

Tratamiento de aguas residuales provenientes de industria de productos de limpieza y desinfectantes por ozonización convencional y catalítica

Post-treatment of effluent household cleaning by conventional and catalytic ozonation

Aline Martins Pinheiro¹ Marcio Ricardo Salla^{1*} Maria Lyda Bolanos Rojas¹

Recibido 16 de junio de 2016, aceptado 3 de abril de 2018

Received: June 16, 2016 Accepted: April 3, 2018

RESUMEN

El agua residual del proceso productivo de una industria de productos de limpieza y desinfectantes situada en Uberlândia, Estado de Minas Gerais, Brasil, se trató con ozonización convencional en pH 3, 7 y 10, ozonización catalítica homogénea en pH3 con Fe^{2+} , Fe^{3+} y Mn^{2+} , además ozonización catalítica heterogénea en pH10 con carbón activado 1g/L y 2g/L. Los resultados se evaluaron en términos de porcentaje de remoción de los parámetros DQO y color verdadero. El proceso oxidativo por ozonización catalítica homogénea, utilizando $\text{O}_3/\text{pH3}/\text{Fe}^{3+}$, fue más eficiente tanto para la decoloración del agua residual como para la oxidación de la materia orgánica, debido posiblemente a la mejor interacción del catalizador con las sustancias químicas encontradas en la matriz analizada, ya que, de acuerdo con la literatura sobre el tema, el mecanismo de reacción del proceso de ozonización todavía no está totalmente establecido. Sin embargo, varía considerablemente con el tipo de especie metálica utilizada y su interacción con los compuestos de la matriz. La máxima eficiencia de remoción de DQO fue del 7,5% en 90 minutos de ozonización, posiblemente como consecuencia de la producción de subproductos de la ozonización. La máxima remoción de color verdadero fue del 59% también en 90 minutos de ozonización. Los resultados muestran la importancia del tiempo de contacto entre las burbujas ascendentes del ozono y el agua residual en el proceso de ozonización.

Palabras clave: Agua residual de productos de limpieza y desinfectantes, ozonización convencional, ozonización catalítica.

ABSTRACT

Wastewater produced during the production process of a cleaning and disinfectant industry located in the urban area of Uberlandia, state of Minas Gerais, Brasil, underwent an oxidative treatment process with $\text{O}_3/\text{pH7}$, $\text{O}_3/\text{pH3}$, $\text{O}_3/\text{pH10}$, $\text{O}_3/\text{pH3}/\text{Fe}^{2+}$, $\text{O}_3/\text{pH3}/\text{Fe}^{3+}$, $\text{O}_3/\text{pH3}/\text{Mn}^{2+}$, $\text{O}_3/\text{pH10}/\text{activated coal 1g/L}$ e $\text{O}_3/\text{pH10}/\text{activated coal 2g/L}$. The results were evaluated in terms of the removal percentage of two parameters: DQO and true color. The oxidative process utilizing homogeneous catalytic ozonation in the form of $\text{O}_3/\text{pH3}/\text{Fe}^{3+}$, was the most efficient both for residual water discoloration, as well as, for the organic matter oxidation. This maybe due to a better catalyst interaction with the chemical substances found in the matrix analyzed. Result supported by the current literature in this area, which states that the reacional mecanisim of the ozonation process is yet not entirely stablished, but varies considerably with the type of metallic content employed and its interaction with the matrix compounds. The maximum

¹ Faculdade de Engenharia Civil. Universidade Federal de Uberlândia. Av. João Naves de Ávila 2121 - Cx. Postal: 593 - CEP: 38.408-100. Uberlândia. Minas Gerais. Brazil, E-mail: ampinheiro@ufu.br; marialyda@ufu.br; marcio.salla@ufu.br

* Autor de correspondencia

DQO removal efficiency was 7,5% in 90 minutes of ozonation, possibly due to the production of ozonation sub_products. The maximum true color removal was 59% in 90 minutes of ozonation. Thus, the results indicate the importance of the contact time between bubbles of ascending ozone and residual water, in the ozonation process.

Keywords: Effluent household cleaning, conventional ozonation, catalytic ozonation.

INTRODUCCIÓN

La industria de productos desinfectantes o productos de limpieza se destaca como una de las industrias químicas de mayor importancia en el desarrollo industrial contemporáneo. De acuerdo con a [1], en comparación con el Producto Interno Bruto del Brasil, el aumento anual de este ramo de actividad ha sido entre 2% y 3% superior al desarrollo del Brasil.

Una amplia variedad de productos de limpieza existe actualmente, cuya característica química depende del tipo de suciedad, material y superficie a limpiar. El alto consumo de estos productos por la sociedad está transformando el agua residual doméstica en aguas residuales con características industriales, cuya toxicidad está asociada a la presencia de compuestos recalcitrantes y emergentes en su composición [4].

Las moléculas orgánicas de los surfactantes y otras sustancias orgánicas son componentes químicos utilizados en el proceso productivo de los productos de limpieza, dando como resultado una matriz de agua residual industrial bastante compleja, con diferentes características de tratabilidad y, generalmente, altos valores para Demanda Química de Oxígeno - DQO y color verdadero.

Los procesos de tratamiento de aguas residuales convencionales utilizados en la biodegradación de materia orgánica, especialmente en relación a los contaminantes emergentes, tienen eficiencia limitada. Por este motivo es necesario un tratamiento posterior para pulimento del proceso, principalmente para atender los límites de calidad del agua residual final indicados por la Resolución N° 430 (2011), del Consejo Nacional de Medio Ambiente - CONAMA [6]. En este sentido, los Procesos Oxidativos Avanzados - POA tienen mucha importancia entre las tecnologías para tratamiento químico de contaminantes emergentes. Estos procesos se fundamentan en la degradación de los compuestos por medio de la fuerte acción del agente oxidante

hidroxilo, donde están incluidas la ozonización y sus derivaciones [2].

Diferentes opciones de ozonización, como su aplicación aislada o combinada antes o después del tratamiento, han sido investigadas para aguas residuales industriales, de acuerdo con estudios realizados por [2, 7, 9, 10-11, 12, 17, 20, 22-23, 25]. Sin embargo, estas aplicaciones se limitan a las aguas residuales provenientes de industrias de papel y de celulosa, textil, farmacéutica, petroquímica, agrícola y alimenticias, para aguas residuales de productos de limpieza y desinfectantes ninguna referencia fue encontrada.

Sin embargo, este artículo evalúa, para diversos valores de pH, la oxidación de la materia orgánica y la decoloración del agua residual de productos de limpieza y desinfectantes a partir de la ozonización convencional, catalítica homogénea con adición de los catalizadores Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} y catalítica heterogénea con adición de carbón activado - CA. La pesquisa fue realizada con agua residual proveniente de los procesos productivos de suavizantes de ropa, pulidores o ceras, desinfectantes, detergentes e jabones de una industria ubicada en la ciudad de Uberlândia, Estado de Minas Gerais, Brasil.

