

INSTITUTO TECNOLÓGICO Y DE ESTUDIOS SUPERIORES DE MONTERREY

**CAMPUS MONTERREY
DIVISIÓN DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA
PROGRAMA DE GRADUADOS EN INGENIERÍA**



**TECNOLÓGICO
DE MONTERREY®**

**Estudio del tratamiento integrado químico-biológico de agua residual de
origen doméstico**

TESIS

**PRESENTADA COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO
ACADÉMICO DE:**

**MAESTRO EN CIENCIAS
ESPECIALIDAD EN SISTEMAS AMBIENTALES**

POR:

MARCO ANTONIO AYALA ARNÉZ

MONTERREY, N. L.

SEPTIEMBRE DEL 2007

INSTITUTO TECNOLÓGICO Y DE ESTUDIOS SUPERIORES DE MONTERREY

CAMPUS MONTERREY

**DIVISIÓN DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA
PROGRAMA DE GRADUADOS EN INGENIERÍA**

Los miembros del comité de tesis recomendamos que el presente proyecto de tesis presentado por el Ing. Marco Antonio Ayala Arnéz sea aceptado como requisito parcial para obtener el grado académico de:

**Maestro en Ciencias en Sistemas Ambientales
Especialidad en Ingeniería Ambiental**

Comité de Tesis:

Dr. Jorge Humberto García Orozco
Asesor

Dr. Miguel Ángel López Zavala
Sinodal

M.C. Fernando Erick Santos Rodríguez
Sinodal

Aprobado:

Dr. Francisco Ángel Bello
Director del Programa de Graduados en Ingeniería

Septiembre, 2007

DEDICATORIA

Para mis mayores tesoros:

Dios

y

mi familia

a mis padres por su sabiduría y constante apoyo....

a mis hermanos por enseñarme a cumplir mis metas....

AGRADECIMIENTOS

La presente investigación se llevó a cabo bajo la dirección del Dr. Jorge Humberto García O., a quien deseo expresar mi máxima gratitud por su ayuda y orientación, que posibilitaron su realización.

De igual forma agradezco a los sinodales, Dr. Miguel Ángel López Z. y M.C. Fernando Erick Santos R., por su disposición y contribución como sinodales de esta Tesis.

Agradezco a todos los que me colaboraron de buena voluntad en el Laboratorio de Ingeniería Química del ITESM.

Un especial agradecimiento a la Organización de los Estados Americanos "OEA" por haberme otorgado la beca que me permitió realizar mis estudios de postgrado en el ITESM.

Finalmente mis agradecimientos más profundos para todas aquellas personas que me apoyaron y dieron ánimos para concluir este trabajo.

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE DE TABLAS.....	III
ÍNDICE DE FIGURAS.....	V
RESUMEN.....	VII
1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 Antecedentes.....	1
1.2 Tratamiento de aguas residuales.....	2
1.3 Procesos biológicos.....	3
1.3.1 Lodos activados.....	4
1.3.2 Condiciones inhibitoras en el tratamiento biológico.....	4
1.3.3 Influencia del flujo hidráulico en los procesos biológicos.....	6
1.4 Oxidación Química.....	7
1.4.1 Ozono.....	8
1.5 Integración de sistemas químico-biológicos.....	10
1.6 Estudios previos de integración ozono-lodos activados.....	11
1.6.1 Secuencia de operación en tratamientos ozono-lodos activados.....	14
1.7 Justificación.....	14
1.8 Objetivos.....	15
1.8.1 Objetivo general.....	15
1.8.2 Objetivos específicos.....	15
2. MARCO TEÓRICO.....	17
2.1 Características de las aguas residuales.....	17
2.1.1 Características físicas del agua residual.....	17
2.1.2 Características químicas del agua residual.....	18
2.1.3 Características biológicas del agua residual.....	20
2.2 Descripción analítica de los procesos biológicos.....	20
2.2.1 Bioestequiometría.....	21
2.2.2 Cinética microbiana.....	25
2.2.3 Parámetros biocinéticos.....	28
2.2.4 Sedimentación de lodos.....	33
2.3 Efecto de la temperatura, pH y toxicidad en procesos biológicos.....	34
2.4 Ozonación.....	36
2.4.1 Mecanismos de las reacciones de ozonación.....	37
2.4.2 Transferencia de ozono de fase gaseosa a líquida.....	39
2.4.3 Dosis de ozono.....	40
3. METODOLOGÍA.....	43
3.1 Instalación experimental.....	43

3.2 Caracterización del agua residual	49
3.3 Métodos analíticos.....	50
3.3.1 Equipos de medición	50
3.4 Fases generales de experimentación.....	51
3.4.1 Fase pruebas preliminares de oxidación química	51
3.4.2 Fase de pruebas de oxidación química-biológica	52
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	57
4.1 Pruebas preliminares.....	57
4.1.1 Medición de la producción del generador de ozono.....	57
4.1.2 Efecto de los sólidos suspendidos mayores a 0.5 mm en la ozonación	57
4.1.3 Determinación de las dosis de ozono utilizadas en los experimentos	59
4.2 Pretratamiento químico (ozonación).....	64
4.3 Tratamiento biológico	66
4.3.1 Condiciones ambientales en los reactores biológicos	67
4.3.2 Control de los periodos transitorios	68
4.3.3 Estados estacionarios	73
4.3.4 Ensayos de toxicidad.....	86
4.4 Parámetros bioestequiométricos	88
4.4.1 Cinética microbiana	96
4.5 Sólidos suspendidos y características organolépticas de los efluentes	102
4.6 Estimado de costos	105
4.7 Resumen de resultados.....	109
5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	111
5.1 Conclusiones.....	111
5.2 Recomendaciones.....	113
6. ANEXOS	115
6.1 Anexo 1	115
6.2 Anexo 2	115
6.3 Anexo 3	117
6.4 Anexo 4	118
GLOSARIO	119
REFERENCIAS.....	121

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1 Tasas de reacción para aguas residuales industriales.	5
Tabla 1.2 Potenciales de reducción de diferentes oxidantes químicos.	8
Tabla 1.3 Coeficientes biocinéticos de agua residual agroindustrial-doméstica*.	12
Tabla 1.4 Coeficientes biocinéticos de agua residual doméstica*.	12
Tabla 1.5 Coeficientes biocinéticos de agua residual industrial-doméstica*.	13
Tabla 3.1 Características principales del afluente Planta ITESM	49
Tabla 3.2 Métodos empleados en la medición de parámetros	50
Tabla 3.3 Condiciones de operación en la cámara de contacto*	52
Tabla 3.4 Etapas a diferentes cargas orgánicas.....	53
Tabla 3.5 Puntos de muestreo y tipo de análisis en la planta experimental	54
Tabla 3.6 Puntos de muestreo y tipo de análisis en la cámara de contacto de ozono	55
Tabla 4.1 Oxidación de agua residual a diferentes dosis de ozono*	59
Tabla 4.2 Influencia de la preozonación en la DQO, DBO5 y COT	65
Tabla 4.3 Influencia de la preozonación en los SST, SSF y SSV.....	66
Tabla 4.4 Condiciones operativas en los reactores biológicos *	67
Tabla 4.5 Condiciones en los reactores biológicos.....	67
Tabla 4.6 Datos en estado estacionario en los tres reactores *	73
Tabla 4.7 COT en estados estacionarios.....	77
Tabla 4.8 Estado de oxidación en los tres reactores	79
Tabla 4.9 Relación de IVL, VS, y F/M en los reactores	81
Tabla 4.10 Variación de RE respecto a F/M y θ_x en estados estacionarios	82
Tabla 4.11 Inhibición por toxicidad en las diferentes etapas *	86
Tabla 4.12 Datos para la estimación de los parámetros bioestequiométricos Y_x , K_m	89
Tabla 4.13 Producción observada en los tres reactores biológicos.....	91
Tabla 4.14 Datos para estimar parámetros bioestequiométricos a y b.....	93
Tabla 4.15 Verificación de datos experimentales en base DQO.	95
Tabla 4.16 Verificación de datos experimentales en base DBO5.....	96
Tabla 4.17 SSV y SST en los efluentes.....	102
Tabla 4.18 Estimado de costos de ozonación	105
Tabla 4.19 Estimado de costos de operación.....	106
Tabla 4.20 Estimado de costos de inversión para integrar la preozonación	107

Tabla 4.21 Estimado de costos de inversión para una planta por lodos activados.....	107
Tabla 4.22 Parámetros biocinéticos en base DBO ₅	109
Tabla 4.23 Parámetros biocinéticos en base DQO.....	109
Tabla 4.24 Características de sedimentación óptimas.....	109
Tabla 4.25 Eliminación de DQO, DBO ₅ y COT.....	110
Tabla 4.26 Inhibición por toxicidad.....	110
Tabla A.1 Propiedades físico-químicas del ozono. (Ullmann's, 1991).....	115

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Sólidos en aguas residuales de concentración media.....	18
Figura 2.2 Mecanismo aeróbico de degradación biológica (Ramalho, 1983).....	22
Figura 2.3 Reactor-sedimentador experimental, completamente mezclado.....	29
Figura 2.4 Etapas en la ozonación	37
Figura 2.5 Mecanismos de reacción del ozono	37
Figura 2.6 Cámara de contacto: gas rico en ozono-agua residual	39
Figura 3.1 Planta de tratamiento del ITESM, salida del clarificador primario	43
Figura 3.2 Esquema de la planta experimental en laboratorio	44
Figura 3.3 Generador de ozono modelo Clear Water CD10/AD.....	46
Figura 3.4 Cámara de contacto ozono-agua, con cinco compartimentos interiores.....	47
Figura 3.5 Planta experimental de laboratorio	54
Figura 4.1 Oxidación química del agua residual filtrada y sin filtrar.....	58
Figura 4.2 Relación de ozono aplicado, absorbido y disuelto en el agua.....	60
Figura 4.3 Efecto de la dosis de ozono sobre los sólidos suspendidos.....	61
Figura 4.4 Efecto de la dosis de ozono sobre la DQO y DBO5	62
Figura 4.5 Efecto de la dosis de ozono sobre la biodegradabilidad DBO5/DQO	62
Figura 4.6 Efecto de la dosis de ozono sobre el Factor de oxidación	63
Figura 4.7 Monitoreo de la concentración de biomasa en los reactores biológicos	69
Figura 4.8 Monitoreo de la eliminación de DQO en los reactores biológicos	70
Figura 4.9 Monitoreo del consumo específico de oxígeno (RE) en los reactores biológicos	70
Figura 4.10 Monitoreo del índice volumétrico de lodos (IVL) en los reactores biológicos	71
Figura 4.11 Monitoreo de la velocidad de sedimentación (Vs) en los reactores biológicos ...	72
Figura 4.12 Eficiencia de eliminación de DBO5 vs. F/M en los reactores biológicos	74
Figura 4.13 Eficiencia de eliminación de DBO5 vs. θ_x en los reactores biológicos.....	74
Figura 4.14 Eficiencia de eliminación de DQO vs. F/M en los reactores biológicos.....	75
Figura 4.15 Eficiencia de eliminación de DQO vs. θ_x en los reactores biológicos	76
Figura 4.16 Eliminación de COT vs. F/M en los reactores biológicos	78
Figura 4.17 Eliminación de COT vs. θ_x en los reactores biológicos.....	78
Figura 4.18 Grado de oxidación en los reactores biológicos	80
Figura 4.19 Correlación de IVL y Vs con F/M para los reactores biológicos	81
Figura 4.20 Efecto de la carga orgánica en el consumo específico de oxígeno.....	83

Figura 4.21 Efecto del tratamiento en la concentración de nitratos	83
Figura 4.22 Efecto del tratamiento en la concentración de nitrógeno orgánico	84
Figura 4.23 Efecto del tratamiento en la concentración de nitrógeno amoniacal.....	85
Figura 4.24 Inhibición por toxicidad en las cuatro etapas	87
Figura 4.25 Estimación de los parámetros bioestequiométricos Y_x , K_m en base DQO	89
Figura 4.26 Estimación de los parámetros bioestequiométricos Y_x , K_m en base DBO ₅	90
Figura 4.27 Estimación de los parámetros bioestequiométricos a , b en base DQO	94
Figura 4.28 Estimación de los parámetros bioestequiométricos a , b en base DBO ₅	95
Figura 4.29 Estimación de coeficientes cinéticos (Grau) k en base DBO ₅	98
Figura 4.30 Estimación de coeficientes cinéticos (Grau) k en base DQO	98
Figura 4.31 Estimación de coeficientes cinéticos (Monod) en base DBO ₅	100
Figura 4.32 Estimación de coeficientes cinéticos (Contois) en base DBO ₅	101
Figura 4.33 Efecto del tratamiento en los sólidos suspendidos	103
Figura 4.34 Diferencia de colores en los efluentes	104

RESUMEN

Actualmente el tratamiento de aguas residuales mediante el proceso de lodos activados presenta problemas derivados del incremento del caudal de los afluentes a las plantas de tratamiento que sobrepasan los límites máximos para los que fueron diseñados. Adicionalmente las descargas industriales contienen compuestos que no son susceptibles al tratamiento convencional y provocan una reducción en la eficiencia de los tratamientos biológicos y/o un aumento en los costos de tratamiento. Por esto es necesario estudiar la incorporación de tecnología nueva a las plantas existentes que mejore la eficiencia de sus tratamientos.

Buscando obtener una mayor eficiencia del tratamiento convencional por lodos activados, considerando las problemáticas actuales, esta tesis evalúa el pretratamiento químico del agua residual mediante la ozonación a diferentes dosis. Se pretende complementar los estudios previos en un sistema integrado ozono-lodos activados operando a flujo continuo, analizando el efecto de la preozonación en la toxicidad, en las características de sedimentación, en los sólidos suspendidos, en la transformación y asimilación de las especies nitrogenadas, en la eliminación del carbono orgánico, y en el estado de oxidación promedio.

Los experimentos de este estudio, se realizaron a flujo continuo en una planta de tratamiento a escala de laboratorio, con agua residual de origen doméstico proveniente del afluente a la planta de tratamiento del ITESM, Campus Monterrey.

