal y nitratos) así como de metales pesados se presentan en la Tabla 4.13.

Se aprecia que el agua residual cruda contiene la mayor concentración de nitrógeno total; y como se esperaba, el TPAf reduce su concentración en un 39%. En este efluente, el nitrógeno amoniacal no presentó cambios y se mantuvo en 4 mg/L; el nitrógeno orgánico mostró una disminución del 41% y se observa una ligera reducción (5%) en la concentración de los nitratos. En este caso, el nitrógeno removido está asociado a la materia suspendida y pasa a formar parte de los lodos sedimentados por la coagulación-floculación.

Con respecto a los metales pesados y cianuros (As, Cd, Cu, Cr, Hg, Ni, Pb, Zn y CN⁻) se determinó que en todas las aguas ninguno excede los límites establecidos por la NOM-001, por lo que en este aspecto, las aguas residuales estudiadas pueden considerarse adecuadas para su reúso en la agricultura.

Tabla 4.13. Contenido de Nitrógeno y Metales Pesados* de las Aguas Utilizadas para Riego

Parámetro (mg/L)	ARC	Agua Residual Tratada			Máximo permisible NOM-001 ⁺
		TPAf	ARC + O ₃	TPAf + O ₃	
Nitrógeno Total	44	27	21	21	40
Nitrógeno Orgánico	39	23	6	1	NA
Nitrógeno Amoniacal	4	4	13	20	
Nitratos	0.20	0.19	0.99	1.00	
Arsénico	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	
Cadmio					
Cianuros	ND	ND	ND	ND	1.00
Cobre	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	4.00
Cromo					1.00
Mercurio	ND	ND	ND	ND	0.01
Níquel	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	2.00
Plomo					0.50
Zinc	2.13	0.46	0.58	1.27	10.00

*Valores promedio; ⁺ Valor máximo promedio mensual; ND: No detectado; NA: No aplica

4.4.2.1.2. Cambios en el contenido de nitrógeno por efecto del ozono

Para profundizar en las razones de la mejora en la productividad de cultivos obtenida para la irrigación del agua residual ozonada (ARC + O₃) es conveniente considerar los cambios detectados en el contenido del nitrógeno de las aguas tratadas, pues la forma en que este elemento esté presente afectará su disponibilidad para los cultivos y en consecuencia, el desarrollo y productividad de las plantas.

Para los dos tratamientos donde se aplicó ozono se registró una disminución en el contenido del nitrógeno total del orden del 52%. Sin embargo, en cada caso (ARC + O₃ y TPAf+O₃), esta reducción se atribuye a situaciones diferentes.

En primer lugar, en el ARC + O₃ se registró una disminución considerable en los niveles de nitrógeno orgánico (85%), un incremento en el contenido de nitrógeno amoniacal de 225% (al pasar de 4 a 13 mg/L) y de 395% en nitratos (al pasar de 0.20 a 0.99 mg/L). Estos

resultados (Tabla 4.13) tienen explicación por las reacciones que ocurren entre el ozono y la materia orgánica del ARC.

El incremento de nitrógeno amoniacal (NH_4^+) en las aguas tratadas se debe a que al aplicar altas dosis de ozono se logra la liberación de los grupos amino de proteínas y aminos que forman parte de la MO. La formación de amoníaco a partir de la materia orgánica también ha sido observada durante la oxidación de lodos biológicos con ozono (Manterola *et al.*, 2008); indicando que independientemente de la dosis aplicada de ozono, no existen variaciones en la concentración de nitritos, y únicamente un ligero incremento en las concentraciones de nitratos. En cambio, para el amoníaco se reporta que existe un aumento en su concentración que es proporcional a la dosis aplicada de ozono, para dosis superiores a 20 $\text{mgO}_3/\text{g SST}$ (Manterola *et al.*, 2008). Para el ARC + O_3 y TPAf + O_3 se aplicaron dosis aún mayores de ozono, por lo que el incremento observado en la concentración del NH_4^+ coincide con lo presentado en la literatura.

Por otra parte, la liberación de amoníaco y el subsecuente incremento en la concentración de NH_4^+ registrada experimentalmente en las aguas se puede explicar al considerar los mecanismos de interacción del ozono con aminas (R-NH_2), el cual se presenta en más detalle por Langlais *et al.* (1991) y se resume en la Figura 4.22.

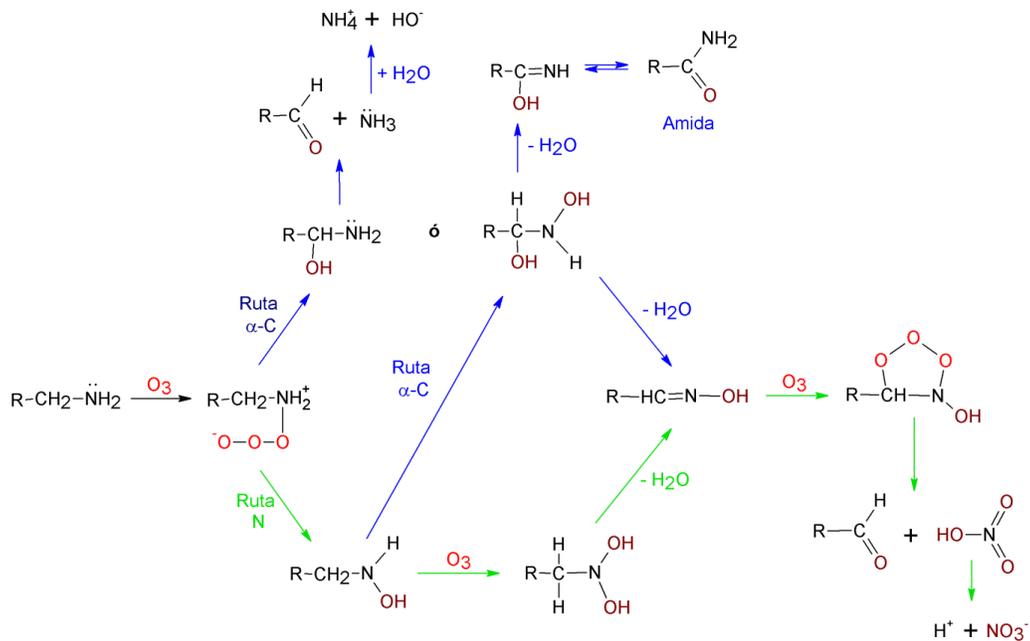


Figura 4.22. Generación de iones amonio (NH_4^+) y nitrato (NO_3^-) durante la ozonación de aminas primarias (Adaptado de Langlais *et al.*, 1991)

Dependiendo de los mecanismos de interacción de las aminas con el ozono (oxidación del carbono alfa (α -C), ataque directo del nitrógeno (Ruta N) o ruptura del enlace C-N), es factible la liberación de amoníaco ($\text{NH}_3\uparrow$), nitrógeno amoniacal (NH_4^+), nitratos (NO_3^-) y amidas. La ruta de oxidación del α -C es en la que puede ocurrir una deaminación en la que se produce NH_4^+ . La ruta de oxidación directa del N llevará a la formación de NO_3^- . Con los aminoácidos ($\text{R-CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$) también pueden ocurrir reacciones similares, donde se favorece la formación de nitratos, y la producción de ácidos carboxílicos, aldehídos y amidas.

Respecto a las concentraciones de nitratos en el ARC + O_3 y TPAf + O_3 , no se aprecia un incremento en su concentración más allá de 1mg/L, independientemente del contenido de nitrógeno orgánico, amoniacal o nitritos presentes. Este resultado es entendible ya que las aminas protonadas (NH_4^+ , R-NH_3^+) no presentan una reactividad importante con el ozono, en contraposición a las deprotonadas. Para el nitrógeno N-amino, si los átomos de hidrógeno están sustituidos por grupos alquílicos (R) se incrementa la constante de velocidad significativamente (Pryor *et al.*, 1984).

Estas teorías soportan los resultados obtenidos, puesto que la disminución del nitrógeno orgánico y la acumulación de NH_4^+ en los efluentes es concordante con las constantes de velocidad de reacción publicadas para el ozono y algunas especies de nitrógeno inorgánico (NO_2^- : $k_{\text{O}_3} 3.7 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$; $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$: $k_{\text{O}_3} 20/0 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$; Gunten, 2003a). En otras palabras, la ozonación puede oxidar eficientemente los nitritos a nitratos, pero no así el amoníaco. Por lo tanto, como se observó experimentalmente, al ozonar las aguas residuales es lógico que se presente una acumulación de nitrógeno amoniacal, un ligero incremento en la concentración de nitratos y bajos niveles de nitritos; originados a partir de los grupos amino de las proteínas, aminoácidos, aminas y amidas de la MO que se está presente en las aguas. De esta forma, con respecto a los efectos agrícolas, la ozonación de las aguas facilita la solubilización de compuestos nitrogenados, mejorando su disponibilidad y favoreciendo su asimilación por los cultivos. Para el ARC + O_3 esto se refleja en una mayor productividad agrícola. Adicionalmente, las mayores concentraciones de NH_4^+ en las aguas poseen un efecto inhibitorio en la formación de trihalometanos (THMs).

En cuanto al efluente del TPAf + O_3 , también se presentó una reducción del 52% en los niveles de nitrógeno total, por lo que no se descarta la posible liberación de amoníaco a la atmósfera. Sin embargo, se debe destacar que para el TPAf + O_3 se parte de un menor nivel de nitrógeno total (27 mg/L, correspondientes al efluente del TPAf) y que es notable una mayor disminución del nitrógeno orgánico (97%), al reducirse de 23 a 1 mg/L. Con respecto al nitrógeno amoniacal (NH_4^+) resulta interesante que se presenta el mayor incremento en su concentración, ya que ésta se eleva de 4 a 20 mg/L (400 %), casi el doble de lo observado en

el ARC + O₃. Ello puede deberse a una mayor disponibilidad del ozono para reaccionar con la materia orgánica y liberar así más iones amonio, pues en este caso se está oxidando un efluente ya clarificado. La concentración de nitratos se incrementó hasta 1 mg/L, valor bastante similar que el alcanzado para el ARC + O₃. Al igual que en el caso anterior, también se obtuvo una acumulación de nitrógeno amoniacal en el efluente ozonado; pero en esta ocasión, este incremento no se vio reflejado en una mayor productividad agrícola, lo cual se aduce a que el efluente del TPAf + O₃ es el que presenta la más baja biodegradabilidad de todas las aguas.

4.4.2.1.3. Biodegradabilidad de las aguas de riego

La Tabla 4.14 presenta los resultados obtenidos para la DBO₅ y DQO de las aguas de riego. La biodegradabilidad está expresada como la relación DBO₅/DQO. Así, la biodegradabilidad de las aguas ordenada de manera decreciente resulta ser: ARC > ARC + O₃ > TPAf > TPAf + O₃. Lo cual, para las aguas tratadas, concuerda con el orden de las longitudes y pesos obtenidos para las lechugas (a mayor biodegradabilidad, mayor crecimiento de cultivos). Hay que tener en cuenta que la productividad de las plantas irrigadas con ARC no resultó ser la mayor, puesto que su contenido de nitrógeno amoniacal es el menor (junto con el del TPAf). El NH₄⁺ es la forma más asimilable de nitrógeno para las plantas.

Tabla 4.14. Biodegradabilidad de las Aguas Utilizadas para Riego					
Parámetro (mg/L)	ARC	Agua Residual Tratada por			Máximo permisible NOM-001+
		TPAf	ARC + O₃	TPAf + O₃	
DBO ₅	132	14	4	2	150
DQO	378	193	25	142	NA
DBO ₅ /DQO	0.349	0.073	0.160	0.014	NA

De todos los tratamientos el efluente del ARC + O₃ es el que exhibe la mayor biodegradabilidad (DBO₅/DQO: 0.160), la cual, aunada con las mayores concentraciones de NH₄⁺ ocasionan que este tratamiento presentara la mayor productividad agrícola de todos los cultivos.

En cambio, para el TPAf + O₃, se presentó la menor biodegradabilidad de todas las aguas (DBO₅/DQO: 0.014), lo que aparentemente repercute en el desarrollo de las plantas de lechuga, el cual también fue el menor. La baja biodegradabilidad de este efluente es resultado del bajo contenido de DBO₅, el cual indica que la materia orgánica no recalcitrante fue mineralizada casi en su totalidad (hasta CO₂ y H₂O) debido a las altas dosis de ozono

aplicadas ($442 \text{ mgO}_3/\text{L}$) a un efluente ya clarificado. Sin embargo el valor de DQO (142 mg/L) indica la existencia de una fracción considerable de compuestos recalcitrantes, probablemente producto de algunos remanentes del floculante polimérico utilizado. El Prosifloc A-252 es un floculante aniónico de alto peso molecular (16 millones) del tipo poliacrilamida, el cual presentaría una escasa reactividad con el ozono debida a la carencia de sitios de ataque electrofílico en su estructura polimérica, y por lo tanto, difícil de oxidar con el tratamiento aplicado. Sin embargo, al aplicar dosis altas de ozono, el Prosifloc A-252 podría liberar amoníaco si se sigue una ruta de ataque de los enlaces C-N del grupo amida, como se presentó en la Figura 4.22.

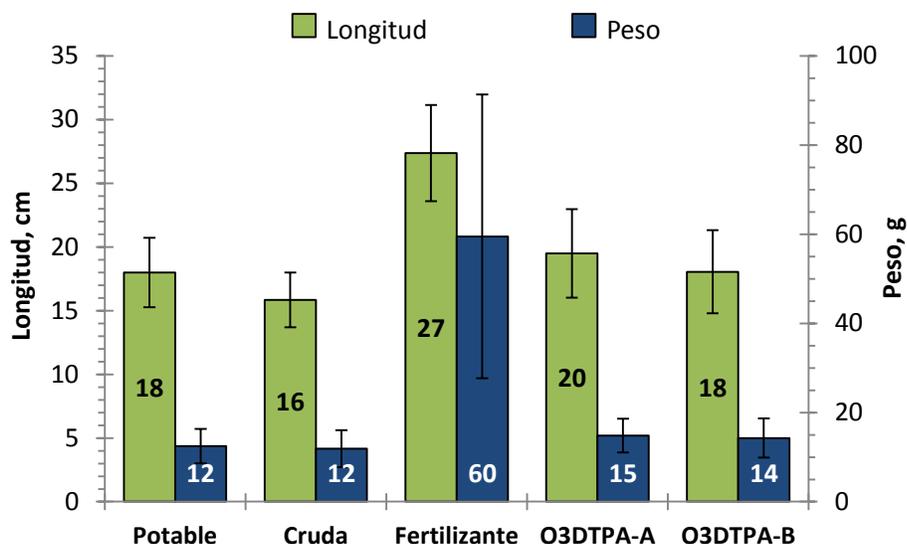
Experimentalmente en el TPAf + O_3 , al observarse la mayor reducción del nitrógeno orgánico (de 23 a 1 mg/L), la obtención de las mayores concentraciones de amonio (NH_4^+) y un nivel considerable de DQO en su efluente, es posible concluir que de ocurrir cierta oxidación del Prosifloc A-252, primordialmente se estaría contribuyendo a la liberación del nitrógeno del grupo amida que contiene, dejando la estructura de la cadena polimérica del floculante intacta. Así, el ozono disponible reaccionaría principalmente con la materia orgánica remanente en el agua clarificada que está siendo tratada, reduciendo enormemente la cantidad DBO que está disponible.

Así, se concluye que el ozono es capaz de mejorar la biodegradabilidad de las aguas, siempre y cuando no exista materia recalcitrante la matriz orgánica, como ocurrió en el caso del TPAf + O_3 . De aquí que se haya hecho la recomendación de evitar o reducir el uso de floculantes poliméricos para aguas que sean ozonadas y destinadas al riego agrícola.

De estas pruebas de riego (efluentes de tratamiento preliminar) también se concluye que a partir del nitrógeno orgánico presente en la materia orgánica del agua residual, el ozono tiene la capacidad de aumentar la disponibilidad del nitrógeno amoniacal y los nitratos en los efluentes tratados. Aunado al efecto de incrementar la biodegradabilidad de las aguas con el ozono, se logra obtener el mayor crecimiento de las plantas.

4.4.2.2. *Riego con Efluentes de Tratamientos Optimizados*

La Figura 4.23 muestra la productividad (longitud y peso de las hojas) de las lechugas irrigadas con los efluentes de los trenes de tratamiento optimizados en el día de su cosecha (día 120). El análisis estadístico (ANOVA) demostró que existen diferencias estadísticamente significativas entre las productividades de los cultivos obtenidas para los diferentes tipos de agua utilizados para la irrigación.



Potable: Agua de la red; Cruda: Agua Residual Cruda; Fertilizante: Potable + Fertilizante;
 O₃DTPA-A: O₃DTPA 30-2 seguido de filtración intermedia y desinfección con 20 mg/L O₃ + 2mg/L NaOCl
 O₃DTPA-B: O₃DTPA 30-2 seguido de filtración intermedia y desinfección con 20 mg/L NaOCl

Figura 4.23. Crecimiento y peso de lechugas irrigadas para las condiciones de tratamiento optimizadas (n= 20 para cada tipo de agua)

Como se puede apreciar en la Figura 4.23, las plantas irrigadas con Potable + Fertilizante presentaron las mayores productividades ($p=0.000$ para longitud y peso) debido a su mayor contenido de nutrientes. Las lechugas que emplearon agua residual cruda mostraron un menor crecimiento que aquellas que fueron irrigadas con efluentes O₃DTPA (A y B) y agua potable ($p=0.003$).

Con respecto al peso obtenido en cada caso, no se observaron diferencias significativas ($p=0.0712$) entre las plantas irrigadas con los efluentes O₃DTPA (A y B), agua potable y ARC. Estos resultados indican que para los efluentes de los tratamientos optimizados O₃DTPA (A y B) pueden emplearse como una alternativa al uso del agua residual cruda, sin tener los riesgos microbiológicos asociados al uso que esta última presenta y manteniendo la productividad de los cultivos que es siempre valorada por los agricultores.

Por otro parte, a largo plazo también se espera que no se presenten mayores cambios en la salinidad de los suelos, ya que únicamente se presenta un ligero aumento en los sólidos disueltos totales (SDT) como resultado de los tratamientos primarios. Por ejemplo, para el efluente del O₃DTPA 30-2, únicamente existen incrementos del 0.9 y 1.9% en sus niveles de SDT al compararlo con el que contienen los efluentes TPA-60 y TPA-30, respectivamente (como se observa en la Tabla 4.15). Adicionalmente, la formación de grupos -COOH en la MO de las aguas incrementaría la capacidad de intercambio catiónico de los suelos (Bot y Benites,

2005), lo cual se refleja en menores niveles de salinidad en los suelos irrigados con efluentes O₃DTPA, como se observó por Velázquez (2011).

Tabla 4.15. Sólidos Disueltos Totales en los Efluentes Primarios	
<i>Agua o Efluente</i>	<i>SDT, mg/L</i>
ARC	421
TPA-60	432
TPA-30	428
O ₃ DTPA 30-2	436

Por lo tanto, los resultados obtenidos indican que no habrá detrimentos en la productividad agrícola si se emplean los efluentes de los tratamientos O₃DTPA seguidos de desinfección (A o B) para riego. Al mismo tiempo, las poblaciones que empleen estas aguas podrían mejorar su calidad de vida al disminuirse la ocurrencia de enfermedades producidas por el uso de aguas residuales no tratadas o tratadas inadecuadamente.

4.5. Estimación de los Costos de Tratamiento

El propósito de esta sección es presentar los datos más relevantes de la estimación de costos realizada para evaluar la viabilidad económica de la aplicación de ozono en los trenes de tratamiento propuestos (para la mejora de la calidad del efluente y desempeño del TPA, y/o desinfección). Como resultado de la ozonación durante la coagulación, y basándose en los datos experimentales obtenidos, para el O₃DTPA (tratamiento primario con ozocoagulación) se calcularon:

- El ahorro en el costo del Al₂(SO₄)₃, al requerir menores dosis de coagulante;
- La reducción del área del sedimentador de alta tasa, al tener mayores velocidades de sedimentación; y
- La disminución en el costo del manejo y estabilización de los lodos, al tener un menor volumen de lodos generados.

Posteriormente, para el O₃DTPA y desinfección con ozono (O₃), se estimaron:

- El costo capital y operacional del sistema de ozonación a implementar, considerando tres diferentes esquemas de tratamiento que cumplen con la calidad microbiológica requerida para reúso agrícola (Tabla 4.5): a) ozonación

durante la coagulación y posterior cloración (O_3 DTPA 30-2 + NaOCl); b) TPA convencional seguido de desinfección únicamente con ozono (TPA-60 + O_3); y c) TPA con ozocoagulación y subsecuente ozonación y cloración (O_3 DTPA 30-2 + O_3 + NaOCl); y

- El costo total de los trenes de tratamiento ozonados y su comparación con los costos actuales del tratamiento de las aguas residuales en México.

Los valores obtenidos resultan útiles para proporcionar una idea de los órdenes de magnitud de las inversiones requeridas para la implementación de dichos tratamientos y también para poder realizar comparaciones entre ellos.

Sin embargo, para obtener una mayor exactitud en cuanto a la estimación de los costos se requeriría realizar un diseño de planta bastante detallado, así como tomar en cuenta las condiciones específicas y variables particulares de la planta de tratamiento de aguas residuales (PTAR) en la cual se estaría implementando el ozono.

Por lo tanto, para este ejercicio y como base para los cálculos presentados se consideró un caudal de 1,100 L/s, el cual corresponde a las plantas de tratamiento de aguas residuales (PTAR) de TPA de San Francisco en Puebla y Tijuana en Baja California; y también es similar al de Cd. Juárez Sur (1,000 L/s) en Chihuahua (Tabla 2.2).

A menos que se indique lo contrario, los costos se presentan en pesos mexicanos (MXN) o dólares estadounidenses (USD) actualizados⁴ al año 2013. Donde corresponde, se tomó en cuenta un tipo de cambio (noviembre 2013) de 13.10 pesos por dólar (USD).

4.5.1. Costo del Coagulante

Se consultaron los precios del sulfato de aluminio de grado industrial (pureza del 16.5%) a partir de 49 proveedores en línea. El rango de precios (para 100% $Al_2(SO_4)_3$) en septiembre de 2013 varió de 0.62 a 2.85 USD/kg, con una media de 1.20 USD/kg y una desviación estándar de 0.42 USD/kg.

La Tabla 4.16 presenta la reducción obtenida en los costos de coagulante al reducir la dosis requerida del TPA-60 de 60 a 30 mg /L de $Al_2(SO_4)_3$ en el O_3 DTPA 30-2. Empleando el costo promedio, se logran reducir 0.468 MXN/m³ de agua tratada, lo que representaría un ahorro de más de 16 millones de pesos al año para las PTAR antes mencionadas.

⁴ La actualización de costos se realizó empleando los índices CEPCI (*Chemical Engineering Plant Cost Index*) para los años correspondientes: $Costo_{2013} = Costo_{año i} * (CEPCI_{2013} / CEPCI_{año i})$

Tabla 4.16. Costo del Coagulante para el TPA Convencional (TPA-60) y Ozonado (O₃DTPA 30-2)				
Tratamiento	Al₂(SO₄)₃	Costo por m³ de agua tratada, MXN/m³		
	<i>g/m³</i>	<i>máximo</i>	<i>mínimo</i>	<i>promedio</i>
TPA-60	60	2.225	0.480	0.935
O ₃ DTPA 30-2	30	1.112	0.240	0.468
Ahorro por m ³	30	1.112	0.240	0.468
	<i>ton/año</i>	<i>MXN/año</i>		
Ahorro anualizado	1,041.40	38,610,596.98	8,327,650.31	16,233,852.45

4.5.2. Área del Sedimentador de Alta Tasa

La Tabla 4.17 muestra el área requerida para el TPA y O₃DTPA. En ambos casos, para los cálculos del área se empleó el método de dimensionamiento de un decantador de placas paralelas presentado por Cánepa (2004). La Tabla 4.17 también incluye los parámetros relevantes de diseño utilizados, correspondientes a valores típicos para este tipo de sedimentadores.

Tabla 4.17. Estimación del Área Requerida para el Sedimentador de Alta Tasa (TPA y O₃DTPA)			
Parámetro	Unidad	TPA	O₃DTPA
Área superficial requerida para la unidad, As	m ²	108	86
Área de sedimentación propuesta*		135	107
<i>Parámetros de diseño</i>			
Velocidad de sedimentación de las partículas, Vs	m/s	0.00185	0.00232
Separación de las placas en el plano horizontal, e'	cm	12	
Espesor de las lonas de vinilo, e		0.06	
Ángulo de inclinación de las placas, θ	°	60	
Longitud del módulo de placas, l	cm	120	
Módulo de eficiencia de las placas, S	-	1	
Caudal de diseño del decantador, Q	m ³ /s	1.100	
Espaciamento entre las placas, d	cm	10.3	
Longitud útil dentro de las placas, lu		114	
Longitud relativa del módulo de placas, L	-	11.03	
Coefficiente del módulo de placas, f	-	5.53	

Considera un coeficiente de seguridad de 1.25

El incremento de 25 % en la velocidad de sedimentación observado en el O₃DTPA (Tabla 4.1) permite entonces reducir el requerimiento del área del sedimentador de alta tasa en un 20.1% (al disminuir de 108 a 86 m²).

4.5.3. Costo del Manejo de Lodos

Como se presentó previamente (Sección 4.1.2.2.1) se redujo un 12.5 % el volumen de lodos producidos en el O₃DTPA obteniendo remociones similares de turbiedad, implicando también un menor costo de tratamiento para los mismos.

Tomando como referencia el costo de tratamiento de lodos de la PTAR de TPA en Cd. Juárez Sur (0.43 MXN/m³, actualizado a 2013 a partir de JMAS (2001), incluyendo el costo del espesamiento, deshidratación y estabilización del lodo con cal y polímero), la Tabla 4.18 presenta el costo estimado de tratamiento de los lodos y la tasa de producción de lodos húmedos y estabilizados para el TPA-60 y O₃DTPA 30-2.

Tabla 4.18. Costo de Tratamiento de Lodos y Producción de Lodos Estabilizados para el TPA Convencional (TPA-60) y Ozonado (O₃DTPA 30-2)			
Parámetro	Unidad	TPA-60	O₃DTPA 30-2
Volumen de lodos producido	mL/L	40	35
Producción de lodos (húmedo)	m ³ /día	3,802	3,326
Costo de tratamiento	MXN/año	600,277.08	525,242.44
	MXN/m ³	0.017	0.015
<i>Producción de lodos estabilizados*</i>			
SST influente	mg/L	350	
SST efluente		16	35
Producción de Al(OH) ₃	g/s	30	15
Total de lodos, M _{lodo}	ton/día	46.36	42.17
Volumen lodos deshidratados, Q _{ld}	m ³ /día	162.00	147.35
Volumen lodos estabilizados, Q _{le}		180.88	164.52

* Estimaciones basados en procedimiento de JMAS (2001); considera estequiometría y valores típicos de plantas de TPA: Concentración y densidad del lodo deshidratado 27% y 1.06 ton/m³; lodo estabilizado: 30% y 1.08 kg/m³

Como puede observarse, el ahorro económico para el tratamiento de los lodos del O₃DTPA no es tan considerable al reducirse únicamente en 0.002 MXN/m³ (alrededor de 75,000 pesos al año). Sin embargo, el mayor beneficio puede reflejarse en la producción volumétrica de lodos. En cuanto a los lodos húmedos se reduce su producción en 476 m³/día, disminuyendo los requerimientos de almacenamiento para su tratamiento posterior. Para los lodos deshidratados y estabilizados su masa y volumen se reduce un 9.0%, lo que implica una disminución superior a los 16 m³ al día. Esto representa una ventaja ambiental, ya que al minimizar la cantidad de residuos sólidos generados se puede facilitar el manejo y disposición final de los lodos estabilizados y en su caso, extender el tiempo de vida de los rellenos sanitarios a los que se destinen.

