

EFFECTO DEL OZONO EN LA REMOCIÓN DE MATERIA ORGÁNICA DISUELTA DE UN EFLUENTE SECUNDARIO

JUAN FERNANDO MUÑOZ*
MARÍA TERESA ORTA**

RESUMEN

Este artículo presenta los resultados del estudio sobre tratamiento con ozono y posterior fraccionamiento de la materia orgánica disuelta (MOD) en el efluente secundario de la planta de tratamiento de aguas residuales de Cerro de la Estrella, localizada en la Ciudad de México. La ozonación se realizó con dos concentraciones de ozono en fase gaseosa (5 y 25 mg/L) y con dos tiempos de contacto (10 y 20 min). El fraccionamiento de la MOD se hizo con las resinas XAD-4 y XAD-8, con el fin de determinar la cantidad de materia orgánica hidrofóbica e hidrofílica presente en el agua residual. Los mejores resultados de remoción se alcanzaron con una concentración de ozono de 25 mg/L y con un tiempo de contacto de 20 minutos, logrando remociones del orden del 85 % en color, 63 % en turbiedad, 71 % en demanda química de oxígeno (DQO) y 78 % en UV_{254} . También se determinó la composición de la MOD del efluente secundario en términos de carbono orgánico total (COT), encontrándose que el ozono hace que la materia orgánica hidrofóbica del efluente disminuya de 46 % a 32 % y la materia orgánica hidrofílica aumente de 32 % a 42 %.

PALABRAS CLAVE: agua residual; fraccionamiento de la materia orgánica; materia orgánica disuelta; tratamiento con ozono.

* Ingeniero Químico, Universidad Nacional de Colombia; Maestro en Ingeniería Ambiental, Universidad Nacional Autónoma de México. Docente e integrante del Grupo de Investigación Ambiental (GIA), Director de Posgrados y Diplomados en Ingeniería, Facultad de Posgrados y Relaciones Internacionales, Universidad Mariana. Pasto, Colombia. jfmunoz@umariana.edu.co

** Ingeniera Química y Maestra en Ingeniería Sanitaria, Universidad Nacional Autónoma de México; Doctora en Ciencias Químicas, Laboratorio de Química e Ingeniería del Medio Ambiente, Université de Rennes, Francia. Investigadora Titular, Coordinación de Ingeniería Ambiental, Instituto de Ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México. México D.F., México. mortal@ingen.unam.mx

EFFECT OF OZONE ON THE REMOVAL OF DISSOLVED ORGANIC MATTER FROM A SECONDARY EFFLUENT

ABSTRACT

This paper presents the results of treatment with ozone and subsequent fractionation of dissolved organic matter (DOM) from secondary effluent from Cerro de la Estrella wastewater treatment plant located in Mexico City. The ozonation was carried out with two concentrations of ozone in the gas phase (5 and 25 mg/L) and two contact times (10 and 20 min). Fractionation of DOM was made using the resins XAD-4 and XAD-8, in order to determine the amount of hydrophobic and hydrophilic organic matter present in the wastewater. The best results were achieved with a concentration of 25 mg/L and a contact time of 20 minutes, achieving removals of 85 % color, 63 % turbidity, 71 % chemical oxygen demand (COD) and 78 % of UV₂₅₄. We also determined the composition of DOM of secondary effluent in terms of total organic carbon (TOC), finding that ozone causes the hydrophobic organic matter from the effluent studied to decrease from 46 % to 32 % and the hydrophilic organic matter to increase from 32 % to 42 %.

KEY WORDS: wastewater; organic matter fractionation; dissolved organic matter; ozone treatment.