El pretratamiento químico (ozonación a DA y DB), disminuyó la toxicidad, aumentó la biodegradabilidad (DBO₅/DQO) y redujo la concentración de sólidos suspendidos del agua residual, mejorando el funcionamiento del posterior tratamiento biológico por lodos activados. En el rango estudiado, a mayor dosis de ozono se mantiene esta tendencia pero con diferencias más notorias.

En los reactores preozonados, sus efluentes mostraron menor toxicidad, menor concentración de sólidos suspendidos, y mejores características organolépticas (transparentes y sin olor característico), resultados de un tratamiento biológico más eficiente y con mayores eliminaciones de DBO₅, DQO, y COT.

Se evidenció que la ozonación cambia a las especies nitrogenadas, oxidando en mayor proporción el nitrógeno amoniacal (76%) y parcialmente el nitrógeno orgánico (28%), convirtiéndolos en nitrato, por lo que los reactores preozonados presentan menor grado de nitrificación biológica. El alto contenido de nitratos en los efluentes de los reactores preozonados favorece la denitrificación biológica al posibilitar una menor tasa de recirculación del efluente como es común en los sistemas convencionales.

La relación DQO/COT y el estado de oxidación (OX) mostraron que los efluentes de los reactores preozonados tienen un mayor grado de transformación de la materia orgánica.

Los sistemas integrados ozono-lodos activados presentan mejores características de sedimentación en los reactores biológicos, por lo que los sedimentadores secundarios de los sistemas preozonados podrían tener menores tiempos de residencia o menores dimensiones, reflejando menos costos de inversión y mantenimiento.

Los reactores biológicos preozonados mantienen la misma eficiencia de tratamiento en términos de DBO₅ y DQO con mayores cargas orgánicas, lo que representa disminuir el volumen de los reactores o el tiempo de residencia hidráulico.

La estimación de costos considerando las características de la planta de tratamiento del ITESM con un excedente de flujo del 30% (caso 3 de la sección 4.6), muestra de acuerdo al valor actual de costos (VAC) que la implementación de la preozonación con DB es más recomendable respecto a un tratamiento individual por lodos activados, para horizontes de proyecto menores a 10 años.

Las bajas eficiencias energéticas de los generadores de ozono y los altos costos de la energía eléctrica hacen que este sistema integrado presente costos de operación elevados, sin embargo por otro lado este tratamiento integrado presenta ventajas económicas respecto a menores tiempos de residencia, efluentes de mayor calidad, menor producción de lodos, y minimización del desarrollo de olores.

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Antecedentes

Hasta hace relativamente poco tiempo, el vertido a los cauces públicos de las aguas residuales, sin depurar o insuficientemente tratadas, era admitido por la mayoría de los gobiernos. Hoy en día, debido al aumento del volumen de las aguas residuales y al elevado nivel de contaminantes, el tratamiento de todos los vertidos es imprescindible, debiéndose cumplir una legislación cada vez más exigente en cuanto a la calidad de las aguas vertidas.

Se estima que un litro de agua no tratada dispersa en el ambiente, contamina ocho litros de agua pura. Con el fin de resolver estos problemas medio-ambientales, se están estudiando y desarrollando recientemente nuevas tecnologías para reducir al mínimo la contaminación de las aguas. Estas tecnologías utilizan procedimientos físicos, químicos y biológicos, así como combinaciones de ellos, los cuales se llevan a cabo en las plantas de tratamiento de aguas residuales (García R., 2000).

El tratamiento de aguas residuales mediante procesos biológicos especialmente el tratamiento por lodos activados, ha sido aplicado desde hace aproximadamente un siglo de manera satisfactoria, sin embargo actualmente estos procesos presentan variadas problemáticas derivadas de un constante crecimiento urbano e industrial. Como consecuencia de este crecimiento los flujos de los afluentes a las plantas de tratamiento se incrementan sobrepasando los límites máximos para los que fueron diseñados. Además la mayoría de las descargas industriales no son tratadas en la propia industria y son vertidas en cursos de agua que terminan en plantas de tratamiento convencionales. Adicionalmente se presenta la problemática de la naturaleza cambiante de las aguas residuales, producto de que cada año se sintetizan compuestos nuevos, haciendo que el agua residual se caracterice por tener compuestos poco o nada biodegradables y tóxicos que son inhibidores del crecimiento microbiano. Por lo anterior las plantas de tratamiento por lodos activados reducen su eficiencia y/o elevan sus costos de tratamiento.

Con el objetivo de resolver las problemáticas actuales, esta tesis propone la integración de un tratamiento químico previo al tratamiento biológico, buscando una degradación parcial de los contaminantes presentes en el agua residual para aumentar la biodegradabilidad de los mismos, reduciendo su toxicidad o carácter inhibitorio.

En esta Introducción, se realiza una descripción de los tratamientos generales a los que se someten las aguas residuales, haciendo especial hincapié, por su conexión con este trabajo, en los métodos biológicos y de oxidación química, así como su integración químico-biológicos. Por último, se revisan los trabajos previos de investigación sobre la depuración de aguas residuales utilizando el proceso combinado ozono-lodos activados.

1.2 Tratamiento de aguas residuales

Los objetivos de los procesos de tratamiento de aguas residuales son: la reducción del contenido orgánico, la remoción de nutrientes y la remoción o inactivación de organismos patógenos, que producen la contaminación de éstas aguas. Para conseguir estos objetivos, se deben llevar a cabo diferentes métodos individuales que se pueden combinar para dar lugar a diversos niveles de tratamiento de las aguas residuales.

Los tratamientos a que se someten las aguas residuales pueden dividirse en tratamientos primarios o físicos, secundarios o biológicos y terciarios o químicos. Además, suelen tener un tratamiento previo cuyo objetivo es eliminar por medios mecánicos, cuerpos de gran tamaño que podrían dañar instalaciones o conducciones posteriores de la planta (Ramalho, 1983).

El tratamiento químico es un proceso que puede llevarse a cabo incluso antes del tratamiento biológico como una preoxidación, cuando el agua residual es poco susceptible a la degradación biológica por contener compuestos tóxicos y refractarios, generadores de condiciones inhibitorias.

A continuación se explican de manera general los procesos biológicos y específicamente el tratamiento por lodos activados, así como sus problemas actuales.

1.3 Procesos biológicos

El tratamiento biológico del agua residual consiste básicamente en aclimatar una flora bacteriana (biomasa), para que utilice la materia orgánica como alimento (substrato), convirtiéndola en gases, que escapan a la atmósfera y en tejido celular de las bacterias, que puede ser removido por sedimentación (Rigola, 1989).

Los microorganismos, compuestos principalmente por bacterias, eliminan la DBO carbonosa, coagulan los sólidos coloidales no sedimentables y estabilizan la materia orgánica. Dependiendo del tipo de biomasa aclimatada, se trata de un *proceso aerobio* cuando los microorganismos utilizan una aportación suficiente de oxígeno molecular para sobrevivir y satisfacer sus necesidades energéticas, y se considera un *proceso anaerobio* cuando los microorganismos generan energía por fermentación y solo pueden existir en un medio caracterizado por la ausencia de oxígeno. Además, se trata de un *proceso facultativo* cuando los microorganismos se desenvuelven tanto en ambientes anaerobios como aerobios. Existen también *procesos anóxicos* en los cuales los microorganismos utilizan para respirar compuestos que contienen oxígeno como el nitrato o el nitrito.

Los microorganismos para poder reproducirse y funcionar de manera correcta necesitan: 1) una fuente de energía (luz o reacciones químicas de oxidación), 2) carbono para la síntesis de materia celular nueva y 3) elementos inorgánicos (nutrientes) como nitrógeno, fósforo, azufre, potasio, calcio y magnesio.

Las bacterias pueden ser consideradas como representativas de los microorganismos presentes en los procesos biológicos y están conformadas en un 80% por agua y en un 20% por materia seca, de la que el 90% es materia orgánica y el 10% es inorgánica. La composición típica de una bacteria tiene un 50% de carbono, 20% de oxígeno, 14% de nitrógeno, 8% de hidrógeno, 3% de fósforo, y en menor porcentaje otros compuestos. Todos estos elementos deben proceder del medio ambiente en el que se desarrolla la bacteria, la falta de cualquiera de ellos limitará el crecimiento celular, reflejando alteraciones en la actividad microbiana y finalmente afectando la eficiencia del proceso (Metcalf & Eddy, 2000).

1.3.1 Lodos activados

Consiste en un reactor que contiene un cultivo bacteriano aerobio en suspensión, al cual se le suministra oxígeno y agua residual. Los microorganismos degradan la materia orgánica, transformando ésta en dióxido de carbono, agua, células nuevas y otros productos.

Para que esta transformación biológica sea eficiente, deben establecerse las condiciones adecuadas en el reactor para el crecimiento bacteriano, principalmente se deben considerar los siguientes rangos: temperatura 15-31°C; oxígeno disuelto > 1.5 ppm; pH = 6.5-8.0; equilibrio de nutrientes en la proporción DBO:N:P de 100:5:1.

Además se debe evitar la presencia de compuestos tóxicos que generan inhibición biológica, como los metales pesados (Cd, Cu, Cr, Hg, Ni, Pb y otros), así como cianuros, fenoles y aceites (Arundel, 2002).

Las plantas de tratamiento por lodos activados son diseñadas considerando principalmente la caracterización del agua residual a ser tratada, el flujo de agua residual, las exigencias establecidas en las normas, condiciones ambientales y económicas. Además se considera el tipo de actividad microbiana para lo cual se estiman los parámetros bioestequiométricos y cinéticos.

Los problemas actuales que derivan en una menor eficiencia de tratamiento en este tipo de plantas son producto de afluentes con presencia de compuestos tóxicos, refractarios (inhibidores biológicos), poco biodegradables (bajas relaciones DBO₅/DQO). Además, el incremento del flujo hidráulico en los afluentes sobrepasando el límite para el que fueron diseñados, hace que se disminuyan los tiempos de residencia reflejando una menor eliminación del material orgánico con efluentes que no cumplen las normas ambientales.

1.3.2 Condiciones inhibitoras en el tratamiento biológico

La inhibición se presenta generalmente cuando la actividad microbiana se ve disminuida en su capacidad de asimilación o biodegradación, debido a diversos factores como condiciones

ambientales no adecuadas, presencia de compuestos tóxicos, recalcitrantes o sustrato bajo en compuestos orgánicos y nutrientes.

La toxicidad en el tratamiento biológico puede ser causada por la presencia de: 1) Sustancias orgánicas, como el fenol, que es tóxico en altas concentraciones pero biodegradable en bajas concentraciones; 2) Metales pesados como el níquel, el manganeso, el plomo, el cromo, el cadmio, el cinc, el cobre, el hierro y el mercurio, que tienen un umbral tóxico dependiendo de las condiciones de operación; 3) Sales inorgánicas y amoníaco, que producen retardación a elevadas concentraciones.

En general las aguas residuales con mayor toxicidad presentan bajas tasas de reacción, como se puede ver en la Tabla 1.1 (Eckenfelder, 2000).

Tabla 1.1 Tasas de reacción para aguas residuales industriales.

Característica del agua residual	$K_{20^{\circ}\text{C}}$ (día ⁻¹)
Fácilmente degradable (proceso de alimentos, cervecería)	16 - 30
Moderadamente degradable (petróleo, pulpa y papel)	8 - 15
Poco degradable (sustancias químicas, textiles)	2 - 6

En condiciones inhibitorias por toxicidad, generalmente se presenta una disminución en el consumo específico de oxígeno, síntoma de una menor biodegradabilidad en los compuestos. También es importante tomar en cuenta que algunos compuestos orgánicos no degradables de alto peso molecular se acumulan en los procesos de tratamiento biológico aún después de ser expuestos a períodos prolongados de aireación, dando como resultado condiciones de inhibición y problemas posteriores en la etapa de disposición de lodos (Eckenfelder, 2000, Scott y Ollis, 1995).

Igualmente se dan escenarios inhibidores cuando la temperatura está fuera del rango 15~31°C, el pH no es el adecuado (fuera del rango 6.5~8), el oxígeno disuelto es menor a 1.5 ppm o la cantidad de nutrientes no es la requerida.

Las condiciones inhibitorias disminuyen la eficiencia del tratamiento por los lodos activados. Así mismo influyen negativamente en las características de sedimentación, medidas con la

velocidad de sedimentación y el índice volumétrico de lodos. Además en estas condiciones los microorganismos son menos robustos y más susceptibles al colapso del sistema.

Para disminuir el efecto adverso de estas condiciones, es importante considerar la aclimatación de los microorganismos a cierto tipo de agua residual y a las condiciones ambientales. Se busca que una vez aclimatados el agua residual mantenga sus características dentro de cierto rango, sin embargo debido al constante crecimiento urbano e industrial, y a la presencia de nuevos compuestos tóxicos esta aclimatación puede llevar un tiempo considerable o incluso no darse.

Buscando eliminar o disminuir la inhibición biológica se integran tratamientos que complementan a los sistemas de lodos activados. Los complementos económicamente más viables son la oxidación química y la adsorción con carbón activado (Karrer et al, 1997), que mejoran la biodegradabilidad y disminuyen la presencia de compuestos tóxicos en los afluentes a los reactores biológicos, dando como resultado una mejora de la actividad biológica con mayores velocidades de reacción, con una mayor eficiencia de eliminación de materia orgánica y mejores características de sedimentación.

El presente estudio se concentra en la oxidación química mediante el pretratamiento con ozono como complemento del tratamiento por lodos activados.

1.3.3 Influencia del flujo hidráulico en los procesos biológicos

Los procesos biológicos como el de lodos activados requieren de cierto tiempo de residencia celular o carga orgánica, de acuerdo al flujo y caracterización del agua residual que traten, y tomando en cuenta el tipo de microorganismos que intervengan en el proceso. Por ello las plantas de tratamiento por lodos activados tienen tiempos de residencia y volúmenes de reactores preestablecidos para lograr efluentes de características acordes a lo indicado en las normas.

Sin embargo debido al crecimiento urbano e industrial reflejado en un mayor flujo del afluente que sobrepasa el límite máximo de diseño, las plantas existentes se ven en la necesidad de disminuir el tiempo de residencia (haciendo menos eficiente el proceso

biológico), o construir un nuevo tren de tratamiento (aumento de costos de operación e inversión).