4.5.4. Costos de Ozonación

Las modalidades de aplicación de ozono para las cuales se realizó la estimación de costos se presentan en la Tabla 4.19, incluyendo la cantidad de coagulante, ozono e hipoclorito de sodio requeridos. Estos trenes de tratamiento son viables técnicamente y satisfacen los parámetros microbiológicos (Sección 4.2.2) de la NOM-001-SEMARNAT-1996 para riego restringido.

Tabla 4.19. Modalidades de Aplicación de Ozono utilizadas en la Estimación de Costos				
Parámetro		Tren de tratamiento		
		O₃DTPA 30-2 + 2 NaOCl	TPA-60 + 20 O₃	O₃DTPA 30-2 + 10 O₃ + 1 NaOCl
Tratamiento primario		Ozocoagulación	TPA convencional	Ozocoagulación
Desinfección		Sólo cloración	Sólo ozonación	Ozonación y cloración
Punto(s) de aplicación del ozono		Sólo en coagulación	Sólo en desinfección	Coagulación y desinfección
<i>Dosis aplicadas</i>				
Al ₂ (SO ₄) ₃	mg/L	30	60	30
O ₃ en coagulación		2	0	2
O ₃ en desinfección		0	20	10
NaOCl en desinfección		2	0	1
NaOCl tiempo contacto	min	5	0	5
<i>Requerimientos de materia prima</i>				
Al ₂ (SO ₄) ₃	kg/h	118.80	237.60	118.80
O ₃ en coagulación		7.92	0.00	7.92
O ₃ en desinfección		0.00	79.20	39.60
NaOCl en desinfección		7.92	0.00	3.96

La estimación de los costos de ozonación que se presentan en esta sección están basados en las condiciones de operación empleadas en las pruebas experimentales: dosis, tiempo de contacto y caudal del agua a tratar. La información obtenida proporciona los órdenes de magnitud de los costos de los sistemas de ozonación propuestos. En cada caso, estos resultados son útiles como punto de partida para la planeación inicial financiera para diferenciar entre las diferentes opciones de tratamiento y obtener una idea de las inversiones requeridas o los beneficios económicos que se pueden obtener al aplicar el ozono. Sin embargo, como se mencionó antes, para obtener el costo exacto para la implementación del ozono en alguna PTAR nueva o existente se requieren considerar diversas variables, desde el lugar donde se localice dicha PTAR y la calidad esperada del

influyente a tratar; hasta los niveles de instrumentación y automatización de la planta de ozono, costos locales de construcción, cantidad de tubería de acero inoxidable, etc.

A continuación se presentan los resultados más relevantes del cálculo de los costos capital y de operación y mantenimiento (obtenidos de acuerdo al procedimiento expuesto por Langlais *et al.*, 1991) para los trenes de tratamiento propuestos.

4.5.4.1. Costo Capital

El costo capital (CC) de ozonación se presenta en la Tabla 4.20; éste incluye los costos del equipo de tratamiento de aire, equipo de generación y destrucción de ozono, sistema de disolución de ozono (contactor), tuberías, válvulas, instrumentación, sistemas de control e instalación y la construcción del área de alojamiento de la planta de ozono.

Tabla 4.20. Costos Capitales para la Aplicación del Ozono				
Parámetro		Tren de tratamiento		
		O₃DTPA 30-2 + 2 NaOCl	TPA-60 + 20 O₃	O₃DTPA 30-2 + 10 O₃ + 1 NaOCl
<i>Equipo generador</i>				
Producción requerida de O ₃	lb/d	419	4,191	2,514
Capacidad de O ₃ a instalar (propuesta)*		559	5,587	3,352
Capacidad adicional de generación		140	1,397	838
Costo del equipo generador de ozono	USD	2,437,623.06	11,653,430.91	8,104,187.83
<i>Equipo contactor</i>				
Tiempo de retención hidráulico	min	5	15	15
Costo del contactor	USD	1,019,031.84	1,784,557.19	1,784,557.19
<i>Alojamiento del equipo de ozonación</i>				
Precio unitario de construcción (año)	USD/pie ²	100.00 (1989)		
		159.90 (2013)		
Área de construcción requerida	m ²	274.6	1,287.3	934.4
Costo del edificio de alojamiento	USD	472,634.40	2,215,752.93	1,608,207.77
<i>Costo capital estimado</i>				
Costo capital total	USD	3,929,289.30	15,653,741.03	11,496,952.79
Costo capital anualizado ⁺	USD/año	607,858.71	2,421,624.38	1,778,571.73
	MXN/año	7,908,241.77	31,505,333.20	23,139,218.15
Costo capital por m ³ de agua tratada	MXN/m ³	0.228	0.908	0.667

**Asume que los generadores operan a un 75 % de su capacidad instalada*

+ Considera una tasa de interés anual (i) del 15% y un periodo de recuperación de la inversión capital (n) de 25 años. Calculado a partir de la fórmula de valor presente: Costo capital anualizado = Costo capital total x { i/[(1+i)ⁿ-1] + i }

4.5.4.2. Costo de Operación y Mantenimiento

Los costos de operación y mantenimiento (COyM) para los sistemas de ozonación se presentan en la Tabla 4.21.

Tabla 4.21. Costos de Operación y Mantenimiento para la Ozonación				
Parámetro		Tren de tratamiento		
		O₃DTPA 30-2 + 2 NaOCl	TPA-60 + 20 O₃	O₃DTPA 30-2 + 10 O₃ + 1 NaOCl
Capacidad específica de energía* del O ₃	kWh/lb	12		
Tarifa de energía eléctrica ⁺	MXN/kWh	2.632		
Consumo promedio de energía	kWh/día	5,028.66	50,286.56	30,171.94
Costo de energía [#]	MXN/día	13,235.42	132,354.23	79,412.54
	MXN/año	4,830,929.26	48,309,292.61	28,985,575.57
Otros COyM	MXN/año	1,610,309.75	16,103,097.54	9,661,858.52
Costo de Operación y Mantenimiento Estimado				
COyM total	MXN/año	6,441,239.01	64,412,390.15	38,647,434.09
	MXN/m ³	0.186	1.857	1.114

*Energía específica del ozono para un sistema de baja presión de tratamiento de aire (Langlais et al., 1991). ⁺Cargos por energía eléctrica para servicios públicos de la Comisión Federal de Electricidad (CFE, 2013): Tarifa 5; Media Tensión; Noviembre 2013. [#]Se considera que el costo de energía representa el 75 % del total de los COyM (Langlais et al., 1991)

4.5.4.3. Costo Total y Neto de la Aplicación de Ozono

La Tabla 4.22 presenta el costo total de la aplicación de ozono, obtenido a partir de la suma de los costos capitales más los de operación y mantenimiento (CC + COyM).

Tabla 4.22. Costo Total de la Aplicación del Ozono				
Parámetro		Tren de tratamiento		
		O₃DTPA 30-2 + 2 NaOCl	TPA-60 + 20 O₃	O₃DTPA 30-2 + 10 O₃ + 1 NaOCl
Costo capital	MXN/año	7,908,241.77	31,505,333.20	23,139,218.15
	MXN/m ³	0.228	0.908	0.667
Costos de operación y mantenimiento	MXN/año	6,441,239.01	64,412,390.15	38,647,434.09
	MXN/m ³	0.186	1.857	1.114
Costo total de la aplicación de ozono	MXN/año	14,349,480.79	95,917,723.35	61,786,652.23
	MXN/m ³	0.414	2.765	1.781

Resulta interesante notar que a diferencia de los casos en que el ozono se emplea como etapa de desinfección, en el O₃DTPA 30-2 + 2 NaOCl el costo capital resulta ser mayor que el operacional debido a la baja dosis de ozono (2 mg/L) utilizada.

Adicionalmente, al tener en cuenta que la aplicación del ozono durante la coagulación (O₃DTPA) simultáneamente permite reducir la cantidad de reactivos químicos requeridos (costos de operación) y mantener una calidad similar del efluente primario, es necesario considerar los ahorros económicos obtenidos para obtener un costo neto de la aplicación del ozono. La Tabla 4.23 presenta dichos ahorros y el costo neto de la ozonación.

Tabla 4.23. Costo Neto de la Ozonación				
Parámetro		Tren de tratamiento		
		O₃DTPA 30-2 + 2 NaOCl	TPA-60 + 20 O₃	O₃DTPA 30-2 + 10 O₃ + 1 NaOCl
<i>Ahorro en Costo Operacional* de</i>				
Coagulante Al ₂ (SO ₄) ₃	MXN/ m ³	0.468	0	0.468
Floculante		0.069	0	0.069
NaOCl		0	0.433	0.216
Tratamiento de lodos		0.002	0	0.002
<i>Total de ahorro operacional (TAO)</i>	<i>MXN/ m³</i>	<i>0.539</i>	<i>0.433</i>	<i>0.755</i>
	<i>MXN/año</i>	<i>18,698,883.93</i>	<i>15,006,926.94</i>	<i>26,202,347.40</i>
<i>Costo Neto para la Ozonación (por m³)</i>				
Costo de OyM (COyM)	MXN/ m ³	0.186	1.857	1.114
Costo neto OyM (CNOyM= COyM - TAO)		- 0.353	1.424	0.359
Costo capital (CC)		0.228	0.908	0.667
Costo neto de ozonación (CNOyM + CC)		- 0.125	2.332	1.026
<i>Costo Neto para la Ozonación (anualizado)</i>				
Costo de OyM (COyM)	MXN/año	6,441,239.01	64,412,390.15	38,647,434.09
Costo neto OyM (CNOyM=COyM - TAO)		- 12,257,644.92	49,405,463.21	12,445,086.69
Costo capital (CC)		7,908,241.77	31,505,333.20	23,139,218.15
Costo neto de ozonación (CNOyM + CC)		- 4,349,403.14	80,910,796.42	35,584,304.84

Los costos del floculante y NaOCl corresponden a los reportados para la PTAR de Cd. Juárez Sur (JMAS, 2001), actualizados a 2013

En la Tabla 4.23 se puede apreciar que la aplicación de ozono resulta en ahorros considerables en los costos operacionales del TPA para las tres modalidades propuestas. Operacionalmente se logra una reducción entre 0.433 a 0.755 MXN/m³ de agua tratada, lo que representaría entre 15 a 26 millones de pesos anuales para las PTAR de TPA de 1,100 L/s.

El mayor ahorro se obtiene para el tren de tratamiento de ozonación dual (durante la coagulación y desinfección), seguido de la ozonación únicamente durante la coagulación.

Al incluir los costos capitales y de operación y mantenimiento se obtienen los costos netos para la ozonación, los cuales resultan de mayor interés puesto que representan la cantidad de recursos financieros que sería necesario adicionar al costo de tratamiento de una planta de TPA convencional. Sin embargo, cuando el costo neto para la aplicación del ozono es negativo existe el potencial de un ahorro global en el empleo de esa modalidad de tratamiento, debido a que los ahorros operacionales resultan ser mayores que la suma de los costos incurridos para la implementación y operación de la ozonación. En este caso, existe un estímulo y beneficio económico para su uso e implementación en plantas nuevas o existentes; tal y como ocurriría al aplicar el ozono únicamente durante la coagulación (O_3 DTPA 30-2 + 2 NaOCl), donde se obtuvo un costo neto de -0.125 MXN/m³, lo que equivaldría a un ahorro global de casi 4.4 millones de pesos por año para las PTAR de diseño. De esta forma, el tratamiento primario de ozocoagulación seguido de cloración resulta ser una opción no únicamente viable económicamente, sino que mucho más atractiva que el tratamiento convencional de TPA de las PTAR existentes.

En contraste, para el tratamiento de ozonación dual (O_3 DTPA 30-2 + 10 O_3 + 1 NaOCl) se requeriría realizar una inversión (adicional al costo del TPA) de 1.026 MXN/m³ debido a los elevados costos de operación y mantenimiento de la ozonación (COyM); a pesar de haber sido ésta la alternativa de tratamiento que obtuvo el mayor ahorro operacional en cuanto a los reactivos químicos requeridos (TAO). Finalmente, la modalidad menos favorable en términos financieros ocurre cuando el ozono es aplicado como desinfectante exclusivo (TPA-60 + 20 O_3) puesto que la inversión neta requerida es de 2.332 MXN/m³, en adición al costo del TPA.

4.5.5. Comparación con los Costos de Tratamiento de las Aguas Residuales en México

Para evaluar la viabilidad económica de los tratamientos con ozono, resulta conveniente realizar una comparación de sus costos totales de implementación con los costos actuales de otros tratamientos.

Partiendo del costo del TPA convencional de Ciudad Juárez (JMAS, 2001) actualizado al año 2013 (1.298 MXN/m³), en la Tabla 4.24 se presenta el costo total de la implementación de los tratamientos con ozono para las tres modalidades propuestas. Para cada caso, este costo es el que se debe utilizar para fines comparativos y en la valoración de su viabilidad

económica en México. La Tabla 4.25 presenta los costos de tratamiento biológico de las aguas residuales en México, actualizados también al año 2013.

Tabla 4.24. Costo Total de Implementación del Ozono en las Modalidades Propuestas				
Parámetro		Tren de tratamiento		
		O₃DTPA 30-2 + 2 NaOCl	TPA-60 + 20 O₃	O₃DTPA 30-2 + 10 O₃ + 1 NaOCl
Costo del TPA convencional en Cd. Juárez (JMAS, 2001)*	MXN/m ³	1.298		
Costo neto de ozonación		- 0.125	2.332	1.026
Costo total de implementación [†] del O ₃		1.172	3.630	2.324

*Costo actualizado a 2013. Chávez et al. (2002) presentó un costo más bajo para el TPA convencional (actualizado a 2013: 0.934 MXN/m³) el cual favorecería el costo total de implementación de los tratamientos ozonados. † Obtenido a partir de la suma del costo neto de ozonación más el costo del TPA convencional de Cd. Juárez

Tabla 4.25. Costos de Tratamiento Biológico de las Aguas Residuales en México		
Tipo de Tratamiento	Costo*, MXN/m³	Referencia
Métodos anaerobios	1.017	Burns, 2009
Lodos activados	1.442	JMAS, 2001
	2.143	Burns, 2009
	2.803	Chávez et al., 2002
Rango de precios por el agua residual tratada	1.944 a 4.861	Mendoza, 2012

*Costos actualizados a 2013

Así, al comparar los costos de los tratamientos ozonados con el del TPA convencional, se tiene que para la aplicación del ozono durante la coagulación (O₃DTPA 30-2 + 2 NaOCl) se logra un ahorro del 9.7 %, lo cual en términos reales hace atractiva a esta modalidad de tratamiento para su implementación.

Por otra parte, el uso de la ozonación como único método de desinfección (TPA-60 + 20 O₃) es la opción menos viable, ya que con un costo de 3.630 MXN/m³ representa casi el triple de la inversión requerida en el TPA convencional, y además resulta tener un costo por encima del de los tratamientos biológicos (ver Tabla 4.25).

Finalmente, el costo del O_3 DTPA 30-2 + 10 O_3 + 1 NaOCl (2.324 MXN/m³) es comparable al de lodos activados reportado por Burns (2009) o Chávez *et al.* (2002). Considerando el reúso en riego agrícola y a diferencia de los procesos biológicos, el efluente de esta modalidad de ozonación presenta la ventaja de mantener una mayor parte de los nutrientes y materia orgánica requerida por los cultivos, por lo que también podría tomarse en cuenta como una alternativa viable de tratamiento.

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

En este capítulo se presentan las conclusiones a las que se llegó como producto del análisis de los resultados experimentales obtenidos para cada uno de los objetivos planteados en esta tesis, así como las recomendaciones a futuro que surgen a partir de la totalidad del trabajo de investigación realizado con respecto a la mejora de la calidad y desinfección del efluente del TPA destinado a su reúso en la agricultura.

5.1. Conclusión General

Se mejoró la calidad del efluente del Tratamiento Primario Avanzado (TPA) mediante la aplicación de ozono como pretratamiento (pre-O₃TPA) y durante la coagulación (O₃DTPA), con lo que es posible reducir las dosis de coagulante requeridas. Las características microbiológicas de los efluentes también se vieron mejoradas al implementar la ozonación en la desinfección, empleando a la cloración únicamente para mantener un efecto residual en las aguas tratadas. Se obtuvieron efluentes aptos para su reúso agrícola que no producen efectos adversos en el crecimiento de los cultivos estudiados.

Como aporte principal de esta tesis, se presentó un modelo que trata de explicar las razones de las mejoras obtenidas en el desempeño del O₃DTPA y la calidad superior del efluente producido. El modelo tomó como base las transformaciones de la materia orgánica observadas experimentalmente como resultado de la oxidación y se elucidaron los mecanismos mediante los cuales se logran producir flóculos más compactos, que ocasionan mayores velocidades de sedimentación y una disminución en el volumen de lodos producidos. Se plantea así que el esquema de tratamiento propuesto en esta tesis puede considerarse un método capaz de mejorar el desempeño de las plantas de tratamiento de aguas residuales de TPA existentes, y que los efluentes O₃DTPA desinfectados pueden satisfacer parte de la incesante necesidad para obtener recursos hídricos alternativos para la irrigación de cultivos.

Así, de la ejecución de este trabajo de investigación, se concluye que los resultados obtenidos permiten proponer una alternativa novedosa para mejorar el desempeño de las Plantas de Tratamiento de Aguas Residuales (PTAR) nuevas o existentes, dando como resultado una aplicación tecnológica importante, que aporta beneficios no sólo en el desempeño de las PTAR, sino que también para la población que utilice los efluentes con calidad mejorada y se conserve la productividad agrícola sin poner en riesgo su salud.

5.2. Conclusiones Específicas

5.2.1. TPA: Condiciones óptimas con ozono

Se estableció que el mejor desempeño del tratamiento primario se alcanza en el O₃DTPA y los mejores resultados se obtienen al aplicar bajas dosis de ozono (2 mg/L) durante la coagulación. Al comparar el O₃DTPA con el TPA convencional, se logró un incremento en la velocidad de sedimentación de un 25% y una reducción en el volumen de los lodos del 18%. El pre-O₃TPA presentó un desempeño intermedio. Con el análisis de la distribución del tamaño de partícula (DTP) se comprobó que con la ozocoagulación, en el O₃DTPA ocurre la mayor aglomeración de las partículas de las aguas produciendo partículas más densas y compactas que pueden sedimentar con más facilidad, produciendo el efluente con la DTP más cercana a 1 μ m (d_{90} = 1.290 μ m). Al observar los flóculos sedimentados en las microfotografías, se determinó que se mejoran las propiedades de los flóculos al hacerlos más compactos y cohesionados, produciendo menores volúmenes de lodo y mayores velocidades de sedimentación.

Con la aplicación del O₃DTPA, se mejoró la calidad del efluente al incrementarse la remoción de los parámetros fisicoquímicos (turbiedad, SST, color y DQO) y se aumentó la biodegradabilidad del efluente al incrementar la DBO₅ en un 15% comparado con el TPA.

Al emplear las mismas dosis de coagulante, los tratamientos O₃DTPA excedieron el desempeño del TPA convencional. Se estableció que es posible reducir las dosis requeridas de coagulante en un 25% si se consideran los SST, y hasta en 50% si se considera la turbiedad. Adicionalmente, se logran alcanzar las mismas remociones que en el TPA más rápidamente (para turbiedad: 75% menos tiempo y 22% menos coagulante para el O₃DTPA 30-2 comparado con el TPA-45). Se comprobó que la dosis óptima de ozono para el O₃DTPA es de 2 mg/L, puesto que dosis mayores afectan el desempeño del O₃DTPA.

5.2.2. Desinfección

La ozonación directa del agua residual cruda requiere la aplicación de dosis muy elevadas de ozono (442 mg O₃/L) para lograr cumplir con el contenido de coliformes fecales y huevos de helmintos (CF y HH) establecidos por la NOM-001-SEMARNAT-1996. La remoción mejorada de material orgánico y suspendido en el O₃DTPA reduce en gran medida las cantidades de desinfectante requeridas.

La mejora en la calidad del efluente del O₃DTPA optimiza la utilización de los desinfectantes empleados al reducir la carga orgánica del efluente primario y mejorar la

remoción física de HH presentes en las aguas al incrementar la remoción de partículas suspendidas. La combinación de ozono más cloro resulta ser la más conveniente para tratar los efluentes primarios, al lograr mayores grados de desinfección. La cloración presenta una limitada capacidad desinfectante en parásitos, pero su principal ventaja es su efecto residual en las aguas. La remoción de HH se favorece al emplear ozono como desinfectante, y se aduce a la inactivación directa de los HH por el ozono, pero su capacidad depende también de la eficacia del tratamiento primario.

La desinfección del TPA-60 requiere 20 mg/L de ozono para cumplir con los niveles máximos permitidos de CF (1×10^3 UFC/100 mL). Para el O₃DTPA 30-2 se requieren 10 mg/L de O₃ con 1mg/L NaOCl por 5 min para cumplir los requerimientos de riego restringido (5 HH/L). Los mejores resultados se obtuvieron para el O₃DTPA 45-2 con 10 mg/L de O₃ seguido de cloración (2mg/L NaOCl), ya que con este tren de tratamiento se cumple la NOM-001 para riego no restringido (1HH/L). Se recomendó incluir una etapa intermedia de filtración con arena para permitir cumplir la NOM-001 para riego no restringido con los tratamientos O₃DTPA 30-2 o TPA-60.

5.2.3. Evolución de la Materia Orgánica (MO)

Mediante los análisis de espectroscopía UV-Vis y FTIR, y mediante la fraccionación polar y de membranas, se comprobaron y evidenciaron los cambios que ocurren en la MO debidos a la aplicación del ozono durante la coagulación en el O₃DTPA.

Del análisis de los espectros UV-Vis, se reveló que dentro de los cambios que ocurren con el O₃DTPA destaca el rompimiento de grupos benzoideos de la MOT al disminuir las absorbancias de 200 a 400nm; en cambio, con la MOD se evidenció que el ozono tiene una mayor interacción y se comprobó la formación de grupos más oxigenados al incrementarse la absorbancia de 280 a 300nm. Por lo tanto, se demostró que la MOD incrementa su polaridad y se vuelve más hidrofílica y soluble. Al aplicar ozono como pretratamiento (pre-O₃TPA) se presenta una mayor formación de grupos polares (CO, COOH, OH), sugerida por las mayores absorbancias obtenidas en la región de 200 a 600 nm.

Con la espectroscopía FTIR se confirmaron las transformaciones de la MO al corroborarse la presencia de algunos cambios sutiles en los espectros de los efluentes del O₃DTPA; principalmente en las regiones de $1176-1100 \text{ cm}^{-1}$ (grupos sulfónicos asociados a aromáticos carboxilados) y $920 \text{ a } 850 \text{ cm}^{-1}$ (grupos ceto y grupos oxigenados en estructuras de aromáticos poli-sustituidos), donde se presentaron mayores absorciones.

La fraccionación por peso molecular indicó que el ozono produce la aglomeración de moléculas de menor peso molecular y la degradación de moléculas de gran tamaño, al incrementar la fracción de tamaño intermedio (10-30kDa) y disminuir las demás fracciones.

Los resultados obtenidos permitieron la propuesta de un modelo que elucidó las razones para la mejora del TPA con ozono, el cual es uno de los aspectos más relevantes dentro de los aportes de esta tesis. El modelo presentó dos rutas de interacción; con la materia orgánica y con el coagulante (ozocoagulación).

Se elucidó y concluyó que debido a la ozonación las transformaciones de la MO se favorecen:

- Una mayor solubilización e interacción de las especies oxidadas con el coagulante, resultando en una mayor desestabilización coloidal y mejor compresión de la doble capa,
- Mejoras en la micro y macrofloculación al aglomerarse las partículas y moléculas de las aguas,
- La formación de estructuras poliméricas que pueden actuar como floculantes,
- La creación de condiciones necesarias para la formación de especies polinucleares del coagulante.

5.2.4. Toxicidad y Evaluación del Riego en Cultivos

Las pruebas de fitotoxicidad realizadas en germinados de lechuga y jitomate revelaron que los efluentes de los tratamientos optimizados no presentan una toxicidad diferente a la del agua potable o Potable + Fertilizante, así como la del agua residual cruda (ARC) utilizada.

El riego con ARC ozonada presentó la mayor productividad del cultivo de lechuga, resultado que se justificó debido a la mayor biodegradabilidad y cantidad de nitrógeno amoniacal liberado en este efluente como resultado de las altas dosis de ozono empleadas. Se comprobó que a partir del nitrógeno orgánico presente en la materia orgánica del agua residual, el ozono tiene la capacidad de aumentar la disponibilidad del nitrógeno amoniacal y los nitratos en los efluentes tratados.

Se corroboró que al emplear los efluentes de los tratamientos optimizados no existirán detrimentos en la productividad agrícola al utilizarlos como aguas de riego, ya que no existieron diferencias estadísticamente significativas entre éstos o el ARC. Sin embargo, los efluentes optimizados carecen del riesgo microbiológico que representa el uso de las aguas residuales sin tratamiento.

5.2.5. Estimación de los Costos de Tratamiento

La estimación de los costos de tratamiento se realizó para tres modalidades de aplicación del ozono: ozocoagulación (O_3 DTPA 30-2 + 2 NaOCl); desinfección (TPA-60 + 20 O_3); y ozocoagulación y desinfección (O_3 DTPA 30-2 + 10 O_3 + 1 NaOCl).

Para los tratamientos que incluyeron la ozocoagulación el ahorro operacional más considerable resulta en el coagulante, ya que tomando su valor comercial promedio se consigue un ahorro de 0.468 MXN/m³. Asimismo, la reducción en el costo del floculante se estimó en 0.069 MXN/m³ y del tratamiento de lodos en 0.002 MXN/m³. En cuanto al sedimentador de alta tasa es posible lograr un ahorro del 20.1% en su área superficial requerida, debido a las mayores velocidades de sedimentación registradas durante las pruebas experimentales.