EFEITO DO OZONO NA REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA DISSOLVIDA DE UM EFLUENTE SECUNDÁRIO

RESUMO

Este artigo apresenta os resultados do tratamento com ozônio e fracionamento subsequente de matéria orgânica dissolvida (MOD), no efluente secundário da planta de tratamento de esgotos de Cerro de la Estrella, localizada na Cidade do México. A ozonização foi realizada com duas concentrações diferentes de ozônio na fase gasosa (5 e 25 mg / L) e com dois tempos de contato (10 e 20 min). O fracionamento da MOD fez-se com as resinas XAD-4 e XAD-8, a fim de determinar a quantidade de matéria orgânica hidrofóbica e hidrofílica presente no esgoto. Os melhores resultados de remoção atingiram-se com uma concentração de ozônio de 25mg/L e com um tempo de contato de 20 minutos, conseguindo remoções da ordem dos 85 % em cor, 63 % em turbidez, 71 % em demanda química de oxigênio (DQO) e 78 % em UV₂₅₄. Também se determinou a composição da MOD do efluente secundário em termos de carbono orgânico total (COT), encontrando-se que o ozônio faz que a matéria orgânica hidrofóbica do efluente diminua de 46 % a um 32 % e a matéria orgânica hidrofílica aumente de 32 a um 42 %.

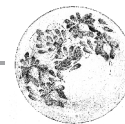
PALAVRAS-CÓDIGO: esgoto; fracionamento residual de matéria orgânica; matéria orgânica dissolvida; tratamento com ozônio.

1. INTRODUCCIÓN

La reutilización de aguas residuales urbanas es una práctica muy extendida en numerosos países áridos o semiáridos, de manera que este tipo de aguas forman parte del ciclo hidrológico y son consideradas como recursos hídricos alternativos que

deben tenerse en cuenta en todo balance (Morell y Hernández, 2000).

La cantidad de sustancias contaminantes descargadas en los efluentes puede ser disminuida mediante el empleo de diversas técnicas químicas y físicas, entre estas, la oxidación química se emplea



para degradar los componentes orgánicos. Dentro de esta clase de oxidación se encuentra la oxidación con ozono, peróxido de hidrógeno, radiación ultravioleta, etc., denominados procesos avanzados de oxidación (PAO). (Benítez *et al.*, 2008).

El ozono es un poderoso oxidante para el agua cruda y las aguas residuales; una vez disuelto en el agua, reacciona con una gran cantidad de componentes orgánicos de dos formas diferentes: por oxidación directa con ozono molecular o por una reacción indirecta mediante la formación de oxidantes secundarios como radicales libres, en especial radicales hidroxilo (Benítez *et al.*, 2008).

El uso de la ozonación en el tratamiento de aguas reduce la formación de trihalometanos y ácidos haloacéticos, ayuda a la formación de mayor cantidad de componentes polares e incrementa la biodegradabilidad (Karnik *et al.*, 2005).

El ozono oxida mayoritariamente las moléculas que contienen dobles enlaces carbono-carbono y alcoholes aromáticos. Además puede romper la estructura de la materia orgánica natural y propiciar la transformación de los compuestos de alto peso molecular en otros de bajo peso como ácidos carboxílicos, carbohidratos y aminoácidos (Wang *et al.*, 2007).

La materia orgánica disuelta (MOD) se conoce como una completa mezcla de estructuras aromáticas y alifáticas que incluyen amidas, carboxilos, hidroxilos, cetonas y otros grupos funcionales. La materia orgánica disuelta no solo causa problemas estéticos como el color, sabor y olor, sino que también ayuda al transporte de contaminantes orgánicos e inorgánicos que contribuyen a la producción de coproductos de la desinfección (Leenher, 2003).

Las fracciones de la MOD de los efluentes de tratamiento de aguas residuales se pueden dividir en tres grupos: hidrofóbica, hidrofílica y transfilica. Usualmente la fracción hidrofóbica es la más abundante, entre 32 % y 74 % del total del COT, y la fracción hidrofílica es la segunda, con un total de 28 % a 32 % (Imai *et al.*, 2002).

Las resinas XAD-8 y XAD-4 han sido empleadas para separar la MOD en fracciones hidrofóbica e hidrofílica, normalmente conocidas como distribución húmica/no húmica (Wei *et al.*, 2008). Las ventajas de este método de fraccionamiento radican en que el método es aplicable a diversos tipos de agua y que se efectúa sin usar un paso de preconcentración, como ultrafiltración u ósmosis inversa, manteniendo la consistencia del fraccionamiento (Aiken *et al.*, 1992).