MATERIALES Y MÉTODOS

Origen del agua residual

El agua residual industrial fue colectada en una compañía localizada en la ciudad de Uberlândia, clasificada como industria de transformación - fabricación de productos de limpieza y pulimento [13]. En esta fábrica son producidos diferentes tipos de cera líquida emulsionada, suavizante de ropas, desinfectante de uso doméstico, jabón de lavar platos, limpiador perfumado para pisos, limpiador multiuso e restaurador de llantas. Durante el proceso de producción de estos artículos, grandes cantidades de productos como surfactantes, colorantes, ceras, aceites, conservantes, ácidos, hidróxidos, etc., son

descartados junto con el agua residual industrial después de los procesos de limpieza de tanques reactores y pisos, o debido a pequeñas pérdidas durante el proceso productivo. Debe ser resaltado que muchos de esos productos, como los colorantes y surfactantes, no son fácilmente degradados y son tóxicos al medio ambiente.

El agua residual industrial está compuesta por aguas de limpieza y purga de caldera. El caudal producido no es continuo y de acuerdo con el proceso productivo, varía también en relación a su composición química. En la compañía, el tratamiento de aguas residuales domésticas es realizado separadamente del industrial. Aguas residuales industriales son tratadas en una planta de tratamiento compacta, compuesta por tanque de retención, reactor y decantador con operación discontinua y lecho de secado.

De acuerdo con Normativa COPAM Resolución N° 74 (2004) [16], que define los criterios para la clasificación del tamaño y el potencial de contaminación de emprendimientos y actividades que modifican el medio ambiente para el estado de Minas Gerais, la compañía está clasificada como emprendimiento clase 3, de tamaño medio y medio potencial de contaminación.

Toma de muestras

Fueron tomadas trece muestras de agua residual industrial, sin frecuencia de muestreo definida, comenzando en marzo de 2013 hasta abril de 2014. Las muestras fueron tomadas después del tratamiento físico-químico, en un grifo situado en la parte superior del decantador operado en régimen discontinuo, garantizando así la toma de muestras del sobrenadante.

Las muestras fueron colocadas en recipientes de polietileno de alta densidad con capacidad individual de 25 litros. En cada campaña de muestreo fueron utilizados, en media, quince recipientes, para tener cantidad suficiente de muestra para ejecución de los ensayos con seguridad. Los recipientes fueron transportados hasta el Laboratorio de Saneamiento de la Facultad de Ingeniería Civil de la Universidade Federal de Uberlândia, para posterior realización de los ensayos y análisis de los parámetros.

Unidad experimental

La columna donde se mueven las burbujas de ozono está formada por un tubo de acrílico de 172 mm de

diámetro interior, con espesor de 5 mm e 2 m de altura. La base de la columna está formada por una placa circular de acrílico, con 190 mm de diámetro y 10 mm espesor, fijado a un anillo acrílico con el mismo diámetro y espesor y asegurada por tornillos igualmente separados a lo largo del perímetro del anillo. El esquema de la unidad experimental está ilustrado en la Figura 1.

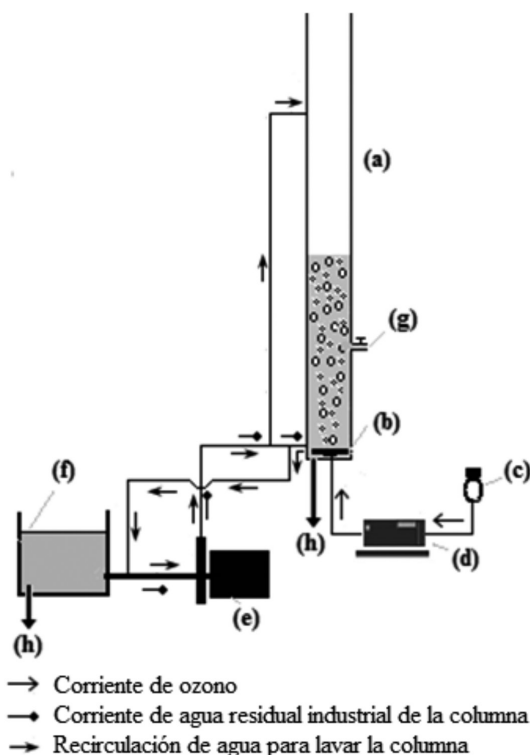


Figura 1. Esquema de la unidad experimental: (a) columna de ozonización; (b) difusor micro poroso; (c) oxígeno puro; (d) equipo ozonizador; (e) motor-bomba; (f) depósito 250 L; (g) toma de muestra; (h) descarte.

El difusor fijado en la base de la columna es de material micro poroso en caucho de Etileno-Propileno-Dieno - EPDM de formato en disco, con diámetro de 150 mm, para el flujo máximo de 100 L/min. Este difusor genera burbujas pequeñas de 1 a 3 mm de diámetro, ya que el diámetro pequeño es fundamental para la optimización del proceso de transferencia de masa gas-líquido en virtud de la elevada área interfacial de contacto gas-líquido.

La unidad experimental está formada por equipos fundamentales, tales como: conjunto motor-bomba de 1/3 cv para conducción de agua residual e de agua de limpieza para el interior de la columna y equipo generador de ozono. Conforme ilustra la Figura 1, las instalaciones hidráulicas posibilitaron llenar y desocupar la columna y recirculación de agua para limpieza.

La parte superior de la columna permaneció abierta para permitir el escape del ozono residual que no era transferido en el medio líquido (*off gas*).

La tomada de las muestras fue realizada en un grifo instalado en la pared lateral de la columna, a una distancia de 250 mm de la base (Figura 1). Al finalizar cada ensayo, la columna y el reservorio eran desocupados e higienizados a través de la recirculación de agua. También, para el inicio de los ensayos diarios, la primera parcela de agua residual bombeada para la columna era siempre descartada para eliminar el volumen de agua que permanecía en las tuberías y en la bomba después del proceso de limpieza.

El equipo generador de ozono utilizado fue del tipo descarga corona, con capacidad máxima de producción de ozono de 1,8 gO₃/h, concentración regulable manualmente por medio de dosificador con frecuencia en 10 posiciones y regulador de flujo de oxígeno (0 a 1 L/min).

Procedimiento experimental

Los ensayos se iniciaron con el llenado del reservorio de capacidad de 250 L, el cual suministraba agua residual a la columna de acuerdo con el esquema de la Figura 1. Para retener sólidos gruesos y eventuales cantidades de lodo arrastradas durante la tomada de muestras, esta era filtrada en tejido de paño grueso apoyado en un soporte con malla.

Después de llenar el reservorio de 250 L, se iniciaba el bombeo del agua residual para la columna hasta el nivel de líquido definido. Una muestra del agua residual retenida en la columna era tomada antes de iniciar el burbujeo. Esta muestra era denominada como agua residual cruda o tiempo de contacto cero. Inmediatamente se iniciaba el proceso de burbujeo del ozono.

Con el inicio del burbujeo se inició el ensayo con la tomada de muestras en los tiempos de contacto

definidos. El volumen de cada muestra tomada fue de 300 mL.