Al aumentar el flujo de agua residual se incrementa también la carga orgánica en los reactores, sobrepasando la carga orgánica óptima para la que fueron diseñados en un principio. A valores altos de carga orgánica $F/M > 0.6$, predominan microorganismos de tipo filamentoso, que no tienen buenas características de sedimentación, porque permanecen en suspensión casi indefinidamente, disminuyendo la eficiencia del tratamiento respecto a los sólidos suspendidos presentes en el efluente (Ramalho, 1983).

Por esto actualmente se estudian diversos sistemas complementarios, de los cuales la oxidación química con ozono como pretratamiento a los lodos activados resulta una alternativa que incrementa la capacidad del flujo a tratar manteniendo la misma eficiencia respecto a la calidad de los efluentes.

1.4 Oxidación Química

Los objetivos de la oxidación química son diversos: oxidación de sustancias minerales, mejora de caracteres organolépticos (color, olor, sabor), oxidación de materia orgánica, además de desinfección, que tiene por finalidad la destrucción de los gérmenes patógenos presentes en el agua residual.

La oxidación química como pretratamiento de procesos biológicos, es aplicada en situaciones donde los compuestos orgánicos son no biodegradables (refractarios o recalcitrantes), tóxicos, o inhibitorios al crecimiento microbial, cambiando la estructura de estos compuestos (rompimiento de enlaces) y mejorando las características del agua residual para su posterior tratamiento biológico (aumento de la actividad enzimática y mejora de los mecanismos de transporte celular). Su uso también es efectivo para la destrucción de muchos componentes inorgánicos.

La oxidación química se refiere al uso de agentes oxidantes como los mostrados en la Tabla 1.2, sin requerir de la presencia de microorganismos para que la reacción proceda.

Tabla 1.2 Potenciales de reducción de diferentes oxidantes químicos.

Especie	E° (Volts)	E°/E°(Cl ₂)
Flúor	3.06	2.25
Radical hidroxilo	2.80	2.06
Átomo de oxígeno	2.42	1.78
Ozono	2.08	1.53
Peroxido de hidrógeno	1.78	1.31
Permanganato de potasio	1.70	1.25
Ácido hipocloroso	1.49	1.10
Cloro	1.36	1.00
Dióxido de cloro	1.27	0.93
Oxígeno	1.23	0.90

Los procesos individuales de oxidación química presentan costos de inversión 5 a 20 veces mayores que los procesos individuales de oxidación biológica, y respecto a los costos de operación son 3 a 10 veces mayores (Scott et al, 1996). Por ello su uso está sujeto a la integración con procesos biológicos, buscando mantener un balance económico entre los procesos y minimizando la cantidad de oxidante requerido.

A continuación, se exponen las generalidades y características del agente oxidante utilizado en esta investigación, el ozono.

1.4.1 Ozono

Es una forma alotrópica del oxígeno, con una molécula muy inestable de corta vida media. Tiene un elevado potencial de reducción, 1.53 veces mayor al del cloro. Sus propiedades físico-químicas se presentan en la Tabla A.1 del Anexo 1.

Se puede producir artificialmente mediante un generador de ozono aplicando una descarga eléctrica a una corriente de aire seco u oxígeno. El generador de ozono produce una mezcla ozono-aire conteniendo de 1% a 4% de ozono en peso (Liu & Liptak, 2000).

En el tratamiento de las aguas residuales el ozono tiene una serie de aplicaciones, entre las que destacan la desinfección, la reducción de DBO₅ y DQO, la reducción de color y olor y la

disminución de turbidez. De todas estas aplicaciones, la que goza de un mayor interés, además de como agente desinfectante, en clara competencia con el cloro, es la de reducción de DBO_5 y DQO. A causa de la inestabilidad inherente a la estructura de su molécula, aún en pequeñas concentraciones, es capaz de producir una serie de reacciones casi instantáneas cuando entra en contacto con sustancias oxidables. De esas sustancias, los compuestos que reaccionan mejor con el ozono son algunos iones inorgánicos (Fe_2^+ , Mn_2^+ , etc.) y especialmente los compuestos orgánicos (Rice y Browning, 1981).

La ozonación es un proceso de oxidación avanzada por incluir la formación de radicales hidroxilo (OH^*) que presentan un potencial de reducción aún mayor al del ozono. Es un tratamiento versátil para técnicas combinadas, por producir aldehídos, cetonas y/o ácidos carboxílicos que son compuestos fácilmente biodegradables en tratamientos biológicos posteriores (Rice et al, 1986). Además la acción del ozono elimina contaminantes que no pueden ser degradados completamente por otros tratamientos, entre ellos se pueden destacar los pigmentos naturales y sintéticos, fenoles, cianuros, detergentes, pesticidas, trihalometanos (T.H.M.), metales pesados (Fe, Mn, Cd, Ni, Co, Zn, Tl, etc.) (Doménech et al, 1995).

Los efectos del ozono sobre el medio ambiente son esencialmente beneficiosos. Existe información de que el ozono puede ser un tóxico agudo para la vida acuática, no obstante dado que el ozono se disipa muy rápidamente, no es de esperar que exista cantidad alguna de ozono residual en el efluente. Algunas investigaciones concluyen que el ozono puede producir algunos compuestos tóxicos mutagénicos o carcinógenos, no obstante estos compuestos son inestables y su presencia en el agua ozonada solo se prolongaría por espacio de unos minutos, por lo que no es de suponer que estos compuestos estén presentes al momento de la descarga a los cuerpos receptores (Metcalf & Eddy, 2000).

Por lo anterior la ozonación como pretratamiento de aguas residuales ha sido estudiada en los últimos años, buscando mejorar la susceptibilidad del agua residual a un posterior tratamiento biológico a través de sistemas integrados químico-biológicos.

1.5 Integración de sistemas químico-biológicos

Los procesos de oxidación química en el tratamiento de aguas residuales son muy valiosos en la eliminación de compuestos tóxicos e inhibidores, sin embargo una total mineralización mediante este proceso es muy costosa. Por otro lado los tratamientos biológicos son realmente muy económicos y fiables, pero existen sustancias que estos tratamientos son incapaces de tratar. Por lo que una integración de ambos sistemas puede significar una alternativa de optimización en el tratamiento, además de ser una opción económica para la degradación orgánica de aguas residuales tóxicas (Marco et al, 1997).

En estos casos de integración la oxidación química debe ser parcial, haciendo a los contaminantes más susceptibles al subsiguiente tratamiento biológico. La oxidación puede ser caracterizada por la extensión de la degradación, que puede llegar a los siguientes niveles: (Eckenfelder, 2000).

- *Degradación primaria:* Ocurre un cambio estructural en el compuesto original, resultando la biodegradabilidad mejorada.
- *Degradación aceptable:* Ocurre un cambio estructural en el compuesto original, hasta que la toxicidad es reducida.
- *Degradación última:* Cuando se da la mineralización a CO_2 , H_2O y otros.

Debido a los altos costos de la oxidación química, se busca que la dosis del oxidante sea menor a la requerida para el nivel de degradación primaria. De esta manera la integración de sistemas químico-biológicos, con oxidación química utilizada como pretratamiento de aguas residuales difíciles, puede ser considerada como una alternativa de tratamiento.

Los altos costos en la generación de ozono hacen que se estudien bajas dosis de ozono como pretratamiento de agua residual que sean efectivas en la transformación y eliminación de sustancias tóxicas o refractarias (Gilbert, 1987; Marco et al, 1997; Wang et al, 1994). Estas dosis dependerán del tipo de agua residual, del tipo de microorganismos de los reactores y de la calidad del efluente que se busque.

Además Ledakowicz et al, (1998) menciona que la razón de biodegradación DBO_5/DQO para aguas residuales municipales generalmente es de 0.4~0.5 y por eso el interés en los

procesos de oxidación química en los tratamientos de aguas residuales doméstico-industriales con el fin de incrementar esta razón, considerando que aguas residuales con valores de DBO_5/DQO menores a 0.3 son catalogadas como no aptas para un proceso biológico.

El presente estudio evaluará el funcionamiento de un sistema integrado ozono-lodos activados.

1.6 Estudios previos de integración ozono-lodos activados

Se realizó una revisión bibliográfica sobre trabajos de tratamiento de aguas residuales mediante sistemas integrados ozono-lodos activados. A continuación se presentan los estudios que se consideran están más relacionados a la presente investigación.

Algunas aplicaciones con aguas residuales provenientes de la industria textil (Ledakowicz, 1998), lixiviados en rellenos sanitarios y fábricas de papel (Baig y Liechti, 2001), destilados de vinos (Beltrán et al, 2001), industria petroquímica (Lin et al, 2001), entre otros, muestran el incremento en la biodegradabilidad de los efluentes y aumento de las eficiencias globales del posterior tratamiento biológico.

Una experimentación comparativa que hizo Gilbert (1987) en 28 compuestos aromáticos substituidos, manteniendo la misma secuencia de pretratamiento de ozonación y lodos activados, logró en todos los casos incrementar la biodegradabilidad (DBO_5/DQO).

García Rodríguez (2000), realiza un estudio comparativo a nivel laboratorio, de tratamiento de aguas residuales provenientes de industrias oleícolas, mediante lodos activados, con y sin preozonación. El uso de ozono aumentó el coeficiente de rendimiento celular (Y_x) de 0.082 a 0.214 mg SSV/mg DQO, al igual que incrementó el coeficiente cinético endógeno (K_m). Además se observó una mayor biodegradabilidad (DBO_5/DQO).

De igual manera, un estudio a nivel laboratorio de Rivas et al (2000), concluye que la integración de ozonación-biodegradación aerobia en el tratamiento de aguas residuales que provienen de industrias oleícolas (olivo) y aguas domésticas, es una tecnología conveniente

para purificar este tipo de afluentes. Con una dosis de 45 mg O₃/lt por un periodo de 35 minutos disminuyó el pH, disminuyó el contenido fenólico y se incrementó la biodegradabilidad.

Un estudio a nivel laboratorio de ²Beltran, F. et al (2000) utilizando agua residual de origen agroindustrial-doméstica, reporta resultados comparativos para tratamientos de lodos activados con y sin preozonación, ver Tabla 1.3. La preozonación fue realizada mediante un sistema de recirculación de agua residual. Este estudio revela que la preozonación favorece a la remoción de materia orgánica mediante un incremento de la velocidad máxima de crecimiento microbial μ_{max} , y un decremento en el efecto inhibitorio en los microorganismos. Los valores experimentales calculados de “b” fueron bajos por lo que el estudio consideró el valor teórico de 1.42 mg O₂/mg SSV para la consistencia de los datos experimentales.

Tabla 1.3 Coeficientes biocinéticos de agua residual agroindustrial-doméstica*.

Tratamiento	k mg DQO/(mg SSV día)	α mg DQO/mg SSV	Y _x mg SSV/mg DQO	K _m 1/día	a mg O ₂ /mg DQO	b K _m mg O ₂ /(mg SSV día)	b mg O ₂ /mg SSV
Lodos activados	1.99	1.04	0.41	0.05	0.41	0.04	0.74
Ozonación - Lodos activados	2.64	0.33	0.43	0.09	0.56	0.06	0.61

* Modelo cinético de Contois: $U = \frac{k S}{\alpha X + S}$; pH = 5-6 ; Dosis de ozono = 200 mg O₃/ lt de agua residual.

* Biodegradabilidad : Antes de ozonación (DBO₅/DQO)_i = 0.58, después de ozonación (DBO₅/DQO)_f = 0.67

Otro estudio a nivel laboratorio de ³Beltran, F. et al (2000), referente a un tratamiento integrado ozono-lodos activados de agua residual de origen doméstico, reporta resultados comparativos favorecedores para el proceso con preozonación, ver Tabla 1.4.

Tabla 1.4 Coeficientes biocinéticos de agua residual doméstica*.

Tratamiento	k mg Substrato/(mg SSV día)	Y _x Mg SSV/mg DBO ₅	K _m 1/día	a mg O ₂ /mg Substrato	b K _m mg O ₂ /(mg SSV día)	b mg O ₂ /mg SSV
Lodos activados	2.21 _{DQO} 2.33 _{DBO₅}	0.58	0.097	0.58 _{DQO} 0.72 _{DBO₅}	0.043	0.45
Ozonación - Lodos activados	3.67 _{DQO} 3.55 _{DBO₅}	0.69	0.106	0.49 _{DQO} 0.57 _{DBO₅}	0.087	0.82

* Modelo cinético de Pseudo primer orden: $U = \frac{k S}{S_0}$; pH = 7-8 ; Dosis de ozono = 40 mg O₃/ lt de agua residual.

* Biodegradabilidad : Antes de ozonación (DBO₅/DQO)_i = 0.57, después de ozonación (DBO₅/DQO)_f = 0.69

En los dos últimos estudios mencionados se puede concluir que la preozonación influyó positivamente en la biodegradabilidad (DBO_5/DQO), la velocidad de consumo de sustratos (k), el rendimiento de la biomasa (Y_x), el coeficiente de decaimiento endógeno (K_m), y la eficiencia de eliminación en términos de DBO_5 y DQO .

Otro estudio llevado a cabo por Ríos (2005) a nivel de laboratorio operando en sistema "semibatch", muestra que al preozonar agua residual de origen industrial-doméstico es posible aumentar el flujo al sistema de tratamiento, conservando la misma eficiencia de eliminación en términos de DBO_5 y de DQO . Presenta los siguientes resultados:

Tabla 1.5 Coeficientes biocinéticos de agua residual industrial-doméstica.*

Tratamiento	k mg DQO/(mg SSV-día)	α mg DQO/mg SSV (inhibición)	Y_x mg SSV/mg sustrato	Y_{obs}^t mg SSV/mg DQO	K_m 1/día	a mg O ₂ /mg sustrato	b K_m mg O ₂ /(mg SSV-día)	b mg O ₂ /mg SSV
Lodos activados	3.75	1.07	0.44 _{DQO} 0.72 _{DBO5}	0.29	0.059 _{DQO} 0.063 _{DBO5}	0.39 _{DQO} 0.63 _{DBO5}	0.090 _{DQO} 0.091 _{DBO5}	1.51 _{DQO} 1.44 _{DBO5}
Ozonación - Lodos activados	4.30	0.86	0.46 _{DQO} 0.51 _{DBO5}	0.26	0.083 _{DQO} 0.066 _{DBO5}	0.44 _{DQO} 0.49 _{DBO5}	0.106 _{DQO} 0.126 _{DBO5}	1.27 _{DQO} 1.90 _{DBO5}

* Modelo cinético de Contois: $U = \frac{k S}{\alpha X + S}$; pH = 7~8; Dosis de ozono = 27.1 mg O₃/lt de agua residual.