Se valoró la viabilidad económica de las modalidades de ozonación propuestas al comparar los costos totales de implementación del ozono con los costos de tratamiento de las aguas residuales en México. Se determinó que la modalidad de ozocoagulación produce un ahorro del 9.7% con respecto al costo del TPA convencional al reducir su costo de 1.298 a 1.172 MXN/m³; lo cual hace viable y económicamente atractivo al O_3 DTPA 30-2 + 2 NaOCl, siendo ésta una buena opción para implementarse en PTARs. Aunque con un costo superior, el O_3 DTPA 30-2 + 10 O_3 + 1 NaOCl podría ser también tomado en cuenta como otra alternativa de tratamiento ya que su costo (2.324 MXN/m³) es comparable al de los lodos activados. En cambio, el uso del ozono como método único de desinfección (TPA-60 + 20 O_3) no resulta ser una opción viable, ya que su costo (3.630 MXN/m³) está por encima del de los tratamientos biológicos.

5.3. Recomendaciones a Futuro

En adición a los resultados obtenidos y conclusiones a las que se llegó en este trabajo de investigación, se considera que surgen otros aspectos de interés que sería necesario incluir en estudios a futuro, como:

- Evaluar las interacciones y efectos en el desempeño del TPA al aplicar el ozono con otros coagulantes, por ejemplo, con cloruro férrico ($FeCl_3$).
- Profundizar en el análisis de la materia orgánica del efluente del O_3 DTPA (debido a la complejidad de la MO de las aguas residuales) separando con membranas los pesos moleculares de las demás fracciones, incluyendo las sub-fracciones ácida, neutra y

básica de las fracciones hidrofóbica e hidrofílica. En adición al contenido orgánico, se podría someter cada sub-fracción a un análisis de espectroscopía UV-Vis y FTIR para obtener una idea más precisa de cuales estructuras son las que se ven más afectadas por la ozonación durante el O₃DTPA. También se podría hacer esta evaluación para el pre-O₃TPA en la dosis óptima y así obtener más resultados que permitan validar el modelo teórico de interacción O₃-MO y O₃-Coagulante presentado en esta tesis.

- Realizar pruebas en continuo a escala piloto y relacionar la cantidad de ozono necesaria para la mejora del TPA con algún parámetro de análisis, estableciendo una correlación que facilite la determinación de la 'dosis óptima de ozono' para su acoplamiento a la coagulación. Los resultados recabados se emplearían para la preparación de un diseño de planta a detalle y un estudio de costos con mayor exactitud que sirvan de base para la implementación del ozono en plantas de TPA existentes, aprovechando así a gran escala las mejoras que se observaron experimentalmente como: una calidad superior de los efluentes, menores volúmenes de generación de lodos y mayores velocidades de sedimentación.

6. BIBLIOGRAFÍA

6. BIBLIOGRAFÍA

1. Aguilar M. I., Sáez J., Lloréns M., Soler A., Ortuño J. F., 2002. Tratamiento Físico-Químico de Aguas Residuales: Coagulación-Floculación. *Universidad de Murcia, Servicio de Publicaciones*, Murcia, España.
2. Akitt J. W., Farthing A., 1981. Aluminum-27 nuclear magnetic resonance studies of the hydrolysis of aluminum (III). Part 4. Hydrolysis using sodium carbonate. *Journal of the Chemical Society Dalton Transactions*, 7: 1617–1623.
3. Amy G. L., Tan L., Davis M. K., 1991. The effects of ozonation and activated carbon adsorption on trihalomethane speciation. *Water Research*, 25 (2): 191-202.
4. APHA, AWWA y WEF, 2005. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21st Ed. *American Public Health Association*, Washington, D.C.
5. Arboleda Valencia J., 2000. Teoría y práctica de la Purificación del agua. Acodal, 3ª ed. *McGraw Hill*, Colombia.
6. Baes C. F., Mesmer R. E., 1976. The Hydrolysis of Cations. *Wiley & Sons*.
7. Barredo-Damas S., Borra-Clar M. I., Bes-Pia A., Alcaina-Miranda M. I., Mendoza-Roca J. A., Iborra-Clar A., 2005. Study of preozonation influence on the physical-chemical treatment of textile water. *Desalination*, 182 (1-3): 267-274.
8. Bertsch P. M., Thomas G. W., Barnhisel R. I., 1986. Characterization of hydroxy-aluminum solutions by aluminum-27. Nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Soil Science Society of America Journal*, 50: 825–830.
9. Birsall C. M., Jenkins A. C., Spadinger E., 1952. Iodometric determination of ozone. *Analytical Chemistry*, 24 (4): 662-664.
10. Borrelly S. I., Cruz A. C., Del Mastro N. L., Sampa M. H. O., Somessari E. S., 1998. Radiation processing of sewage and sludge. A review. *Progress in Nuclear Energy*, 33: 3-21.
11. Bose P., Reckhow D. A., 2007. The effect of ozonation on natural organic matter removal by alum coagulation. *Water Research*, 41 (7): 1516-1524.
12. Bot A., Benites J., 2005. The importance of soil organic matter - Key to drought resistant soil and sustained food production. *Food and Agriculture Organization of The United Nations, FAO Soils Bulletin 80*, Roma, Italia.
13. Boyce S .D., Hornig J. F., 1983. Reaction pathways of trihalomethane formation from the halogenation of dihydroxyaromatic model compounds for humic-acid. *Environmental Science & Technology*, 17: 202–11.

14. Bühler R. E., Staehelin J., Hoigné J., 1984. Ozone decomposition in water studied by pulse radiolysis. 1. HO_2/O_2^- and HO_3/O_3^- . *Journal of Physical Chemistry*, 88: 2560–4.
15. Burns E., 2009. Repensar la cuenca. La gestión de ciclos del agua en el Valle de México: 2- Tratar y reusar las aguas residuales. *Universidad Autónoma Metropolitana*. México.
16. Buxton G. V., Greenstock C. L., Helman W. P., Ross W.P., 1988. Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals in aqueous solution. *Journal of Physical Chemistry*, 17: 513–886.
17. Cánepa de Vargas, Lidia (2004). Tratamiento de agua para consumo humano. Plantas de filtración rápida. Manual II: Diseño de plantas de tecnología apropiada. *Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente (CEPIS) y Organización Panamericana de la Salud (OPS)*. pp. 156-157. Lima, Perú.
18. Carrasco L., Turner C. D., 2006. Evaluation of disinfection techniques in the treatment of advanced primary treated wastewater for Ciudad Juárez, México. *Water Environment Research*, 78 (1): 49-58.
19. Carreón Cordero E., 2009. Efecto del ozono en la formación de subproductos del proceso TPA + Cloro aplicado a agua residual. Tesis de maestría, II, UNAM. 66 pp.
20. Castañeda Sarabia O., 2000. Determinación de la Toxicidad de los Lodos generados por una Planta Potabilizadora, Utilizando Bioensayos. Tesis maestría, DEFI, UNAM. pp. 1-200.
21. Castillo G., 2004. Ensayos Toxicológicos Y Métodos de Evaluación de Calidad de Aguas. Estandarización, intercalibración, resultados y aplicaciones. *IDRC/IMTA*: 202 pp. Libro disponible en línea (ISBN1-55250-147-7). Consultado en línea, Noviembre 2006: http://www.idrc.ca/en/ev-66572-201-1-DO_TOPIC.html.
22. CFE (2013). Tarifas – CFE, Tarifas para servicios públicos (2012 – 2013). *Comisión Federal de Electricidad*. Consultado en línea, Noviembre de 2013: http://app.cfe.gob.mx/Aplicaciones/CCFE/Tarifas/Tarifas/tarifas_industria.asp
23. Chandrakanth M. S., Honeyman B. D., Amy G. L., 1996. Modeling the interactions between ozone, natural organic matter, and particles in water treatment. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 107: 321-342.
24. Chang R., 2007. Química. *McGraw Hill*.
25. Chávez A., Jimenez B., Maya C., 2004. Particle size distribution as a useful tool for microbial detection. *Water Science and Technology*, 50 (2): 179-186.
26. Chávez A., Maya C., Jimenez B., 2006. Particle size distribution to design and operate an APT process for agricultural wastewater reuse. *Water Science & Technology*, 53 (7): 43-49.

27. Chávez Mejía A., Jiménez Cisneros B. E., Rabell Contreras M. F., Silva Castro V., 2002. Remoción de Microorganismos en dos Trenes de Tratamiento de Agua Residual Doméstica con Fines Agrícolas. *XXVIII Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental*. 27 - 31 de Octubre de 2002. Cancún, México.
28. Chen J. J., Yeh H. H., Tseng I. C., 2009. Effect of ozone and permanganate on algae coagulation removal - Pilot and bench scale tests. *Chemosphere*, 74 (6): 840-846.
29. Chiang P. C., Chang E. E., Chang P. C., Huang C. P., 2009. Effects of pre-ozonation on the removal of THM precursors by coagulation. *Science of The Total Environment*, 407 (21): 5735–5742.
30. Choi J., Valentine R. L., 2002. Formation of N-nitrosodimethylamine (NDMA) from reaction of monochloramine: a new disinfection by-product. *Water Research*, 36: 817–24.
31. Cifuentes E., Gómez M., Blumenthal U., Tellez-Rojo M., Romieu I., Ruíz-Palacios G., Ruiz-Velazco S., 2000. Risk Factors for Giardia intestinalis Infection in Agricultural Villages Practicing Wastewater Irrigation in Mexico. *American Journal of Tropical Medicine and Hygiene*, 62 (3): 388-392.
32. CONAGUA, 2005. Inventario Nacional de Plantas Municipales de Potabilización y de Tratamiento de Aguas Residuales en Operación-Diciembre 2005. *Comisión Nacional del Agua*. Subdirección General de Infraestructura Hidráulica Urbana.
33. CONAGUA, 2006. Estadísticas del Agua en México: Edición 2006. *Comisión Nacional del Agua*. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales.
34. CONAGUA, 2009. Inventario Nacional de Plantas Municipales de Potabilización y de Tratamiento de Aguas Residuales en Operación. *Comisión Nacional del Agua*. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, Diciembre 2008.
35. CONAGUA, 2010. Estadísticas del Agua en México, Edición 2010. *Comisión Nacional del Agua*. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, Marzo de 2010.
36. Cromley J. T., O'Connor J. T., 1976. Effect of Ozonation on the Removal of Iron from a Ground Water. *Journal of the American Water Works Association*, 68: 315-319.
37. Cronan C. S., Walker W. J., Bloom P. R., 1986. Predicting aqueous aluminium concentrations in natural waters. *Nature*, 324: 140-143.
38. Derjaguin B., Landau L., 1941. Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes. *Acta Physico Chemica URSS*, 14: 633.
39. di Giovanni I. C., Disnar J. R., Bichet V., Campy M., 1998. Sur la présence de matières organiques mésocénozoïques dans des humus actuels (bassin de Chaillexon, Doubs, France). *Earth and Planetary Science*, 326: 553–559.

40. Díaz E. C., León F., Martínez F., 2008. Oxidation of Anthracene with Singlet Oxygen Generated Chemically by the Sodium Molybdate/Hydrogen Peroxide System. *Revista Colombiana de Química*, 37 (1): 45–52.
41. Droussi Z., D'orazio V., Provenzano M. R., Hafidi M., Ouattmane A., 2009. Study of the biodegradation and transformation of olive-mill residues during composting using FTIR spectroscopy and differential scanning calorimetry. *Journal of Hazardous Materials*, 164: 1281–1285.
42. Elmghari-Tabib M., Laplanche A., Venien F., Martin G., 1982. Ozonation of amines in aqueous solutions. *Water Research*, 16 (2): 223-229.
43. EPA, 1992. Test Methods for Evaluating Solid Waste- Physicalchemical Methods. 3rd Ed. Proposed Update 2. Volumen 1, Section A. *Environmental Protection Agency*. USA.
44. EPA, 1998. Stage 1 Disinfectants and Disinfection Byproducts Rule (Stage 1 DBPR). *U.S. Environmental Protection Agency*. EPA 815-F-98-010, 63 (241): 69389-69476.
45. Fine P., Halperin R., Hadas E., 2006. Economic considerations for wastewater upgrading alternatives: An Israeli test case. *Journal of Environmental Management*, 78 (2): 163-169.
46. Forde S., Hynes M. J., 2002. Kinetics and mechanism of the reactions of the Al₁₃ Keggin oligomer, [AlO₄Al₁₂(OH)₂₄(H₂O)₁₂]⁷⁺, with a series of phenolic ligands. *New Journal of Chemistry*, 26: 1029–1034.
47. Forni L., Bahnemann D., Hart E.J., 1982. Mechanism of hydroxide ion initiated decomposition of ozone in aqueous solution. *Journal of Physical Chemistry*, 86: 255–9.
48. Furrer G., Bernhard T., Müller C., 1992. The formation of polynuclear Al₁₃ under simulated natural conditions, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56 (10): 3831-3838.
49. Gehr R., Wagner M., Veerasubramanian P., Payment P., 2003. Disinfection efficiency of peracetic acid, UV and ozone after enhanced primary treatment of municipal wastewater. *Water Research*, 37 (19): 4573-4586.
50. Ghabbour E. A., Davies G., 2001. Humic Substances: Structures, Models and Functions. *RSC publishing*. Cambridge, U.K.
51. Gomella C., 1972. Ozone Practices in France. *Journal of the American Water Works Association*, 64 (1): 39-45.
52. Grasso D., Weber W. J., 1988. Ozone Induced Particle Destabilization. *Journal of the American Water Works Association*, 83(6): 96–105.
53. Gregory J., Duan J., 2001. Hydrolyzing metal salts as coagulants. *Pure and Applied Chemistry*, 73 (12): 2017-2026.

54. Gunten U., 2003a. Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation. Review. *Water Research*, 37 (7): 1443-1467.
55. Gunten U., 2003b. Ozonation of drinking water: Part II. Disinfection and by-product formation in presence of bromide, iodide or chlorine. Review. *Water Research*, 37 (7): 1469-1487.
56. Guo L., Santschi P. H., 1996. A Critical Evaluation of Cross-flow Ultrafiltration Technique for Sampling Colloidal Organic Carbon in Seawater. *Marine Chemistry*, 55 (1-2): 113-127.
57. HACH, 2002. Water Analysis Handbook. 4a Edición. *HACH Company*; Loveland, CO, EEUU.
58. Handy R. D., Eddy F. B., 1989. Surface absorption of aluminium by gill tissue and body mucus of rainbow trout, *Salmo gairdneri*, at the onset of episodic exposure. *Journal of Fish Biology*, 34: 865-874.
59. Harleman D. R. F., Murcott S., 1999. The role of physical-chemical wastewater treatment in the mega-cities of the developing world. *Water Science & Technology*, 40 (4-5): 75-80.
60. Harleman D. R. F., Murcott S., 2001. An innovative approach to urban wastewater treatment in the developing world. *Water 21, International Water Association*: 44-48.
61. He X., Xi B., Wei Z., Guo X., Li M., An D., Liu H., 2011. Spectroscopic characterization of water extractable organic matter during composting of municipal solid waste. *Chemosphere*, 82: 541-548.
62. Hernández-Ortega M., Ponziak T., Barrera-Díaz C., Rodrigo M. A., Roa-Morales G., Bilyeu B., 2010. Use of a combined electrocoagulation-ozone process as a pre-treatment for industrial wastewater. *Desalination*, 250 (1): 144-149.
63. Hessen D. O., Tranvik L. J., 1998. Aquatic humic substances: ecology and biogeochemistry. *Springer*, Berlin.
64. Hoigné J., 1978. Influence of oxidizing treatments on the formation and the degradation of haloform reaction precursors. *Progress in Water Technology*, 10: 1115-7.
65. Hoigné J., 1998. Chemistry of aqueous ozone, and transformation of pollutants by ozonation and advanced oxidation processes. En: J. Hubrec, editor. *The Handbook of Environmental Chemistry- Quality and Treatment Of Drinking Water*. Springer, Berlin.
66. Hoigné J., Bader H., 1983. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water. I. Nondissociating organic compounds. *Water Research*, 17: 173-83.

67. Hoigné J., Bader H., 1988. The formation of trichloronitromethane (chloropicrin) and chloroform in a combined ozonation/chlorination treatment of drinking water. *Water Research*, 22: 313–9.
68. IOA: International Ozone Association, 2006. Microflocculation. En: *Ozone News*, 34 (2): 18-19.
69. Janex M. L., Xu P., Savoye P., Laine J. M., Lazarova V., 1999 (Citado por Paraskeva y Graham, 2002). Ozonation as a Wastewater Disinfection Process to Meet Reuse Standards. *Proceedings of the 14th World Congress*, Dearborn, Michigan. International Ozone Association: Stamford, Connecticut; Vol. 1, pp 81–91.
70. Jekel M. R., 1983. The benefits of ozonation prior to flocculation processes. *Ozone Science & Engineering*, 5: 21-35.
71. Jekel M. R., 1986a. The stabilization of dispersed mineral particles by adsorption of humic substances. *Water Research*, 20 (12): 1543-1554.
72. Jekel M. R., 1986b. Interactions of humic acids and aluminum salts in the flocculation process. *Water Research*, 20 (12): 1535-1542.
73. Jekel M. R., 1994. Flocculation Effects of Ozone. *Ozone: Science & Engineering*, 16 (1): 55 – 66.
74. Jekel M. R., 1998. Effects and mechanisms involved in preoxidation and particle separation processes. *Water Science & Technology*, 37 (10): 1-7.
75. Jiménez B., Chávez A., Hernández C., 1999. Alternative treatment for wastewater destined for agricultural use. *Water Science & Technology*, 40 (4-5): 355-362.
76. Jiménez C. B., Landa V. H., 1998. Physico-chemical and bacteriological characterization of wastewater from Mexico City. *Water Science & Technology*, 37 (1): 1-8.
77. Jiménez-Cisneros B., 1995. Wastewater reuse to increase soil productivity. *Water Science & Technology*, 32(12): 173-180.
78. Jiménez-Cisneros B., Chávez-Mejía A., 1997. Treatment of Mexico City wastewater for irrigation purposes. *Environmental Technology*, 18 (7): 721-730.
79. JMAS, 2001. Actualización del Plan Maestro para el Mejoramiento de los Servicios de Agua Potable, Alcantarillado y Saneamiento en Juárez, Chihuahua: 27- Análisis del Saneamiento de Aguas Residuales en las Condiciones Actuales y Futuras. *Junta Municipal de Agua y Saneamiento de Chihuahua*. Diciembre, 2000. México.
80. Johansson G., 1960. On the crystal structures of some basic aluminum salts. *Acta Chemica Scandinavica*, 14: 771-773.

81. Juárez-Figueroa L., Silva-Sánchez J., Uribe-Salas F., Cifuentes-García E., 2003. Microbiological indicators of water quality in the Xochimilco canals, Mexico City. *Salud Pública de México*, 45 (5): 389-395.
82. Kai N., Smith D. W., 2005. Ozone-enhanced Electroflocculation in Municipal Wastewater Treatment. *Journal of Environmental Engineering and Science*, 4: 65–76.
83. Keime M. P., 2002. Esquema innovador para el tratamiento de aguas negras y su reuso en México. *XXVIII Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental Cancún*. México, 27 al 31 de Octubre, 2002: 1-7.
84. Kim R. H., Lee S., Kim J. O., 2005. Application of a metal membrane for rainwater utilization: filtration characteristics and membrane fouling. *Desalination*, 177: 121-132.
85. Korshin G. V., Li C. W., Benjamin M. M., 1997. Monitoring the properties of natural organic matter through UV spectroscopy: A consistent theory. *Water Research*, 31 (7): 1787-1795.
86. Langlais B., Reckhow D. A., Brink D. R., 1991. Ozone in water treatment: application and engineering. Lewis Publishers Inc., *American Water Works Association Research Foundation: Compagnie Générale des Eaux*. Michigan, EE UU.
87. Larson R. A., Hufnal J. M. Jr., 1980. (Citado por Reckhow *et al.*, 1993). Oxidative polymerization of dissolved phenols by soluble and insoluble inorganic species. *Limnology and Oceanography*, 25 (3): 505-512.
88. Larson R. A., Weber E.J., 1992. Reaction mechanisms in environmental organic chemistry. *Lewis Publishers*, Boca Raton, Florida, EE UU.
89. László Z., Kertesz S., Beszédes S., Hovorka-Horváth Z., Szabó G., Hodúr C., 2009. Effect of preozonation on the filterability of model dairy waste water in nanofiltration. *Desalination*, 240: 170-177.
90. Lazarova V., Savoye P., 2004. Technical and sanitary aspects of wastewater disinfection by UV irradiation for landscape irrigation. *Water Science & Technology*, 50 (2): 203-209.
91. Lazarova V., Savoye P., Janex M. L., Blatchley E. R., Pommepuy M., 1999. Advanced Wastewater Disinfection Technologies: State of the Art and Perspectives. *Water Science & Technology*, 40 (4-5): 203-213.
92. Leenheer J. A., Croué J. P., 2003. Characterizing Dissolved Aquatic Organic Matter. *Environmental Science & Technology*, 37 (1): 18A–26A.
93. Legrini O., Oliveros E., Brown A. N., 1993. Photochemical processes for water treatment. *Chemical Reviews*, 93: 671-698.

94. Legube B., Guyon S., Sugimitsu H., Doré M., 1986. Ozonation of naphtalene in aqueous solution I. Ozone consumption and ozonation products. *Water Research*, 20: 197–208.
95. Li Q., Chen S., Zhuang L., Xu X., Li H., 2012. Preparation of a sulfonated activated carbon fiber catalyst with γ -irradiation-induced grafting method. *Journal of Materials Research*, 27 (24): 3083-3089.
96. Liberti L., Notarnicola M., 1999. Advanced treatment and disinfection for municipal wastewater reuse in agriculture. *Water Science and Technology*, 40 (4-5): 235-245.
97. Liberti L., Notarnicola M., Petruzzelli D., 2002. Advanced treatment for municipal wastewater reuse in agriculture. UV disinfection: parasite removal and by-product formation. *Desalination*, 152: 315-324.
98. Liu H., Cheng F., Wang D., 2009. Interaction of ozone and organic matter in coagulation with inorganic polymer flocculant-PACl: Role of organic components. *Desalination*, 249 (2): 596-601.
99. Liu H., Qu J., Zhang S., Hu C., 2002. Characteristics and formation of $[\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ in electrolysis process. *Science in China (Series B)*, 45(5): 515-520.
100. Liu H., Wang D., Wang M., Tang H., Yang M., 2007. Effect of pre-ozonation on coagulation with IPF–PACls: role of coagulant speciation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 294 (1-3): 111-116.
101. Lubelo C., Gori R., Nicese F. P., Ferrini F., 2004. Municipal-treated wastewater reuse for plant nurseries irrigation. *Water Research*, 38 (12): 2939-2947.
102. Maier D., 1979. Microflocculation by ozone. En *Oxidation Techniques in Drinking Water Treatment*. Editado por Kfihn W. y Sontheimer H. *NATO-CCMS Conference, F.R.G., 1978*. EPA 570/79-020.
103. Maier D., 1984. Microflocculation by ozone. En: Rice, R.G., Netzer, A. (Eds.), *Handbook of Ozone Technology and Applications, Vol. 2*. Butterworth, Boston, Massachusetts: 123–140.
104. Manterola G., Uriarte I., Sancho L., 2008. The effect of operational parameters of the process of sludge ozonation on the solubilisation of organic and nitrogenous compounds. *Water Research*, 42 (12): 3191-3197.
105. Mendoza Espinosa L. G., 2012. Reutilización de aguas tratadas. *Foro Nacional para la elaboración del Programa Especial de Ciencia y Tecnología en Materia de Agua*. 23 de abril de 2012. Distrito Federal, México.
106. Morrison R. T., Boyd R. N., 1976. Química Orgánica. *Fondo Educativo Interamericano*, EEUU.

107. Muñoz F., von Sonntag C., 2000. The reaction of ozone with tertiary amines including the complexing agents nitrilotriacetic acid (NTA) and ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) in aqueous solution. *Journal of the Chemical Society Perkin Transactions, 2*: 2029–2033.
108. NMX-AA-026-SCFI-2001. Norma Mexicana. Análisis de agua - Determinación de nitrógeno total Kjeldahl en aguas naturales, residuales y residuales tratadas - Método de prueba. Dirección General de Normas. *Secretaría de Economía*. México.
109. NMX-AA-079-SCFI-2001. Norma Mexicana. Análisis de aguas - Determinación de nitratos en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas - Método de prueba. Dirección General de Normas. *Secretaría de Economía*. México.
110. NMX-AA-113-SCFI-1999. Norma Mexicana. Análisis de agua - Determinación de huevos de helminto - Método de prueba. Dirección General de Normas. *Secretaría de Comercio y Fomento Industrial*. México.
111. NOM-001-SEMARNAT-1996. Norma Oficial Mexicana. Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales. México. *Diario Oficial de la Federación*, Enero 6 de 1997: 67-81.
112. NOM-127-SSA1-1994. Salud ambiental, agua para uso y consumo humano-límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización. 18 de enero de 1996. *Diario Oficial de la Federación, DOF*, México.
113. NOM-201-SSA1-2002. Norma Oficial Mexicana. Productos y servicios. Agua y hielo para consumo humano, envasados y a granel. Especificaciones sanitarias. México. *Diario Oficial de la Federación*, Octubre 18 de 2002: 1-57.
114. Nordstrom D. K, May H. M., 1989. Aqueous equilibrium data for mononuclear aluminum species. In *The Environmental Chemistry of Aluminum* (ed. G. Sposito): 29-53.
115. O'Melia C. R., 1969. The coagulation process: theoretical concepts useful in design. *Report submitted to the American Society of Civil Engineers*.
116. Odum E. P., 1995. Ecología. *Editorial Continental*, México, D.F.
117. Okafo C. N., Umoh V. J., Galadima M., 2003. Occurrence of pathogens on vegetables harvested from soils irrigated with contaminated streams. *The Science of the Total Environment*, 311: 49-56.
118. Okun D. A., 2000. Water reclamation and unrestricted nonpotable reuse: a new tool in urban water management. *Annual Review of Public Health*, 21: 223-245.
119. Orta de Velásquez M. T., 1992. Elimination des Micropolluants dans les Filières d'Ozonation du Traitement de L'Eau Potable. *Thèse de Doctorat. École Nationale Supérieure de Chimie*. L'Université de Rennes. Rennes, France: 1-177.