Pasado el tiempo de contacto definido entre las burbujas ascendientes y el medio líquido, se realizaba la tomada de muestras y el ensayo se daba por terminado, desechando el agua residual utilizado. Los ensayos se realizaron en régimen discontinuo, en todas las etapas del experimento.

En el experimento de ozonización convencional, el pH del agua residual permaneció entre 3, *in natura* y 10, ajustado con la adición de H₂SO₄ 98% en la acidificación y NaOH 50% en la alcalinización. El nivel del líquido en la columna, el volumen del agua residual, el caudal de ozono y la concentración de ozono se mantuvieron fijos en 0,5 m, 11,6 litros, 1 L/min y 30 mg/L, respectivamente. En cada experimento, las muestras se tomaron en el tiempo cero (agua residual cruda), 5, 20, 40, 60 e 90 min y realizado análisis de los parámetros DQO y color verdadero. Los ensayos de ozonización convencional se realizaron por triplicado.

En la ozonización catalítica, el nivel del líquido en la columna, el caudal de ozono, la concentración de ozono, los tiempos de tomada de muestras y los parámetros analizados fueron similares a los definidos en el experimento de ozonización convencional. En la ozonización catalítica homogénea se acidificó el agua residual hasta pH igual a 3 y se añadieron los catalizadores Fe²⁺, Fe³⁺ e Mn²⁺ utilizando sales FeSO₄·7H₂O, FeCl₃ e MnSO₄·H₂O, respectivamente, en concentraciones fijas de 50 mg/L para cada ion metálico. Se hace énfasis en que esta concentración se refiere al ion metálico libre y que cada una de las especies catalizadoras se utilizó por separado en el proceso de ozonización. En la ozonización catalítica heterogénea se alcalinizó el agua residual hasta pH igual a 10 y se adicionó carbón activado en las proporciones de 1,0 e 2,0 g/L. Las muestras tomadas después de la ozonización fueron filtradas en papel de filtro cualitativo para remoción del carbón. Todos los ensayos de ozonización catalítica se realizaron únicamente una vez.

Los métodos de análisis de los parámetros pH, DQO y color verdadero fueron, respectivamente, potenciométrico con precisión de 0,01, colorimétrico por reflujos cerrado con precisión de ± 20,0 mgO₂/L y espectrofotométrico con precisión de ± 0,1 mg Pt-Co/L [3].

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la ozonización convencional se utilizó muestra de agua residual tomada en campañas de muestreo diferentes, para formar la muestra por triplicado. Cada triplicado corresponde a un valor de pH. Las muestras de agua residual tomadas en las campañas de muestreo tenían características físicas y químicas diferentes, lo que causó una cierta variación de la eficiencia de remoción de DQO y color verdadero. Frente a esta situación, se decidió inicialmente analizar los resultados con el valor promedio de los parámetros para cada tiempo de contacto. Para las secuencias experimentales por triplicado, se realizó análisis estadístico basado en el método *t-student* para probar o refutar los resultados numéricos de la eficiencia de remoción.

En la secuencia experimental se utilizó para la ozonización catalítica la misma matriz de agua residual para todos los ensayos.

Caracterización del agua residual cruda

La Tabla 1 muestra la caracterización del agua residual cruda para la ozonización convencional y catalítica homogénea y heterogénea. El pH *in natura* adoptado en la ozonización convencional indica que no hubo ajuste del pH antes del proceso de ozonización. Los datos encontrados para la ozonización convencional se relacionan con los análisis por triplicado, mientras que los datos de ozonización catalítica homogénea y heterogénea se relacionan con los análisis individuales.

La ozonización catalítica se comparó con la ozonización convencional, manteniendo el pH ácido en la ozonización catalítica homogénea y alcalino en la ozonización catalítica heterogénea.

En la ozonización catalítica homogénea se adoptó el pH ácido del agua residual, debido a que el uso de iones Fe^{3+} en procesos de ozonización catalítica se restringe a medios ácidos, ya que, en valores superiores de pH, ocurre la precipitación de este ion en la forma de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ [4]. Así, el uso de Fe^{2+} , Fe^{3+} e Mn^{2+} como catalizadores del proceso de ozonización fue realizado bajo las mismas condiciones. En la ozonización catalítica heterogénea se adoptó pH alcalino del agua residual pues la presencia de carbón activado en el medio de reacción acelera la descomposición del ozono en radical hidroxilo, especialmente para pH mayor que 6 [5].

Los análisis de ozonización convencional en el agua residual cruda tuvieron alta variación del parámetro DQO. Considerando que el efluente utilizado era proveniente de una industria con producción de detergente, suavizante, ceras de pisos, desinfectantes, etc., y la diversidad de las materias primas utilizadas en el proceso de producción, se puede decir que este es el motivo para la alta variación de la materia orgánica en el agua residual. En los análisis de ozonización catalítica los valores de DQO para agua residual cruda no mostraron grandes variaciones, ya que se utilizó la misma matriz de agua residual. Aún así, con relación al parámetro color verdadero, la elevada propiedad adsorbente del carbón activado hizo que este parámetro presentase valores reducidos en la ozonización catalítica heterogénea (Tabla 1). También los catalizadores Fe^{2+} y Fe^{3+} agregaron color al agua residual en los procesos de ozonización catalítica homogénea (Tabla 1).

Ozonización convencional

La Figura 2 muestra la variación de los parámetros pH, DQO y color verdadero durante el tiempo de contacto entre las burbujas ascendientes de ozono y el agua residual de productos de limpieza y desinfectantes, además de la eficiencia de remoción de los parámetros DQO e color verdadero.

- pH

El pH es un parámetro muy importante en el proceso de ozonización convencional, que tiene influencia directa en la reacción del ozono (molecular o radical). De acuerdo con la Figura 2, se observó que, para los tres procesos evaluados, el pH se mantuvo constante o disminuyó ligeramente durante el proceso de ozonización. En el estudio de ozonización de soluciones con colorantes, [24] también observó que el valor del pH disminuyó con el tiempo de contacto hasta alcanzar un estado estable, indicando la generación de subproductos con características ácidas resultantes de la oxidación del colorante por ozono. El valor del pH constante durante la ozonización de agua residual ácida se asocia a que no hubo formación de radicales hidroxilo, y ni de subproductos ácidos y también la reducción del valor del pH durante la ozonización de agua residual alcalino se asocia a la oxidación química por radicales hidroxilo (a través de oxidación activa), que genera subproductos ácidos. La ligera disminución del pH en la ozonización del agua residual *in natura* también ocurre por la formación de subproductos ácidos a

Tabla 1. Caracterización del agua residual cruda.