El objetivo de esta investigación fue estudiar el efecto del ozono en la remoción de materia orgánica de un efluente secundario de una planta de tratamiento de aguas residuales, con el fin de determinar su aplicabilidad en la recarga de acuíferos. Para ello se sometió el efluente de estudio al proceso de ozonación utilizando dos concentraciones de ozono en fase gaseosa y dos tiempos de contacto. Más tarde se realizó el fraccionamiento de la materia orgánica para el agua sin ozonar y después de ozonar, empleando dos tipos de resinas diferentes, con el fin de determinar la composición de la materia orgánica en las fracciones hidrofóbica, hidrofílica y transfilica.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

Se hicieron 5 muestreos diferentes del efluente secundario de estudio, entre los meses de agosto de 2009 y febrero de 2010. El mismo día del muestreo se procedió a caracterizar el agua residual en el laboratorio de Bioprocesos e Ingeniería Ambiental del Instituto de Ingeniería de la Universidad Nacional Autónoma de México.

La caracterización del efluente secundario se ejecutó teniendo en cuenta los siguientes parámetros: pH, color, turbiedad, demanda química de oxígeno (DQO), carbono orgánico total (COT) y absorbancia a 254 nm. Todos los análisis se efectuaron de acuerdo con los métodos estandarizados para el estudio de las aguas y aguas residuales de la APHA, AWWA y WEF (2005).

2.1 Experimentos de ozonación

Los experimentos de ozonación se llevaron a cabo en una unidad de oxidación compuesta por un separador de aire (AirSep modelo AS-12) y un generador de ozono Labo 76 (Emergy Trailigaz) con capacidad de producción de 19 gramos de O_3/h ; como unidad de contacto gas-líquido se empleó una columna de burbujeo de vidrio de 1,8 L y una unidad de destrucción catalítica de ozono. El ozono fue inyectado en el fondo de la columna por medio de un difusor de vidrio de placa porosa (10-15 micrómetros de tamaño de poro). El ozono en fase gaseosa fue cuantificado en un analizador Teledyne Technologies modelo 465H y la fracción que no reaccionó fue destruida en una unidad catalítica para la liberación segura del gas. Finalmente, el ozono contenido en fase acuosa se determinó mediante el

método colorimétrico del reactivo de índigo (Hoigne y Bader, 1981). El diagrama del sistema de ozonación se muestra en la figura 1.

Las pruebas de oxidación se hicieron en lote, la aplicación de ozono en todas las pruebas se hizo con un gasto de gas de 0,5 L/min, con concentraciones de ozono en fase gaseosa a la entrada de 5 y 25 mg/L y con tiempos de contacto de 10 y 20 minutos. Las dosis transferidas de ozono fueron de 5,8 y 16,7 mg/L para 10 minutos y 5 y 25 mg/L de ozono gaseoso a la entrada respectivamente; también se lograron dosis transferidas de 7,8 y 16,7 mg/L para 20 minutos y las dos concentraciones de ozono gaseoso en forma respectiva.

Todas las pruebas se llevaron a cabo a temperatura ambiente (20 ± 2) °C y a la presión atmosférica (0,77 atmósferas) de la Ciudad de México.