* Biodegradabilidad : Antes de ozonación (DBO_5/DQO)_i = 0.52, después de ozonación (DBO_5/DQO)_f = 0.70

^t Valor de Y_{obs} para un tiempo de residencia hidráulico $\tau = 15$ hr y tiempo de residencia celular $\theta_x = 9$ días.

De la Tabla 1.5 se deduce que el pretratamiento con ozono aumentó la biodegradabilidad (DBO_5/DQO), incrementó la velocidad de consumo de sustratos (k), disminuyó el rendimiento neto de biomasa (Y_{obs}), y aumentó el coeficiente de decaimiento endógeno (K_m).

Los últimos tres estudios fueron realizados con diferentes tipos de agua residual y a diferentes dosis de ozono, y sus parámetros bioestequiométricos (k , K_m) muestran las mismas tendencias en los sistemas integrados, sin embargo para la producción neta de biomasa (Y_x), para el requerimiento de oxígeno para la producción de energía (a) y para el requerimiento de oxígeno para la oxidación de la biomasa (b), no se muestra una dependencia que pueda explicar el incremento o decremento en los sistemas integrados ozono-lodos activados.

1.6.1 Secuencia de operación en tratamientos ozono-lodos activados

Los estudios revisados proponen diferentes esquemas de operación. El primero propone recircular el agua residual entre los dos procesos, repitiendo el ciclo en forma continua (Heinzle et al, 1995). El segundo propone un solo sistema de tratamiento continuo (García Rodríguez, 2000; ⁴Beltran et al, 1999; ¹Rivas et al, 2000). Por último se propone lotes secuenciales con dos a tres repeticiones en sistema “batch” para ambos tratamientos (Kaiser, 1996; Jochismen, 1997; Karrer et al, 1997). Estos tres esquemas lograron eliminar el efecto inhibitor en el agua residual.

Lin et al, (2001) indica que los procesos continuos son superiores a los procesos secuenciales por lotes, en términos de un menor consumo de ozono por materia orgánica eliminada. Sin embargo, la adaptación progresiva de los microorganismos en el proceso biológico respecto a los productos de oxidación es determinante para lograr reducir la cantidad de ozono aplicado.

1.7 Justificación

Mediante esta tesis se pretende complementar los estudios previos, evaluando el sistema integrado ozono-lodos activados a flujo continuo, y analizando el efecto de la preozonación a diferentes dosis en la toxicidad, en las características de sedimentación, en la transformación y asimilación de las especies nitrogenadas, en la eliminación del carbono orgánico, y en el estado de oxidación promedio. También se hace un estimado de costos de implementación del pretratamiento con ozono.

Esta tesis busca en el pretratamiento con ozono, una alternativa para mejorar la calidad final del agua tratada, optimizando el funcionamiento en las plantas por lodos activados.

1.8 Objetivos

1.8.1 Objetivo general

Mostrar el efecto de la ozonación en un sistema de tratamiento integrado ozono-lodos activados, mediante la evaluación de resultados obtenidos en una planta experimental de laboratorio. El agua residual tratada es de origen doméstico, proveniente del afluente a la planta de tratamiento del ITESM, Campus Monterrey.

Proporcionar una referencia para considerar y evaluar la integración del pretratamiento con ozono en plantas de tratamiento con lodos activados.

1.8.2 Objetivos específicos

- Analizar la influencia del pretratamiento con ozono a diferentes dosis en la biodegradabilidad DBO_5/DQO del substrato, en los parámetros bioestequiométricos y cinéticos de los reactores biológicos, y en la eficiencia de eliminación de DQO , DBO_5 y COT .
- Determinar el efecto de la ozonación en las características de sedimentación de los lodos activados.
- Determinar y analizar el efecto de la preozonación en el carbono presente en los compuestos orgánicos, a través de la relación DQO/COT y del estado de oxidación.
- Analizar y comparar el efecto de la preozonación en los niveles de toxicidad presentes en los efluentes de cada sistema.
- Estimar los costos de implementación del pretratamiento con ozono.

2. MARCO TEÓRICO

2.1 Características de las aguas residuales

El conocimiento de la naturaleza del agua residual es fundamental para poder realizar trabajos de investigación, diseño y mejora de infraestructura, así como el control del tratamiento. Por esto es necesario obtener las características físicas, químicas y biológicas del agua residual a ser estudiada.

2.1.1 Características físicas del agua residual

Las principales características físicas del agua residual son su contenido de sólidos, distribución de partículas por tamaño, turbiedad, color, olor, y temperatura.

El contenido de sólidos totales del agua residual se define como toda la materia que queda como residuo de evaporación a los 103-105°C. Estos sólidos pueden clasificarse en sólidos suspendidos (no filtrables) y sólidos filtrables. La fracción de sólidos filtrables se componen de sólidos coloidales (partículas entre 0.001 y 1 μm que no pueden ser eliminadas por sedimentación) y sólidos disueltos (moléculas orgánicas e inorgánicas e iones), como se indica en la Figura 2.1 (Metcalf & Eddy, 2000). Cada una de estas categorías puede ser clasificada en función de su volatilidad a 550° \pm 50° C. A esta temperatura la fracción orgánica se oxida formando gas, quedando la fracción inorgánica en forma de ceniza. Debido a lo anterior se habla de sólidos "volátiles", que corresponden a la fracción orgánica de la muestra, y sólidos "fijos" correspondientes a la fracción inorgánica o mineral.

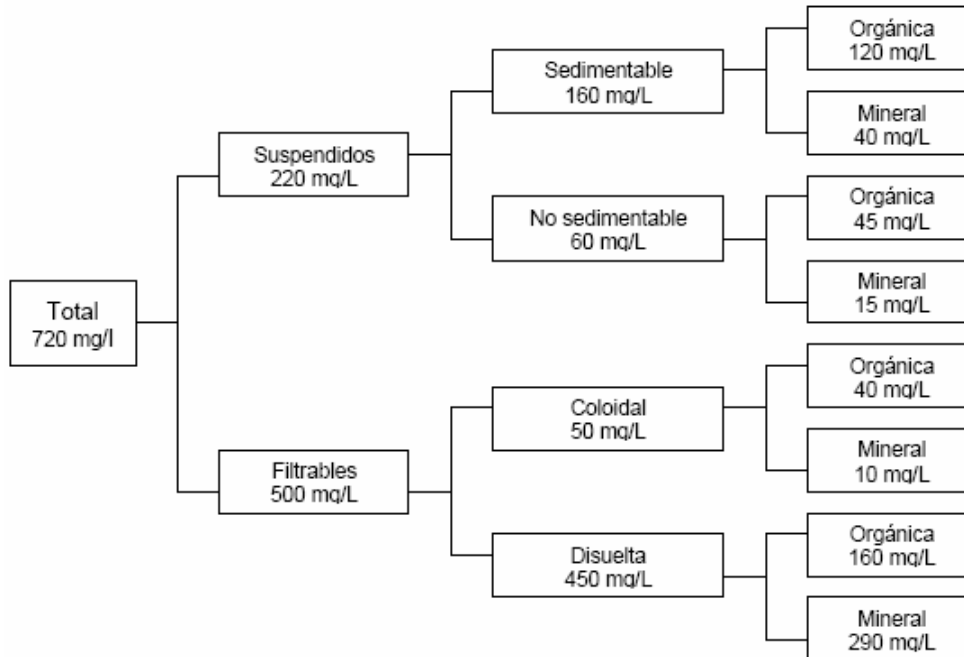


Figura 2.1 Sólidos en aguas residuales de concentración media

La información sobre el tamaño de las partículas sirve para evaluar la eficiencia de los procesos (sedimentación, desinfección). La turbiedad es un parámetro que indica la calidad del agua tratada con relación al material residual en suspensión. El color y olor nos permiten estimar de manera cualitativa la condición general del agua residual. La temperatura del agua residual afecta directamente a las reacciones químicas y sus velocidades de reacción (Crites & Tchobanoglous, 2000).

2.1.2 Características químicas del agua residual

La medición de las características químicas del agua residual es importante para interpretar la concentración de contaminantes orgánicos e inorgánicos en el agua residual.

Materia orgánica

El contenido orgánico puede ser estimado mediante la DBO (demanda bioquímica de oxígeno), DQO (demanda química de oxígeno), y COT (carbón orgánico total) (Eckenfelder, 2000).

La DBO es una medida de la cantidad de oxígeno requerida para la oxidación de materia orgánica biodegradable presente en el agua por la acción bioquímica aerobia. La demanda de oxígeno se debe a tres clases de materiales: 1) carbón orgánico biodegradable usado como fuente de alimento de organismos aerobios; 2) nitrógeno oxidable derivado del nitrito, amoníaco, y compuestos orgánicos de nitrógeno, los cuales sirven de alimento para bacterias específicas (nitrosomonas y nitrobacter); 3) compuestos químicamente degradables como ión ferroso (Fe^{2+}), sulfitos (SO_3^{2-}), y sulfuros (S^{2-}), que son oxidados por el oxígeno disuelto. Para aguas residuales domésticas, casi toda la demanda de oxígeno es dada por la materia orgánica carbonácea. La oxidación bioquímica es un proceso lento, cuya duración es en teoría infinita. En un período de 20 días se completa la oxidación del 95 a 99% de la materia carbonosa, y en los 5 días que dura el ensayo de la DBO_5 se llega a oxidar entre el 60 y 70% (Ramalho, 1983).

La DQO corresponde a la cantidad de oxígeno requerido para oxidar la fracción orgánica de una muestra que es susceptible a la oxidación en una solución ácida de permanganato o dicromato. La DQO del agua residual suele ser mayor que su correspondiente DBO, siendo esto debido al mayor número de compuestos cuya oxidación tiene lugar por vía química frente a los que se oxidan por vía biológica.

El COT es la medida del contenido total de carbono de los compuestos orgánicos presentes. Se refiere a compuestos fijos, volátiles, naturales o sintéticos.

Materia inorgánica

Son varios los componentes inorgánicos de las aguas residuales que tienen importancia para el establecimiento y control de la calidad de las aguas. Sin embargo, los materiales inorgánicos son raramente tratados para su eliminación.

Dentro de éstos componentes se encuentra el ión hidrógeno; los cloruros provenientes de la disolución de suelo y rocas que los contienen; los hidróxidos, carbonatos y bicarbonatos (calcio, magnesio, sodio, potasio o amoníaco) que producen alcalinidad en las aguas; y finalmente nutrientes como el nitrógeno, fósforo y azufre; compuestos tóxicos y metales pesados (Ni, Mn, Pb, Cr, Cd, Zn, Cu, Fe, Hg), (Eckenfelder, 2000).

2.1.3 Características biológicas del agua residual

Son importantes en el control de enfermedades causadas por organismos patógenos, y por el papel activo de las bacterias y otros microorganismos dentro de la descomposición y estabilización de la materia orgánica.

Los principales organismos presentes en aguas residuales son las bacterias, hongos, algas, protozoos, y virus. Los microorganismos presentes en las aguas residuales pueden ser clasificados como eucariotas, eubacterias y arqueobacterias, dependiendo de su estructura celular y del tamaño típico. Las bacterias son organismos unicelulares que pertenecen a los dos últimos grupos mencionados y desempeñan un papel amplio y de gran importancia en los procesos de descomposición y estabilización de la materia orgánica tanto en el marco natural como en las plantas de tratamiento. Los virus no tienen capacidad para sintetizar compuestos nuevos, por ello invaden la célula y reconducen su actividad celular hacia la producción de nuevas partículas virales.

Los organismos patógenos que se encuentran en las aguas residuales pueden proceder de desechos humanos que estén infectados o que sean portadores de una enfermedad determinada. Las principales clases de organismos patógenos presentes en las aguas residuales son las bacterias, los virus, y los protozoos.

2.2 Descripción analítica de los procesos biológicos

Para obtener una descripción analítica de los procesos biológicos se pueden utilizar modelos matemáticos, que permitan el estudio comparativo entre un sistema convencional de lodos activados y un sistema integrado ozono-lodos activados.

En la elaboración de los balances de materia y modelos de la cinética del tratamiento biológico, que se desarrolla en el presente trabajo, se supone que el substrato entrante es soluble y que no contiene sólidos suspendidos. Esta suposición es razonable para el propósito del planteamiento matemático y posteriores análisis comparativos del sistema individual lodos activados con el sistema ozono-lodos activados. No es objetivo de este

trabajo elaborar modelos avanzados como los de la Internacional Association on Water Quality (IAWQ).

Los modelos matemáticos pueden describir la cinética del proceso de lodos activados. Para desarrollar estos modelos es importante describir tres grupos de estudio: (1) Relaciones cinéticas, dan como resultado la velocidad a la cual los microorganismos degradan un sustrato; (2) Balances de materia, dan como resultado la capacidad de producción de biomasa y la utilización de oxígeno en el reactor biológico; (3) Relaciones de condiciones óptimas de sedimentación de lodos, en base a velocidades de sedimentación y/o índice volumétrico de lodos (Ramalho, 1983).

2.2.1 Bioestequiometría

La bioestequiometría nos permite estudiar las relaciones cuantitativas en las reacciones metabólicas, es decir, la relación entre los reactantes y los productos. De este modo, las relaciones molares y másicas de una reacción se pueden obtener al balancear su ecuación.