Ozonización convencional						
Configuración experimental	pH		DQO (mg O ₂ /L)		Color (mg Pt-Co/L)	
	Promedio ± DE	Mín. - Máx.	Promedio ± DE	Mín. - Máx.	Promedio ± DE	Mín. - Máx.
O ₃ /pH _{in natura}	6,9 ± 0,4	6,4 - 7,3	667 ± 143	465 - 783	107 ± 5	100 - 110
O ₃ /pH3	2,6 ± 0,2	2,3 - 2,8	1741 ± 1403	742 - 3725	233 ± 219	78 - 543
O ₃ /pH10	10,1 ± 0,4	9,6 - 10,4	2834 ± 1475	753 ± 3988	468 ± 282	73 - 711

Ozonización catalítica homogénea				Ozonización catalítica heterogénea			
Configuración experimental	pH	DQO (mgO ₂ /L)	Color (mg Pt-Co/L)	Configuración experimental	pH	DQO (mgO ₂ /L)	Color (mg Pt-Co/L)
O ₃ /pH3	3,0	981	49	O ₃ /pH10	9,7	985	49
O ₃ /pH3/Fe ²⁺	2,9	990	65	O ₃ /pH10/CA1g/L	9,7	1025	29
O ₃ /pH3/Fe ³⁺	2,7	994	211	O ₃ /pH10/CA2g/L	9,6	1019	22
O ₃ /pH3/Mn ²⁺	2,3	995	50	---	---	---	---

DE - Desviación estándar.

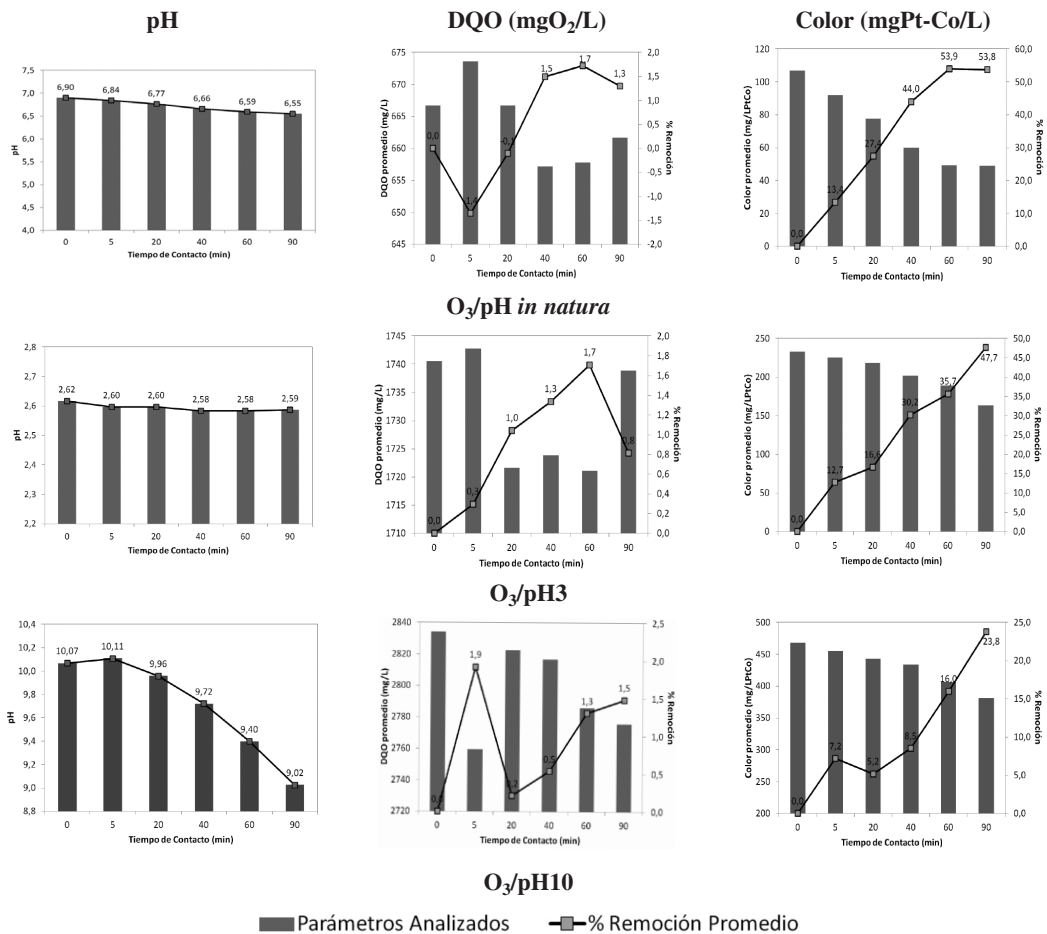


Figura 2. Resultados de ozonización convencional.

través de la oxidación de la materia orgánica por los radicales hidroxilo (a través de oxidación conjunta del ozono molecular en este rango de pH) durante el proceso de ozonización.

- DQO

Aunque el ozono tiene una capacidad oxidativa alta, los experimentos realizados para la evaluación de la ozonización convencional no produjeron eficiencias de remoción de DQO considerables (Figura 2). La eficiencia de remoción en el tiempo mostró un comportamiento variable, con eficiencia de remoción de DQO menor que 2% para todas las configuraciones analizadas. Según [18-19], el comportamiento variable de la DQO se puede asociar con un cambio en la estructura química de los compuestos orgánicos, que genera compuestos intermedios que pueden ser detectados más fácilmente con el análisis de DQO, causando aumento de la concentración de este parámetro.

En la Figura 2, también no fue posible distinguir la capacidad oxidativa del ozono en pH ácido y alcalino, a pesar de que el ozono en medio ácido tiende a reaccionar a través de mecanismo directo, siendo menos eficiente para la oxidación, mientras que en medio alcalino este gas reacciona a través de radical hidroxilo y por lo general es más eficiente en la oxidación de la materia orgánica [21].

La Figura 3 muestra la relación entre masas de $DQO_{reducida}/O_{3aplicado}$ en función del tiempo de contacto para ozonización convencional con pH *in natura*, pH ácido y pH alcalino. En el cálculo de esta relación se consideró que se consume todo el ozono aplicado (1,8 gO₃/h), ya que no fue medida la concentración de este gas en la salida (*off gas*).

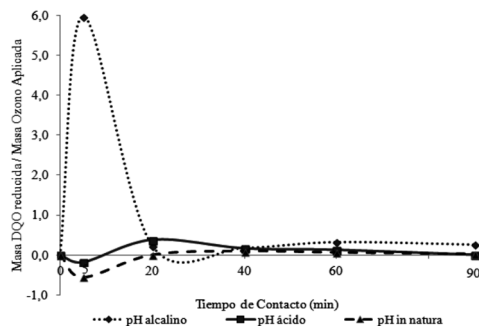


Figura 3. $DQO_{reducida}/O_{3aplicado}$ en función del tiempo de contacto para ozonización convencional.

Con el tiempo de contacto de 5 min y pH alcalino, se observa que la relación de masas de $DQO_{reducida}/O_{3aplicado}$ igual a 6 (Figura 3) puede explicar la eficiencia de remoción de DQO de 1,9% (Figura 2). Este valor no es representativo en la oxidación química únicamente por la radical hidroxilo, puesto que ocurre oxidación de la materia orgánica por ozonización solamente hasta una relación de masas $DQO_{reducida}/O_{3aplicada}$ igual a 2 [26] [21]. Relaciones de masas superiores a 2 se asocian al arrastre de gases volátiles presentes en el medio líquido.