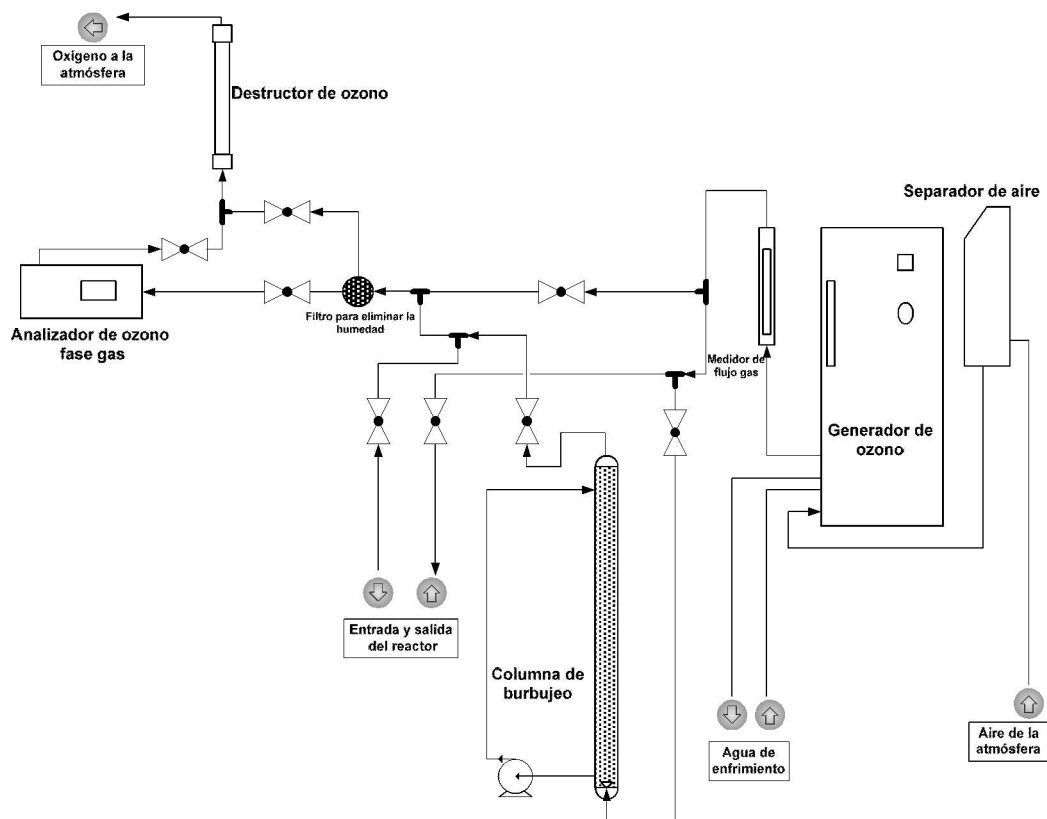
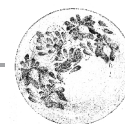


Figura 1. Diagrama del sistema de ozonación



2.2 Fraccionamiento de la MOD

El fraccionamiento de la materia orgánica disuelta se ejecutó teniendo en cuenta el procedimiento seguido por Wei *et al.* (2008), con el esquema que se muestra en la figura 2. Se efectuó el fraccionamiento de la muestra antes y después de la ozonación, con el objeto de determinar si el ozono incide o no en la distribución de la materia hidrofóbica e hidrofílica del efluente de estudio. Las muestras del efluente se filtraron previamente con filtros Millipore de nitrocelulosa con un tamaño de poro de $0,45 \mu\text{m}$ y se empleó la resina XAD-8 para retener la fracción hidrofóbica y la resina XAD-4 para retener la transfílica. Las resinas se prepararon realizando lavados alternados con soluciones de hidróxido de sodio 0,1N decantando y almacenando la resina por 24 horas.

Se fraccionaron 350 mL de muestra y se usaron 10 mL de resina XAD-8 y 10 mL de resina XAD-4. Una vez empacadas en la respectiva columna, se hicieron tres lavados, primero con hidróxido de sodio (NaOH) 0,1N; después con ácido clorhídrico (HCl) 0,1N, para finalmente lavar con agua destilada (Wei *et al.*, 2008).

Las muestras una vez filtradas y acidificadas a pH 2 con HCl concentrado, se inyectaron a la columna con la resina XAD-8 (columna 1) a un gasto de 2 mL/min. La fracción que quedó retenida en esta columna correspondió a la materia hidrofóbica; esta fracción se eluyó con NaOH 0,1N.

El efluente de la columna XAD-8 se inyectó a la columna con la resina XAD-4 (columna 2) a un gasto de 2 mL/min; la fracción que quedó retenida en la segunda columna corresponde a la materia transfílica. El efluente de esta última columna es conocido como la fracción hidrofílica de la muestra de agua (Gong, Liu y Sun, 2008).

En la figura 2 la materia orgánica disuelta corresponde a:

Muestra original de agua = MOD 1; fracción hidrofóbica = MOD 4, fracción transfílica = MOD 2 - MOD 3 y fracción hidrofílica = MOD 3.

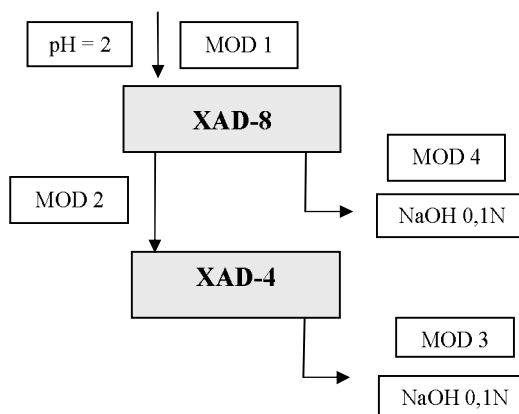


Figura 2. Fraccionamiento de la materia orgánica disuelta

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

La tabla 1 muestra el promedio de los parámetros analizados del efluente secundario de estudio.