La actividad metabólica tiene dos tipos de reacción, cada una con sus diferentes partes como se puede ver en la Figura 2.2:

I. Reacción de respiración

- Generación de energía para la célula (Parte degradativa de sustrato)
- Formación de biomasa y productos extracelulares (Parte sintética)

II. Reacción de mantenimiento

- Consumo de material celular, respiración endógena (Parte de mantenimiento)

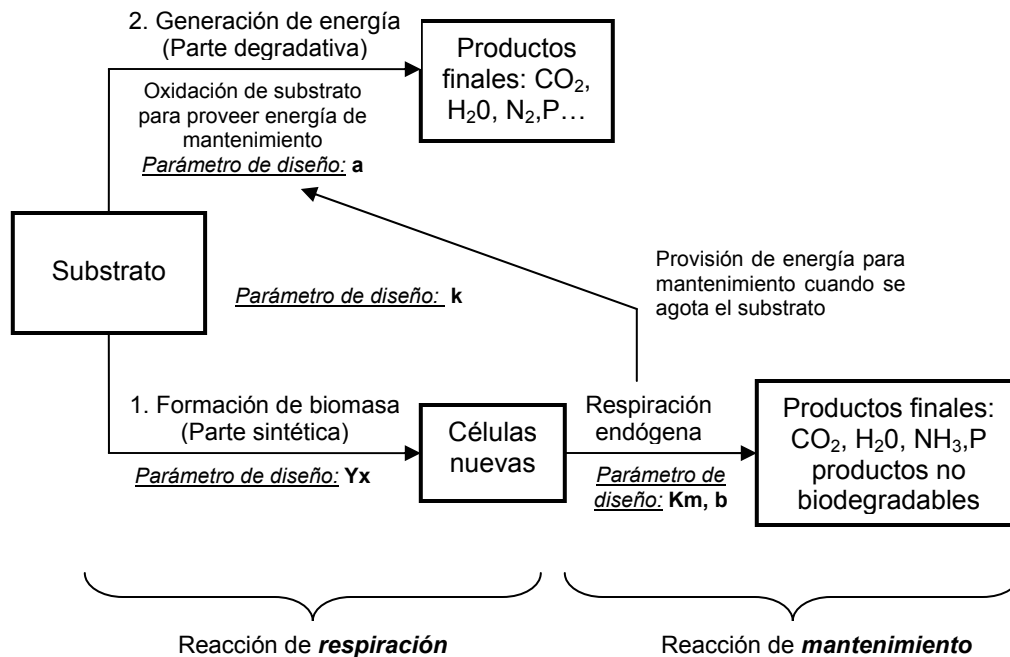


Figura 2.2 Mecanismo aeróbico de degradación biológica (Ramalho, 1983).

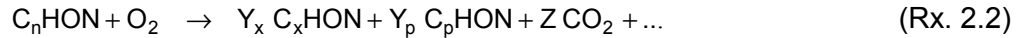
En general, en procesos de degradación aeróbica de substratos orgánicos, aproximadamente 2/3 del substrato removido es oxidado para satisfacer requerimientos de energía, y 1/3 es convertido en biomasa. (Ramalho, 1983).

En presencia de substrato (contaminante), la reacción biológica de respiración, es la que directamente esta ligada a la generación de energía y por lo tanto al crecimiento de la biomasa. En ausencia de substrato, se da la reacción de mantenimiento, en la cual la biomasa se oxida para producir dióxido de carbono, agua y desprender los nutrientes (N, P) que tenía, esta reacción sucede simultáneamente con la de respiración y se asocia al mantenimiento de las funciones vitales.

La reacción de respiración para el caso de un proceso de degradación aeróbico, donde el receptor de electrones (Re-) es oxígeno molecular, tiene una expresión general:



Para un medio aeróbico con remoción carbonácea, y asignando al substrato, biomasa y productos una fórmula general, la anterior reacción se puede escribir como sigue:



Realizando un balance sobre el carbono se obtiene:

$$n = x Y_x + p Y_p + Z \quad (2.1)$$

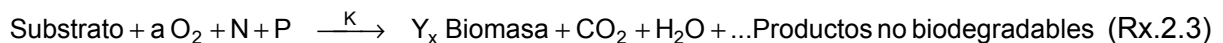
Resultando la identidad:

$$\underbrace{\frac{x Y_x + p Y_p}{n}}_{\text{Fracción sintética}} + \underbrace{\frac{Z}{n}}_{\text{Fracción degradativa}} \equiv 1 \quad (2.2)$$

Así quedan definidas las dos posibles vías por las cuales el contaminante orgánico transita en la respiración aeróbica. La fracción sintética representa la fracción del carbón disponible originalmente y que fue degradado, mostrándose en la reacción biológica como biomasa o como productos extracelulares. La fracción degradativa representa el complemento del carbón original que aparece como dióxido de carbono, puesto que se quemó para producir energía.

En el tratamiento continuo por lodos activados, los procesos de respiración y mantenimiento suceden simultáneamente, por esta razón al expresar la estequiometría biológica, son necesarias ambas reacciones para la contabilidad de las diferentes especies químicas. A continuación se escriben las ecuaciones bioestequiométricas (respiración y mantenimiento), considerando coeficientes estequiométricos y cinéticos. Se representan de manera global los substratos y la biomasa por no conocer la composición para todas las especies (García, J. H., 2005).

Reacción de respiración:



Reacción de mantenimiento:



Los parámetros utilizados en las reacciones son:

- a** = Coeficiente bioestequiométrico del oxígeno utilizado, para la producción de energía, por substrato removido. (mg de O₂ consumidos en la degradación / mg DQO totales degradados).
- b** = Coeficiente bioestequiométrico del oxígeno requerido para llevar a cabo la oxidación de la biomasa. (mg O₂ requeridos / mg de SSV oxidados).
- Y_x** = Coeficiente de producción que relaciona la masa de células formadas y la masa de substrato consumido. (mg de SSV producidos / mg DQO totales degradados).
- k** = Coeficiente cinético de la biodegradación, correspondiente al consumo de substrato, dependiente del orden de la reacción.
- K_m** = Coeficiente cinético de decaimiento microbiano (respiración endógena), correspondiente a la fracción oxidada de la biomasa del reactor, por unidad de tiempo. [mg de SSV oxidados / (mg de SSV en el reactor) (día)].

Relacionando los parámetros se obtiene:

- bK_m** = Oxígeno consumido por unidad de biomasa para mantenimiento, y por unidad de tiempo. [mg de O₂ requeridos/(mg de SSV en el reactor) (día)].
- bY_x** = Fracción del substrato consumido que se transformó en biomasa, expresado como equivalentes de oxígeno. (mg de O₂ consumidos en la fase de síntesis / mg DQO totales degradados).

En términos de estos nuevos coeficientes, la ecuación (2.1) se escribe como:

$$a + bY_x \equiv 1 \quad (2.3)$$

En la última ecuación “a” representa la fracción degradativa y “b Y_x” la fracción sintética. Los términos están expresados como equivalentes de oxígeno. El cumplimiento de esta ecuación es muy importante porque denota consistencia en los datos experimentales obtenidos del proceso de degradación.

Si establecemos a la biomasa de manera simplificada de acuerdo a lo propuesto por Hoover y Porges en 1956, su fórmula es C₅H₇NO₂, así el parámetro “b” puede calcularse como 1.42.

2.2.2 Cinética microbiana

Analizando el caso de sustratos carbonáceos como cedentes de electrones (Ce-), las expresiones de velocidad de reacción en el tratamiento biológico son (Crites & Tchobanoglous, 2000) :

$$\text{Respiración:} \quad r_s = \frac{r_{O_2}}{a} = \frac{r_x}{Y_x} \quad (2.4)$$

$$\text{Mantenimiento:} \quad r_{x,m} = \frac{r_{O_2,m}}{b} = K_m X \quad (2.5)$$

En estas ecuaciones, "r" representa las velocidades de consumo o formación por unidad de tiempo y volumen del sistema de reacción. Los subíndices S, O₂, X y m indican sustrato, oxígeno, biomasa y mantenimiento endógeno, respectivamente. Sin embargo las anteriores ecuaciones no se definen en términos de cantidades medidas como corresponde a una expresión cinética.

Usualmente en los tratamientos biológicos se utilizan modelos cinéticos *agregados* y *no estructurados*, es decir, modelos para los cuales se toma la actividad bacteriana como el promedio de toda la población y además donde el crecimiento del microorganismo esta relacionado a un factor externo, a una cantidad medible, como la concentración de sustrato en el medio acuoso (García, J.H., 1998).

Cinética de respiración

La tasa de crecimiento de las células bacterianas se puede definir según el modelo de Malthus, con la siguiente relación (Metcalf & Eddy, 2000):

$$r_x = \mu X \quad (2.6)$$

Donde: r_x = velocidad de crecimiento bacteriano, (masa / unidad de volumen · tiempo)

μ = velocidad específica de crecimiento, (tiempo⁻¹)

X = concentración de microorganismos, (masa / unidad de volumen)

Relacionando las ecuaciones 2.4 y 2.6, se obtiene la velocidad de consumo de sustrato:

$$r_s = (\mu X) / Y_x \quad (2.7)$$

Generalmente los modelos cinéticos tienen una relación de $\mu = \mu_{\max} \phi(S, K_S, \dots)$, por lo que se puede definir: (Grady et al, 1999).

$$k = \frac{\mu_{\max}}{Y_x} \quad (2.8)$$

Donde: k = velocidad máxima específica de consumo de sustrato

μ_{\max} = velocidad máxima específica de crecimiento, (tiempo^{-1})

K_S = constante de saturación, (masa / unidad de volumen)

S = concentración de sustrato, (masa / unidad de volumen)

Utilizando las ecuaciones 2.7 y 2.8 se puede decir que en general la mayoría de los modelos usados en tratamientos biológicos de agua residual tienen la siguiente formulación (García, J. H., 1998):

$$r_s = k \phi(S, K_S, \dots) X \quad (2.9)$$

El término (r_s / X) de la anterior ecuación se conoce como velocidad específica de consumo de sustrato "U". Por lo tanto la ecuación 2.9 queda como:

$$U = k \phi(S, K_S, \dots) \quad (2.10)$$

La literatura reporta diversos modelos agregados y no estructurados como ampliamente utilizados para describir la relación entre la biomasa, su tasa de crecimiento y su actividad. Dentro de estos modelos seleccionaremos los que consideran en su mecanismo una limitación para el crecimiento, por ser estos los que representan de buena manera el crecimiento del microorganismo hasta que este alcanza la etapa estacionaria. Estudiaremos el modelo de Monod, Contois y Grau (Siber-Eckenfelder).

El modelo empírico propuesto por Monod, difiere de otros modelos en el sentido que introduce el concepto de crecimiento controlado por sustrato limitado (todos los nutrientes tienen disponibilidad ilimitada, excepto el nutriente que controla, expresado como S). Fue desarrollado para sustratos monocomponentes por lo que funciona muy bien al describir el comportamiento de lodos especializados que tienen más bien un carácter de cultivos puros.

Sin embargo en los procesos de tratamiento de agua residual, tanto los organismos como los sustratos que intervienen son mezclas complejas por lo que este modelo no ha tenido mucho éxito. Además este modelo considera sustratos no inhibitorios.

$$U = k \frac{S}{K_S + S} \quad (2.11)$$

Donde K_S : constante de saturación y es una medida de la dificultad en alcanzar k

S : concentración del sustrato que limita el crecimiento

k : consumo máximo del sustrato

El modelo de Michaelis-Menten matemáticamente es análogo al modelo de Monod, pero tiene una base de cinética para enzimas. Cuando $K_S \ll S$ se alcanza k (toda la enzima disponible se encuentra unida al sustrato).

El modelo de Contois también considera un nutriente limitante pero además toma en cuenta un efecto inhibitorio. Es considerablemente mejor que el modelo de Monod cuando las concentraciones de biomasa son altas.

$$U = k \frac{S}{\alpha X + S} \quad (2.12)$$

Donde k : velocidad de consumo de sustrato

α : efecto inhibitorio en la concentración celular para el crecimiento

S : concentración del sustrato que limita el crecimiento

X : concentración de biomasa en el reactor

El modelo de Grau, de pseudo primer orden, fue desarrollado para sustratos multicomponentes y complejos. Asume que la concentración individual de sustratos en una mezcla compleja decrece linealmente hasta que el sustrato es agotado. La variante de este modelo es conocida como Siber-Eckenfelder y considera una fracción de material que no es biodegradable.

$$U = k \left(\frac{S}{S_0} - y \right) \quad (2.13)$$

Donde k : velocidad de consumo de sustrato

y : fracción de sustrato no biodegradable

De los modelos seleccionados en base a su mecanismo de crecimiento se puede escoger aquel que mejor describa los datos experimentales a través de consideraciones estadísticas, como el coeficiente de correlación de puntos.

Los parámetros determinados mediante los modelos cinéticos nos servirán para establecer comparaciones entre los reactores estudiados, por lo que no es objetivo de este trabajo elaborar modelos avanzados que representen de manera exacta el crecimiento de los microorganismos.

Cinética de mantenimiento

Es evidente que la distribución de las edades de las células en los sistemas bacterianos que se utilizan en el tratamiento de aguas residuales es tal que no todas las células del sistema se encuentran en la fase exponencial de crecimiento. Por consiguiente, la expresión para la tasa de crecimiento debe corregirse de manera que represente la energía requerida para el mantenimiento celular. También deben considerarse otros factores, como la muerte y la depredación. En general, estos factores se agrupan, suponiéndose que la disminución de la masa celular causada por ellos es proporcional a la concentración de los organismos presentes. Basada en el modelo de Malthus, pero en sentido negativo. La biomasa desaparece por mantenimiento, en proporción directa de la biomasa existente. (Crites & Tchobanoglous, 2000).

$$r_{X,m} = K_m X \quad (2.14)$$

2.2.3 Parámetros biocinéticos

En base a datos experimentales, balances de materia globales, relaciones estequiométricas y modelos cinéticos, se determinan los parámetros biocinéticos que definen el tratamiento y manifiestan el comportamiento de los lodos activados a desarrollarse en determinada agua residual (Martínez & Rodríguez, 2005).

Considerando un reactor de flujo continuo, completamente mezclado como el que se muestra en la Figura 2.3, se realizan balances de materia sobre la biomasa, substrato y oxígeno disuelto.