La relación de masas de $DQO_{reducida}/O_{3aplicado}$ igual a 6 para tiempo de contacto de 5 min y pH alcalino en ozonización convencional es resultado de la concentración de materia orgánica volátil en el agua residual cruda con pH alcalino ser más alta que con pH ácido y *in natura* (de acuerdo con la Figura 2, la DQO para agua residual cruda en pH alcalino fue aproximadamente 1,6 y 4,2 veces más alta que en pH ácido y *in natura*, respectivamente). La concentración alta del ion amonio (NH₄⁺) está presente en el efluente de productos de limpieza y desinfectantes estudiado, porque el hidróxido de amonio (NH₄OH) es materia prima esencial del proceso de producción de las ceras líquidas fabricadas en gran escala por la industria evaluada. Además, el arrastre de materia orgánica volátil puede ser devida, por ejemplo, a los aceites esenciales utilizados como materia prima, los cuales confieren fuerte olor al efluente estudiado.

La Figura 3, muestra también que para los otros tiempos de contacto y para todos los experimentos realizados, la relación siempre permaneció menor que 2, lo que indica que ocurre únicamente la oxidación química de la materia orgánica, y en porcentajes bajos.

Un estudio estadístico de la eficiencia de remoción de DQO, se realizó mediante la comparación de dos promedios de prueba *t-student*. Con esta metodología de análisis estadística, para un nivel de confianza de p=0,05, se mostró que los resultados obtenidos no permiten afirmar que existe diferencia entre los diferentes tratamientos estudiados, ya que los valores de $t_{calculado}$ fueron siempre menores que el $t_{tabulado}$. Es decir, la prueba *t-student* demostró que las diferencias observadas en la remoción de DQO para los diferentes tratamientos evaluados no fueron significativas.

- Color verdadero

La evaluación de la capacidad de remoción de color de aguas residuales provenientes de productos de limpieza y desinfectantes por ozonización fue el objetivo principal de este experimento. La coloración de las aguas residuales provenientes de esta industria fue variable y elevada, alcanzando valores superiores a 700 mg PtCo/L (Tabla 1). Esta coloración proviene de moléculas de colorantes orgánicos formadas por grupos cromóforos, generalmente constituidos por anillos aromáticos conjugados con dobles enlaces en el tipo carbón-carbón C=C, carbón-oxígeno C=O, carbón-nitrógeno C=N y nitrógeno-nitrógeno N=N [14].

El mecanismo de remoción de color por ozonización debido al ataque específico del ozono a los enlaces insaturados y a los grupos cromóforos presentes en la molécula de colorante, ocurre porque la forma molecular del ozono prevalece sobre la forma radical en la ruptura de los dobles enlaces [2] [27]. De acuerdo con [15], las rupturas de los dobles enlaces de las moléculas originan otras moléculas menos complejas, que no tienen la capacidad de absorber radiación en la región visible del espectro electromagnético.

Los resultados de la variación del parámetro color verdadero y de la eficiencia de remoción a través del tiempo de contacto se ilustra en la Figura 2. La decoloración del agua residual a través del tiempo de contacto es visible en la Figura 4, donde cada botella de la misma serie representa secuencialmente los tiempos 0, 5, 20, 40, 60 y 90 minutos.

Como era de esperar, la remoción de color verdadero en la ozonización convencional para pH ácido fue superior a la ozonización para pH alcalino, alcanzando 48% y 24% de remoción, respectivamente, después de 90 minutos de contacto.

Sin embargo, en general, la ozonización para pH *in natura* mostró mayor eficiencia de remoción que la ozonización para pH ácido, que inicialmente causó cierta dificultad en la interpretación de los datos. En este análisis, es importante tener en cuenta la concentración del color verdadero para el agua residual, que mostro valores mínimos-máximos de 100-110 mg PtCo/L para agua residual con pH *in natura* y 78-543 mg PtCo/L para pH ácido. De acuerdo

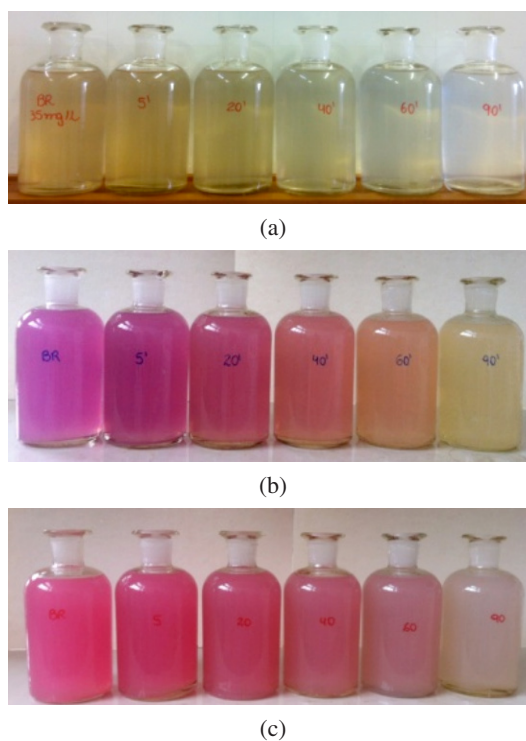


Figura 4. Decoloración de agua residual de productos de limpieza y desinfectantes en: (a) pH *in natura*, (b) pH ácido y (c) pH alcalino.

con [24], la concentración inicial de colorante tiene un papel importante, ya que el tiempo requerido en la decoloración y el consumo de ozono dependen de esta concentración inicial.

En este trabajo, el valor promedio de la concentración de color verdadero para el agua residual con pH ácido fue 2,2 veces mayor que con pH *in natura* (Tabla 1), una vez que la adición de un ácido o de una base al efluente altera directamente el color inicial de la muestra de agua residual cruda. Por lo tanto, la remoción de color de 48% para pH ácido es más representativa. Mientras que el proceso de decoloración es más selectivo y predomina en condiciones ácidas, la oxidación por radicales es menos selectiva y predomina en condiciones alcalinas [2]. En este contexto, las eficiencias de remoción de color obtenidas durante la ozonización convencional en pH alcalino, incluso considerando el alto valor promedio de la concentración de color en esta condición (Tabla 1), fueron menores en comparación con la ozonización en pH *in natura* y pH ácido.

Después de 90 minutos de ozonización, hubo considerable eficiencia de remoción de color verdadero para el medio líquido ácido, alcalino e *in natura*. Por otro lado, observando los intervalos de tiempo definidos en el presente estudio, la comparación estadística de la eficiencia de remoción entre tiempos consecutivos llevó a resultados contradictorios.

En este contexto, un análisis estadístico simple por el método *t-student* mostró que la remoción de color verdadero en pH ácido y alcalino, durante los tiempos de contacto evaluados, no mostró diferencias significativas, ya que los valores de $t_{\text{calculado}}$ fueron siempre menores que el t_{tabulado} , para un nivel de significación de $p=0,05$. En el tratamiento realizado con pH *in natura*, en el cual se obtuvieron las mejores eficiencias de remoción de color verdadero, los valores de $t_{\text{calculado}}$ superiores al t_{tabulado} a partir de 20 minutos, para el mismo nivel de significación, permiten afirmar estadísticamente que el aumento de la eficiencia de remoción estuvo directamente relacionada con el tiempo de contacto, es decir, los diferentes porcentajes de remoción observados a partir de 20 minutos de ozonización fueron significativamente diferentes.