Tabla 1. Parámetros fisicoquímicos del efluente de estudio

Parámetro	Promedio
pH	$7,6 \pm 0,2$
T °C	$20 \pm 1,1$
Turbiedad (UNT)	$1,6 \pm 0,3$
Conductividad ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	$686 \pm 53,2$
Color aparente (U-PtCo)	$47 \pm 6,5$
DQO (mg/L)	$24 \pm 2,6$
SDT (mg/L)	345 ± 26
COT (mg/L)	$11 \pm 0,9$
COD (mg/L)	$10 \pm 0,8$
UV ₂₅₄ (abs)	$0,194 \pm 0,005$

3.1 Pruebas de ozonación para 10 minutos de tiempo de contacto con 5 y 25 mg/L de ozono en fase gaseosa (dosis transferida de ozono de 5,8 y 16,7 mg/L)

Para el tiempo de contacto de ozono de 10 minutos, se obtuvieron remociones significativas en los diferentes parámetros analizados. En color y turbiedad se lograron remociones similares con las dos concentraciones de ozono en fase gas, siendo estas del 85 % y 63 % respectivamente. Para los otros

parámetros se alcanzaron mayores remociones con una concentración de 25 mg/L así: DQO con una remoción del 38 %, COT del 18 % y UV₂₅₄ del 73 %. En la figura 3 se pueden apreciar dichas remociones. Wang *et al.* (2008) obtuvieron resultados similares a los de la presente investigación, y en el efluente secundario de su estudio alcanzaron remociones del 16 % en COT, 75 % en UV₂₅₄ y 90 % en color.

3.2 Pruebas de ozonación para 20 minutos de tiempo de contacto con 5 y 25 mg/L de ozono en fase gaseosa (Dosis transferida de ozono de 7,8 y 16,7 mg/L)

Para 20 minutos de contacto de ozono se alcanzaron mejores remociones en todos los parámetros analizados con una concentración de ozono de 25 mg/L. En este sentido, las variables turbiedad, DQO, COT y UV₂₅₄ alcanzaron remociones del 63, 71, 27 y 78 %, respectivamente. En la figura 3 se pueden apreciar estas remociones.

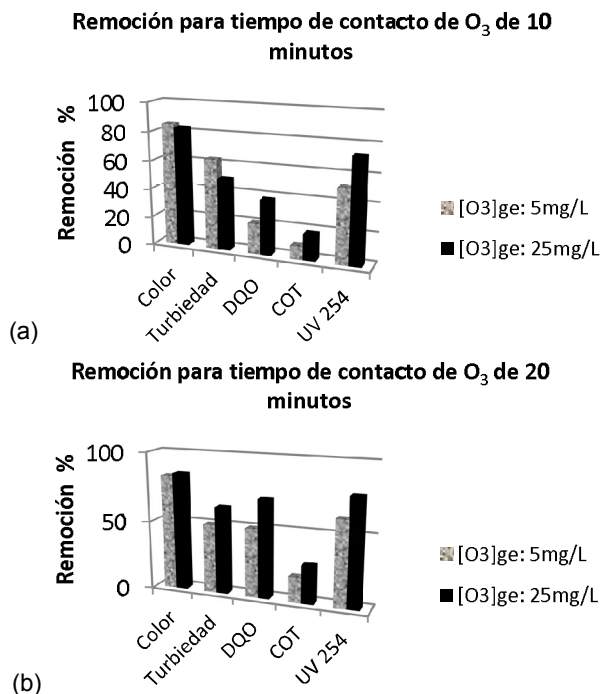
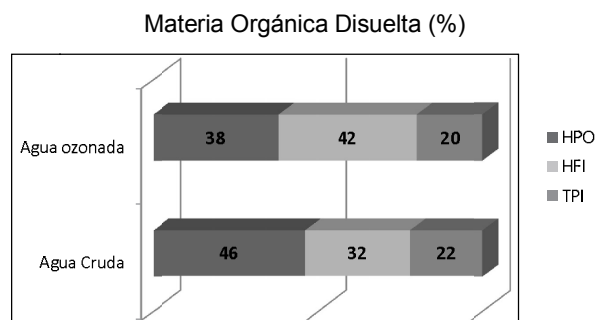