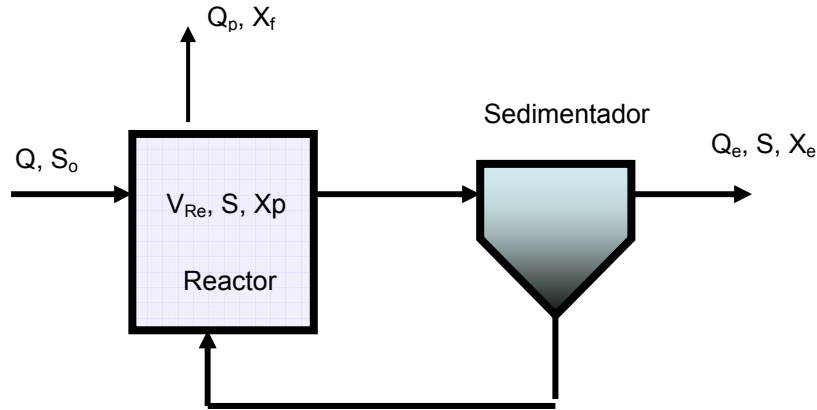


Figura 2.3 Reactor-sedimentador experimental, completamente mezclado

Balance de materia sobre el sustrato

Realizando un balance de sustrato para el reactor completamente mezclado mostrado en la Figura 2.3, se obtiene:

$$\frac{dS}{dt} V_{Re} = Q S_0 - Q S - V_{Re} r_S \quad (2.15)$$

Donde: dS/dt = tasa de cambio de la concentración de sustrato en el reactor

Q = flujo de entrada

S_0 = concentración de sustrato en el afluente

S = concentración de sustrato en el efluente

V_{Re} = volumen del reactor biológico

Suponiendo condiciones estacionarias, se obtiene la velocidad de consumo de sustrato por unidad de volumen:

$$r_S = \frac{(S_0 - S)}{\tau} \quad (2.16)$$

Donde τ representa el tiempo de residencia hidráulico. En términos de la velocidad específica de consumo de sustrato tenemos:

$$U = \frac{(S_o - S)}{\tau X} \quad (2.17)$$

Se ensayarán los modelos cinéticos indicados en la sección 2.2.2 para combinarlos con la ecuación (2.17) y posteriormente encontrar sus coeficientes cinéticos.

Balance de materia sobre la biomasa

Realizando un balance de microorganismos para todo el sistema mostrado en la Figura 2.3, se obtiene:

$$\frac{dX}{dt} V_{Re} = Q X_o - (Q_p X_f + Q_e X_e) + V_{Re} (r_X - r_{X,m}) \quad (2.18)$$

Donde:

- dX/dt = tasa de cambio de la concentración de microorganismos en el reactor
- X_o = concentración de microorganismos en el flujo de entrada
- θ_x = tiempo de retención celular
- X_p = concentración promedio diaria de microorganismos en el reactor
- Q_p = flujo de lodos purgados
- X_f = concentración de microorganismos en el reactor al final del ciclo diario
- X_i = concentración de microorganismos en el reactor al principio del ciclo diario
- Q_e = flujo del efluente
- X_e = concentración de microorganismos en el efluente

Suponemos que la concentración de células en el afluente es nula y que prevalecen condiciones estacionarias, así tenemos:

$$\frac{Q_p X_f + Q_e X_e}{V_{Re} X_p} = Y_x \frac{r_s}{X_p} - K_m \quad (2.19)$$

El tiempo medio de retención celular (θ_x) está definido como la masa de microorganismos del reactor dividida por la masa diaria de microorganismos purgada del sistema, como se puede ver en la siguiente expresión:

$$\theta_x = \frac{V_{Re} X_p}{Q_p X_f + Q_e X_e} \quad (2.20)$$

Realizando simplificaciones en el balance de biomasa y reordenando términos se obtiene:

$$\frac{1}{\theta_x} = \frac{\dot{X}}{X_p V_{Re}} = Y_x \frac{r_s}{X_p} - K_m \quad (2.21)$$

Sabemos que la velocidad específica de consumo de sustrato, "U" está dada por:

$$U = \frac{r_s}{X_p} = \frac{S_o - S}{\tau X_p} \quad (2.22)$$

Finalmente tenemos:

$$\frac{1}{\theta_x} = Y_x U - K_m \quad (2.23)$$

La última ecuación nos permite obtener la producción de biomasa en el sistema bajo las condiciones operativas del tratamiento.

La concentración de la masa de microorganismos en el reactor se puede obtener con:

$$X_p = \frac{\theta_x Y_x (S_o - S)}{\tau (1 + K_m \theta_x)} \quad (2.24)$$

Donde: S_o = concentración de sustrato en la entrada del reactor (mg DQO ó DBO₅/lt)

S = concentración de sustrato en la salida del reactor (mg DQO ó DBO₅/lt)

τ = tiempo de residencia hidráulico (horas)

Además la producción observada (producción neta) estará dada por la relación $\Delta SSV / \Delta DQO$ a través de la siguiente expresión:

$$Y_{obs} = \frac{Y_x}{1 + K_m \theta_x} \quad (2.25)$$

Balance de materia sobre el oxígeno

Realizando un balance de oxígeno para el reactor completamente mezclado mostrado en la Figura 2.3, despreciando el O_2 contenido en el flujo de agua de entrada, y salida, se obtiene:

$$(V_{Re}) \frac{dO_2}{dt} = R - V_{Re} (r_{O_2} + r_{O_2,m}) \quad (2.26)$$

Del balance de oxígeno a estado estacionario se obtiene que el requerimiento de oxígeno por unidad de tiempo, necesario para satisfacer la demanda en el sistema de reacción esta dado por:

$$R = V_{Re} (r_{O_2} + r_{O_2,m}) \quad (2.27)$$

Donde: r_{O_2} = Velocidad de consumo de oxígeno en la etapa de respiración por unidad de volumen [mg O_2 /(lt-día)].

$r_{O_2,m}$ = Velocidad de consumo de oxígeno en la etapa de mantenimiento por unidad de volumen [mg O_2 /(lt-día)].

Substituyendo términos, utilizando las ecuaciones (2.4) y (2.5) y reagrupando, se obtiene:

$$RE = \frac{R}{XV} = a \frac{r_s}{X} + b K_m \quad (2.28)$$

Donde: RE = Consumo específico de oxígeno [mg O_2 /(mg SSV – día)]

Finalmente la ecuación que relaciona los parámetros biocinéticos con RE esta dada por:

$$RE = a U + b K_m \quad (2.29)$$

Experimentalmente se obtiene RE mediante la prueba de velocidad de respiración en una muestra del reactor.

2.2.4 Sedimentación de lodos

Para una adecuada operación de un proceso de lodos activados, los sólidos suspendidos volátiles (SSV) del efluente del reactor deberán ser separados en el clarificador secundario. Para esto se utiliza la sedimentación que consiste en la separación, por la acción de la gravedad, de las partículas suspendidas cuyo peso específico es mayor que el del agua.

Debido a que la concentración de substrato en el efluente del reactor es pequeña, no hay suficiente alimento para sustentar el crecimiento de los microorganismos que constituyen el lodo de dicho efluente. Así los microorganismos son inducidos al consumo de oxígeno por respiración endógena que reflejará en el efluente valores relativamente altos de DBO, los cuales son indeseables. Por ello la importancia de reducir al máximo los SSV en el efluente por medio de un sedimentador (Ramalho, 1983).

Para obtener una adecuada sedimentación es importante evaluar las características de sedimentación de lodos utilizando los parámetros: 1) Velocidad de sedimentación (V_s) que depende de la concentración de los lodos, y 2) Índice volumétrico de lodos (IVL) definido como el volumen en mililitros ocupado por 1 gramo de sólido suspendido total SST, peso seco, después de sedimentar por 30 minutos en un cilindro graduado de 1000 ml. (Martínez & Rodríguez, 2005).

Los valores típicos del IVL para una buena sedimentación de lodos están en el rango de 150 ~ 35 ml/gr. Una buena velocidad de sedimentación está por el orden de 20 ft/hr.

Es necesario relacionar los parámetros de sedimentación con la carga orgánica (F/M). Esta última representa un parámetro que indica la alimentación proporcionada a los microorganismos.

$$\frac{F}{M} = \frac{S_o}{X \tau} \quad (2.30)$$

Relacionando la V_s y el IVL con la F/M, se puede determinar la F/M óptima, que generalmente tiene un rango de 0.6 ~ 0.3 [mg DBO₅ / (mg SSV – día)].

A valores bajos de carga orgánica, $F/M < 0.3$, la cantidad de alimento (substrato) presente en el sistema es insuficiente para mantener el crecimiento de microorganismos y se produce la respiración endógena. Una típica célula bacteriana contiene material citoplasmático, el cual es rico en proteínas y ácido ribonucleico, y esa es la porción principal de la célula que es metabolizada durante el proceso de respiración endógena. El residuo del metabolismo endógeno es constituido principalmente por cápsulas de la célula que son muy livianas y resistentes a la sedimentación. Por ello a $F/M < 0.3$ la sedimentación es pobre, caracterizada por flóculos dispersos.

A valores altos de carga orgánica, $F/M > 0.6$, predominan microorganismos de tipo filamentoso, que no tienen buenas características de sedimentación, porque permanecen en suspensión casi indefinidamente (Ramalho, 1983).

2.3 Efecto de la temperatura, pH y toxicidad en procesos biológicos

Temperatura

La variación de la temperatura afecta al proceso biológico por el tipo de microorganismos que prevalece de acuerdo al rango de temperatura, mesófilas (4 a 39°C), termófilas (40 a 55°C), y psicrófilas (menos de 4°C). La mayoría de los procesos biológicos operan en el rango mesofílico con una velocidad de reacción biológica que se incrementa con el aumento de temperatura hasta un máximo de 31°C.

A temperaturas superiores a 36°C se observa un deterioro en los flóculos biológicos. En general con el incremento de temperatura por encima de los 35°C en el reactor biológico se afectan negativamente las características de sedimentación de lodos (Eckenfelder, 2000).

pH

El potencial hidrógeno pH en el reactor biológico, tiene un rango estrecho para un buen funcionamiento en la mayoría de los sistemas biológicos de oxidación. El rango general es de pH 5 a 9 y para condiciones óptimas es de pH 6 a 8 (Eckenfelder, 2000). El agua

residual con concentraciones de ión hidrógeno inadecuadas presenta dificultades de tratamiento con procesos biológicos, y el efluente puede modificar negativamente la concentración de ión hidrógeno en los cuerpos receptores de agua.

Los efectos de la variación de pH del agua residual, fuera del rango óptimo, se pueden minimizar utilizando un tanque de homogenización, previo al reactor biológico (Metcalf & Eddy, 2000).

Toxicidad

Dependiendo de sus constituyentes, algunas descargas de aguas residuales municipales o industriales exhiben efectos de toxicidad sobre los microorganismos presentes en el reactor biológico. La toxicidad en los sistemas de oxidación biológica puede deberse a la presencia de: (Eckenfelder, 2000)

- Una sustancia orgánica, como el fenol, que es tóxica en altas concentraciones, pero biodegradable en bajas concentraciones.
- Sustancias como los metales pesados que tienen un umbral tóxico dependiendo de las condiciones de operación.
- Sales inorgánicas y amoníaco, que generan retardación a altas concentraciones.

Los efectos tóxicos a los microorganismos pueden ser disminuidos empleando sistemas de mezcla completa u homogenización previos a los reactores biológicos.

En el caso de los metales pesados que muestran toxicidad a bajas concentraciones para los procesos biológicos, es importante implementar el proceso de aclimatación de los microorganismos a estos metales, así se puede aumentar el umbral tóxico considerablemente.

Las sales inorgánicas a altas concentraciones muestran una inhibición progresiva y una disminución en las velocidades cinéticas, sin embargo los microorganismos de los procesos biológicos pueden ser aclimatados a soportar altas concentraciones de sal.

Algunos compuestos orgánicos no degradables de elevado peso molecular se acumulan en los procesos de tratamiento biológicos, exhibiendo una mayor toxicidad. Aún después de largos períodos de aireación, estos compuestos permanecerán en el tratamiento biológico, ocasionando una menor eficiencia del tratamiento en términos globales de DBO y DQO, así como deficiencias en las propiedades de sedimentación para los lodos activados, que se pueden evaluar con el índice volumétrico de lodos (IVL) y la velocidad de sedimentación (V_s) (Liu & Liptak, 2000).

Los ensayos de toxicidad usan un organismo indicador bajo situaciones controladas. En este estudio se utiliza el método ToxTrak de Hach, que mide y compara la toxicidad de una muestra con un blanco de control, usando un cultivo de bacterias de los reactores biológicos.

Se puede disminuir la toxicidad del agua residual mediante procesos de oxidación química como la ozonación, aplicados como pretratamiento.

2.4 Ozonación

En este estudio se integró la ozonación antes del proceso de lodos activados para evaluar y comparar la eficiencia y comportamiento biológico del tratamiento.

El proceso de ozonación puede esquematizarse de manera general en la Figura 2.4, consta básicamente de cuatro etapas, en la primera etapa se prepara el gas que puede ser aire u oxígeno y tiene que estar limpio y libre de humedad, es necesario suministrar este gas al generador de ozono mediante un compresor. La segunda etapa se refiere al suministro de energía eléctrica al generador de ozono. En la tercera etapa se genera ozono mediante una descarga eléctrica. Finalmente en la cuarta etapa el gas rico en ozono es puesto en contacto con el agua residual a través de una cámara (transferencia de fase gaseosa a fase líquida).

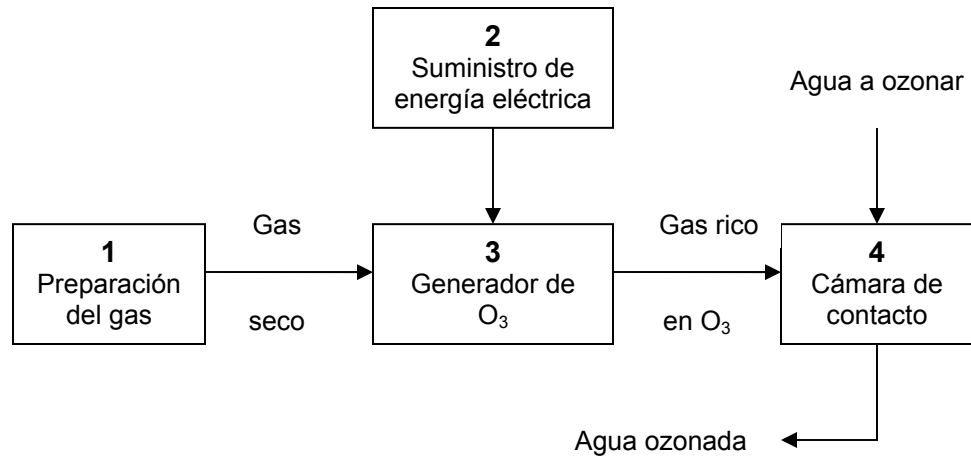


Figura 2.4 Etapas en la ozonación

En la cámara de contacto se dan reacciones de oxidación química, las cuales pueden ser comprendidas mediante el análisis de sus mecanismos.