120. Orta de Velásquez M. T., Altamirano Corro J. M., Monje Ramírez I., Manero Brito O., 1998. Improvement of wastewater coagulation using ozone. *Ozone Science & Engineering*, 20 (2): 151-162.
121. Orta de Velásquez M. T., Muñoz Paredes J. F., Monje-Ramírez I., 2011. Treatment of secondary municipal effluent with ozone and ultrafiltration. *International Ozone Association and International Ultra Violet Association Joint World Congress- Ozone and UV: Leading-edge science and technologies*. May 23-27th 2011, Paris, France.
122. Orta de Velásquez M. T., Rojas-Valencia M. N., Reales-Pineda A. C., 2006. Evaluation of phytotoxic elements, trace elements and nutrients in a standardized crop plant, irrigated with raw wastewater treated by APT and ozone. *Water Science & Technology*, 54 (11-12): 165-173.
123. Orta Ledesma M. T., 1985. Criterios para el Aprovechamiento de Aguas Residuales en Riego Agrícola en México. *Tesis de Maestría, Fac. de Ingeniería- División de Estudios de Posgrado*, Universidad Nacional Autónoma de México, México, D.F.: 1- 112.
124. Palmer D. A., Wesolowskdi D. J., 1992. Aluminum speciation and equilibria in aqueous solution: II. The solubility of gibbsite in acidic sodium chloride solutions from 30 to 70°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56: 1093-1111.
125. Paode R. D., Chandrakanth M. S., Amy G. L., Gramith J. T., Ferguson D.W., 1995. Ozone Versus Ozone/Peroxide Induced Particle Destabilization And Aggregation: A Pilot Study. *Ozone: Science & Engineering*, 17 (1): 25 – 51.
126. Paraskeva P., Graham N. J. D., 2002. Ozonation of municipal wastewater effluents. State-of-the-art review. *Water Environment Research*, 74 (6): 569-581.
127. Park J., Kim Y., Kim P. K., Daniels H. V., 2011. Effects of two different ozone doses on seawater recirculating systems for black sea bream *Acanthopagrus schlegeli* (Bleeker): Removal of solids and bacteria by foam fractionation. *Aquacultural Engineering*, 44: 19–24.
128. Parker D. R., Bertsch P. M., 1992. Formation of the “Al₁₃” tridecameric polycation under diverse synthesis conditions. *Environmental Science & Technology*, 26: 914-921.
129. Parker D. R., Kinraide T. B., Zelazny L. W., 1989. On the phytotoxicity of polynuclear hydroxy-aluminum complexes. *Soil Science Society of America Journal*, 53: 789-796.
130. Parthasarathy N., Buffle J., 1985. Study of polymeric aluminium (III) hydroxide solutions for application in waste water treatment. Properties of the polymer and optimal conditions of preparation. *Water Research*, 19: 25-36.
131. Pera-Titus M., García-Molina V., Baños M. A., 2004. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 47: 219–256.

132. Pernet-coudrier B., Clouzot L., Varrault G., Tusseau-vuillemin M., Verger A., Mouchel J., 2008. Dissolved organic matter from treated effluent of a major wastewater treatment plant: Characterization and influence on copper toxicity. *Chemosphere*, 73: 593–599.
133. Piccolo A., 2002. The Supramolecular structure of humic substances. A novel understanding of humus chemistry and implications in soil science. *Advances in Agronomy*, 75: 57–134.
134. Pophristic V., Balagurusamy V. S. K., Klein M., 2004. Structure and dynamics of the aluminum chlorohydrate polymer $Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}Cl_7$. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 6: 919 – 923.
135. PROY-NMX-AA-042-SCFI-2005. Calidad del agua -Determinación del Número Más Probable (NMP) de Coliformes Totales, Coliformes Fecales (Termotolerantes) y Escherichia Coli presuntiva. *Anteproyecto de Norma Mexicana*. México.
136. Pryor W. A., Giamalva D. H., Church D. F., 1984. Kinetics of ozonation. 2. Amino acids and model compounds in water and comparisons to rates in nonpolar solvents. *Journal of the American Chemical Society*, 106: 7094–7100.
137. Ramírez Zamora R. M., Durán Moreno A., Bernal Martínez A., Orta de Velásquez M. T., 2000. Proceso de coagulación-floculación para el tratamiento de aguas residuales: desarrollo y utilización de nuevos compuestos para la reducción de lodos. *XII Congreso Nacional de Ingeniería Sanitaria y Ciencias Ambientales, FEMISCA-AIDIS*. Morelia, México. Marzo 21-24, 2000.
138. Raub L., Amrhein C., Matsumoto M., 2001. The Effects of Ozonated Irrigation Water on Soil Physical and Chemical Properties. *Ozone: Science & Engineering*, 23 (1): 65-76.
139. Reckhow D. A., 1986. The ozonation of organic halide precursors: effect of bicarbonate. *Water Research*, 20: 987–98.
140. Reckhow D. A., Edzwald J. K., Tobiason J. E., 1992. Use of Ozone as an Aid to Coagulation/Filtration, *Final Project Report to AWWARF*.
141. Reckhow D. A., Edzwald J. K., Tobiason J. E., 1993. Ozone as an Aid to Coagulation and Filtration. *American Water Works Association Research Foundation*. Subject Area: Water Treatment, EE UU. pp.: 9-12.
142. Reckhow D. A., Singer P. C., 1984. The removal of organic halide precursors by preozonation and Alum coagulation. *Journal of the American Water Works Association*, 76 (4): 151–7.
143. Reckhow D. A., Singer P. C., Trussell R. R., 1986. Ozone as a coagulant aid, En: *Proceedings, AWWA Annual Conference*. Denver, CO, EE UU.

144. Ribau Teixeira M., Joao Rosa M., 2006. Comparing dissolved air flotation and conventional sedimentation to remove cyanobacterial cells of microcystis aeruginosa: Part II. The effect of water background organics. *Separation and Purification Technology*, 53 (1): 126-134.
145. Rice R. G., Robson C. M., Miller G. W., Hill A.G., 1981. Uses of ozone in drinking water treatment. *Journal of the American Water Works Association*, 73 (1): 44-57.
146. Rojas-Valencia M. N., 2004. Tratamiento avanzado de desinfección con ozono para eliminar Vibrio cholerae, Salmonella typhi, amebas y huevos de helmintos en aguas residuales tratadas para reuso. *Tesis Doctoral. División de Ciencias Básicas e Ingeniería*, Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco, México. D.F.
147. Rojas-Valencia M. N., Orta-de-Velásquez M. T., García-Ramírez N., Martínez-Zamudio M., Franco V., 2005. Removal of microorganisms present in lettuces and soil irrigated with treated wastewaters. *International Conference on Environmental, Industrial and Applied Microbiology*. March 15-18th 2005, Badajoz, Spain.
148. Saukkoriipi J., 2010. Theoretical study of the hydrolysis of aluminium complexes. Academic dissertation. Faculty of Science of the University of Oulu. Oulu, Finland: 1-85.
149. Saunier B. M., Selleck R. E., Trussell R. R., 1983. Preozonation as a coagulant aid in drinking water treatment. *Journal of the American Water Works Association*, 75: 239.
150. Schrader K. K., Davidson J. W., Rimando A. M., Summerfelt S. T., 2010. Evaluation of ozonation on levels of the off-flavor compounds geosmin and 2-methylisoborneol in water and rainbow trout *Oncorhynchus mykiss* from recirculating aquaculture systems. *Aquacultural Engineering*, 43: 46–50.
151. Sehested K., Corfitzen H., Holcman J., Hart E.J., 1998. On the mechanism of the decomposition of acidic O₃ solutions, thermally or H₂O₂-initiated. *Journal of Physical Chemistry*, 102: 2667–72.
152. Sehested K., Holcman J., Bjergbakke E., Hart E.J., 1984. A pulse radiolytic study of the reaction OH + O₃ in aqueous medium. *Journal of Physical Chemistry*, 88: 4144–7.
153. Shao Y. J., Anmin L., Wada F., Crosse J., Jenkins D., 1996. Advanced Primary Treatment: an alternative to biological secondary treatment. The city of Los Angeles Hyperion Treatment Plant Experience. *Water Science Technology*, 34 (3-4): 223-233.
154. Shao Z. H., He P. J., Zhang D. Q., Shao L. M., 2009. Characterization of waterextractable organic matter during the biostabilization of municipal solid waste. *Journal of Hazardous Materials*, 164: 1191–1197.
155. Shon H., Kim S., Erdei L., Vigneswaran S., 2006. Analytical methods of size distribution for organic matter in water and wastewater. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 23 (4): 581-591.

156. Siddiqui M. S., Amy G. L., Murphy B. D., 1997. Ozone enhanced removal of natural organic matter from drinking water sources. *Water Research*, 31 (12): 3098-3106.
157. Singer P. C., 1990. Assessing ozonation research needs in water treatment. *Journal American Water Works Association*, 82 (10): 78-88.
158. Skoog D. A., Leary J. J., 1994. Análisis Instrumental. *McGraw Hill*, Madrid, España.
159. Smith R. M., Martell A. E., 1976. Critical Stability Constants, Vol. 4. *Plenum Press*.
160. Soma Y., Soma M., Harada I., 1986. (Citado por Reckhow *et al.*, 1993). The oxidative polymerization of aromatic molecules in the interlayer of montmorillonites studied by resonance Raman spectroscopy. *Journal of Contaminant Hydrology*, 1 (1-2): 95-106.
161. Staehelin J., Hoigné J., 1985. Decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reactions. *Environmental Science & Technology*, 19: 1206-13.
162. Stettler R., Courbat R., Gunten U., Kaiser H. P., Walther J. L., Gaille P., Jordan R., Ramseier S., Revely P., 1998. Utilisation de l'ozone pour le traitement des eaux potables en Suisse. *Gas Wasser Abwasser*, 78: 76-890.
163. Stevenson F. J., 1994. Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions. *John Wiley & Sons*, New York.
164. Summerfelt S. T., Hankins J. A., Weber A. L., Durant M. D., 1997. Ozonation of a recirculating rainbow trout culture system 'II. Effects on microscreen filtration and water quality. *Aquaculture*, 158: 57-67.
165. Summerfelt S. T., Hochheimer J. N., 1997. Review of Ozone Processes and Applications as an Oxidizing Agent in Aquaculture. *The Progressive Fish-Culturist*, 59: 94-105.
166. Tabor C. F., Barber L. B., 1996. Fate of linear alkylbenzene sulfonate in the Mississippi River. *Environmental Science & Technology*, 30: 161-171.
167. Tadanier C., Berry D., Knocke W., 2000. Dissolved Organic Matter Apparent Molecular Weight Distribution and Number-Average Apparent Molecular Weight by Batch Ultrafiltration. *Environmental Science and Technology*, 34: 2348-2353.
168. Tang H. X., 1995. Features and mechanism for coagulation flocculation processes of polyaluminum chloride. *Environmental Sciences*, 7: 204-211.
169. Tchobanoglous G., Burton F. L., Stensel H. D., 2003. Wastewater engineering: treatment and reuse. Metcalf y Eddy. 4ª ed. *McGraw-Hill Professional*, New York, EE UU.
170. Tomiyasu H., Fukutomi H., Gordon G., 1985. Kinetics and mechanism of ozone decomposition in basic aqueous solution. *Inorganic Chemistry*, 24: 2962-6.

171. Tretyakova N. Y., Lebedev A. T., Petrosyan V. S., 1994. Degradation pathways for aqueous chlorination of resorcinol. *Environmental Science & Technology*, 28: 606–13.
172. UNESCO, 1999. World Water Resources at the beginning of the 21st Century. Summary of the Monograph. *International Hydrological Programme. United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization. IHP UNESCO*.
173. Valdés López V. F., 2011. Efecto del pH de reacción en el desempeño de un tratamiento primario avanzado (TPA) y un TPA mejorado con ozono (TPA-O₃) para el reúso de agua residual. Tesis de licenciatura, FQ, UNAM. p. 56.
174. Velázquez Pedroza K., 2011. Balance de macronutrientes en el sistema agua, suelo y cultivo sometido a riego. Tesis de maestría, II, UNAM. p. 34.
175. Verwey E. J. W., Overbeek J. T. G., 1999. Theory of the stability of lyophobic colloids. (Republication of 1948 original work). *Dover Publications*. New York, USA.
176. Wang W. Z., Hsu P. H., 1994. The nature of polynuclear OH-Al complexes in laboratory-hydrolyzed and commercial hydroxyaluminum solutions. *Clays and Clay Minerals*, 42: 356 – 368.
177. Wei Q., Wang D., Wei Q., Qiao C., Shi B., Tang H., 2008. Size and Resin Fractionations of Dissolved Organic Matter and Trihalomethane Precursors from Four Typical Source Waters in China. *Environmental Monitoring and Assessment*, 141 (1–3): 347–357.
178. WHO, 1989. Health guidelines for the safe use of wastewater in agriculture and aquaculture. Technical report Series 778. *World Health Organization*. Geneva.
179. WHO, 2006. Guidelines for the safe use of wastewater, excreta and greywater. Volume 1. Policy and regulatory aspects. *World Health Organization*.
180. Wright R. F., Lotse E., Semb A., 1988. Reversibility of acidification shown by whole-catchment experiments. *Nature*, 334: 670-675.
181. WWAP (World Water Assessment Programme). 2009. United Nations World Water Development Report 3 (UNWWDR3): Water in a Changing World. Paris/London, *UNESCO Publishing/ Earthscan*.
182. Xu P., Janex M. L., Savoye P., Cockx A., Lazarova V., 2002. Wastewater disinfection by ozone: main parameters for process design. *Water Research*, 36 (4):1043-1055.
183. Zhang H., Qu J., Liu H., Zhao X., 2009. Characterization of isolated fractions of dissolved organic matter from sewage treatment plant and the related disinfection by-products formation potential. *Journal of Hazardous Materials*, 164: 1433–1438.

7. ANEXOS

7. ANEXO: PUBLICACIONES INTERNACIONALES DEL TRABAJO DE TESIS

7.1. Journal of Water Reuse and Desalination (2013), *en imprenta*

Artículo en imprenta. Fecha de aceptación: 17 de Junio de 2013.

1

© IWA Publishing 2013 Journal of Water Reuse and Desalination | in press | 2013

Effects on macronutrient contents in soil-plant irrigated with different quality waters and wastewaters

M. T. Orta de Velásquez, K. Velázquez Pedroza, I. Yáñez-Noguez, I. Monje-Ramírez and A. E. Campos-Reales-Pineda

ABSTRACT

The goals of this research were focused on investigating the effects of irrigation with untreated wastewater, ozone-enhanced primary treated wastewaters (O₃EPTW), tap water and tap water + fertilizer on the macronutrients content in soil and plant tissues. The effect on plant development was evaluated by growing *Lactuca sativa* in soils irrigated with these different quality waters and wastewaters, and by determining the macronutrients content in water, soil and plants. In this study, the soils irrigated with O₃EPTW showed increased organic matter concentrations, which is advantageous for crop cultivation. The electric conductivity for the O₃EPTW irrigated soils remained below those of the tap water + fertilizer and untreated wastewater. The soil irrigated with tap water + fertilizer showed a marked decrease in pH, and its long-term use could lead to soil acidification. Macronutrient levels in plant tissues (N, K and Mg contents) were similar for all irrigation waters, except for tap water which always remained lower than the others. It was concluded that the use of O₃EPTW may become a good irrigation alternative that can be employed without the health risks associated with the use of untreated wastewaters, also reducing the adverse effects on soil's salinity or acidification.

Key words | macronutrients, ozone-enhanced primary treated wastewaters (O₃EPTW), wastewater reuse

M. T. Orta de Velásquez (corresponding author)
K. Velázquez Pedroza
I. Yáñez-Noguez
I. Monje-Ramírez
A. E. Campos-Reales-Pineda
Universidad Nacional Autónoma de México,
Instituto de Ingeniería,
Edificio 5, 1er Nivel, Cub 213, Circuito Escolar,
Ciudad Universitaria,
04510 México DF,
México
E-mail: m.ortadevel@iia.unam.mx

INTRODUCTION

Sometimes wastewater is the only available alternative for agricultural irrigation, but its use represents a potential health hazard due to its elevated content of pathogenic microorganisms, including Helminth eggs. Pathogenic microorganism concentrations can be lowered by the use of an advanced primary treatment (APT), which provides an effluent beneficial to agriculture because of its nutrients content (Orta de Velásquez *et al.* 2008). The nutrients contained in reclaimed wastewater can contribute to crop growth, but periodic monitoring of nutrient levels is needed to avoid an imbalance in nutrient supply for the irrigated plants (Pedrero *et al.* 2010). Previous research has shown that the use of wastewater for crop irrigation may increase soil salinity, organic matter content, levels of exchangeable cations, phosphorus, and other microelements

available for plant growth; as well as diminishing the soil's pH (Kiziloglu *et al.* 2008; Adrover *et al.* 2012). Kiziloglu *et al.* (2008) also reported on the changes in chemical soil characteristics (N, P, K, Ca, Mg and Na contents) evaluated after irrigation with untreated, preliminary and primary treated wastewater. They concluded that the soils irrigated with wastewater showed an increase on the yield of the plants and in their macro and microelements content. Hence, wastewater has a high nutritive value that can improve plant growth, reduce fertilizer application and increase crop productivities of poor fertility soils. However, while untreated wastewaters can be used on agricultural land for a short period of time, primary-treated wastewaters can be used in sustainable agriculture over a long term (Kiziloglu *et al.* 2008).

doi: 10.2166/wrd.2013.016

Conversely, a study in Brazil (Herpin *et al.* 2007) found that the use of a secondary effluent to irrigate coffee crops had three major disadvantages: (1) an increase in soil sodicity; (2) a reduction of the soil's organic matter level with a decrease in cationic exchange capacity and; (3) a discrepancy in the nutrients balance for the soil-plant system. That research also found that the soil's N, P and S concentrations were insufficient for coffee cultivation. It was concluded that the macroelements (N, P, K, Mg and Na) content in coffee plant tissues were within the normal ranges for the plant (with the exception of Ca, for which higher values were measured). On the other hand, Kiziloglu *et al.* (2008) established that the macronutrients content in plant tissue depends on the type and quality of water used for irrigation; the P, K, Ca, Mg and Na content in two crops (cauliflower and squash) decreased in the following order: untreated wastewater > pre-treatment > primary treatment > tap water.

Up to this date, there are few investigations regarding macronutrients content in soil-plant systems irrigated with primary treated wastewater (Kiziloglu *et al.* 2008), and none with ozonated primary treatment. Most of the published research in this field focuses only on irrigation with biological treatment effluents (Isea *et al.* 2004; Heidarpour *et al.* 2007; Kalavrouziotis *et al.* 2008; García-Delgado *et al.* 2012), but not on the effects that can be observed on macronutrient changes by using physical-chemical treatments such as an APT.

A previous study (Campos-Reales-Pineda *et al.* 2008) demonstrated that the use of an APT that combined the application of ozone at the coagulation step (ozone-enhanced primary treatment, O₃EAPT), reduced the wastewater's phytotoxicity and improved germination rates during a preliminary evaluation of the influence of the treated effluents on plant seedlings. It was mentioned that those findings could result in beneficial effects such as improved productivities for irrigated plants. Nevertheless, the relationship between the nutrients content of the water, soil and plants was not investigated. Therefore, the aim of the present research is to evaluate the effect of the irrigation with different quality waters and wastewaters (including those subjected to an ozone-enhanced primary treatment) on the macronutrients content in soil and plant tissues of Italian lettuce.

METHODS

In order to evaluate the effects on macronutrients content (N, P, K) and ion concentrations (Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, and SO₄²⁻) in the soil-plant system, irrigation experiments were carried out in a greenhouse during 120 days using Italian lettuce (*Lactuca sativa*). For this purpose, five types of water were employed for irrigation: tap water, tap water + fertilizer, untreated wastewater and ozone-enhanced primary treated wastewaters (O₃EPTW). The number of analysed samples is specified in each subsection. During the experimentation period, each type of irrigation water was prepared every time just before irrigation, according to the procedures described below.

Types of water used for irrigation

- Tap water: used as a control to evaluate the evolution of the original nutrients content of the soil.
- Tap water + fertilizer: used to simulate ideal nutrient conditions for growing *L. sativa*. It was prepared using the recommended mixture of the commercial fertilizer Ultra-sol Multipurpose, manufactured by SQM (Sociedad Química y Minera de Chile S.A.).
- Untreated wastewater: collected from the influent of the Cerro de la Estrella Wastewater Treatment Plant (CEWWTP), located in the southeast of Mexico City. The influent of this treatment plant mostly receives municipal discharges.
- Ozone-enhanced primary treated wastewaters (O₃EPTW, A and B): these were obtained by treating in the laboratory the influent from the CEWWTP, according to Campos-Reales-Pineda *et al.* (2008), followed by silica sand filtration (10 μm sieve) and disinfection by either of these methods.
- O₃ disinfection (O₃EPTW-A): the combination of ozone followed by chlorination (O₃ + NaOCl): carried out in a semi-batch reactor applying a total ozone dose of 20 mg O₃/L H₂O, followed by 2 mg/L of NaOCl contacted for 60 min.
- NaOCl disinfection (O₃EPTW-B): dosing only 20 mg/L NaOCl and contacted for 60 min.

The chemical oxygen demand (COD), biochemical oxygen demand (BOD₅), total suspended solids (TSS), turbidity

and pH were determined according to *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA 2005). Faecal coliforms (FC) were quantified by the Membrane Filtration method (NMX-AA-102-SCFI-2006), using Difco MFC selective agar media and incubation in a water bath at 44.5 ± 2 °C for 24 h. Helminth eggs (HE) were determined in accordance to the NOM-001-SEMARNAT-1996 procedures. These physicochemical and microbiological parameters were measured weekly.

Throughout the irrigation experiments, a total of 40 subsamples were collected to produce a composite sample for each type of irrigation water. Cations (K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) and anions (NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}) were analysed using an ion chromatography system (Model ICS-1500, Dionex, Sunnyvale, CA, USA).

Growing *L. sativa*

A greenhouse with 10 drawers (0.169 m³ each) was used to conduct the irrigation experiments. Each drawer was filled with 75 kg of sandy loam virgin soil suitable for agriculture. Two drawers were used for each type of water and ten plants of *L. sativa* were grown in every drawer. Lettuce seedlings were planted in January 2011 and the plants were harvested in May 2011. The randomised irrigation arrangement employed in the greenhouse is shown in Figure 1. The greenhouse temperature was maintained between 10 and 25 °C. Irrigation was carried out every other day: initially, a water volume of 100 mL per plant was used, until a final volume of 400 mL per plant was reached at the end of the experiments. When the plants were harvested (day 120) the crop productivities were evaluated by measuring the length and the weight of the irrigated plants.

Macronutrients content (soil and plant tissues)

Macronutrients in soils were determined at the beginning of the experiment (virgin soil, before any irrigation) and at 40, 80 and 120 days of crop cultivation. One hundred grams of soil were taken from each plant (20 plants for each water type). In every case, the subsamples were mixed and a total of 2 kg of soil was collected to form a composite sample. Soil samples were dried, sieved (No. 10 sieve opening, 2.0 mm), and preserved at 4 °C until analysis. The

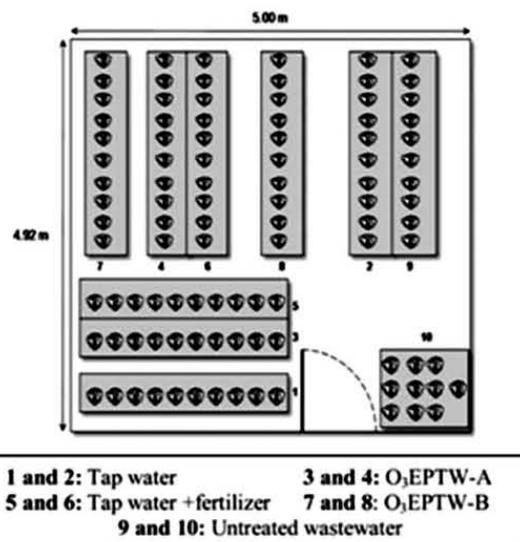


Figure 1 | Randomised irrigation arrangement employed in the greenhouse.

exchangeable cations (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , and Mg^{2+}) were analysed following the NOM-021-SEMARNAT-2000 procedures. K^+ and Na^+ were measured by flame atomic emission spectrometry (FAES) using a Single-Channel Digital Flame Analyzer (Model EW-02655-00, Cole-Parmer Instrument Company, Chicago, IL, USA). Ca^{2+} and Mg^{2+} were determined by inductively coupled plasma atomic absorption spectrometry (ICP-AAS) with a Model UNICAM 989 Solaar AA Spectrometer (Thermo Elemental Corp., Franklin, MA, USA). Soil physicochemical analyses (pH, electrical conductivity (EC), available P and organic matter content) were determined according to the NOM-021-SEMARNAT-2000. After soil digestion in microwave and filtration, NH_4^+ and PO_4^{3-} were also analysed using an ion chromatography system (Model ICS-1500, Dionex, Sunnyvale, CA, USA).

For plant tissues, the N, P, K, Ca and Mg content were measured after harvesting all *L. sativa* plants (20 plants for each type of irrigation water). The lettuces were washed with distilled water and placed in paper bags to reduce excess moisture until analysis. In order to obtain enough biomass to perform the plant tissue analyses, composite samples were also prepared in this case. After diacid mixture digestion, N concentrations were determined by the Total

Kjeldahl Nitrogen method; P was analysed by using a Thermo Spectronic Genesys 10 UV spectrophotometer (Thermo Fischer Scientific Inc., Waltham, MA, USA); and the K, Ca and Mg content were determined by FAES and ICP-AAS as was done for soils analyses.

Composite sampling

Appropriate considerations on compositing were taken into account to perform the composite sampling procedures for ionic content in water; and macronutrients content in soil and plant tissues (US EPA 1995).

Temporal composite sampling was used for each of the five different quality waters and wastewaters to analyse their corresponding ionic concentrations. In every case, forty subsamples were collected periodically throughout the 120 days of plant irrigation. During the experiment, a volume of water equivalent to 10% of that used to irrigate the crops was collected, mixed and stored at 4 °C until analysis.

Spatial composite sampling was applied in soils for each pair of irrigation drawers (Figure 1) to study the evolution of macronutrients and its characteristics during crop irrigation. Consequently, five different composite samples were taken at 40, 80 and 120 days. Each composite sample was well homogenised and formed by taking 20 evenly-distributed representative subsamples.

Statistical tests

The crop productivities for each type of irrigation water were assessed at cultivation (day 120). The plant length and weight data ($n = 20$ in every case) were subjected to a one-way analysis of variance (ANOVA) to establish the similarities between samples. The statistical tests were conducted with the XLSTAT package under EXCEL.

RESULTS AND DISCUSSION

Untreated and treated wastewater quality

The quality of the untreated and treated wastewaters used in the irrigation experiments is presented in Table 1. It was corroborated that both O₃EPTW (A and B) complied with the

Table 1 | Physicochemical and microbiological characterization of wastewaters

Parameter	Untreated Wastewater (Mean ± S.D.)	O ₃ EPTW	
		O ₃ EPTW-A (Mean ± S.D.)	O ₃ EPTW-B (Mean ± S.D.)
COD (mg/L)	322.4 ± 44.6	82.6 ± 28.1	82.5 ± 38.0
BOD ₅ (mg/L)	172.0 ± 12.2	31.3 ± 11.3	34.2 ± 11.1
TSS (mg/L)	56.3 ± 8.7	16.2 ± 14.3	41.6 ± 12.1
Turbidity (NTU)	234.0 ± 40.3	84.5 ± 0.7	87.3 ± 3.1
pH	7.5 ± 0.03	7.6 ± 0.06	7.6 ± 0.01
FC (CFU/ 100 mL)	1.14 × 10 ⁷	0	1 × 10 ²
Helminth eggs/L	20	0	0

physicochemical and microbiological parameters for unrestricted irrigation (cultivation and harvesting of forage, grains, fruits and vegetables that are eaten raw, such as lettuce) as established in the local regulation (NOM-001-SEMAR-NAT-1996).