Figura 3. Porcentaje de remoción para pruebas de ozonación: (a) 10 minutos de contacto; (b) 20 minutos de contacto. [O₃] ge: Concentración de ozono gas a la entrada

3.3 Fraccionamiento de materia orgánica disuelta

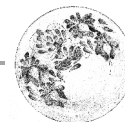
En la figura 4 se presentan los resultados obtenidos en el fraccionamiento de la materia orgánica disuelta del efluente de estudio. Para el fraccionamiento se usó la muestra de agua antes de ozonar (agua cruda) y la muestra de agua después de ozonar, para esta última se empleó el agua con las mejores condiciones de remoción, es decir, el efluente tratado con una concentración de ozono de 25 mg/L y con un tiempo de contacto de 20 minutos. Los resultados están basados en la medida de COT en todas las muestras.



HPO: hidrofóbica; HFI: hidrofílica; TPI: transfílica

Figura 4. Resultado del fraccionamiento de la materia orgánica disuelta

Se observa que para el agua cruda el mayor porcentaje lo ocupa la fracción hidrofóbica y en contraste para el agua ozonada el mayor porcentaje corresponde a la materia hidrofílica; esto se explica debido a que el ozono reacciona con la materia hidrofóbica destruyendo su estructura molecular para formar compuestos intermedios hidrofílicos; además existe una pequeña variación en la fracción transfílica, debido a que esta es de polaridad intermedia entre los compuestos hidrofóbicos e hidrofílicos. Todos estos resultados son avalados por investigadores como Gong, Liu y Sun (2008), que encontraron en su efluente secundario de estudio que después de ozonar se presentaba un aumento en el porcentaje de la materia hidrofílica y una disminución de la materia hidrofóbica, así los porcentajes encontrados después de la ozonación fueron 24 % para la fracción



hidrofóbica, 52 % para la hidrofílica y 24 % para la transfilica.

En la tabla 2 se presentan resultados de varios estudios en los cuales se efectuó el fraccionamiento de la materia orgánica disuelta. Es importante decir que la materia hidrofóbica tiene un mayor porcentaje en comparación con las otras dos fracciones y los resultados concuerdan con lo encontrado en esta investigación

Tabla 2. Estudios relacionados con el fraccionamiento de la materia orgánica disuelta para efluentes secundarios previos a ozonación

Autor	Lugar de estudio del efluente secundario	Resultados en %
Gong, Liu y Sun (2008)	China	HPO: 36 HFI: 32 TPI: 25
Jarusutthirak, Amy y Croué (2002)	Francia	HPO: 30 HFI: 28 TPI: 19
Hu <i>et al.</i> (2003)	Singapur	HPO: 60 HFI: 40
Zhang <i>et al.</i> (2009)	China	HPO: 65 HFI: 35
Shon <i>et al.</i> (2006)	China	HPO: 51 HFI: 32 TPI: 17
Muñoz (2012) Este estudio	México	HPO: 46 HFI: 32 TPI: 22

HPO: hidrofóbica; HFI: hidrofílica; TPI: transfilica

4. CONCLUSIONES

La eficiencia de remoción en los parámetros analizados resultó mejor para un tiempo de contacto de ozono de 20 minutos y una concentración de ozono gas a la entrada de 25 mg/L, alcanzando porcentajes de remoción del 85 % en color, 63 % en turbiedad, 71 % en DQO, 78 % en UV_{254} y 27 % en COT.

El efluente de estudio se caracteriza por tener un mayor porcentaje de materia orgánica hidrofóbica (46 %), seguido por un 32 % de materia orgánica hidrofílica y un 22 % de materia orgánica transfilica.

Después de la ozonación del efluente de estudio el porcentaje de materia orgánica hidrofóbica fue del 38 %, el de materia orgánica hidrofílica fue del 42 % y el de materia orgánica transfilica fue del 20 %. Esto se debe a que el ozono actuó sobre los compuestos hidrofóbicos presentes en el efluente de estudio, para formar compuestos intermedios de ozonación correspondientes a compuestos de naturaleza hidrofílica.