Ozonización catalítica

Todos los ensayos en la ozonización catalítica se realizaron con la misma matriz de agua residual, lo que permitió comparar las eficiencias de remoción de la ozonización catalítica homogénea y heterogénea con la ozonización convencional.

En el estudio de la ozonización catalítica homogénea se evaluaron los efectos de los iones metálicos Fe^{2+} , Fe^{3+} e Mn^{2+} añadidos al agua residual con pH ácido en forma de sales solubles. En la ozonización catalítica heterogénea se evaluó el efecto del carbón activado en polvo en el agua residual con pH alcalino, en las proporciones de 1 y 2 g/L.

La Figura 5 muestra la variación de los parámetros pH, DQO y color verdadero a través del tiempo de contacto entre las burbujas ascendentes de ozono y el agua residual, además de la eficiencia de remoción de los parámetros DQO e color verdadero en la ozonización catalítica homogénea y heterogénea.

- pH

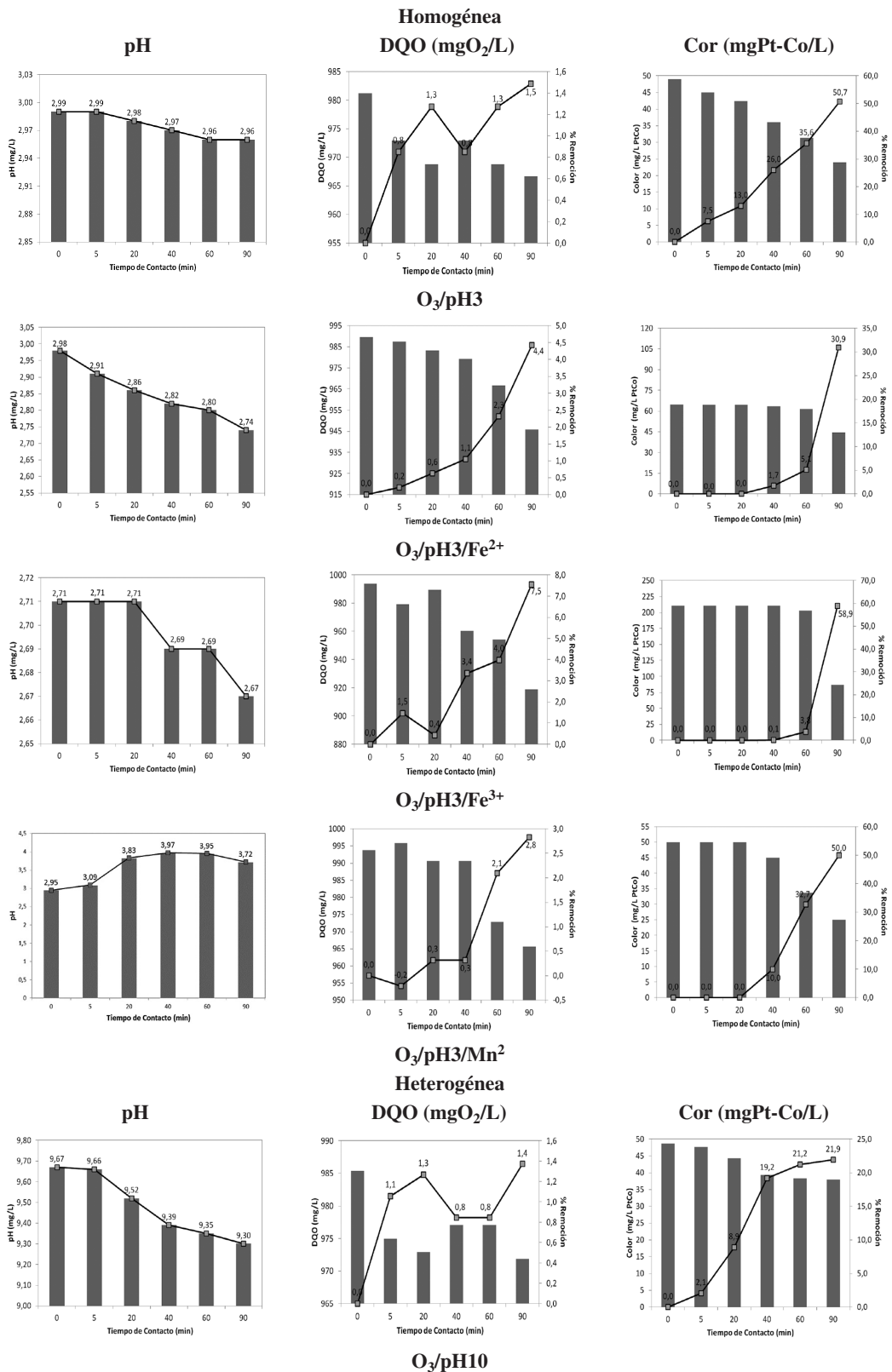
Como se ilustra en la Figura 5, la tendencia de disminución de pH durante el tiempo de contacto en

la ozonización catalítica heterogénea probablemente tiene relación con la formación de subproductos de origen ácido durante la oxidación de la materia orgánica por el radical hidroxilo [15] [24]. La ozonización convencional y catalítica homogénea en pH ácido en las configuraciones $\text{O}_3/\text{pH3}/\text{Fe}^{2+}$, $\text{O}_3/\text{pH3}/\text{Fe}^{3+}$ y $\text{O}_3/\text{pH3}/\text{Mn}^{2+}$ no mostraron variaciones considerables de pH del agua residual a través del tiempo.

- DQO

La ozonización catalítica homogénea y heterogénea alcanzó una mayor eficiencia de remoción de DQO en comparación con la ozonización convencional, señalando que los resultados de la Figura 5 proceden de la misma matriz de aguas residuales. En la ozonización catalítica homogénea, las eficiencias de remoción de DQO después de 90 minutos de tiempo de contacto fueron de 4,4% en $\text{O}_3/\text{pH3}/\text{Fe}^{2+}$, 7,6% en $\text{O}_3/\text{pH3}/\text{Fe}^{3+}$ y 2,8% en $\text{O}_3/\text{pH3}/\text{Mn}^{2+}$, porcentajes estos superiores a 1,5% en $\text{O}_3/\text{pH3}$. En la ozonización catalítica heterogénea, las eficiencias fueron de 1,8% en $\text{O}_3/\text{pH10}/\text{CA1g/L}$ y 5,5% en $\text{O}_3/\text{pH10}/\text{CA2g/L}$, mientras que en $\text{O}_3/\text{pH10}$ fue de 1,3%. Como fue realizado un único ensayo para cada una de estas configuraciones, que imposibilitó la realización de un estudio estadístico, estos resultados mostraron que hubo una tendencia de aumento de remoción de DQO en la ozonización catalítica en comparación con la convencional, destacando las configuraciones $\text{O}_3/\text{pH3}/\text{Fe}^{3+}$ e $\text{O}_3/\text{pH10}/\text{CA2g/L}$.