2.4.1 Mecanismos de las reacciones de ozonación

El ozono disuelto puede reaccionar con el contaminante mediante dos mecanismos diferentes (directa e indirecta), ver Figura 2.5 (Yague, 2001). La velocidad de la reacción y los productos formados dependerán del mecanismo predominante.

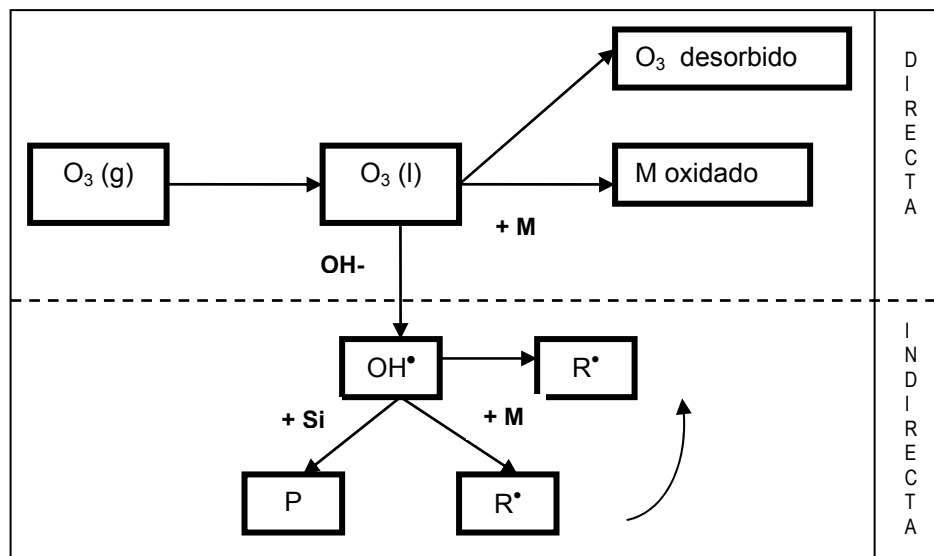


Figura 2.5 Mecanismos de reacción del ozono

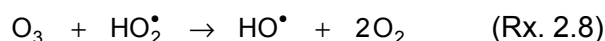
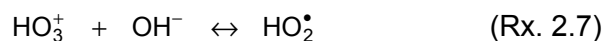
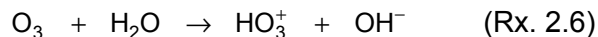
En la Figura 2.5, R representa a los radicales libres, M al contaminante, S_i a los secuestradores de radicales, M_{oxidada} al contaminante oxidado y P a los productos.

De acuerdo al esquema de la Figura 2.5, durante la ozonación, se presentan dos tipos de reacción, la primera es de *forma directa o molecular* (Rx. 2.5), caracterizada por ser altamente selectiva, donde el ozono reacciona con los contaminantes disueltos, actúa como electrófilo y reacciona con las posiciones de la molécula de mayor densidad electrónica. Este mecanismo predomina en medios ácidos (pH<4), cuando el contaminante es muy reactivo ante electrófilos, como por ejemplo compuestos orgánicos no saturados, fenoles, fenolatos ó tiocompuestos.



Por otra parte y de forma simultanea, una fracción importante del ozono se descompone antes de reaccionar con los solutos y antes de desorberse dando lugar a la reacción de *forma indirecta o de radicales libres* (reacciones Rx. 2.6 a Rx. 2.9), catalizada por los iones hidróxidos (OH⁻) siendo no selectiva con el incremento de pH, y conduce a la formación de varias especies muy reactivas y con marcado carácter oxidante, entre las que destacan los radicales libres hidroxilo (OH[•]) e hidroperoxilo (HO₂[•]). Los radicales presentan un elevado potencial rédox (2.8 V), por lo que atacan fácilmente a la mayoría de los compuestos orgánicos e inorgánicos disueltos en agua. Este mecanismo es predominante en medios alcalinos (pH=10), con moléculas menos reactivas, tales como hidrocarburos alifáticos, ácidos carboxílicos, benceno o clorobenceno.

El mecanismo de descomposición del ozono en agua propuesto por Gordon (1995), es el que se detalla a continuación:



Cuando se realiza ozonación en agua con pH neutro, se presentan ambas formas de oxidación. Es importante no elevar excesivamente el pH, porque se puede obstruir la reacción en cadena provocada por los radicales libres, y por lo tanto se puede bajar la eficiencia de reacción por las dos rutas.

2.4.2 Transferencia de ozono de fase gaseosa a líquida

El ozono es 13 veces más soluble en agua que el oxígeno, pero a las presiones parciales bajas a las que se produce el ozono, la transferencia al agua no es fácil. Por ello se recomienda aumentar la superficie de contacto, formar burbujas lo más pequeñas posibles y evitar que estas se unan, así como prolongar el tiempo de contacto. En este estudio se utilizó una cámara de contacto con difusores de burbuja fina, como se puede observar en la Figura 2.6. Este método tiene la ventaja de no requerir un suministro de energía adicional, y de tener un alto porcentaje de transferencia (85% – 90%).

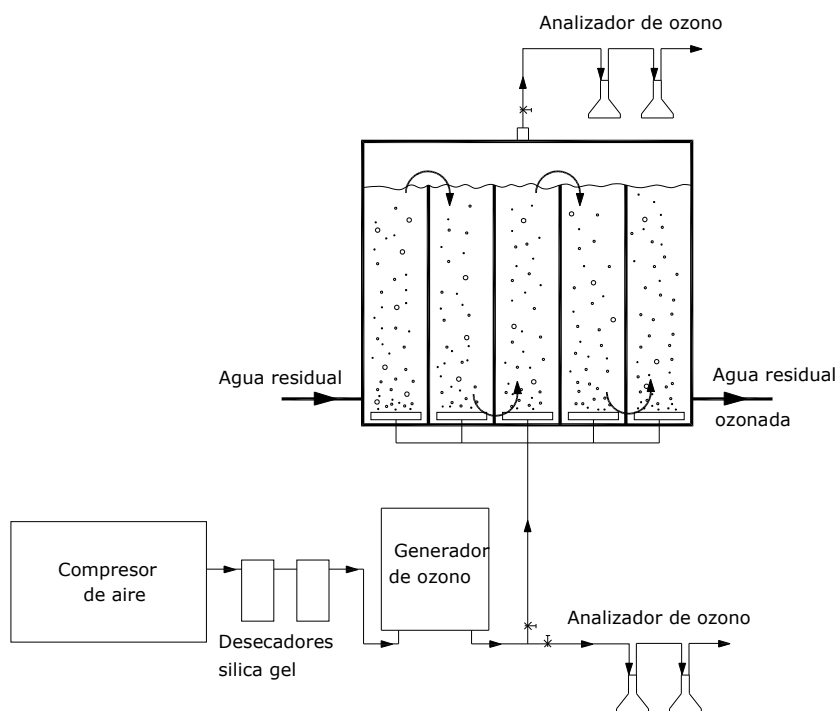


Figura 2.6 Cámara de contacto: gas rico en ozono-agua residual

Las reacciones ozono-agua se clasifican en 1) *Reacciones lentas* (sin resistencia de la película líquida), desarrolladas en el seno del agua. Se observa transferencia de masa alta, y el ozono reacciona lentamente con los compuestos orgánicos e inorgánicos presentes en el agua. 2) *Reacciones moderadas* (con resistencia de la película), desarrolladas en el seno del agua y en la interfase líquido-gas (película). Se observa menor consumo de ozono en la interfase comparada con la velocidad de transferencia, así se incrementa el ozono disuelto

en agua. 3) *Reacciones rápidas*, se dan solo en la interfase (película). El ozono es consumido en la interfase del lado líquido, no hay presencia de ozono disuelto en el agua. 4) *Reacciones instantáneas*, se presentan en un plano intermedio de la película, ocurren inmediatamente en el agua, al entrar en contacto con las superficies de las burbujas. (Charpentier, 1981).

Para aguas residuales generalmente predominan las reacciones rápidas e instantáneas.

2.4.3 Dosis de ozono

Es importante relacionar la dosis de ozono con el grado de oxidación para determinar la concentración de ozono adecuada considerando un posterior tratamiento biológico. Para esto se monitorea el flujo de agua residual, el nivel de contaminación (DQO, DBO₅, sólidos suspendidos), el flujo de gas del generador de ozono, y la concentración de ozono en el gas a la entrada y a la salida de la cámara de contacto.

Venosa y Meckes (1983) demostraron la importancia de monitorear la concentración de ozono en los gases sobre la cámara de contacto (a la salida) como un método de control del proceso de oxidación. El principio es que mientras la demanda de ozono en el agua de la cámara de contacto se incrementa, la concentración de ozono en el gas a la salida de la cámara disminuirá. Inversamente, cuando la demanda de ozono en el agua de la cámara disminuya, la concentración de ozono en el gas a la salida de la cámara aumentará. Esto es válido a flujos constantes de gas desde el generador de ozono. (Rice et al, 1986). La concentración de ozono en gas es medida de acuerdo al método yodimétrico, explicado en el Anexo 3.

En condiciones ligeramente ácidas y a bajas dosis de ozono se favorecen las reacciones directas de ozono con compuestos específicos como fenoles, estas reacciones son clasificadas como rápidas. En estas condiciones no existe ozono disuelto disponible en el agua, y no se desarrolla la reacción indirecta porque la formación de radicales libres es insignificante. Por ello con el incremento de la dosis de ozono se espera que las reacciones de radicales libres sean importantes, mostrándose una oxidación de materia orgánica no selectiva (Beltran et al, 2000).

Gottschalk et al, (2000) menciona que un comportamiento típico de la razón de biodegradabilidad en función de la dosis específica de ozono, muestra un incremento continuo de la fracción biodegradable hasta alcanzar un máximo, para después disminuir si se continuara con la ozonación. Por ello, (Ríos, 2005) señala que este es un problema de optimización, para determinar la biodisponibilidad máxima de los compuestos minimizando la mineralización en la etapa de ozonación, logrando así un mayor aprovechamiento en el posterior tratamiento biológico.

3. METODOLOGÍA

3.1 Instalación experimental

Se instaló una planta experimental a nivel de laboratorio en la que se realizaron los experimentos necesarios para cumplir con los objetivos de esta investigación. La Figura 3.2 muestra el esquema de la planta experimental de forma resumida.

La planta opera a flujo continuo y tiene un tanque homogenizador que distribuye agua residual a tres trenes paralelos de tratamiento por lodos activados, dos de los trenes tienen integrado el tratamiento con ozono antes del proceso biológico. Esto nos permite comparar los resultados entre los trenes de tratamiento.

La planta experimental es alimentada con agua residual de la salida del clarificador primario (ver Figura 3.1) de la planta de tratamiento del ITESM, campus Monterrey. En el Anexo 4, se presentan las características de la planta de tratamiento del ITESM.



Figura 3.1 Planta de tratamiento del ITESM, salida del clarificador primario

La instalación consta de seis sistemas como se observa en la Figura 3.2:

- Sistema de homogenización y distribución
- Sistema de generación de ozono
- Sistema de contacto de ozono (cámara de DA y cámara de DB)
- Sistema de lodos activados del tren 1 (con preozonación DA=25 mg O₃/lt)
- Sistema de lodos activados del tren 2 (con preozonación DB=15 mg O₃/lt)
- Sistema de lodos activados del tren 3 (sin preozonación)

La descripción del equipo y materiales utilizados en estos seis sistemas se desarrolla en el Anexo 2.

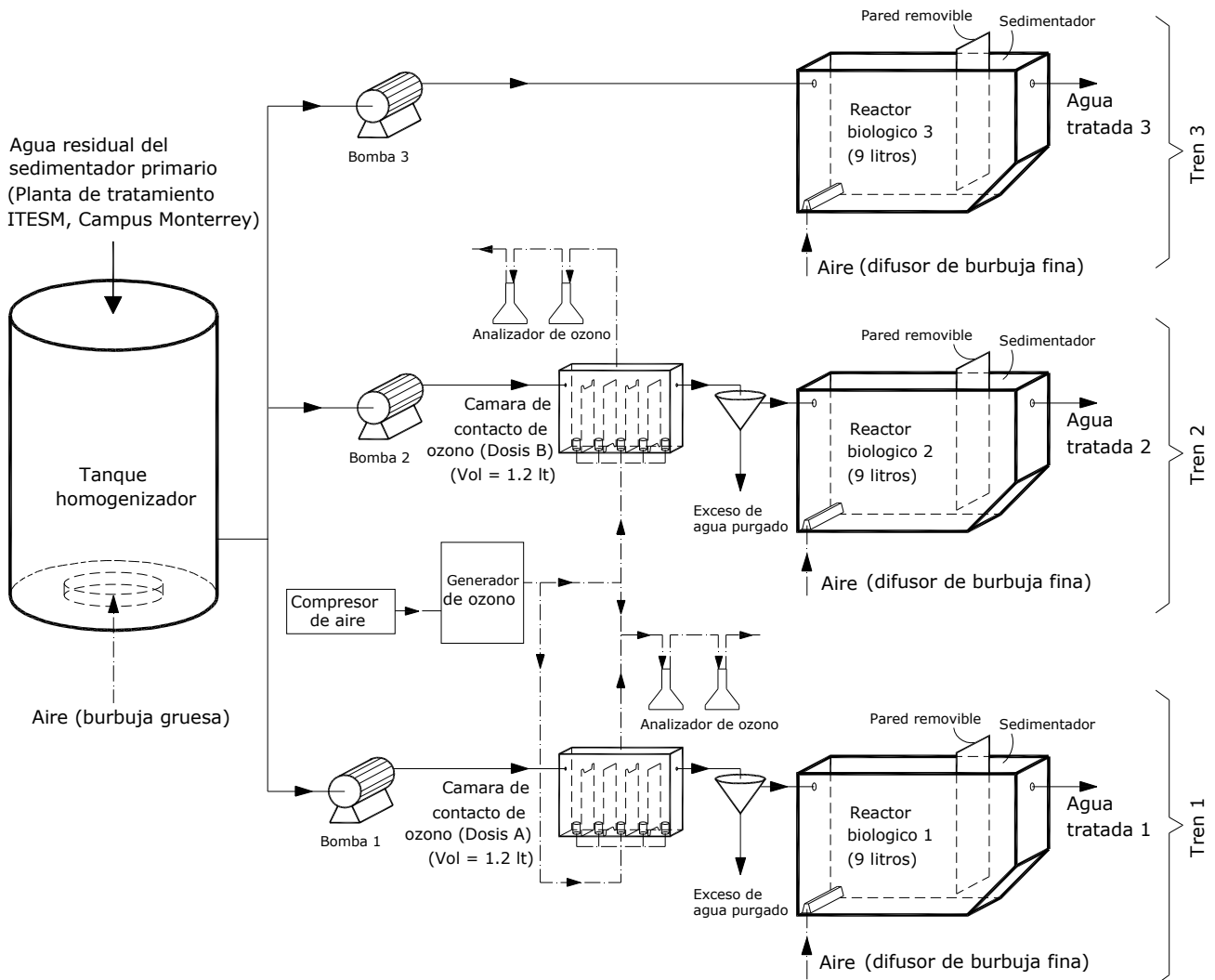


Figura 3.2 Esquema de la planta experimental en laboratorio

Sistema de homogenización y distribución

Consta de un tanque homogenizador de 80 litros, alimentado con agua residual proveniente del efluente del clarificador primario de la Planta de Tratamiento del ITESM. En la parte inferior del tanque se inyecta aire a través de unos difusores de burbuja gruesa que sirven para tener el agua completamente mezclada y homogénea.