El tratamiento del efluente secundario con ozono es un método efectivo para la eliminación de materia orgánica, y técnicamente es una alternativa viable para el tratamiento y depuración de efluentes con el objetivo de recarga de acuíferos.

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan su agradecimiento al Instituto de Ingeniería de la UNAM y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por el apoyo brindado para la realización de esta investigación.

REFERENCIAS

- Aiken, G. R.; McKnight, D. M.; Thorn, K. A. and Thurman, E. M. (1992). "Isolation of hydrophilic organic acids from water using nonionic macroporous resins". *The Journal of Organic Chemistry*, vol. 18, No. 4 (July), pp. 567-573.
- APHA-AWWA-WEF. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 21th ed. Washington, D.C., 2005. 1368 p.
- Benítez, F. J.; Acero, J. L.; Leal, A. I. and Real, F. J. (2008). "Ozone and membrane filtration based strategies for the treatment of cork processing wastewaters". *Journal of Hazardous Materials*, vol. 152, No. 1 (March), pp. 373-380.
- Gong, J.; Liu, Y. and Sun, X. (2008). "O₃ and UV/O₃ oxidation of organic constituents of biotreated municipal wastewater". *Water Research*, vol. 42, No. 4-5 (February), pp. 1238-1244.
- Hoigne, J. and Bader H. (1981). "Determination of ozone in water by the indigo method". *Water Research*, vol. 15, No. 4 (May), pp. 449-456.

- Hu, J. Y.; Ong, S. L.; Shan, J. H.; Kang, J. B. and Ng W. J. (2003). "Treatability of organic fractions derived from secondary effluent by reverse osmosis membrane". *Water Research*, vol. 37, No. 19 (November), pp. 4801-4809.
- Imai, A.; Fukushima, T.; Matsushige, K.; Kim, Y. H.; Choi, K. (2002). "Characterization of dissolved organic matter in effluents from wastewater treatment plants". *Water Research*, vol. 36, No. 4 (February), pp. 859-870.
- Jarusutthirak, C.; Amy, G. and Croué J.P. (2002). "Fouling characteristics of wastewater effluent organic matter (EfOM) isolates on NF and UF membranes". *Desalination*, vol. 145, No. 1-3 (September), pp. 247-255.
- Karnik, B. S.; Davies, S. H.; Baumann, M. J. and Maste, S. J. (2005). "The effects of combined ozonation and filtration on disinfection by-product formation". *Water Research*, vol. 39, No. 13 (August), pp. 2839-2850.
- Leenher J. (2003). "Aquatic organic matter". *Environmental Science and Technology*, vol. 37, No. 1 (January), pp. 18A-26A.
- Morell, Ignacio y Hernández, Félix. El agua en Castellón: Un reto para el siglo XXI. Castellón de la Plana: Universitat Jaume I, 2000. 536 p. ISBN 84-8021-333-7.
- Shon, H. K.; Vigneswaran, S.; Kim, I. S.; Cho, J. and Ngo, H. H. (2006). "Fouling of ultrafiltration membrane by effluent organic matter: A detailed characterization using different organic fractions in wastewater". *Journal of Membrane Science*, vol. 278, No. 1-2 (July), pp. 232-238.
- Wang, S.; Ma, J.; Liu, B.; Jiang, Y. and Zhang, H. (2008). "Degradation characteristics of secondary effluent of domestic wastewater by combined process of ozonation and biofiltration". *Journal of Hazardous Materials*, vol. 150, No. 1 (January), pp. 109-114.
- Wang, X.; Wang, L.; Liu, Y. and Duan, W. (2007). "Ozonation pretreatment for ultrafiltration of the secondary effluent". *Journal of Membrane Science*, vol. 287, No. 2 (January), pp. 187-191.
- Wei, Q.; Wang, D.; Wei, Q.; Qiao, C.; Shi, B. and Tang, H. (2008). "Size and resin fractionations of dissolved organic matter and trihalomethane precursors from four typical source waters in China". *Environmental Monitoring Assessment*, vol. 141, No. 1-3 (June), pp. 347-357.
- Zhang, H.; Qu, J.; Liu, H. and 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*, vol. 164, No. 2-3 (May), pp. 1433-1438.