Table 2 shows the cationic and anionic content for the composite sample analysis of the different types of water used for irrigation as an average of the 120-day trial.

Between the treated and untreated wastewaters the cationic concentrations (NH₄⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ and Na⁺) are in the same order of magnitude. This result suggests that the soils irrigated with O₃EPTW (A, B) can maintain the nutritional content (except PO₄³⁻) for its reuse in agricultural irrigation. This is in accordance with previous results for

Table 2 | Ionic concentrations in waters and wastewaters used for irrigation

Ion	Tap water mg/L	Tap water + fertilizer	O ₃ EPTW		Untreated wastewater
			O ₃ EPTW-A	O ₃ EPTW-B	
NH ₄ ⁺	0.20	79.73	24.41	27.81	27.62
K ⁺	5.19	147.90	14.58	12.05	13.39
Ca ²⁺	21.72	24.31	27.85	27.11	29.43
Mg ²⁺	20.09	25.40	18.95	18.19	19.42
Na ⁺	31.01	31.22	63.58	60.09	63.60
PO ₄ ³⁻	0.68	11.49	4.87	4.38	9.50
SO ₄ ²⁻	34.48	71.73	76.14	78.13	60.61
NO ₃ ⁻	2.06	18.10	14.23	11.08	12.70
NO ₂ ⁻	0.04	0.03	0.58	0.32	0.42

conventional APT effluents (Orta de Velásquez *et al.* 2008). With regards to the tap water + fertilizer, it can be seen that the NH_4^+ concentration is around three times that of the wastewaters, while the K^+ content is almost ten-fold. As expected, tap water does not show a considerable nutritional value in N, P, K ions (NH_4^+ , K^+ , PO_4^{3-} , NO_3^- , NO_2^-). The concentrations of these ions are low for the tap water, which is consistent with previously reported values (Jiménez-Cisneros 2001); and its concentrations comply with the regulations for drinking water (NOM-127-SSA1-1994).

However, with regards to the untreated wastewater, the O_3EPTW (A and B) exhibited a decrease in the phosphate content and an increase of sulphates. Tap water + fertilizer contained the highest concentrations of phosphate (PO_4^{3-} : 11.49 mg/L) and nitrate (NO_3^- : 18.10 mg/L) anions. This indicates that for the tap water + fertilizer, there are more ions available for plant growth and development.

Macronutrients content in soil

According to the properties for soil fertility (NOM-021-SEMARNAT-2000), the virgin soil displayed 'very low' concentrations of NH_4^+ (21.7 mg/kg) and K^+ (110.0 mg/kg); while its P (13.1 mg/kg) and Mg^{2+} (473.0 mg/kg) contents were classified as 'low', and the levels of Ca^{2+} (1448.0 mg/kg) as 'medium'. Additionally, the soil contained a high percentage of organic matter (6.59%, important for moisture-retention). Its pH of 6.60 was considered neutral. Figure 2 shows the evolution of macronutrients and soil characteristics for the five types of irrigation water during crop cultivation.

A large percentage of nitrogen was accumulated in the soil irrigated with tap water + fertilizer (Figure 2(a)). The irrigation with tap water did not provide a significant supply of NH_4^+ , so its availability in the soil was almost completely consumed. The untreated wastewater showed a slight increase in nitrogen concentration at 80 and 120 days. The O_3EPTW irrigation showed a slight increase in soil NH_4^+ at 40 days, but then it showed a decrease in its concentration, being more pronounced for the O_3EPTW at the end of the cultivation period.

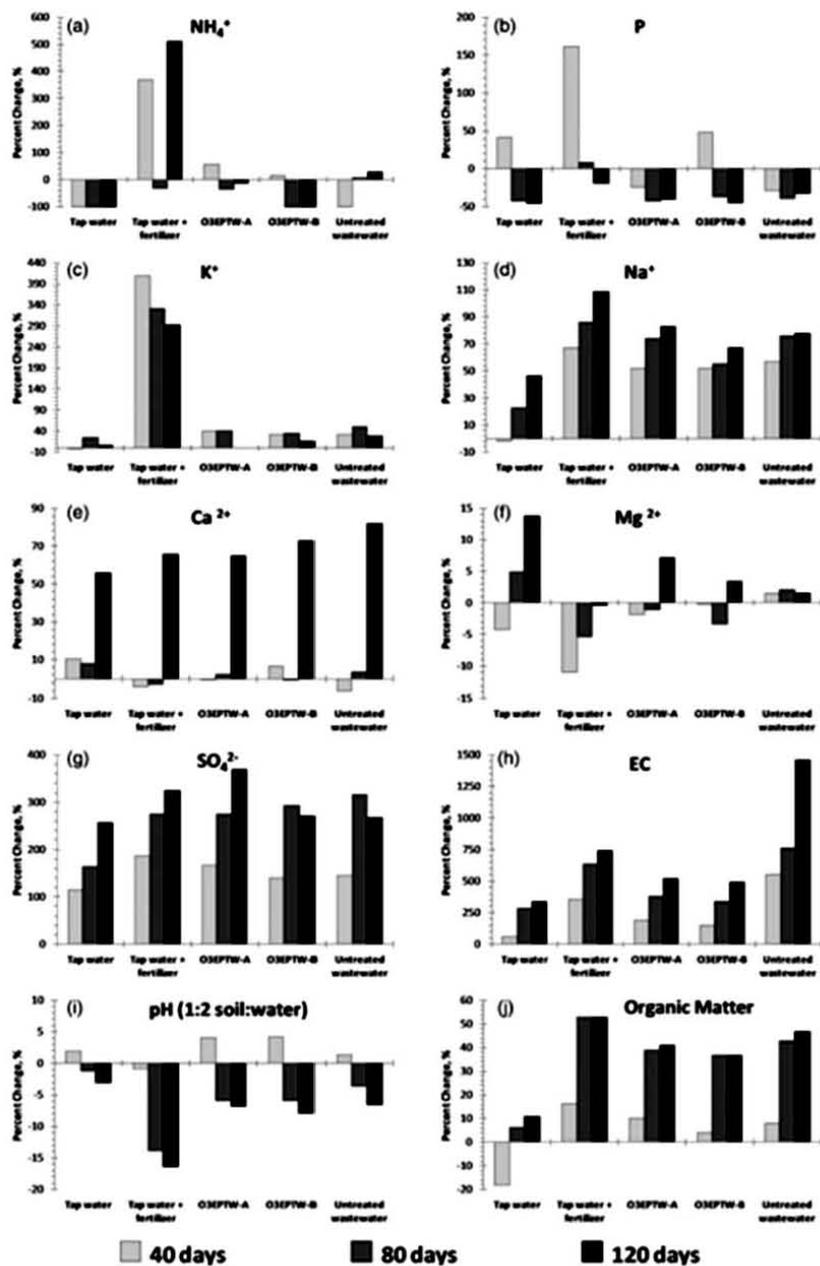
In all cases, soil concentrations of P decreased at 120 days (Figure 2(b)). This suggests that there is an important demand for this element by the crops (CPHA 2002). K^+

accumulated in all soils (except $\text{O}_3\text{EPTW-A}$); the largest increase in K^+ content occurred for the tap water + fertilizer irrigation (Figure 2(c)). Parameters such as Na^+ , Ca^{2+} , SO_4^{2-} , EC and organic matter, had a similar behaviour and their contents in all soils tended to increase during the crop cultivation (Figure 2(d), (e), (g), (h), (j)).

In spite of the increasing exchangeable ionic concentrations in soils, it was found that the irrigation with O_3EPTW did not change the soil's salinity classification (NOM-021-SEMARNAT-2000) as determined by its electrical conductivity, EC (Figure 2(h)). During the 120 days of crop irrigation, the EC of the soils irrigated with O_3EPTW (A and B), remained consistently lower than the values measured in the soils irrigated with tap water + fertilizer (between 33 and 58% lower) and untreated wastewater (around 65% lower). These results are consistent with the findings of Kiziloglu *et al.* (2008), where the salinity of the soil irrigated with primary treated wastewater was about half of that contained by the soils irrigated with untreated wastewater.

For the current research, this can be explained by a buffer effect that may be promoted by the ozone-oxidised organic matter. The organic matter of the two irrigation waters that were subjected to ozonation (O_3EPTW) will contain higher levels of COOH groups. The formation of these groups can increase the soil's cation exchange capacity (Bot & Benites 2005) and, consequently, the soils irrigated with O_3EPTW will exhibit a lower EC than that for untreated wastewater and tap water + fertilizer throughout all cultivation. According to the NOM-021-SEMARNAT-2000 classification, at 120 days of crop cultivation the soil irrigated with untreated wastewater was the only case that started to show signs of salinisation.

On the other hand, the soil irrigated with tap water + fertilizer showed a marked decrease in its pH (pH: 5.52; Figure 2(i)), so its long-term use can lead to soil acidification. In contrast, the soil samples irrigated with untreated wastewater and O_3EPTW (A and B) maintained a pH between 6.1 and 6.2, which is similar to that of the untreated wastewater. The acidification of the soil irrigated with tap water + fertilizer can be explained by a variety of factors, including the nitrification of ammonium (Vázquez-Montiel *et al.* 1996), oxidation of sulphites and the production of organic acids, which are a consequence of the mineralization of organic matter (Oliveira *et al.* 2002).



Initial soil characteristics (virgin soil, all concentrations in mg/kg):
 a) $[NH_4^+]$: 21.70; b) $[P]$: 13.11; c) [Exchangeable K^+]: 110.00; d) [Exchangeable Na^+]: 116.00; e) [Exchangeable Ca^{2+}]: 1448.00;
 f) [Exchangeable Mg^{2+}]: 473.00; g) $[SO_4^{2-}]$: 82.15; h) EC: 0.10 dS/m; i) pH (1:2 soil:water) 6.60; j) Organic matter: 6.59 %

Figure 2 | Evolution of macronutrients and soil characteristics during crop irrigation.

Lastly, it was observed that the content in organic matter increased in all soil samples (Figure 2(j)). For the untreated wastewater and treated wastewaters soils the increase is due to the organic content of these waters, in addition to the presence of crop residues. In the case of tap water this was attributed to the presence and degradation of plant debris and humus.

Macronutrients content in plant tissues

With regards to the macronutrients content in plant tissues (Figure 3), it was noted that for all irrigation waters the N, K and Mg content in plant tissues were similar. However, the plants irrigated with tap water + fertilizer exhibited the highest P and Ca content.

In plant tissues, the nutrients content for the treated and the untreated wastewaters appeared to be within the reported ranges for *L. sativa* (Alzate & Loaiza 2008). Lettuce, like many other crops, can easily assimilate nutrients that are provided by reclaimed municipal wastewaters; because most of them exist as free ionic species, which are readily available for plant uptake (Pereira et al. 2012).

Another interesting result is that the content of nutrients and ions (N, P, K, Mg, Ca and Ng) in plant tissues irrigated with treated and untreated wastewater was broadly similar to that of the plants that were irrigated with tap water supplemented with fertilizer, despite the differing concentrations found in soils and irrigation waters. This shows that the nutrient assimilation by the crops is not affected by the O₃EPTW irrigation.

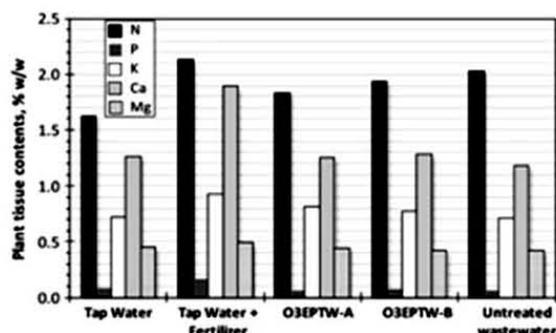


Figure 3 | N, P, K, Ca and Mg content in lettuce plant tissues.

L. sativa crop productivity

Figure 4 shows the length and weight for the lettuce plants at harvest (day 120). The statistical analysis (ANOVA) of the plant productivities allowed confirmation that there are statistical differences between the growths of lettuce plants irrigated by the five types of water.

As expected, the plants irrigated by the tap water + fertilizer displayed the largest productivities ($p = 0.000$ for lengths and weights) due to the highest macronutrients content in the corresponding irrigation water and soil (Table 2 and Figure 2).

The lengths of the plants irrigated by untreated wastewater showed a smaller length than those that were irrigated with O₃EPTW (A and B), and the tap water ($p = 0.003$). With regards to the lettuce weights, no statistical difference was found between the plants irrigated with O₃EPTW (A and B), tap water and the untreated wastewater ($p = 0.0712$).

Therefore, the O₃EPTW irrigation can be employed as an option to the use of tap water wherever water resources are limited, or as an alternative to the untreated wastewater irrigation without the microbiological risks that its use represents.

A factor to be considered is that the original soil already contained sufficient nutritional components necessary for the single-season crop cultivation like the one carried out in this research. However, the benefits of irrigating soils with O₃EPTW treated waters (such as the increase in organic matter content) could become more evident if depleted soils are used.

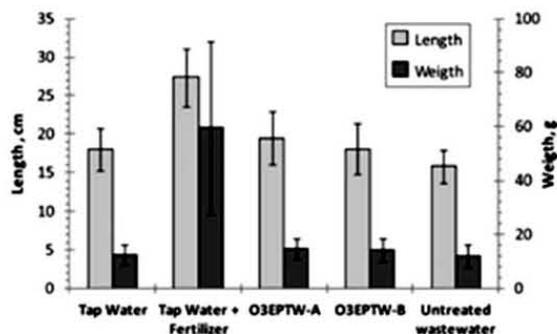


Figure 4 | *L. sativa* productivities (lengths and weights at cultivation, $n = 20$) for the different quality waters and wastewaters.

For this purpose, in future studies it is recommended to use a depleted or an infertile soil (without any nutrients, like for example, sand; or tezontle, a type of volcanic-rock), in order to minimize interferences from nutrients that are already present in the original (starting) soil. Additionally, it is necessary to consider that there are other factors (such as biological ones) that may also affect the plant growths.

CONCLUSIONS

O₃EPTW irrigation can provide an alternative to untreated wastewater (without the microbiological risks that its use represents) or replace the need of fresh water for irrigation (wherever water resources are limited).

According to Mexican legislation (NOM-001-SEMAR-NAT-1996), the quality of the O₃EPTW waters allows their use for unrestricted irrigation (for watering vegetables and agricultural products that are eaten raw).

The increase in organic matter content with lower electrical conductivity values for O₃EPTW soils can provide positive effects in the long term that could lead to enhanced crop productivities, and a better management of wastewater and agricultural resources.

The soil irrigated with untreated wastewater started to show signs of salinisation, while soil acidification occurred with the tap water + fertilizer. These issues did not occur with O₃EPTW water irrigation due to a buffer effect on the electrical conductivity of the ozone-oxidised organic matter.

The irrigation of *L. sativa* with treated wastewaters maintained the macronutrients content in the cultivated plant's tissues. For plant tissues, the N, K and Mg contents were similar, except for tap water, which always remained lower.

For the crop productivities, between the treated and the untreated wastewaters the plant lengths showed statistically significant differences; no differences were found with regards to plant weights. Due to an abundance of macronutrients in ionic form, plant growth was the highest for tap water + fertilizer for this single-season crop cultivation experiment.

The results of this study confirm that the use of O₃EPTW (A and B) represents a good alternative for

agricultural irrigation because it maintains adequate levels of nutrients content in the water, soil and plant tissues.

REFERENCES

- Adrover, M., Farrús, E., Moya, G. & Vadell, J. 2012 Chemical properties and biological activity in soils of Mallorca following twenty years of treated wastewater irrigation. *J. Environ. Manage.* **95**, 188–192.
- Alzate, J. F. & Loaiza, L. F. 2008 *Monografía del cultivo de la Lechuga*. Colinagro. Bogotá, Colombia.
- APHA, AWWA, WEF 2005 *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 21st edn. American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington D.C, USA.
- Bot, A. & Benites, J. 2005 *The Importance of Soil Organic Matter – Key to Drought-resistant Soil and Sustained Food Production*. Food and Agriculture Organization of The United Nations, FAO Soils Bulletin 80, Rome, Italy.
- Campos-Reales-Pineda, A. E., Orta de Velásquez, M. T. & Rojas-Valencia, M. N. 2008 The use of ozone during advanced primary treatment of wastewater for its reuse in agriculture: an approach to enhance coagulation, disinfection and crop productivities. *Water Sci. Technol.* **57** (6), 955–962.
- CPHA 2002 *Manual de fertilizantes para cultivos de alto rendimiento*. Manual of Fertilizers for High Yield Crops (Spanish Edition). California Plant Health Association, LIMUSA, México D. F.
- García-Delgado, C., Eymar, E., Contreras, J. I. & Segura, M. L. 2012 Effects of fertigation with purified urban wastewater on soil and pepper plant (*Capsicum annuum* L.) production, fruit quality and pollutant contents. *Span. J. Agric. Res.* **10** (19), 209–221.
- Heidarpour, M., Mostafazadeh-Fard, B., Abedi Koupai, J. & Malekian, R. 2007 The effects of treated wastewater on soil chemical properties using subsurface and surface irrigation methods. *Agric. Water Manage.* **90** (1–2), 87–94.
- Herpin, U., Gloaguen, T. V., da Fonseca, A. F., Montes, C. R., Campos Mendonca, F., Pasos Piveli, R., Breulmann, G., Forti, M. C. & Melfi, A. J. 2007 Chemical effects on the soil-plant system in a secondary treated wastewater irrigated coffee plantation field study in Brazil. *Agric. Water Manage.* **89** (1–2), 105–115.
- Isea, D., Bello, N., Vargas, L., Durán, J., Yabroudi, S. & Delgado, J. 2004 Acumulación y lixiviación de metales macronutrientes en suelos irrigados con aguas residuales tratadas. *Interciencia* **29** (12), 660–666.
- Jiménez-Cisneros, B. 2001 *La Contaminación Ambiental en México: Causas, Efectos y Tecnología Apropiada*. Limusa, Colegio de Ingenieros Ambientales de México A. C., México.
- Kalavrouziotis, I. K., Robolas, P., Koukoulakis, P. H. & Papadopoulos, A. H. 2008 Effects of municipal reclaimed wastewater on the macro-and micro-elements status of soil

- and of *Brassica oleracea* var. *Italica*, and *B. oleracea* var. *Gemmifera*. *Agric. Water Manage.* **95** (4), 419–426.
- Kiziloglu, F., Turan, M., Sahin, U., Kuslu, Y. & Dursun, A. 2008 Effects of untreated and treated wastewater irrigation on some chemical properties of cauliflower (*Brassica oleracea* L. var. *botrytis*) and red cabbage (*Brassica oleracea* L. var. *rubra*) grown on calcareous soil in Turkey. *Agric. Water Manage.* **95** (6), 716–724.
- NMX-AA-102-SCFI-2006 Que describe un método para la detección y enumeración de organismos coliformes, organismos coliformes termotolerantes y *Escherichia coli* presuntiva, método de filtración de membrana. (Official Mexican Standard NMX- AA-102-SCFI-2006. Describes a detection and count method for coliform organisms, thermo-tolerant coliform organisms and presuntive *Escherichia coli* by the membrane filtration method). August 21st, 2006. Diario Oficial de la Federación, DOF, México.
- NOM-001-SEMARNAT-1996 Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas residuales en aguas y bienes nacionales. (Official Mexican Standard NOM-001-SEMARNAT-1996. Establishes the maximum limits permissible for contaminants in wastewater discharges to water and national resources). January 6th, 1997. Diario Oficial de la Federación, DOF, México.
- NOM-021-SEMARNAT-2000 Que establece las especificaciones de fertilidad, salinidad y clasificación de suelos, estudio, muestreo y análisis. (Official Mexican Standard NOM-021-SEMARNAT-2000. Establishes the specifications for fertility, salinity and soil classification, study, sampling and analyses). December 31st, 2002. Diario Oficial de la Federación, DOF, México.
- NOM-127-SSA1-1994 Salud ambiental, agua para uso y consumo humano-límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización. (Official Mexican Standard NOM-127-SSA1-1994. Environmental Health, Water for human use and consumption. Permissible Limits for Quality and treatments that must be applied for water purification). January 18th, 1996. Diario Oficial de la Federación, DOF, México.
- Oliveira, F., Matiazzo, M., Marciano, C. & Rosseto, R. 2002 Efeitos de aplicações sucessivas de lodo de esgoto em Latossolo Amarelo distrófico com cana-de-açúcar: carbono orgânico, condutividade elétrica, pH e CTC. *Revista Bras. Ciênc. Solo* **26** (2), 505–519.
- Orta de Velásquez, M. T., Yáñez-Noguez, I., Jiménez-Cisneros, B. & Luna-Pabello, V. M. 2008 Adding silver and copper to hydrogen peroxide and peracetic acid in the disinfection of an Advanced Primary Treatment effluent. *Environ. Technol.* **29** (11), 1209–1217.
- Pedrero, F., Kalavrouziotis, I., Alarcón, J. J., Koukoulakis, P. & Asano, T. 2010 Use of treated municipal wastewater in irrigated agriculture – Review of some practices in Spain and Greece. *Agric. Water Manage.* **97** (9), 1233–1241.
- Pereira, B. F., He, Z., Stoffella, P. J., Montes, C. R., Melfi, A. J. & Baligar, V. C. 2012 Nutrients and nonessential elements in soil after 11 years of wastewater irrigation. *J. Environ. Qual.* **41** (3), 920–927.
- US EPA 1995 EPA Observational Economy Series, Composite Sampling. Vol. 1, United States Environment Protection Agency, EPA-230-R-95-005.
- Vázquez-Montiel, O., Horan, N. J. & Mara, D. D. 1996 Management of domestic waste-water for reuse in irrigation. *Water Sci. Technol.* **33**, 355–362.

First received 22 February 2013; accepted in revised form 17 June 2013. Available online 13 August 2013

Ozone Application during Coagulation of Wastewater: Effect on Dissolved Organic Matter

M.T. Orta de Velásquez, A. E. Campos-Reales-Pineda, I. Monje-Ramirez,
and I. Yáñez Noguez

Instituto de Ingeniería, Coordinación de Ingeniería Ambiental, Universidad Nacional Autónoma de México, Coyoacán, D.F., México

The aim of this work was to determine the effect of ozone on dissolved organic matter (DOM) during wastewater coagulation using alum. Adding ozone to the coagulation treatment (O₃ECT) enhanced the quality of the final effluent in comparison to conventional coagulation treatment (CT). Final effluents were analyzed by Fourier transform infrared Spectroscopy (FTIR) and UV-Vis spectroscopy. The hydrophilic polar fraction was separated from the hydrophobic fraction using fractionation resins XAD-8 and XAD-4. Wastewater hydrophilic DOM was characterized by molecular weight distribution (MWD), and, BOD₅, TOC and DOC parameters. Results show that FTIR spectra for both effluents were very similar in the frequency range 7000 to 1400 cm⁻¹; however, some differences occurred in the O₃ECT effluent in the range 1100 to 700 cm⁻¹, which indicated that amines and aromatics groups were affected. In the same way, the UV-Vis spectra showed that there was an increase in absorbance within the wavelength range 285 to 300 nm for the O₃ECT effluent (when compared with CT) while the absorbance decreased in the range 210 to 455 nm, particularly at 380 nm. With regards to the hydrophilic polar compounds of DOM, the most abundant fraction in raw wastewater was found in the 3–10 kDa range. After CT, the effluents fraction concentrations decreased in all cases, but for O₃ECT the 10–30 kDa range exhibited a marked increase while the smaller (<3 kDa, 3–10 kDa) and larger fractions (>30 kDa) decreased. The ozone application during coagulation slightly increased TOC and DOC percentage removals, 84.4% to 89.1% and 80% to 82.5%, respectively. This suggests that the small dose of ozone transferred (1.47 mg/L) caused only minor changes in DOM. Finally, the O₃ECT effluent exhibits 10 mg/L more of biological oxygen demand (BOD₅) than a single CT.

Keywords Ozone, Coagulation Enhancement, DOM Characterization, Wastewater Reuse

Received 11/6/2009; Accepted 4/27/2010
Address correspondence to M.T. Orta de Velásquez, Instituto de Ingeniería, Coordinación de Ingeniería Ambiental, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 70–472, Coyoacán 04510, D.F., México. E-mail: Mortal.ii.unam.mx

INTRODUCTION

The increased need of water supplies creates a demand to improve and develop new approaches for reusing non-conventional water resources. A possibility is the reuse of municipal wastewaters from urban centers for purposes such as crop irrigation. This approach has been widely practiced in Mexico for more than a century (Jiménez et al., 1999), where currently, up to 254,000 ha are irrigated with municipal wastewaters, from which more than 180 m³/s are employed for agricultural purposes (Chávez et al., 2006).

The coagulation process employs metallic salts, typically aluminum sulfate or ferric chloride, to promote colloidal destabilization and subsequent formation of flocs that are separated by settling. Most ozone-coagulation improvement studies have focused on pre-ozonation of drinking waters to improve coagulation treatment and turbidity removal (Reckhow et al., 1999; Liu et al., 2007). However, few have focused on the application of ozone during the coagulation of municipal wastewater. Moreover, the mechanism nature remains debatable since several mechanisms are present simultaneously when ozone is applied to induce particle destabilization (Kai and Smith, 2005).

One proposed mechanism suggests the polymerization of organic matter and subsequent interparticle bridging (Grasso and Weber, 1988). Previous research (Campos-Reales-Pineda et al., 2007) established that low doses of ozone during the coagulation process greatly enhances the primary treatment performance, reducing up to 50% the required coagulant doses for identical turbidity removals. A wastewater study demonstrated that 0.02 gO₃/g TOC improves the removal of both suspended particles and organic matter by 41% (Orta de Velásquez et al., 1998). On this basis, the aim of this work was to study the effect of a low dose of ozone during the coagulation of municipal wastewater in terms of dissolved organic matter changes.

METHODS

Raw wastewater was collected from the influent of the Cerro de la Estrella Wastewater Treatment Plant, in the south-east of Mexico City. The influent on the wastewater treatment plant comes from municipal and industrial discharges. During all experiments 1 L of wastewater sample was treated, the pH was maintained at 7.5 and temperature was set at 23 °C.

Coagulation Treatment (CT)

Jar tests, which simulated wastewater coagulation, were performed using a controlled stirring device Phipps & Bird stirrer, MOD-7790-400 (Richmond, VA, USA). Optimum conditions of the coagulation treatment were established according to previous studies (Campos-Reales-Pineda et al., 2007). The test sequence included 100 rpm stirring after coagulant addition, with further stirring at 30 rpm for 30 min and settling (no stirring) for 10 min. In all experiments the coagulant dose of aluminum sulfate [$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$], was kept constant at 30 mg/L.