En su estudio de decoloración del colorante Preto Remazol B por ozonización catalítica utilizando Fe^{2+} e Fe^{3+} , [14] destacó que, en función de Fe^{2+} ser rápidamente oxidado a Fe^{3+} , el Fe^{3+} es la especie responsable por catalizar la descomposición del ozono en las dos configuraciones. En [5] se utilizó de la ozonización convencional y la catalítica homogénea con Fe^{3+} para la degradación de ácido oxálico, alcanzando bajos porcentajes de remoción, 1,8% y 7%, respectivamente. En estudios de remoción de color y DQO de agua residual sintética del pesticida, utilizando ozonización catalítica homogénea $\text{O}_3/\text{pH3}/\text{Mn}^{2+}$, [11] también obtuvieron remociones bajas de materia orgánica. De acuerdo con [8], el carbón activado mostró eficiencia alta en la remoción de compuestos orgánicos a través de ozonización, en función de su alta capacidad de adsorción y actividad catalítica en la descomposición del ozono.



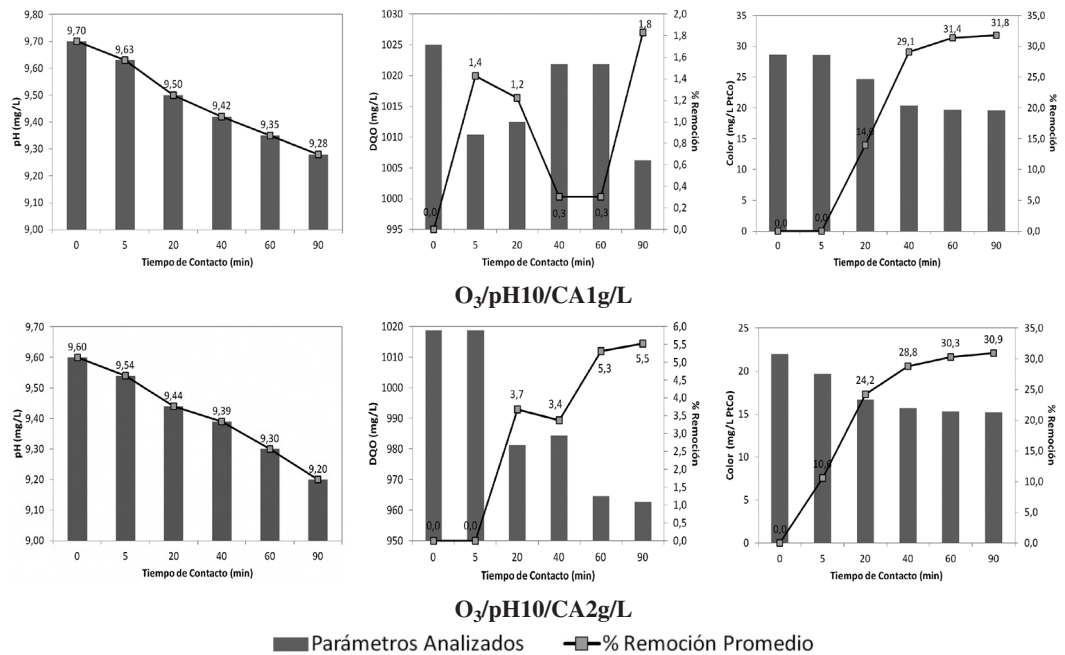


Figura 5. Resultados de la ozonización catalítica.

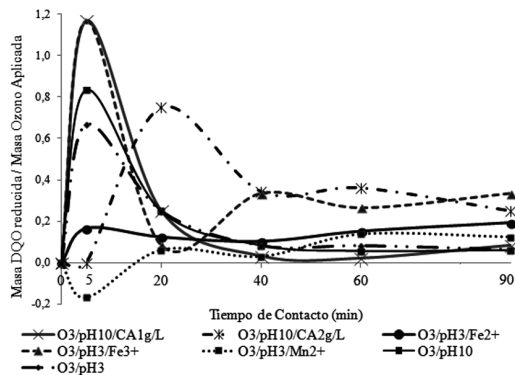


Figura 6. $DQO_{reducida}/O_{3aplicada}$ en función del tiempo de contacto para ozonización catalítica.

La Figura 6 muestra la relación entre masas de $DQO_{reducida}/O_{3aplicada}$ en función del tiempo de contacto para ozonización catalítica. En el cálculo de esta relación se consideró que todo el ozono aplicado (1,8 gO₃/h) fue consumido, una vez que no fue medida la concentración de este gas en la salida. Para todas las configuraciones analizadas, en todos los tiempos de contacto, la relación permaneció siempre menor que 2, mostrando ausencia de arrastre de gases volátiles, además de una tendencia mínima de oxidación química de materia orgánica.

- Color verdadero

La eficiencia más alta de remoción de color en la ozonización catalítica se obtuvo con la configuración O₃/pH3/Fe³⁺, alcanzando 59% de remoción después de 90 minutos de tiempo de contacto. La eficiencia de remoción de color del 50% en la configuración O₃/pH3/Mn²⁺ estuvo muy cerca de la eficiencia de ozonización convencional en pH ácido (Figura 5).

En la configuración O₃/pH3/Fe²⁺ se alcanzó aproximadamente el 30% de remoción de color después de 90 minutos de contacto, señalando que el catalizador Fe³⁺ gobernó la decoloración debido a la rápida oxidación de Fe²⁺ a Fe³⁺.

Para las configuraciones heterogéneas con carbón activado, se observó aumento en la remoción del color en relación al proceso de ozonización convencional en pH alcalino, donde las configuraciones O₃/pH3/CA1g/L y O₃/pH3/CA2g/L alcanzaron aproximadamente el 30% de remoción después de 90 minutos de tiempo de contacto, en comparación con aproximadamente el 22% de remoción en la ozonización convencional (Figura 5). En este caso, el aumento de la concentración de CA no favoreció mucho la remoción de color.

En general, de acuerdo con la Figura 5, se observó bajo porcentaje de remoción de color en los primeros 20 minutos. En este contexto, cabe señalar que el agua residual estudiado, incluso después de la filtración previa, arrastro para el interior de la columna pequeños gránulos de colorante con alta capacidad difusiva. Esto hizo que la capacidad oxidativa del ozono no haya sido detectada en los primeros minutos, una vez que toda su potencialidad fue dirigida para remover el color adicional que surge de la difusión turbulenta de los gránulos de colorante.