Ozone-Enhanced Coagulation Treatment (O_3ECT)

A specially modified and hermetically closed jar test was used, as shown in Figure 1. The reactor configuration allowed the safe bubbling of ozone and the outlet gaseous stream. Ozone was applied during the coagulation treatment of wastewater just after the coagulant addition with a porous glass diffuser on the bottom of the reactor. Based on effluent's turbidity and total suspended solids, the optimum applied ozone dose was found to be 2 mg/L.

For the oxidation tests, an ozonated air stream of 25 mg O_3/L was fed into the glass reactor at a flow rate of 0.5 L/min, from an Emery Trailigaz LABO 76 generato (Paris, France), using oxygen-enriched air as the feeding gas, supplied by an AIRSEP separator (Buffalo, New York, USA). Ozone output was converted back to oxygen in a catalytic unit and

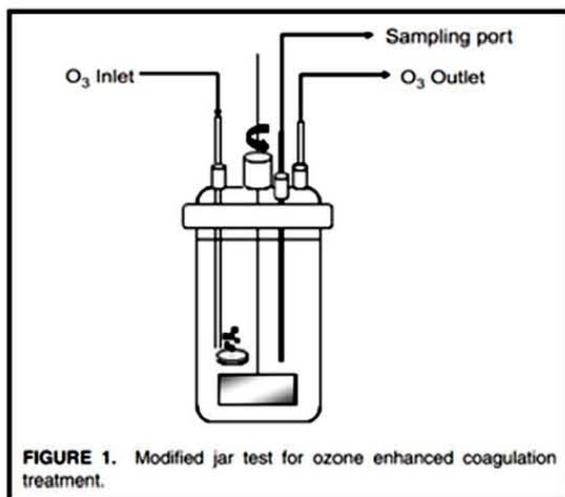


FIGURE 1. Modified jar test for ozone enhanced coagulation treatment.

released to atmosphere. During the ozonation tests, concentrations of the gas-phase ozone were measured both at the reactor entrance and exit, using a BMT 961 UV-photometric analyzer (Stahnsdorf, Germany). Overall ozone transfer rates were also calculated using the following mass balance equation:

$$mg_{\text{O}_3} \text{ applied in the reactor} = mg_{\text{O}_3} \text{ consumed (transferred to liquid)} + mg_{\text{O}_3} \text{ in the gas phase of the reactor}$$

BOD₅ and Organic Matter Analyses (TOC, DOC, UV-Vis, and FTIR)

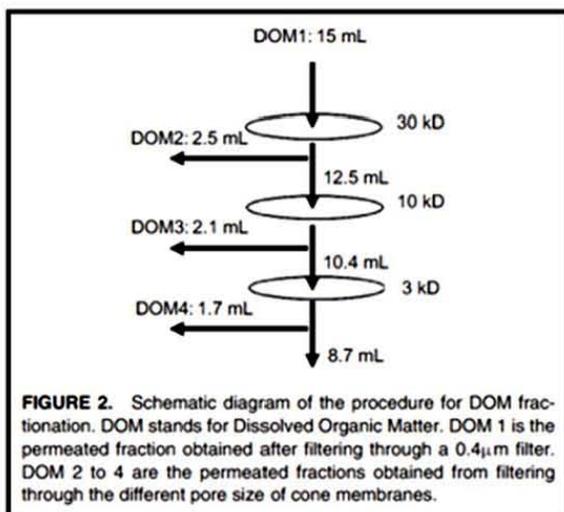
The respirometric method using the OxyTop System (WTW) was used to determine the biological oxygen demand (BOD₅). All samples including raw wastewater, CT and O_3ECT effluents were filtered through 0.45 μm membranes to separate the dissolved organic matter. Total organic carbon (TOC) and dissolved organic carbon (DOC) were measured respectively in a Pastel-UV, Portable Multi-Parametric UV Analyzer from Secomam, Ales, France.

To evaluate the possible structural changes on formed flocs (sludge) and dissolved organic matter, the Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) spectrum of organic compounds was recorded in the range of 350–7000 cm^{-1} using a Bruker Equinox 55 spectrometer (Ettlingen, Germany) in reflexive mode. For each run, 64 scans were performed in reflection mode at frequencies of 350–7000 cm^{-1} . Samples were dried and placed in 316 stainless steel plates (4.7 cm \times 2.5 cm) for analysis in the spectrophotometer. The UV-Vis spectra were measured using a HACH spectrometer DR/4000U (Loveland, CO, USA).

DOM Characterization

Organic matter from the initial raw wastewaters and effluents (CT, O_3ECT) was fractionated using XAD-8 and XAD-4 resins into the hydrophobic and hydrophilic polar fractions. Samples were first passed through XAD-8 and the effluent was adjusted to pH = 2 with 85% H_3PO_4 and passed again. Then, the effluent from XAD-8 was passed through XAD-4. The organic matter contained in the XAD-4 effluent, not retained in both resins, was the hydrophilic fraction. The hydrophilic fraction was filtered using a 0.45 μm membrane and further separated using Millipore Amicon Centriprep YM3, YM10 and YM30 cones membranes for a sequential molecular size fractionation.

These types of membranes are recommended due to their low specific association and high solute recovery characteristics (Tadanier et al., 2000). All the membranes were conditioned and prepared following the methods described in more detail by Wei et al. (2008). The initial raw wastewater used was also first filtered using a 0.45 μm membrane. Figure 2 shows the permeated (DOM 1–4) obtained from raw wastewater and process effluents (CT and O_3ECT) through filtration using the cone membranes. To minimize concentration polarization effects, we used a series of filtration steps in which high molecular-weight molecules were removed. The



cone filtration procedure consisted in filtering a volume of 15 mL of the hydrophilic polar fractions obtaining 8.7 mL of permeated sample in the final step. During all filtrations a concentration ratio of 6:1 was maintained between the permeated and the feed sample (Guo and Santschi, 1996) (Figure 2). Results reported of the different fractions were calculated using the following equations:

$$30kDa \text{ to } 0.4 \mu m = \text{Initial sample} - \text{DOM1}$$

$$10kDa \text{ to } 30kDa = \text{DOM2} - \text{DOM3}$$

$$3kDa \text{ to } 30kDa = \text{DOM3} - \text{DOM4}$$

$$< 3kDa = \text{DOM4}$$

Fractions obtained (DOM 1–4) were analyzed for DOC as previously mentioned. The percentage recovery of DOC was estimated using mass balance equation:

$$\% \text{ recovery} = (C_p V_p + C_r V_r) / (C_o V_o)$$

where V_o , V_p and V_r are the volume of feed, permeate and retentate fractions, respectively, and C_o , C_p and C_r are the DOC concentrations of feed, permeate and retentate fractions, respectively.

RESULTS AND DISCUSSION

FTIR and UV-Vis Spectra

FTIR spectra were very similar for the frequency range 7000 to 1400 cm^{-1} for all samples (Figure 3). However, the spectrum of the O_3ECT effluent presented differences on the intensity of the peaks in the range which corresponds to aromatics (3200 cm^{-1}) and OH (3400 cm^{-1}) bands

(Philippe et al., 2008). This is presumably due to a decrease in the concentration of these compounds. The O_3ECT effluent also presented a difference from other spectra (CT and raw wastewater) in the frequency range from 1250 to 700 cm^{-1} , showing a peak at 1150 cm^{-1} , which corresponds to C-O band. These results suggest that the addition of ozone in the O_3ECT degrades a small fraction of non dissociating organic solutes that present a significant reaction rate constant with molecular ozone (Hoigné, 1998). As a result, aromatic and amine compounds are degraded. The O_3ECT spectrum also showed the formation of compounds from 850 to 900 cm^{-1} and consumption from 900 to 1100 cm^{-1} . Conversely, sludge FTIRs spectra were very similar for all samples at all frequencies (results not shown).

As can be observed in Figure 4 the UV-Vis spectra for the O_3ECT effluent presented an increase in absorbance (compounds being formed or not removed) from 285 to 300 nm when compared to the coagulation treatment. Aldehydes can be found within this range particularly at 270 nm. These compounds can be generated from anthropogenic sources or from metabolic bacterial processes (Hoigné, 1998). On the other hand, there was a decrease in absorbance from 210 to 455 nm, particularly at 380 nm. The band observed at 380 nm corresponds to polycyclic aromatic hydrocarbons. These can appear in a range of absorbance bands according to their unique ring structure. This characteristic was particularly useful in the identification of PAHs, since the 380 nm absorbance band is specifically determined to correspond to anthracene (Díaz et al., 2008).

Molecular Size Fractionation of DOM

In raw wastewater, the most abundant DOM fraction was found in the 3–10 kDa range (Figure 5). Final DOM concentrations for CT and O_3ECT decreased in all cases, but for the O_3ECT the 10–30kDa range exhibited a marked increase while the smaller and larger fractions decreased (<3kDa, 3–10kDa, and >30kDa). This denotes that ozone is attacking compounds which correspond to the humic acid size fraction, oxidizing (and thus breaking down) smaller molecules to form “medium-sized” ones. This could be favorable in the microflocculation due to ozonation, enhancing coagulation and later flocculation results in an improved coagulation treatment performance.

The contribution that each fraction has on the overall DOM is shown in Figure 6. For all samples, it was clearly observed that the smaller size compounds were the most abundant fractions (<3kDa and 3–10kDa). However, the percentages of these fractions diminished for O_3ECT , while the 10–30k size fractions increased. Additionally, the percentage of molecules with MWD >30kDa remained relatively constant for all samples. This corroborated that the structural changes observed when ozonation was used in the coagulation treatment corresponded to the enhanced linkage (polymerization) of small molecules to form intermediate molecules.

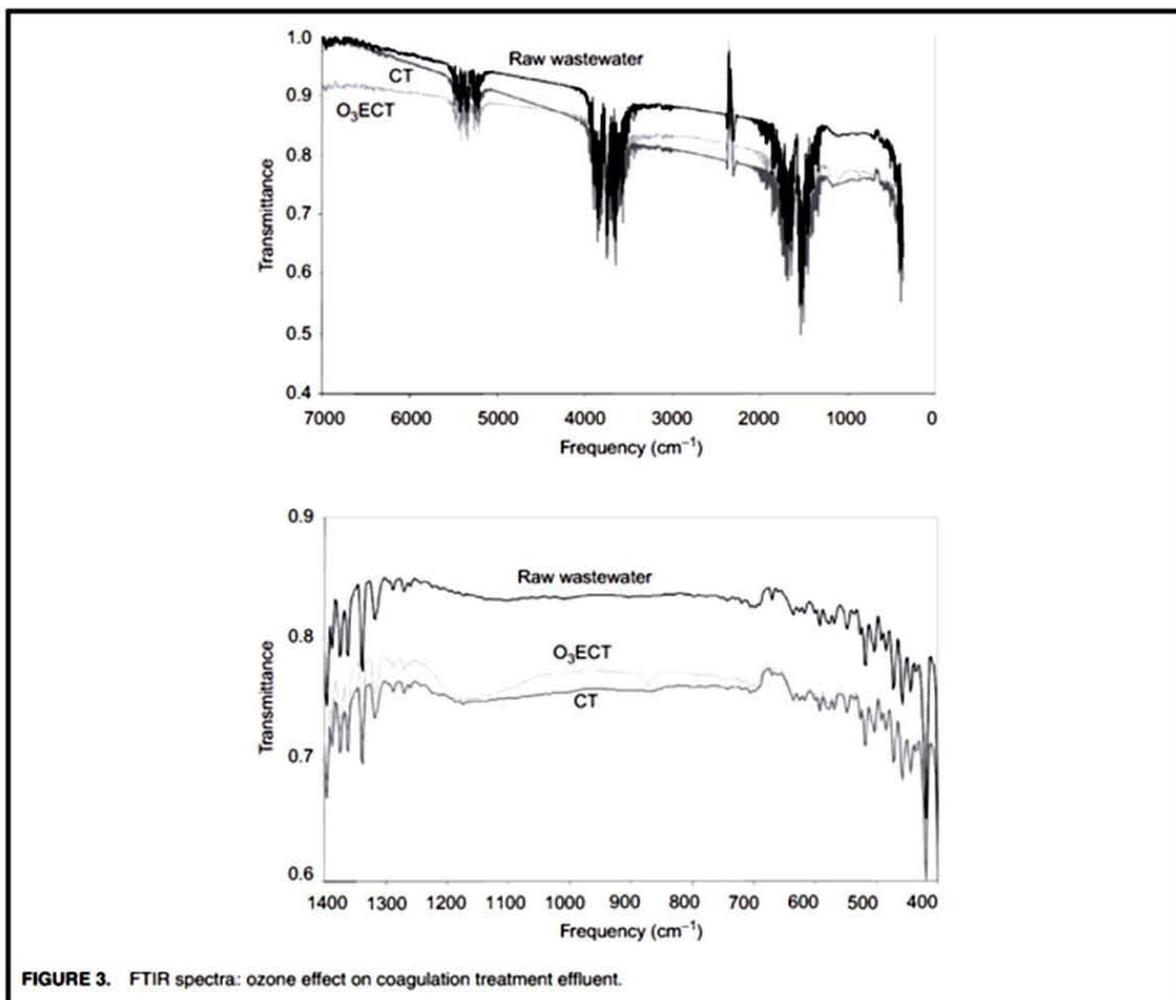


FIGURE 3. FTIR spectra: ozone effect on coagulation treatment effluent.

BOD₅, TOC and DOC

BOD₅ analyses (Figure 7) demonstrated a 50% reduction on BOD₅ for coagulation treatment with regards to the raw wastewater; however, O₃ECT exhibits 10 mg/L more BOD₅ than the coagulation treatment. This is considered to occur because of the ozone oxidation of non-biodegradable organic matter which as a result increases the BOD₅. This also indicates that the O₃ECT effluent is more biodegradable.

Over 80% of the dissolved organic matter contained in the raw wastewater was removed by the conventional coagulation (CT) and the ozone-enhanced coagulation (O₃ECT) treatments (Table 1). The addition of ozone during the coagulation process slightly increased TOC and DOC percentage removals. TOC increased from 84.4% (for CT) to 89.1% (for O₃ECT) and DOC increased from 80% for CT to 82.5% for O₃ECT. This suggests that the small dose of ozone transferred

found (1.47 mg/L) caused changes in the dissolved organic matter.

CONCLUSIONS

This research demonstrated that the enhancement of coagulation treatment by ozone is due to structural changes in the small molecular weight compounds of dissolved organic matter present in the treated effluent. This is in agreement with experimental results reported by (Chandrankanath et al., 1996) which showed that about 7% of the NOM as DOC can be absorbed to the alumina surface. In this work we could observe a 12.5% increase in the DOC removed when ozone is added to the coagulation process using alumina (O₃ECT effluent).

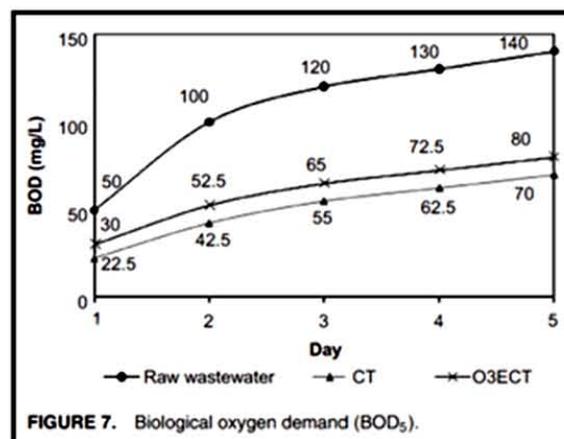
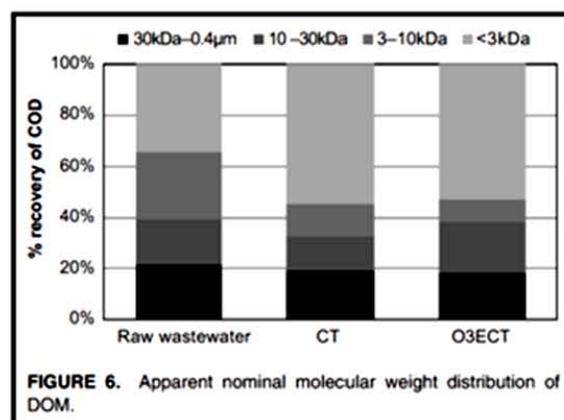
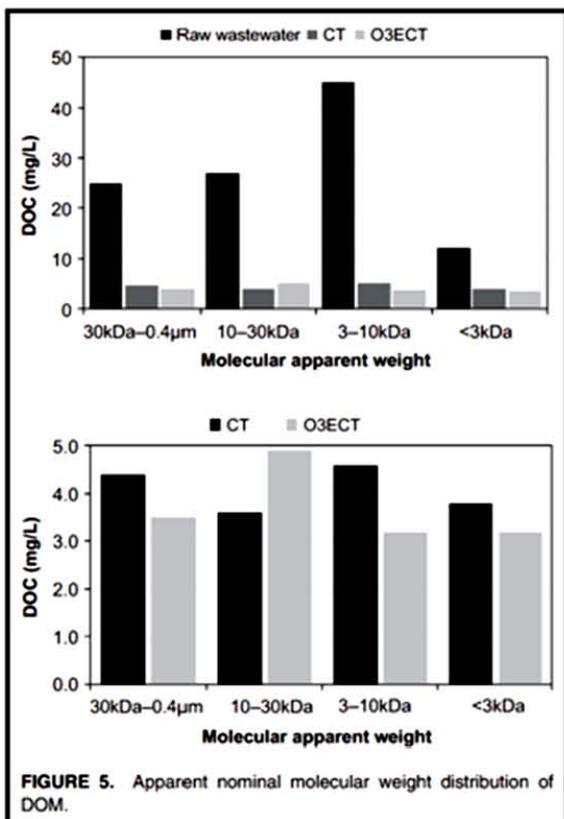
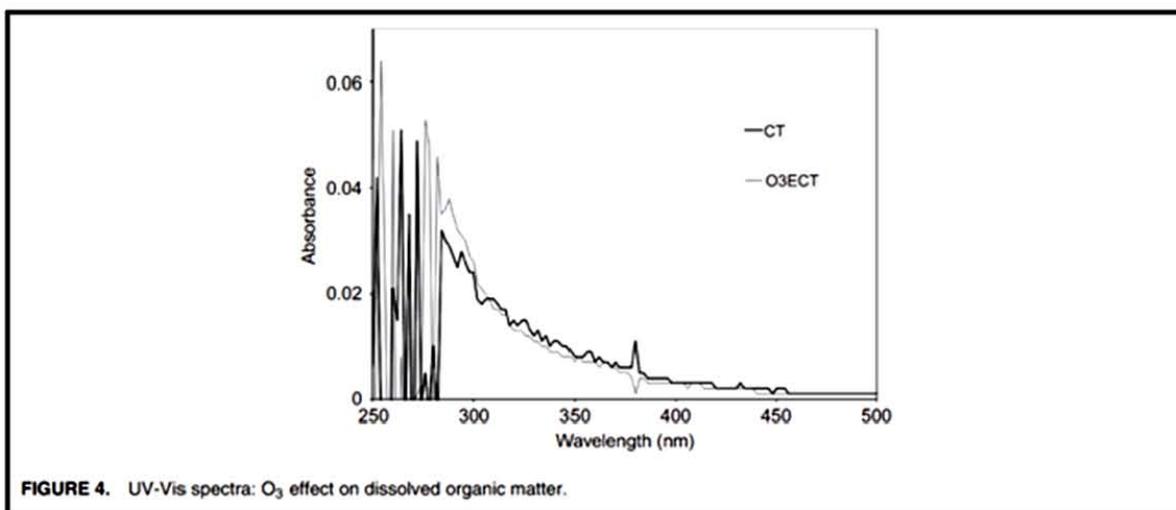


TABLE 1. Total and Dissolved Organic Carbon

Sample	TOC (mg/L)	DOC (mg/L)
Raw wastewater	38.5	20.0
CT effluent	6.0	4.0
O ₃ ECT effluent	4.2	3.5

The ozone dose applied was able to produce structural changes on small molecular weight compounds, increasing the medium sized compound concentrations. This effect was observed with a clear DOC diminution. Moreover, this low ozone dose was capable to increase the biodegradability of the effluent by 20%. The optimum ozone dose applied in this work may vary according to the raw wastewater characteristics. Therefore, it is recommended to evaluate the ozone dose required to enhance the coagulation and flocculation process for a specific wastewater. A high dose of ozone may produce a reverse effect, producing flocs breakage.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by the IN-105908 from the Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica, DGAPA, Universidad Nacional Autónoma de México. The authors thank Sharon Velasquez-Orta for manuscript review.

REFERENCES

Campos-Reales-Pineda A. E., M.T. Orta de Velásquez and M.N. Rojas-Valencia, "The Use of Ozone During APT of Wastewater for its Reuse in Agriculture: An Approach to Enhance Coagulation, Disinfection and Crop Productivities", *6th IWA Specialty Conference on Wastewater Reclamation & Reuse for Sustainability*, CD-ROM Proceedings, Antwerp, Belgium: 9–12 (October 2007).

Chandranath, M., B. Honeyman, and G.L. Amy, "Modeling the Interactions between Ozone, Natural Organic Matter and Particles in Water Treatment", *Coll. Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, 107: 321–342 (1996).

Chávez A., C. Maya, and B. Jimenez, "Particle Size Distribution to Design and Operate an APT Process for Agricultural Wastewater Reuse", *Water Sci. Technol.*, 53 (7): 43–49 (2006).

Díaz E.C, F. León, and F. Martínez, "Oxidation of Anthracene with Singlet Oxygen Generate Chemically by the Sodium Molybdate/Hydrogen Peroxide System", *Rev. Colomb. Quim.*, 37(1): 45–52 (2008).

Grasso D., and W.J. Weber, "Ozone Induced Particle Destabilization", *J. Am. Water Works Assoc.*, 83(6): 96–105 (1988).

Guo, L. and P.H. Santschi, "A Critical Evaluation of Cross-flow Ultrafiltration Technique for Sampling Colloidal Organic Carbon in Seawater", *Mar. Chem.*, 55(1–2): 113–127 (1996).

Hoigné, J., "Chemistry of Aqueous Ozone and Transformation of Pollutants by Ozonation and Advanced Oxidation Processes", *The Handbook of Environmental Chemistry* (J. Hrubec, Editor, 1998): 96–98.

Jimenez, B., A. Chávez and C. Hernández, "Alternative Treatment for Wastewater Destined for Agricultural Use", *Water Sci. Technol.*, 40 (4–5): 355–362 (1999).

Kai N, and D.W. Smith, "Ozone-enhanced Electroflocculation in Municipal Wastewater Treatment", *J. Environ. Eng. Sci.* 4: 65–76 (2005).

Liu, H., D. Wang, M. Wang, H. Tang, and M. Yang, "Effect of Pre-ozonation on Coagulation with IPF-PACls: Role of Coagulant Speciation", *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, 294 (1–3): 111–116 (2007).

Orta de Velásquez, M.T., J.M.C. Altamirano, and I. Monje-Ramirez, "Improvement of Wastewater Coagulation using Ozone", *Ozone Sci. Eng.*, 20(2):151–162 (1998).

Philippe, K., "Effects of the UV Direct Photolysis and UV/H₂O₂ Treatment in Hydrophilic Rich Raw Waters: Impact on Water Quality Characteristics, Biodegradability and Coagulation", *9th IWA Young Water Professionals Conference*, April 2008 Newcastle Upon Tyne, Proceedings 27–29.

Reckhow, D.A., J.K. Edzwald and J.E. Tobiasson, "Ozone as an Aid to Coagulation and Filtration", American Water Works Association Research Foundation. Subject Area: Water Treatment, USA (1993).

Tadanier, C., D. Berry, and W. Knocke, "Dissolved Organic Matter Apparent Molecular Weight Distribution and Number-Average Apparent Molecular Weight by Batch Ultrafiltration", *Environ. Sci. Technol.*, 34:2348–2353 (2000).

Wei, Q., D. Wang, Q. Wei, C. Qiao, B. Shi, and H. Tang, "Size and Resin Fractionations of Dissolved Organic Matter and Trihalomethane Precursors from Four Typical Source Waters in China", *Environ. Monitor. Assess.*, 141 (1–3): 347–357 (2008).

The use of ozone during advanced primary treatment of wastewater for its reuse in agriculture: an approach to enhance coagulation, disinfection and crop productivities

A. E. Campos-Reales-Pineda, M. T. Orta de Velásquez
and M. N. Rojas-Valencia

ABSTRACT

The purpose of this work was to evaluate the effect that ozone (O_3) has on the advanced primary treatment (APT) and disinfection of wastewaters for their reuse in agriculture. The enhancement and optimization of APT was done by applying low O_3 doses during coagulation. By applying an ozone dose of 2 mg/L during APT, the required coagulant dose may be reduced by up to 25% to achieve a similar turbidity removal (and up to 50% for total suspended solids removal), when compared to a conventional APT treatment. When the same coagulant dose was applied (60 mg/L), the volume of settleable solids was reduced from 31.0 to 25.5 mL/L, and the settling velocity increased from 0.111 to 0.139 m/min. Disinfection was also improved by the use of ozone, which leads to better plant germination rates than when using chlorination, because of reduced toxicity of the ozonated effluents. Additionally, helminth eggs content was reduced by applying ozone.

Key words | coagulation enhancement, disinfection, irrigation, ozone, wastewater reuse

A. E. Campos-Reales-Pineda
M. T. Orta de Velásquez
M. N. Rojas-Valencia
Universidad Nacional Autónoma de México,
Instituto de Ingeniería,
Edificio 5, 1er Nivel, Cub 214,
Circuito Escolar,
Ciudad Universitaria, 04510 México DF,
México
E-mail: acamposrealesp@ii.unam.mx;
mortal@ii.unam.mx;
nrov@pumas.i.unam.mx

INTRODUCTION

The increasing need for water supplies make it imperative to improve or develop new approaches to reuse non-conventional water resources. A possibility is to reuse municipal wastewaters from urban centres for other purposes such as crop irrigation. This approach has been widely in practice in Mexico for more than a century (Jiménez *et al.* 1999), where currently up to 254,000 hectares are irrigated with municipal wastewaters, for which more than 180 m³/s are employed for agricultural purposes (Chávez *et al.* 2004, 2006).

An Advanced Primary Treatment (APT) employs a metallic salt (typically aluminium sulphate or ferric chloride) to promote colloidal de-stabilization and subsequent formation of flocs that will be separated by settling. One of the advantages that the APT process has for wastewaters to be used for irrigation purposes is that the clarified effluent preserves considerable amounts of the plant nutrients

contained in raw wastewater, but it must be followed by a disinfection step. Chlorination is able to achieve the bacteriological disinfection of wastewaters, but organic compounds with high toxicity and mutagenicity, such as trihalomethanes (THMs) are formed. Alternatively, ozone (O_3), a very powerful oxidant (Legrini *et al.* 1995) gives ozone's oxidation potential, $E^\circ_{O_3} = +2.07$ V, while for chlorine, $E^\circ_{Cl_2} = +1.36$ V) displays a wide disinfection capacity, and is particularly efficient against viruses and protozoan organisms. Furthermore, during ozonation, organic matter promotes the formation of hydroxyl radicals ($\cdot OH$, $E^\circ_{OH} = +2.80$ V) at neutral pH conditions (Langlais *et al.* 1991); and at a pH between 4 and 9 both direct (by ozone) and indirect (by hydroxyl radicals) oxidation reactions occur (Pera-Titus *et al.* 2004), thus aiding the disinfection processes. Previous research which studied

the use of APT and ozone for wastewater treatment and reuse in agriculture (Orta *et al.* 2006) indicates that the use of high O_3 doses applied directly to raw wastewater to reduce its microorganism content to acceptable levels, increased crop yields.

Most ozone-coagulation improvement studies have focused on pre-ozonation of natural waters to achieve better results on coagulation and turbidity removal (Reckhow *et al.* 1993; Liu *et al.* 2007). However, few have focused on municipal wastewater treatment and the application of ozone during the coagulation process (i.e. just after adding the coagulant, during the fast mixing stage), so the research work presented here aims to contribute to the existing literature. Only one earlier study (Orta *et al.* 1998) established that it was possible to reduce the amount of coagulant required (and amount of sludge produced) if ozone was applied at a relatively low dose (3.5 mg/L, just after adding the coagulant), for a given total suspended solids (TSS) removal. It is important to consider that the amount of ozone to be applied during the APT should be small, since large dosages can adversely affect the flocculation performance.

Finally, the purpose of this research focuses on: (1) improving coagulation and flocculation with low O_3 doses applied during the coagulation step of the APT (hereby called Ozone-Enhanced APT, or 'O₃EAPT'), diminishing the required coagulant doses; (2) using ozone for disinfection and reduction of applied chlorine doses (to levels where only a residual effect is provided to prevent recontamination), complying with the NOM-001-SEMAR-NAT-1997 microbiological requirements; (3) comparing the effect that treated wastewaters have on crops. It is expected that ozonated effluents with a reduced chlorine dose will exhibit lower toxicity to plants, due to a decrease on the

formation of disinfection by-products (DBPs), since O_3 degrades some of their precursors.

METHODS

The four treatments studied include: a) APT + O_3 , b) APT + O_3 + Cl, c) O₃EAPT + Cl, and d) O₃EAPT + O_3 + Cl, which are shown in Figure 1.

Raw wastewater was collected from the influent of the Cerro de la Estrella Wastewater Treatment Plant, in the South-East of Mexico City. This wastewater comes from a combined (municipal and industrial) sewer type, and has not received any treatment other than passing through a large screen to remove very large particles (mainly rubbish, such as plastic bottles, bags, and others). During all experiments, 1 litre of sample was treated, the pH maintained at 7.5, and temperature at 23°C.

APT

To simulate current conditions used in treatment plants of México, APT treatment employed aluminium sulphate [$Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$] at 60 mg/L with no further addition of flocculant (Carrasco & Turner 2006). In all cases, the APT was simulated by a jar test, with a Phipps & Bird 7790-400 stirrer.

Ozone-enhanced APT: O₃EAPT

A specially modified jar to allow the safe introduction and recollection of ozone was used, as shown in Figure 2. It was hermetically closed and it included the following entry points on the top: multiple-speed stirring rod, ozone inlet and outlet and sampling port.

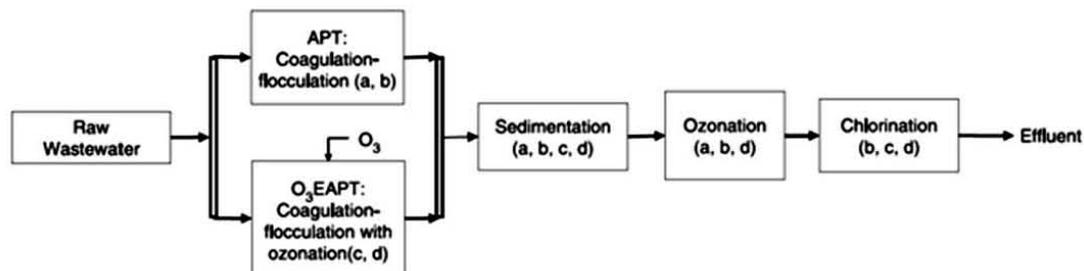


Figure 1 | Diagram for the different treatment sequences studied.

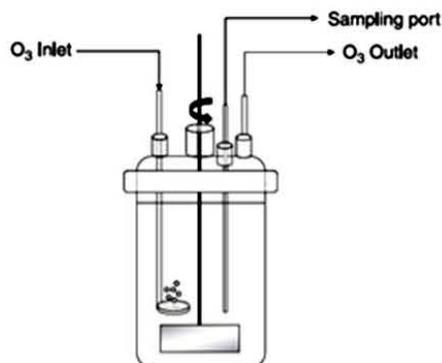


Figure 2 | Modified jar for O₃EAPT experiments.

Al₂(SO₄)₃ doses were reduced to 30 and 45 mg/L. Ozone was applied during the coagulation step of the APT (just after the coagulant addition) with a porous glass diffuser at 1, 2 or 3 mg/L doses. Ozone gas was generated at a concentration of 25 mg/L, and a flowrate of 0.5 L/min, in an Emery Trailigaz Labo 76 ozone generator, using oxygen-enriched air as feed gas, supplied by an AIRSEP separator. Unused ozone was converted back to oxygen in a catalytic unit and released to atmosphere. Ozone concentrations in the gas phase were measured by using a 961TC BMT Messtechnik UV-photometric analyser.

Physicochemical parameters such as pH, turbidity, apparent colour, total suspended solids, settling velocities, chemical oxygen demand (COD), UV-Vis absorbances and volume of settleable solids were determined according to *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA 1992). In addition, by taking microphotographs of the settled sludges, the appearance and size of the flocs were observed.

Disinfection

Ozonation was carried out in a batch bubble column reactor, where ozone is introduced at the bottom of the column by means of a porous glass diffuser. Dissolved ozone concentrations were measured using the indigo colorimetric method. Applied ozone doses for disinfection were 2, 5, 10 and 20 mg/L. Chlorination was performed by adding reagent-grade sodium hypochlorite (NaOCl) at predetermined doses (between 1 to 10 mg/L) and contact

times of 5, 10 and 30 minutes to ensure a good disinfection. Free residual chlorine concentrations were also measured. To neutralize chlorine reactions, corresponding stoichiometric amounts of 0.1 N sodium thiosulphate were added. Fecal coliforms were quantified by the Membrane Filtration method, using Difco MFC selective agar media and incubation in a water bath at 44.5° ± 2°C for 24 hr. Helminth eggs (HE) were determined in accordance to the NOM-001-SEMARNAT-1997 procedures.

Effect on plants

The effect of the treated wastewaters on crops was preliminarily evaluated during phytotoxicity tests (procedures are described in more detail by Castillo (2004)). Certified *Lactuca sativa* (romaine lettuce) seeds were used and irrigated with: raw wastewater; APT followed by chlorination; “synthetic” water (tap water + fertilizer mixture); and the selected effluents of treatments that complied with the legislation’s disinfection requirements. For every test (done by quintuplicate), 10 seeds were placed on filter paper previously laid over petri dishes, and irrigated with 2.0 mL of the corresponding water. All the dishes were then covered and placed in an incubator at 24°C for 5 days, when the seedling lengths and number of germinates were measured.

RESULTS AND DISCUSSION

APT, preozonated APT and O₃EAPT

The physicochemical parameters variation with increasing doses of coagulant for APT treatment alone, are shown in Figure 3. It can be appreciated that the 60 mg/L dose is appropriate to achieve a good reduction on the studied parameters for Mexico City’s wastewater. The performance comparison of the ozonation point (pre ozonation of wastewater, or ozonation during APT) at two different applied ozone doses (all using 60 mg/L aluminium sulphate) is shown in Table 1. It can be noted that the treatments that employed ozone show an improved performance over the APT alone, demonstrated by higher colour and turbidity removals, a lower sludge production and increased floc settling velocity. For both the

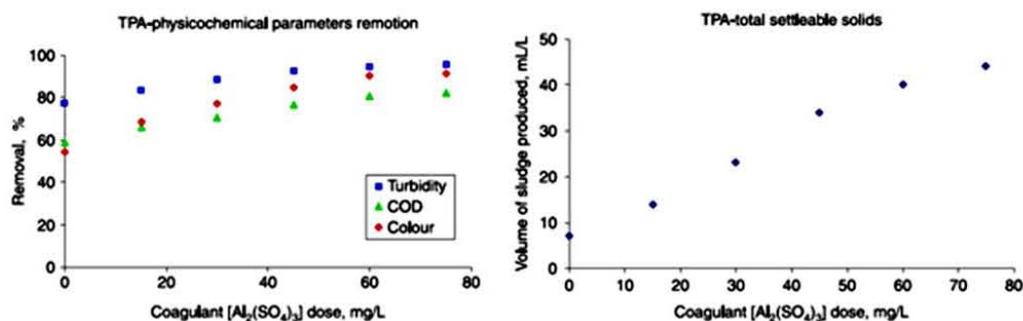


Figure 3 | Reduction of physicochemical parameters and sludge production with increasing alum dose. Raw wastewater characterization: Turbidity = 316 NTU; COD = 478 mg/L; Colour = 1500 Pt Co U.

pre-ozonation (pre-O₃ APT) and O₃EAPT it can be seen that an increase in the applied ozone dose (from 3 to 6 mg/L) only provides a slight increase in settling velocity, but does not produce any substantial enhancement, since the turbidity removal starts to decrease and the volume of sludge increases, so the higher dose can even be regarded detrimental. Therefore, higher ozone doses are not considered to be viable. It also should be noted that between pre-O₃ APT and O₃EAPT, the latter has the best performance, since it exhibits higher settling velocities with high removals and the lowest sludge production. As well, the O₃EAPT exhibits lower absorbances, particularly in the region from 280 to 310 nm of the UV-Vis spectra, which indicates that the O₃EAPT achieves a better sedimentation of organic material.

With regards to the flocs formed it was observed (Figure 4b,c) that ozonation during the APT (O₃EAPT) promotes the formation of more dense, smaller and solid flocs than when the influent of the APT was preozonated. APT alone presented more segregated flocs (Figure 4a). This indicates that ozone modifies the way that flocs are formed, possibly increasing the strength of the bonds between the de-stabilized

colloids, therefore, enhancing the use and efficiency of the coagulant employed.

O₃EAPT

The performance of the different coagulant doses employed during O₃EAPT is shown in Figure 5. It can be seen that throughout all the settling times, the best TSS removals were achieved by the combination of 45 mg/L of coagulant and 2, 3, and 1 mg/L of applied ozone (i.e. 45-2, 45-3, and 45-1 O₃EAPTs). All these outperform the APT alone at the same coagulant dose (APT 45). At 20 minutes of settling time, the 45-2 O₃EAPT has a similar TSS removal to the APT alone at 60 mg/L coagulant dose. This represents almost a 25% reduction in the required coagulant dose to achieve the same process performance.

A similar trend can be observed for the O₃EAPT treatments 30-1, 30-2 and 30-3, which show an increased removal of TSS when compared to its original APT alone at 30 mg/L aluminium sulphate. The same can be observed for the colour profile. With regards to turbidity, a more marked effect is observed, since in this case, at 20 minutes of settling, the O₃EAPT treatments 45-3, 45-1 and 45-2

Table 1 | Physicochemical performance comparison for APT, pre-O₃ APT, O₃EAPT (Raw wastewater: Colour: 750 Pt Co; Turbidity = 127 NTU)

		pre-O ₃ APT (applied O ₃ dose)		O ₃ EAPT (applied O ₃ dose)		
		APT alone	3 mg/L	6 mg/L	3 mg/L	6 mg/L
Removal %	Colour	71.6	72.3	74.6	76.1	73.9
	Turbidity	77.5	83.3	82.6	83.0	82.2
Sludge produced, mL/L		31.0	28.7	29.7	25.5	26.5
Settling velocity, m/min		0.111	0.120	0.126	0.139	0.146

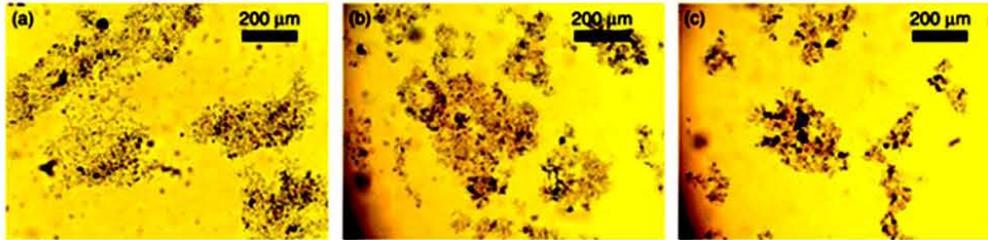


Figure 4 | Microphotographs of formed flocs, varying ozonation point (all 60 mg/L aluminium sulphate and where applicable, 3 mg/L O₃ dose): (a) APT, (b) pre-O₃APT and (c) O₃EAPT.

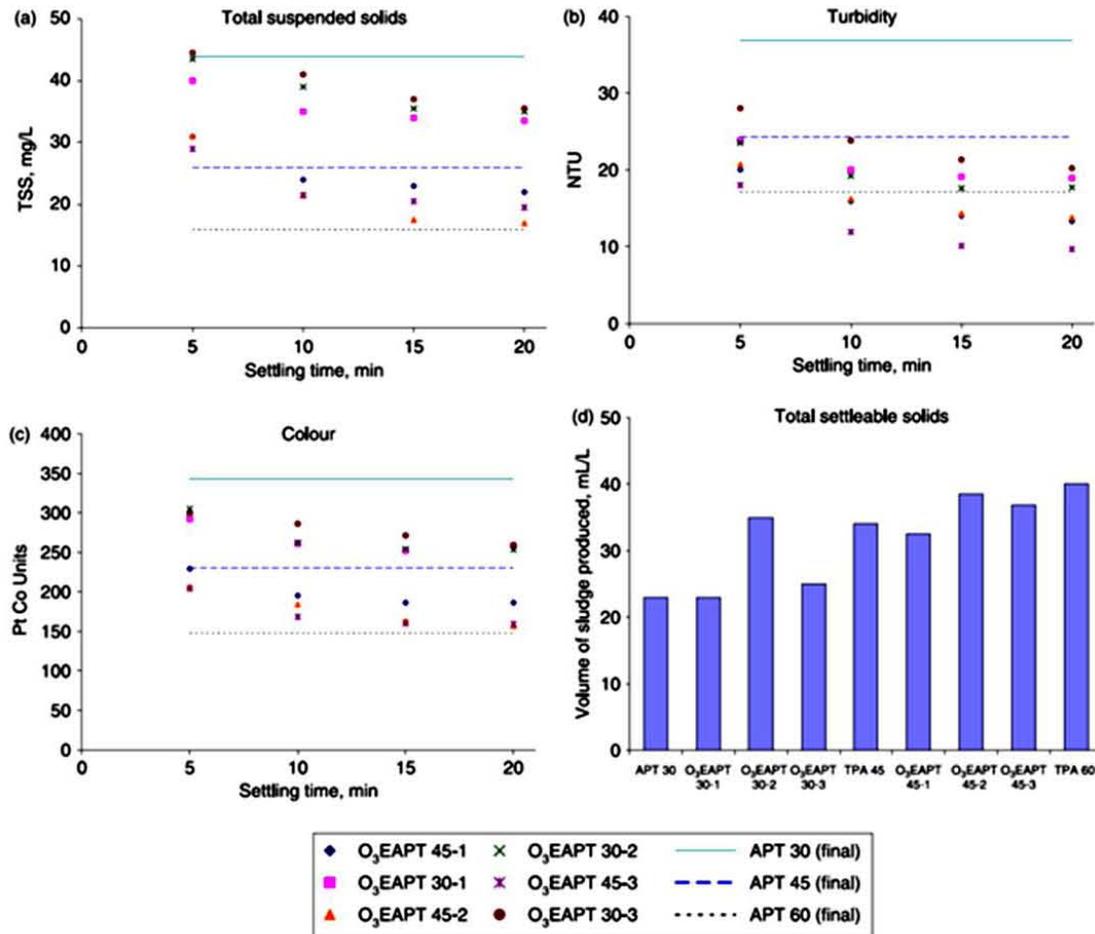


Figure 5 | Physicochemical parameter profiles for O₃EAPT treatments studied.

outperform the APT 60 treatment; whilst the 30-2, 30-1 and 30-3 O₃EAPTs show an enhanced performance which is quite close to that of APT 60 alone. This would imply up to a 50% reduction on the required coagulant dose (with the 30-2 O₃EAPT). Finally, the volumes of sludge produced are lower in all cases where ozone was applied.

Disinfection

The microbiological concentrations for FC and HE for the treated wastewaters are shown in Table 2. Since the raw wastewater contains a FC concentration of 4.9×10^7

CFU/100 mL and the NOM-001 establishes a maximum of 1×10^3 CFU/100 mL, a 5 log reduction is required for the FC content. Any of the primary treatments employed (either APT or O₃EAPT) achieves a 1 log reduction. To meet legislation, if using APT alone (at 60 mg/L alum), it is necessary to either add 2 mg/L NaOCl for 5 minutes or, alternatively, 20 mg/L ozone. If 30-2 O₃EAPT is used, a combination of 5 mg/L of ozone followed by 1 mg/L NaOCl for 10 minutes may be used, or alternatively, 10 mg/L of ozone, followed by 1 mg/L NaOCl for 5 minutes. In other cases where zero FC were detected, it was assumed that disinfectant doses were in excess. As expected, chlorination did not have a noteworthy

Table 2 | Disinfection performance of treatments studied

APT or O ₃ EAPT	Disinfectant		Contact time, min	Residual chlorine, mg/L	Fecal coliforms, CFU/100 mL	Helminth eggs/L
	O ₃ dose, mg/L	NaOCl				
		Dose, mg/L				
RAW WASTEWATER				–	4.90×10^7	8–11
APT 60			0		2.90×10^6	3–6
	0	2	–	0.15	5.00×10^2	
		3	5	0.20	0	
		4		0.24	0	
	5	2	30	0.30	0	
	10		0	–	5.00×10^3	2–3
20		–	–	1.00×10^3		
O ₃ EAPT 45-2			0	–	7.80×10^6	
	0	5	30	0.46	0	3–4
		10		0.80	0	
	5	2	30	0.14	0	
		5		0.20	0	1–3
	10	2	30	0.14	0	
	5		0.20	0		
O ₃ EAPT 30-2	0		0	–	6.50×10^6	
			0	–	3.80×10^6	4–5
	2	1	5	0.08	1.67×10^5	
		2	30	0.13	0	
			0	–	6.50×10^5	
	5	1	5	0.09	3.60×10^4	4–6
			10	0.07	2.00×10^1	
	10		0	–	2.60×10^4	
		1	5	0.16	1.00×10^1	4–5
			10	0.08	0	

effect on the reduction of HE concentrations. In this sense, the removal of HE depends more on the efficiency of the APT or O₃EAPT, but this can be enhanced by the use of ozone during disinfection. For APT alone, the HE concentration for treatments that employed ozone was reduced to 2 or 3 HE/L, while the APT effluent that was chlorinated but did not receive any ozonation had from 3 to 6 HE/L. The same trend can be observed for the 45-2 O₃EAPT treatment, where the HE concentrations decreased from 3-4 HE/L for only chlorinated effluents; and down to 1-3 HE/L for those that also were ozonated, which demonstrates that the addition of ozone (at 5 or 10 mg/L) does improve the HE disinfection. This reduction in HE concentrations may occur by the direct inactivation of helminths by ozone, or because of the enhancement on settling during O₃EAPT. Finally, with the 30-2 O₃EAPT treatments, a similar HE removal than that achieved with TPA alone with chlorination was attained, thus meaning a reduced coagulant dose requirement. It should be noted that the majority of treatments meet the NOM-001 for restricted irrigation (which establishes a maximum of 5 HE/L). However, for unrestricted irrigation (required maximum of 1 HE/L), it is recommended to slightly increase the coagulant dose in the O₃EAPT treatment (since some of the 45-2 O₃EAPT treatments complied with the unrestricted irrigation norm); or increase the applied ozone doses. Otherwise an additional filtration step may be used.

In all cases where ozone was employed as disinfectant, it may be assumed that it is immediately consumed by

wastewater, since all dissolved ozone concentrations were below 0.05 in all cases, except those that employed 10 mg/L during disinfection, where the ozone residual in the liquid phase was 0.1 mg/L.

Effect on germinates and phytotoxicity

The effect on plants was evaluated by irrigating seeds with selected treated wastewaters that complied with the requirements of the NOM 001. The lengths of germinates at the 5th day of incubation and germination rates are shown in Table 3.

It can be seen that with respect to size, raw wastewater presented the largest seedling growth, and is followed by treatments that used the highest chlorine concentrations and contact times, as well as the synthetic water. Ozonated wastewaters presented a slightly smaller growth, probably due to a further break up of organic matter or degradation of components beneficial to plant growth.

However, when looking into the percentage of seeds that germinated, the highest germination rates were only achieved by treatments that employed higher ozone doses during disinfection (even slightly higher than that for synthetic water); and the ones that employed higher chlorine doses or chlorine with no ozonation at all are the ones that presented considerably lower germination rates (which indicates that there exists some toxicity in that wastewater). Finally, this demonstrates that ozone has the potential to increase the

Table 3 | Seedling lengths and germination rates of *Lactuca sativa*

Code	APT or O ₃ EAPT	Disinfectant		Contact time, min	Seedling length, mm	Germination percentage, %
		O ₃ dose, mg/L	NaOCl Dose, mg/L			
A	Raw waste water				33	82
B	"Synthetic" water				30	84
C	APT60	0	2	5	30	78
D		20	0		28	86
E	O ₃ EAPT 45-2	0	5	30	32	70
F		5	5	30	30	82
G		10	2	30	27	80
H			5		29	72
I	O ₃ EAPT 30-2	5	1	10	28	84
J		10	1	5	25	86

productivity of crops, because of a reduction in the formation of toxic disinfection by-products (thus lowering the effluent's toxicity), and in consequence, more seeds are able to germinate. Therefore, an optimum balance must be established between the applied ozone and chlorine doses, to minimize the formation of DBPs, maximizing the germination rate but improving the length of irrigated plants.

CONCLUSIONS

The results obtained in this research work lead to the following conclusions. (1) The use of pre-ozonation improves the APT, however, the application of ozone during the APT coagulation process enhances its performance even more, achieving better colour and turbidity removals, while reducing the volume of sludge produced and considerably increasing the flocs settling velocities, because of higher density flocs being formed. (2) There is an optimum dose at which the enhancement of ozone during APT, or O₃EAPT, shows the highest TSS and turbidity removals, and consequently, the coagulant doses may be reduced. In this work, it was found that by adding 2 mg/L O₃ during coagulation, with regards to turbidity, the coagulant dose can be reduced by half, and for TSS it may be reduced by 25%. (3) The use of ozone before chlorination during disinfection helps to reduce the formation of DBPs that may be adverse to agricultural crops, as is evidenced by the reduced germination rates of lettuce seeds that were irrigated with highly chlorinated effluents (despite of their slightly higher lengths). In addition, the use of ozone for disinfection reduces the use of chlorine, and enhances the reduction of helminth eggs. (4) All treated wastewaters comply with NOM-001 for restricted irrigation, however, if these are to be used for unrestricted irrigation purposes, it is necessary to either increase the O₃EAPT coagulant dose (which would give flexibility to an operating plant to meet different effluent demands, according to the effluent's use purposes), or otherwise, to include a filtration step to reduce the helminth egg content.

REFERENCES

- Carrasco, L. & Turner, C. D. 2006 Evaluation of disinfection techniques in the treatment of advanced primary treated wastewater for Ciudad Juárez México. *Water Environ. Res.* **78**(1), 49–58.
- Castillo G. 2004 *Ensayos Toxicológicos y Métodos de Evaluación de Calidad de Aguas. Estandarización, intercalibración, resultados y aplicaciones (Toxicological Tests and Methods for Water Quality Assessment: Standardization, Intercalibration, results and applications)*. Instituto Mexicano de Tecnología del Agua, IDRC/IMTA (ISBN1-55250-147-7): 202 pp. Book. Available online, November 2006: http://www.idrc.ca/en/ev-66572-201-1-DO_TOPIC.html
- Chávez, A., Jimenez, B. & Maya, C. 2004 Particle size distribution as a useful tool for microbial detection. *Water Sci. Technol.* **50**(2), 179–186.
- Chávez, A., Maya, C. & Jimenez, B. 2006 Particle size distribution to design and operate an APT process for agricultural wastewater reuse. *Water Sci. Technol.* **53**(7), 43–49.
- NOM-001-SEMARNAT-1997 *Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales* (Official Mexican Standard NOM-001-SEMARNAT-1997. This establishes the maximum limits permissible for contaminants in wastewater discharges to water and national resources). January 6th, 1997. México. Diario Oficial de la Federación, DOF, 67–81.
- Jiménez, B., Chávez, A. & Hernández, C. 1999 Alternative treatment for wastewater destined for agricultural use. *Water Sci. Technol.* **40**(4–5), 355–362.
- Langlais B., Reckhow D. A. & Brink D. R. 1991 *Ozone in Water Treatment: Application and Engineering*. Lewis Publishers Inc., American Water Works Association Research Foundation: Compagnie Générale des Eaux. Michigan, USA.
- Legrini, O., Oliveros, E. & Brown, A. N. 1993 Photochemical processes for water treatment. *Chem. Rev.* **93**, 671–698.
- Liu, H., Wang, D., Wang, M., Tang, H. & Yang, M. 2007 Effect of pre-ozonation on coagulation with IPF–PACls: role of coagulant speciation. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **294**(1–3), 111–116.
- Orta de Velásquez, M. T., Altamirano Corro, J. M., Monje Ramírez, I. & Manero Brito, O. 1998 Improvement of wastewater coagulation using ozone. *Ozone Sci. Eng.* **20**, 151–162.
- Orta de Velásquez, M. T., Rojas-Valencia, M. N. & Campos-Reales-Pineda, A. E. 2006 Evaluation of phytotoxic elements, trace elements and nutrients in a standardized crop plant, irrigated with raw wastewater treated by APT and ozone. *Water Sci. Technol.* **54**(11–12), 165–173.
- Pera-Titus, M., García-Molina, V. & Baños, M. A. 2004 Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. *Appl. Catalysis B: Environ.* **47**, 219–256.
- Reckhow D. A., Edzwald J. K., Tobiason J. E. 1995 *Ozone as an Aid to Coagulation and Filtration*. American Water Works Association Research Foundation. Subject Area: Water Treatment, USA. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* 1992 17th edition, American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington, DC, USA.