CONCLUSIONES

El agua residual de una compañía de productos de limpieza pasó por tratamiento con los procesos oxidativos O_3/pH *in natura*, $O_3/pH3$, $O_3/pH10$, $O_3/pH3/Fe^{2+}$, $O_3/pH3/Fe^{3+}$, $O_3/pH3/Mn^{2+}$, $O_3/pH10/CA1g/L$ y $O_3/pH10/CA2g/L$. Los resultados se evaluaron en términos de porcentaje de remoción de los parámetros DQO y color verdadero durante el tiempo de contacto. Se puede concluir que:

- Los experimentos de decoloración del agua residual de productos de limpieza y desinfectantes realizados con ozonización convencional y ozonización catalítica demostraron ser muy eficientes, con una mayor eficiencia para el sistema catalítico homogéneo $O_3/pH3/Fe^{3+}$, alcanzando remoción cercana al 60%, seguido por los sistemas convencional O_3/pH *in natura* con el 54% y catalítico homogéneo $O_3/pH3/Mn^{2+}$ y convencional $O_3/pH3$ con el 50% en tiempo de contacto de 90 min.
- A pesar de la alta capacidad oxidativa del ozono, las configuraciones experimentales no mostraron eficiencias considerables de remoción de DQO, debido probablemente a limitaciones del equipo de generación del ozono utilizado cuya capacidad de producción de O_3 era de 1,8 g/h y a la posibilidad de generación de subproductos de la ozonización, de cadena orgánica menos compleja, pero con oxidación sensible en el análisis de DQO. Un equipo con mayor capacidad de producción de ozono permitiría elevar la concentración de gas ozono inyectada;
- La configuración $O_3/pH3/Fe^{3+}$ también mostró la más alta eficiencia de remoción de DQO, aproximadamente del 7,5%.

REFERENCIAS

- [1] Associação Brasileira das Indústrias de Produtos de Limpeza e Afins. ABIPLA. "Anuário ABIPLA/SIPLA". 8ª Edição. São Paulo: PUBLI. 2013.
- [2] E. Almeida, M.R. Assalin, M.A. Rosa e N. Durán. "Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio". Química Nova. Vol. 27 Issue 5, pp. 818-824. 2004.
- [3] American Public Health Association. APHA. "Standard methods for examination of water and wastewater". 21. ed, Ney Work: APHA. 2005.
- [4] M.R. Assalin e N. Durán. "Novas tendências para a aplicação de ozônio no tratamento de resíduos: ozonização catalítica". Revista Analytica. Issue 26, pp. 76-86. 2007.
- [5] F.J. Bêltran, F.J. Rivas and R. Montero-de-Espinosa. "Iron type catalysts for the ozonation of oxalic acid in water". Water Research. Vol. 39 Issue 15, pp. 3553-3564. 2005.
- [6] Conselho Nacional de Meio Ambiente. Conama. "Resolução N° 430. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução N° 357". 2011.
- [7] K.C.F. Curti. "Estudo comparativo da degradação do inseticida Endosulfan através de: ozônio, fotólise e ozonização fotocatalítica". Tese, Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia, Brasil. 2011.
- [8] P.C.C. Faria, J.J.M. Órfão and M.F.R. Pereira. "Mineralisation of coloured aqueous solutions by ozonation in the presence of activated carbon". Water Research. Vol. 39 Issue 8, pp. 1461-1470. 2005.
- [9] M. Frena. "Estudo da degradação de óleo diesel por diferentes métodos oxidativos e identificação de subprodutos por cromatografia a gás bidimensional abrangente". Dissertação, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Brasil. 2011.
- [10] R.D. Furtado. "Tratamento de efluentes gerados pela lavagem de aeronaves agrícolas e do descarte das aplicações aéreas de agrotóxicos". Tese, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, Brasil. 2012.

- [11] J.P.V. Garcia. "Estudo da degradação do pesticida amicarbazona em meio aquoso por proceso de oxidação avançada baseado em ozônio". Dissertação, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, Brasil. 2013.
- [12] J.R. Guimarães, R.L. Almeida Junior, M.G. Maniero e P.S. Fadini. "Ozonização em meio básico para redução de cor do licor negro de indústria de celulose de algodão". Engenharia Sanitária e Ambiental. Vol. 15 Issue 1, pp. 93-98. 2010.
- [13] Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. IBGE. Pesquisa CNAE. 2013.
- [14] A. Mahmoud. "Avaliação de métodos emergentes visando aumentar a eficiência do ozônio na mineralização do azocorante Preto Remazol B". Dissertação, Universidade de São Paulo. São Paulo, Brasil. 2006.
- [15] A. Mahmoud, R.S. Freire. "Métodos emergentes para aumentar a eficiência do ozônio no tratamento de águas contaminadas". Química Nova. Vol. 30 Issue 1, pp. 198-205. 2007.
- [16] Minas Gerais. Conselho Estadual de Política Ambiental. "Deliberação Normativa Nº 74. Estabelece critérios para classificação, segundo o porte e potencial poluidor, de empreendimentos e atividades modificadoras do meio ambiente passíveis de autorização ou de licenciamento ambiental no nível estadual, determina normas para indenização dos custos de análise de pedidos de autorização e de licenciamento ambiental, e dá outras providências". 2004.
- [17] A.A. Morais. "Uso de ozônio como pré e pós-tratamento de efluentes da indústria de celulose kraft branqueada". Dissertação, Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, Brasil. 2006.
- [18] H. I. Nilsun. "Light-Enhanced Chemical Oxidation for Tertiary Treatment of Municipal Landfill Leachate". Water Environment Research. Vol. 70 Issue 6, pp. 1161-1169. 1998.
- [19] L. N. Pasqualini. "Estudo da oxidação de matéria orgânica de lixiviados de aterro sanitário por meio de tratamento com ozônio, peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta". Dissertação, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos. 2010.
- [20] S.V. Pereira. "Degradação da atrazina pelo processo UV/H₂O₂ e ozônio, identificação dos intermediários e avaliação da atividade estrogênica". Tese, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, Brasil. 2011.
- [21] M.R. Salla. "Sistema de ozonização em esgoto de reator anaeróbio: estudo da hidrodinâmica e das respostas oscilantes de DQO". Tese, Universidade de São Paulo. São Carlos, Brasil. 2006.
- [22] E.K. Schoenell. "Aplicação de ozônio e ozônio + peróxido de hidrogênio para remoção de compostos recalcitrantes em lixiviados de aterros sanitários". Dissertação, Universidade do Vale do Rio dos Sinos. São Leopoldo, Brasil. 2013.
- [23] H. Selcuk. "Decolorization and detoxification of textile wastewater by ozonation and coagulation processes". Dyes and Pigments. Vol. 64 Issue 3, pp. 217-222. 2005.
- [24] O.S.G.P. Soares. "Tratamento em contínuo de efluentes corados por ozonização catalítica". Dissertação, Universidade do Porto, Porto, Portugal. 2006.
- [25] F.B. Souza. "Remoção de compostos fenólicos de efluentes petroquímicos com tratamentos seqüenciais e simultâneos de ozonização e adsorção". Dissertação, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, Brasil. 2009.
- [26] J.J. Wu, S.H. Park, S.M. Hengemuehle, M.T. Yokoyama, H.L. Person and S.J. Masten. "The effect of storage and ozonation on the physical, chemical, and biological characteristics of swine manure slurries". Ozone Science and Engineering. Vol 20, pp. 35-50. 1998.
- [27] J.J. Wu, C.C. Wu, H.W. Ma and C.C. Chang. "Treatment of landfill leachate by ozone-based advanced oxidation processes". Chemosphere. Vol. 54, pp. 997-1003. 2004.