Evaluation of phytotoxic elements, trace elements and nutrients in a standardized crop plant, irrigated with raw wastewater treated by APT and ozone

M.T. Orta de Velásquez, M.N. Rojas-Valencia and A.C. Reales-Pineda

Instituto de Ingeniería, UNAM, Edif. 5, Coyoacán, 04510 México, D. F. México
(E-mail: mortal@ii.unam.mx; nrov@pumas.ii.unam.mx; acamposrealesp@ii.unam.mx)

Abstract This project studied the benefits of applying Advanced Primary Treatment (APT) and ozone (O_3) to raw wastewater destined for reuse in agriculture. The ozone was applied directly to raw wastewater, as well as to wastewater already treated with APT, and the results compared against a control sample of potable water. The experimental conditions that reported the best results was wastewater treated with O_3 (at a dose of 4.8 mg/L, at pH 7, temperature 23°C, for 1 hr), given that it met standards in force in México with regard to micro-organism and heavy metal content. Under these conditions, after 15 min of ozonation, 100% destruction of the following bacteria was observed: *V. cholerae*, *S. typhi* as well as total and faecal coliforms. Destruction of helminth eggs and *Giardia* sp. took one hour. No phytotoxic elements or heavy metals were found. The balance of nutrients N:P:K (300:100:200 mg/kg) required for lettuce growth, was found in wastewater subjected to both treatment plans. However, ozone favoured the nitrification and assimilation of the nutrients, by contributing oxygen to the soil. Therefore, these conditions produced the greatest lettuce growth, the entire plant averaging 38 cm in length and 125 g. in weight. Moreover, a better appearance of the leaves was also noted.

Keywords APT; crop plants; garden produce; ozone; pathogens; wastewater reuse

Introduction

In México approximately 90% of the municipal wastewater is not treated, even though several areas along the length of the Gran Canal del Desagüe (major drainage ditch) make use of wastewaters originating in Mexico City for agricultural irrigation. This happens mainly in Chalco and Chiconautla in the State of Mexico, and in Tulancingo and the Valle del Mezquital in Hidalgo. Other districts utilizing wastewater are Valsequillo in Puebla, and Ciudad Juárez in Chihuahua (Cifuentes *et al.*, 2000).

The indiscriminate use of inadequately treated wastewaters, or worse still, untreated wastewater, represents a severe risk to public health through the possible transmission of pathogenic micro-organisms present in wastewater (WHO, 1989), given that many vegetables and garden products are eaten raw. Particularly in Mexico, concentrations of pathogenic micro-organisms found in wastewaters are very high: faecal coliforms (FC) 10^7 to 10^9 MPN/100 mL and *Giardia* sp. 1390 cysts/100 L (Cifuentes *et al.*, 2000); *Salmonella typhi* 10^5 to 10^9 MPN/100 mL and *Pseudomonas* sp. 10^4 to 10^7 MPN/100 mL; *Enterococci* 78/100 mL and coliphages 1350/100 mL (Juárez-Figueroa *et al.*, 2003); *Cryptosporidium* 10^3 to 10^4 cysts/L and helminth eggs 6–98 He/L (Rojas-Valencia, 2004). To date, technological developments for the treatment of wastewater for reuse in agriculture, have not been satisfactory. Technically and economically available technology that could be adopted, is urgently needed.

APT is a good option when the municipal wastewater is destined for agricultural reuse, because this treatment preserves a large proportion of the nitrogen (N), phosphorus (P), and organic material contained in wastewater, components which are of great benefit

to agriculture. The APT alternative has been applied successfully in countries such as Norway, Sweden, France, Spain and the USA. In Mexico, APT technology is used in Puebla and Oaxaca, in Ciudad Juárez, Chihuahua and in Culiacán, Sinaloa (Keime, 2002).

If APT treatment is combined with chemical disinfectants such as O_3 , the micro-biological content can be reduced, because O_3 has a well recognized disinfectant capacity against a wide range of micro-organisms occurring in wastewater. However, there is little information available about its effect on the productivity of crop plants, or about the toxic products that may be generated.

This project set out, therefore, to study the effect of O_3 on raw wastewater and on wastewater treated with APT, destined for reuse in agriculture. The aim was to maintain the levels of organic material and nutrients found in wastewater (which are beneficial to plant growth), but to destroy the micro-organisms harmful to human health, in line with the bacteriological and helminth limits laid down in Mexican Standard NOM-001-ECOL 1996. Thus, in addition to analyzing the treated wastewater, the project also measured the growth of a crop plant (i.e. lettuce) under experimental conditions, comparing the effects of irrigation with ozonated wastewater and with wastewater receiving APT plus ozone (APT + O_3), and looking as well at the microbiological quality and possible toxicity in the plant.

Methodology

Ozone was applied to samples of raw municipal wastewater and to wastewater already subjected to APT, in order to determine ozone's disinfection capability on helminth eggs, bacteria, and protozoa, as well as on the following biological pollution indicators, total coliform (TC), and FC bacteria.

For isolating and quantifying *V. cholerae*, two methods were employed. One was the Most Probable Number (MPN) method (with alkaline peptonated water as the culture medium), and the other was the Membrane Filter (MF) method, using Thiosulphate Citrate Bile-salts Sacarose (TCBS) selective agar. Both the MPN and MF methods were also used in the case of *S. typhi*, the medium for the MF method this time being Sulphite Bismuth Agar. The MF method was used for the quantification of TC, the medium being M-ENDO agar. The three types of bacteria were incubated for 24 hr at $35^\circ \pm 2^\circ\text{C}$. FC were quantified in MFC medium, and were incubated in a water bath at $44.5^\circ \pm 2^\circ\text{C}$ for 24 hr.

The O_3 experiments were carried out using a 5 L batch reactor. A $36.8\text{ mgO}_3/\text{min}$ concentration of gas-phase O_3 was applied to the bottom of the reactor. The concentration of dissolved O_3 applied in the liquid phase was 4.8 mg/L , at pH 7, temperature 23°C , for 1 hr. The dissolved O_3 was measured using the indigo method. Determinations were simultaneously also made of the effect of O_3 upon some physical-chemical parameters related to the disinfection process: alkalinity (pH), Biological Oxygen Demand (BOD_5), Chemical Oxygen Demand (COD).

The APT was simulated with a jar test (Phipps and Bird model 7790-400), using 80 mg/L aluminium sulphate and 1.0 mg/L of anionic polymer (Prosifloc 252) that were added under mixed conditions. After 10 min. of sedimentation, the disinfection tests were performed.

These wastewaters thus treated in the laboratory, were then transferred to crops in greenhouse conditions to study their effect when used to irrigate lettuce plants. Romaine lettuce was planted in a greenhouse, in 12 furrows, each 30 cm wide by 250 cm long. Three furrows were irrigated with raw wastewater; another three were irrigated with ozonated wastewater, and three more were irrigated with wastewater receiving APT + O_3 . For each experiment, the furrows were irrigated with 250 mL three times a week.

The remaining three furrows were irrigated with drinking-water (these last constituting the control group). The growth of the lettuce plants was evaluated by taking measurements of root length and leaf length.

Table 1 sets out the methods employed to determine the nutrients and heavy metals in the samples of raw wastewater, ozonated wastewater, and wastewater subjected to ATP + O₃.

Some compounds found in wastewater are not toxic to animals, but are toxic to vegetable crop plants. This was the reason the project also carried out bio-tests on commercially important, fast-growing plants, such as the Romaine lettuce (*Lactuca sativa*), testing the seeds as well as the plants, as they are standardized test seeds (Castañeda-Sarabia, 2000).

Different dilutions of the substance to be tested, i.e. the raw wastewater or the treated wastewaters, were prepared with distilled water (20, 40, 60, 80 and 100%), in aliquots of 20 mL. The different dilutions were poured onto filter paper previously laid over Petri dishes, until the filter paper was completely soaked. Then 20 seeds per dish and per concentration were sprinkled on each piece of filter paper, the seeds being arranged in 4 rows of 5 seeds, or in 5 rows of 4 seeds. The same procedure was followed using the control sample, which was simply distilled water. All of the said dishes were covered, and placed in a humidified incubator set at 24°C for a period of 5 days.

Results and discussion

The physical-chemical and microbiological characterization of the raw wastewater is shown in Table 2. Determinations were made of the metal concentrations and of the different treatments (O₃; APT; APT + O₃) applied to the raw wastewater and the control water sample (potable water). None of the treated wastewater samples showed the presence of metals exceeding the maximum limits permitted under NOM-001-ECOL-1996.

As can be observed in Table 2, raw wastewater was found to contain the greatest concentration of total nitrogen (44 mg/L), and a 60% removal was noted after both treatment plans. Ammoniacal nitrogen content in ozonated wastewater increased threefold over the concentration detected in raw wastewater, and also rose after the application of APT (4.1 to 13 mg/L). This can be explained by the high reactivity of ozone on the amino acids and amines which make up the live cells of the micro-organisms, resulting in ammonification (Doré, 1989). When APT + O₃ was applied, up to a 5-fold increase was observed (20.2 mg/L). An increase was also observed in the case of Nitrates (from 0.01 to 1 mg/L), when wastewater was ozonated and also when receiving APT + O₃.

The presence of metals can be noxious to the health of consumers. In this study the presence of non-nutrient metals was not detected in any case. Thus the wastewater studied can be considered fit for reuse in agriculture. The presence of zinc was detected,

Table 1 Physical-chemical methods applied to samples of raw and treated wastewaters

Sample	Analysis	Method	Sample	Analysis	Method	
Water	Total nitrogen	NMX-AA-026	Soil	Total phosphorus	SM-4500	
	Nitrates	NMX-AA-079		Total nitrogen	AOCS-AC-491	
	Ammoniacal nitrogen	NMX-AA-026		Ammoniacal nitrogen	AOCS-AC-491	
	Organic nitrogen	NMX-AA-026		Organic nitrogen	AOCS-AC-491	
				Nitrates	NMX-AA-079 Mod	
				Cd	7000	
				K	7610	
				Zn	EPA 7950	
	As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn	EPA 60 10B				

Table 2 Average physical-chemical and microbiological results of raw and treated wastewaters, compared to the limits established by NOM-001-ECOL-1996

Parameter	Raw water	Wastewater treated with			Potable water	NOM-001
		O ₃	APT	APT + O ₃		
Physical-chemical (mg/L)						
Total nitrogen	44	27	27	27	1.99	40
Organic nitrogen	ND	6	ND	1.2	ND	NA
Ammoniacal nitrogen	4.1	13	4.02	20.2	ND	NA
Nitrates	0.199	0.9934	0.1912	1.0	ND	NA
Arsenic	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	0.2
Cadmium	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	0.2
Cyanide	ND	ND	ND	ND	ND	2.0
Copper	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	4
Total chromium	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	1
Mercury	ND	ND	ND	ND	ND	0.01
Nickel	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	2.0
Lead	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	0.5
Zinc	2.13	0.58	0.46	1.265	ND	10
BOD ₅	32	4	14	2	ND	200
COD	378	25	193	142	ND	NA
Micro-biological (MPN/mL)						
Total coliforms	5.2×10^6	8.5×10^1	5×10^3	ND	ND	1000
Faecal coliforms	4×10^6	5×10^1	2×10^1	ND	ND	NA
<i>Vibrio cholerae</i>	3.6×10^6	3.5×10^1	ND	ND	ND	NA
<i>Salmonella typha</i>	4.5×10^6	11×10^1	ND	ND	ND	NA
Helminth eggs (He/L)	20	1	4	1	ND	1–5
<i>Giardia</i> sp. (cysts/100L)	Present	Absent	Present	ND	ND	NA

ND: Not detected; NA: Not applicable

but in concentrations which also favour crop cultivation. The best reduction in BOD₅ (93%) was observed with the application of APT + O₃. The application of O₃ alone achieved an 88% reduction; and APT applied alone achieved a reduction of 43%. In the case of COD, the best reduction (93%) was achieved with the application of O₃ alone. On applying APT + O₃, a reduction of 62% was achieved, and APT alone gave a reduction of 49%.

Regarding micro-organisms, the raw wastewater samples taken from the municipal treatment plant (Cerro de la Estrella), showed 100% destruction of TC, *S. typhi* and *V. cholerae* bacteria, after a 15 min. application of 36.8 mgO₃/min at pH 7. The results for the application of APT + O₃ are given in Figure 1. As can be seen, at 10 min the FC and TC bacteria had been removed. The bacteria *V. cholerae* had been removed in less than 10 min., and *S. typhi* was not detected after 2 minutes. Table 2 shows that none of the parameters evaluated exceeded the limits permitted under NOM-001-ECOL-1996.

Table 3 shows the average physical-chemical and microbiological results of the laboratory analysis of soil irrigated with raw wastewater and with treated wastewater. As no heavy metals had been detected in the water produced as a result of either treatment plan, the soil was not tested for heavy metals either. The only exceptions were testing for zinc and cadmium. The soil irrigated with raw wastewater evidenced the presence of cadmium, but mobility was insignificant given the low concentration. The presence of zinc was considered beneficial, because a lack would lead to abnormalities in plant development such as leaf length and a shortening of the joints. Zinc is also vital to the formation of chlorophyll and growth hormones.

Table 3 demonstrates a marked increase in the quantity of nutrients in the soil over the levels detected in the water. This is mainly due to the fact that soil contains its own nutrients, even when it receives no extra nutrients apart from those supplied by irrigation with raw and treated wastewater.

Adequate concentrations in soil were registered of the macro-nutrients, nitrogen (N), phosphorus (P) and potassium (K). According to the literature, the balance of these nutrients required for good lettuce growth is N:P:K (300:100:200 mg/m²). Table 3 shows that the water produced after undergoing all the treatments, contains acceptable concentrations of these elements, and that therefore the soil does not need extra fertilizer. It is important to recognize that ozone favours the nitrification and assimilation of nutrients by oxygenating the soil.

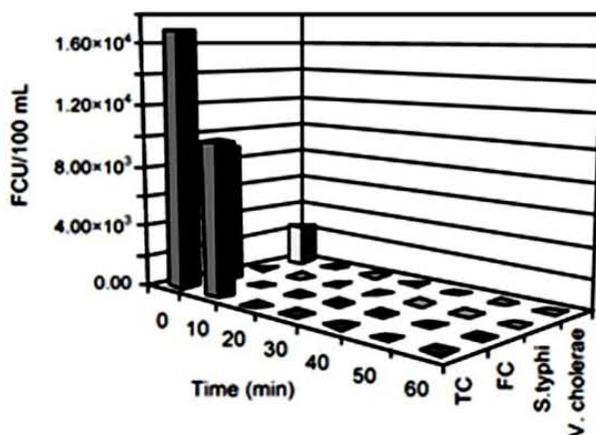


Figure 1 Average microbiological results following the application of APT + O₃ at pH 7

Table 3 Average physical-chemical and microbiological results of laboratory analysis of soil irrigated with raw and treated wastewaters, as compared to the NOM-001-ECOL-1996 limits

Parameter	Soil irrigated with:				
	Raw wastewater	Wastewater treated with			Potable water
		O ₃	APT	APT + O ₃	
Physical-chemical (mg/kg)					
Total phosphorus	482	261.6	390	520	200
Total nitrogen	1632	1815	1063	1355	1063
Ammoniacal nitrogen	147.5	131	190	172	60
Nitrates	714	222	138	731	20
Potassium	239	381	245	238	33
Cadmium	0.436	ND	ND	0.5855	ND
Zinc	5	5.8	4.6	1.2	ND
Microbiological (MPN/g)					
Soil					
Total coliforms	4 × 10 ⁶	ND	ND	ND	ND
Faecal coliforms	5 × 10 ⁴	ND	ND	ND	ND
<i>Vibrio cholerae</i>	ND	ND	ND	ND	ND
<i>Salmonella typhi</i>	ND	ND	ND	ND	ND
Helminth eggs (He/g)	32	5	3	0	0
<i>Giardia</i> sp. (cysts/g)	Present	Absent	Absent	Present	Absent
Leaves					
Total coliforms	6 × 10 ⁴	1 × 10 ⁴	ND	ND	ND
Faecal coliforms	1 × 10 ⁴	ND	ND	ND	ND
<i>Vibrio cholerae</i>	3 × 10 ⁴	2 × 10 ¹	ND	ND	ND
<i>Salmonella typhi</i>	ND	ND	ND	ND	ND
Helminth eggs (He/g)	11	0	4	3	0
<i>Giardia</i> sp. (cysts/g)	Absent	Absent	Absent	Absent	Absent
Root					
Total coliforms	4 × 10 ⁴	2.6 × 10 ²	2.6 × 10 ²	ND	ND
Faecal coliforms	ND	ND	1 × 10 ¹	ND	ND
<i>Vibrio cholerae</i>	ND	ND	ND	ND	ND
<i>Salmonella typhi</i>	ND	ND	ND	ND	ND
Helminth eggs (He/g)	23	3	8	2	0
<i>Giardia</i> sp. (cysts/g)	Present	Absent	Absent	Absent	Absent
Growth and weight of lettuce leaves and roots					
Leaf (cm)	12	17	13.5	9	7
Leaf (g)	54	72	59	45	38
Root (cm)	15	21	16	12	10
Root(g)	13	53	4	4.5	5

Lettuce is a plant that demands potassium-enrichment, and it is therefore important to ensure an adequate supply of this element. Nitrogen excess needs to be avoided, in order to ensure good leaf quality, and to prevent possible phototoxicity due to an excess of salts.

As regards microbiological quality, as can be seen in Figure 2, there was evidence of raised concentrations of micro-organisms in the leaf of the lettuce plants irrigated with raw wastewater.

The lettuce plants irrigated with ozonated wastewater, presented low concentrations of the TC (1 × 10¹) and *V. cholerae* (2 × 10²) bacteria, but no *S. typhi* was found. The lettuce plants irrigated with raw wastewater presented greater concentrations of helminth eggs, on both the leaves 11 He/g and roots 23 He/g, when compared to the leaves and roots of the lettuce plants irrigated with ozonated wastewater, which demonstrated a removal rate of 95% from both leaves and roots.

The soil irrigated with raw wastewater evidenced raised concentrations of TC and FC (4 × 10⁶ and 5 × 10⁴ respectively) and 32 He/g; whereas the soil irrigated with ozonated

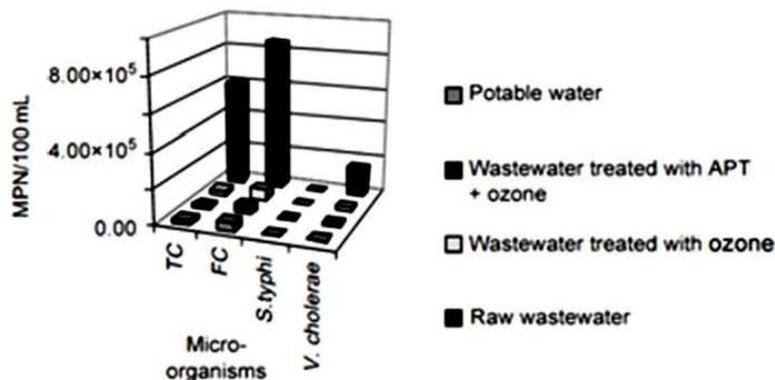


Figure 2 Concentrations of micro-organisms on the leaves of lettuce plants irrigated with fresh water, raw wastewater and treated wastewaters

wastewater clearly showed a reduction of these micro-organisms and only 5 Hc/g. The presence of *Giardia* sp. and *Acanthamoeba* sp. was observed in the soil irrigated with raw wastewater, but not in the soil irrigated with ozonated wastewater. The *S. typhi* and *V. cholerae* bacteria were not detected in any case.

When APT + O₃ was applied, 100% of the bacteria were destroyed by 6 min, and helminth eggs were destroyed by 15 minutes. In the control group, no bacterial growth was observed on any of the lettuce plants.

The lettuce plants irrigated with ozonated wastewater, showed the greatest growth in both leaves (17 cm) and roots (21 cm). The lettuce irrigated with raw wastewater showed lesser growth (leaves 12 cm and roots 15 cm). The plants irrigated with wastewater subjected to APT + O₃, showed the following growth: leaf (9 cm) and root (12 cm). The plants irrigated with drinking water demonstrated the least growth: leaf (7 cm) and root (10 cm).

The reason why APT + O₃ gives a smaller crop may be explained from the fact that the soil that was irrigated with such treated wastewater is the one that shows the highest nitrates and phosphorus concentration of all (see Table 3). These macronutrients, essential for good plant growth and development are, when in excess, not favorable for plants and have the potential to damage entire crops.

This effect, where very high (or low) nitrogen levels reduced the growth of plants such as lettuce, has been previously reported (Huett and Dettmann, 1991). According to Walworth *et al.* (1994), high rates of nitrogen application to soils reduce head lettuce yields. In addition, Hochmuth *et al.* (1994) suggests that excess nitrogen can reduce the head quality of lettuces and may even cause the rotting of plant bottoms. Also, it has been shown (Chavan and Karadge, 1980) that sodium chloride and sodium sulphate salts suppress the growth of peanut plants, because of the hindering influence they have on the uptake of some nutrients (as potassium) by the plants. In the present study, the increased nitrate concentrations of the soil irrigated with wastewater treated with APT + O₃ may have made the soil contain higher salinity levels which resulted in a phytotoxic effect that decreased nutrient assimilation, hindering the growth of lettuce. It is also worth noting (Table 3) that this soil, in addition to having the highest levels of (probably in excess) nitrates and phosphorus, also had the lowest levels of potassium, which is necessary to utilize nitrogen and water efficiently and to produce and synthesize the proteins required for plant growth.

Very little has been published in the literature about the use and phytotoxicity of aqueous ozone; and more specifically, on the irrigation of crops with wastewater treated

by ozone. However, a study evaluating the effect of ozonated tap water on the growth and development of golf-course grass (Sloan and Engelke, 2005) showed that the bent-grass irrigated with ozonated water had higher crown weights, but without any effect on root mass. Focusing more on the soil effects, it has also been mentioned (Raub *et al.*, 2001) that the presence of ozone in irrigation water can increase crop vigor, reduce pests or diseases, reduce fertilizer needs and also improve water penetration. These related studies agree with the findings obtained in this research.

Conclusions

The experimental condition reporting the best results was wastewater treated with ozone (at a dose of 4.8 mg/L, at pH 7, 23°C for 1 hr), because this process produced water complying with norms in force in México regarding micro-organisms and heavy metals content.

Under these conditions, after 15 min ozonation, 100% destruction was observed of the following of bacteria: *V. cholerae*, *S. typhi* and TC and FC. Complete destruction of Helminth eggs and *Giardia* sp. took one hour.

The results for the application of APT + O₃ showed that at 10 min the FC and TC bacteria had been removed. The bacteria *V. cholerae* was removed in less than 10 min, and *S. typhi* was not detected after 2 minutes.

Wastewater treated with APT could be employed in agricultural irrigation, because the treatment preserves the original nutrients in the water. Nevertheless, even though APT results in a noticeable removal of FC and other pathogenic micro-organisms, the water does not comply with NOM-001.

No phytotoxic elements were found, nor any metals which might affect plant productivity, or affect public health due to consumption of plants that had been irrigated for three months.

In the germination of the *Lactuca sativa* lettuce seed, an increase in root length was noted in 75% of the samples that had been irrigated either with ozonated wastewater or with wastewater subjected to APT + O₃.

Wastewater subjected to O₃ contains sufficient concentrations of nutrients effectively to constitute a sizeable on-going supplement and eliminate much of the need for fertilizer.

The continuous aeration resulting from irrigation with ozonated wastewater, was found to generate an effluent rich in nitrates. This gives better crop plant productivity with growths up to 38 cm and weights up to 125 g. The appearance of the lettuce was also better than that of lettuces grown in soil irrigated with wastewater receiving the other treatments.

Acknowledgements

To Yañez, N.I and Urquiza, M.G. who realized heavy metals analysis, and Programme of Support to Projects of Research and Technological Innovation for its financial support.

References

- Castañeda-Sarabia, O. (2000). Determinación de la Toxicidad de los Lodos generados por una Planta Potabilizadora, Utilizando Bioensayos. Tesis maestría, DEFI, UNAM. pp. 1-200.
- Cifuentes, E., Gómez, M., Blumenthal, U., Tellez-Rojo, M., Romieu, I., Ruiz-Palacios, G. and Ruiz-Velazco, S. (2000). Risk factors for *Giardia intestinalis* infection in agricultural villages practicing wastewater irrigation in Mexico. *Am. J. Trop. Med. Hyg.*, **62**(3), 388–392.
- Chavan, P.D. and Karadge, B.A. (1980). Influence of salinity on mineral nutrition of peanut (*Arachis hypogea* L.). *Plant and Soil*, **54**(1), 5–13.

- Doré, M. (1989). "L'ozone sur les composés organiques" *Chimie des Oxydants et Traitement des Eaux*, Paris Lavosier, Technique et Documentation, 1989, Chap. 1, 6: pp. 44, 328.
- Hochmuth, G.J., Hanlon, E., Nagata, R., Snyder, G. and Schueneman, T. (1994). Fertilization recommendations for crisphead lettuce grown on organic soils in Florida. *Horticultural Sciences Department Document SP153*, Florida Cooperative Extension Service, Institute of Food and Agricultural Sciences, University of Florida, pp. 1–10.
- Huett, D.O. and Dettmann, E.B. (1991). Nitrogen Response Surface Models of Zucchini Squash Head Lettuce and Potato. I. Effect of N on growth, dry matter partitioning and on fresh yield and quality. *Plant and Soil*, **134**(2), 243–254.
- Juárez-Figueroa, L., Silva-Sánchez, J., Uribe-Salas, F. and Cifuentes-García, E. (2003). "Microbiological indicators of water quality in the Xochimilco canals, Mexico City" *Salud Pública de México* **45**, No.5, Septiembre-Octubre, pp. 389–395.
- Keime, M.P. (2002). Esquema innovador para el tratamiento de aguas negras y su reúso en México. *XXVIII Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental Cancun*. México, 27 al 31 de Octubre, pp. 1–7 (In Spanish).
- Norma Oficial Mexicana (NOM-001-ECOL-1996) (1997). Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales. *Diario Oficial de la Federación*, Enero 6 de 1997. México. pp 67–81 (In Spanish).
- Raub, L., Amrhein, C. and Matsumoto, M. (2001). The effects of ozonated irrigation water on soil physical and chemical properties. *Ozone: Science & Engineering*, **23**(1), 65–76.
- Rojas-Valencia M.N. (2004). "Tratamiento avanzado de desinfección con ozono para eliminar *Vibrio cholerae*, *Salmonella typhi*, amebas y huevos de helmintos en aguas residuales tratadas para reúso. División de Ciencias Básicas e Ingeniería. Doctorado en Ciencias e Ingeniería Ambiental. Universidad Autónoma Metropolitana. México, pp. 1–200 (In Spanish).
- Sloan, J.J. and Engelke, M.C. (2005). Effect of ozonated water on creeping bentgrass growth in a sand medium. *American Society for Horticultural Science, Hort Technology*, **45**(1), 148–152.
- Walworth, J.L., Carling, D.E. and Gavlak, R. (1994). Rates and methods of application of nitrogen and phosphorus for commercial field production of head lettuce in Southcentral Alaska. *University of Alaska Fairbanks, Bulletin 100*, 1–8.
- WHO (1989). *Health Guidelines for the Safe Use of Wastewater in Agriculture and Aquaculture*, Technical Report Series 778. World Health Organization, Geneva, pp. 1–20.