El agua residual del tanque homogenizador es distribuida a los tres trenes de tratamiento paralelos, a través de mangueras de plástico de \varnothing interior 3mm. Las bombas peristálticas permiten regular los flujos de alimentación en cada tren, desde el tanque homogenizador a las cámaras de contacto de ozono o en el caso del tercer tren directamente al reactor biológico R3.

Sistema de generación de ozono

Un compresor inyecta aire al generador de ozono Water Clear CD10/AD, ver Figura 3.3. Previamente el aire de alimentación al generador de ozono es secado, al pasar por un cartucho que contiene silica gel con indicador. El flujo de aire es medido con un rotámetro. El generador tiene una producción máxima de 1.3 gr O_3 /hr y una mínima de 130 mg O_3 /hr, regulables mediante una perilla que varía de 0 a 100%.

El flujo de gas aire-ozono a la salida del generador es de 5 lt/min. A través de un sistema de conexiones se divide dicho flujo en dos salidas, a una de las cuales se le inyecta aire con una bomba de pecera para reducir su concentración de ozono. Finalmente se obtiene dos salidas de gas aire-ozono, cada una con un flujo constante de 3 lt/min, suficiente para obtener una salida adecuada por los cinco difusores. La salida al tren de tratamiento 1 tiene un flujo de 42 mg O_3 /hr y la salida al tren de tratamiento 2 tiene 31 mg O_3 /hr, los cuales se mantienen constantes durante las cuatro etapas experimentales. El sobrante de 57 mg O_3 /hr es descartado en un envase con carbón activado.



Figura 3.3 Generador de ozono modelo Clear Water CD10/AD

Sistemas de contacto de ozono

Son dos cámaras de contacto idénticas en forma y dimensiones, una para el tren de tratamiento 1 y otra para el tren de tratamiento 2. Están ubicadas antes de los reactores biológicos.

Cada cámara de contacto de ozono está construida con acrílico de 3 mm de espesor y tiene una longitud de 20 cm, ancho de 4 cm, y alto de 18 cm, el volumen útil con agua residual es de 1.2 litros. Cada cámara esta dividida interiormente en cinco compartimentos ubicados en serie que están separados con paredes deflectoras. Ver Figuras 2.6 y 3.4. El generador de ozono inyecta un flujo continuo del gas “aire-ozono” a través de un sistema de mangueras que terminan en cinco difusores de burbuja fina, ubicados en la base de cada compartimento.

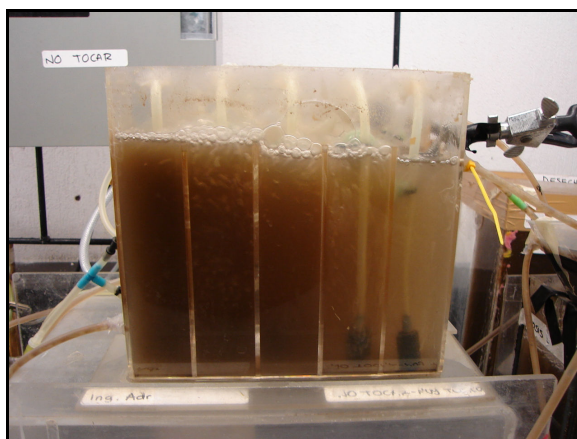


Figura 3.4 Cámara de contacto ozono-agua, con cinco compartimentos interiores

En ambas cámaras, el agua residual circula a flujo continuo, ingresa a la cámara de contacto por un orificio en la parte lateral baja del primer compartimento, recorre toda la cámara, atravesando los cinco compartimentos en forma serpenteante. Finalmente el agua residual ya ozonada sale de la cámara por un orificio en la parte lateral alta del quinto compartimento. Se puede regular el tiempo de contacto del agua residual con el ozono en la cámara, regulando el flujo de agua.

El flujo de agua en la cámara de contacto del tren de tratamiento 1 es de 28 ml/min, lo que da una dosis aplicada de 25 mg O₃/lt (DA=dosis alta), la cual se mantiene constante durante las cuatro etapas de los experimentos. En la cámara de contacto del tren de tratamiento 2, el flujo de agua es de 34 ml/min, resultando una dosis aplicada de 15 mg O₃/lt (DB=dosis baja), que se mantiene constante en las cuatro etapas experimentales.

Se miden las concentraciones de ozono entrante y sobrante mediante el método yodimétrico (ver Anexo 3).

Sistema de lodos activados del tren 1 (preozonada a 25 mg O₃/lt)

El agua ya ozonada en la cámara de contacto de DA pasa por gravedad al reactor biológico R1, al cual se le inyecta aire a través de difusores de burbuja fina ubicados en la parte baja

del tanque, para mantener el oxígeno disuelto con un valor igual o superior a 2 ppm. Este reactor contiene microorganismos encargados de la oxidación biológica. Después de cumplirse el tiempo de retención hidráulico, el agua pasa al sedimentador integrado, y finalmente sale por un orificio ubicado en la parte superior.

Se controla el tiempo de retención celular mediante la purga de lodos que se realiza una vez al día. Los volúmenes purgados diariamente fueron 0.55 lt, 1.0 lt, 1.3 lt y 1.6 lt para las etapas I, II, III y IV respectivamente.

Sistema de lodos activados del tren 2 (preozonada a 15 mg O₃/lt)

Este sistema tiene el mismo funcionamiento del tren 1, con la diferencia que el agua residual que recibe es preozonada a una dosis de 15 mg O₃/lt en la cámara de contacto de DB.

Sistema de lodos activados del tren 3 (sin ozono)

El tren de tratamiento 3 no tiene preozonación. El agua residual proveniente del tanque homogenizador, es desplazada con una de las bombas peristálticas al reactor biológico R3, al cual se le inyecta aire a través de difusores de burbuja fina ubicados en la parte baja del tanque que mantienen el oxígeno disuelto mayor a 2 ppm. Cumplido el tiempo de retención hidráulico, el agua residual pasa al sedimentador integrado.

Los lodos activados para los tres reactores biológicos fueron obtenidos del segundo reactor biológico de la planta de tratamiento del ITESM, por lo que la aclimatación de los microorganismos tomó solo de cuatro a cinco días, estableciéndose un comportamiento biológico adecuado para el tratamiento. Cada reactor fue cargado con 3 litros de lodos activados con una concentración promedio de 1500 mg SSV/lt. Durante el período de aclimatación el flujo de agua residual fue de 9.4 ml/min, tiempo de residencia hidráulico de 16 horas, y no se realizaron purgas de lodos.

3.2 Caracterización del agua residual

En los experimentos descritos en este trabajo se utilizó agua residual del afluente al reactor primario de la planta de tratamiento del ITESM, Campus Monterrey, que es considerada de origen doméstico por ser procedente de zonas residenciales, públicas, comerciales y similares dentro del campus universitario.

El agua residual fue previamente filtrada con una malla que retenía sólidos de tamaño superior a 0.5 mm para evitar problemas operativos. Después del filtrado presentaba las siguientes características:

Tabla 3.1 Características principales del afluente Planta ITESM

Parámetro	Unidad	Valor	Desviación estándar
DQO _{cruda}	mg/lt	491	46
DQO _{centrifugada}	mg/lt	196	10
DBO _{5 cruda}	mg/lt	228	12
DBO _{5 centrifugada}	mg/lt	140	7
SST	mg/lt	294	67
SSV	mg/lt	227	63
SSF	mg/lt	67	37
NTK	mg/lt	62	4
COT	mg/lt	100	3
pH		7.37	0.2
Temperatura	°C	25	0.9
ORP	mV	-53	7

* Los datos son promedio de 12 mediciones durante las cuatro etapas experimentales.

De esta caracterización (Tabla 3.1) se deduce que dentro de los sólidos suspendidos el 77% corresponde a material orgánico y el 23% a material inorgánico o mineral. Además la relación de DBO₅/DQO para el agua cruda da un valor de 0.46 y para el agua centrifugada da un valor de 0.71, lo que indica que el material soluble es más biodegradable (mayor susceptibilidad a un posterior tratamiento de lodos activados).

La caracterización detallada del agua residual puede ser una herramienta importante en la toma de decisiones respecto al tipo de tratamiento más recomendable. Si bien en este estudio faltó realizar un análisis de sólidos totales y filtrables, es recomendable que estos se hagan con el objetivo de determinar la concentración de material particulado y soluble con sus respectivos porcentajes de material biodegradable e inerte (recalcitrante). Con estos datos se podrán hacer recomendaciones sobre el tipo de pretratamiento más adecuado.

3.3 Métodos analíticos

En la Tabla 3.2 se muestran los métodos analíticos utilizados para la determinación de los parámetros de medición, durante la experimentación en la planta piloto.

Tabla 3.2 Métodos empleados en la medición de parámetros

Parámetro	Unidad	Método
SST	mg/lt	Estándar 2540 D
SSV	mg/lt	Estándar 2540 E
DQO	mg DQO/lt	Hach DR2800 * - Digestión reactor
DBO ₅	mg DBO ₅ /lt	Estándar 5210 B
COT	mg COT/lt	Hach DR2800 * - Método directo
Nitrógeno Amoniacal	mg/lt	Hach DR2800 * - Salicilato
Nitrógeno de Nitratos	mg/lt	Hach DR2800 * - Cadmio
Nitrógeno Total	mg/lt	Hach DR2800 *- Persulfato
Toxicidad	% inhibición	Hach DR2800 * - ToxTraK
Velocidad de consumo de oxígeno	(mg/gr)/hr	Estándar 2710 B
Índice volumétrico de lodos	ml/gr	Estándar 2710 D
Concentración de ozono en aire	mg/lt aire	Estándar 423 A (Yodimétrico)
Concentración de ozono en agua	mg/lt agua	Hach DR2800 * - Índigo

* Se utilizó un espectrofotómetro Hach DR 2800 y sus respectivos reactivos.

3.3.1 Equipos de medición

Para medir los diferentes parámetros se utilizó el siguiente equipo de laboratorio:

- Un medidor de pH, temperatura y ORP, marca Orión 290A.

- Un medidor de oxígeno disuelto y temperatura, marca Hanna modelo HI-9143.
- Espectrofotómetro Hach DR2800 con sus respectivos kits de pruebas.
- Reactor Digestor para DQO Hach DRB200.

3.4 Fases generales de experimentación

Se definen dos fases generales de experimentación:

- Fase de pruebas preliminares de oxidación química (ozonación)
- Fase de pruebas de oxidación química-biológica (ozono-lodos activados)

3.4.1 Fase pruebas preliminares de oxidación química

Efecto de los sólidos mayores a 0.5 mm en la oxidación química

Para evaluar el efecto de los sólidos mayores a 0.5 mm se hicieron pruebas de ozonación a diferentes dosis, tanto para agua residual cruda (sin filtrar) como para agua filtrada (malla de retención 0.5 mm). Se realizaron mediciones de DQO a la entrada y a la salida de la cámara de contacto, para evaluarlas comparativamente. Las pruebas fueron a flujo continuo en una cámara de contacto de 1.2 litros de capacidad, como la que se describe en la sección 3.1.

Determinación de las dosis de ozono a utilizarse en los experimentos

Para determinar las dos dosis de ozono a ser utilizadas posteriormente en el sistema integrado ozono-lodos activados, se procedió a evaluar el efecto del ozono a diferentes dosis sobre el agua residual (DBO₅, DQO, SST, SSV, ozono absorbido). Estas pruebas de oxidación química fueron realizadas a flujo continuo en una cámara de contacto. Para obtener diferentes dosis de ozono se mantuvo constante el flujo de ozono y se varió el flujo de agua residual de acuerdo a la Tabla 3.3.

Tabla 3.3 Condiciones de operación en la cámara de contacto*

Flujo Ozono (mg O ₃ / hr)	Cámara de contacto		Flujo Agua (ml/min)	Ozono aplicado (mg O ₃ / lt agua)
	Volumen (lt)	τ (min)		
165	1.2	9.2	131	21
		13.1	92	30
		17.5	69	40
		24.0	50	55
		32.7	37	75
		43.6	28	100
		65.5	18	150
		87.3	14	200

* τ = tiempo de residencia hidráulico.

Considerando el efecto de la dosis de ozono sobre el agua residual, respecto a la absorción de ozono, a la concentración de ozono disuelto, al incremento en la biodegradabilidad, a la disminución de la concentración de sólidos, al incremento de la fracción orgánica, al factor de oxidación, y tomando en cuenta además las dosis utilizadas en estudios previos y los limitantes operativos como la producción mínima del generador de ozono, se definieron las dos dosis de ozono, (dosis alta DA y dosis baja DB), a ser utilizadas posteriormente en el sistema integrado químico-biológico. En la sección 4.1.3 se desarrolla en base a los resultados experimentales la determinación de las dosis de ozono.

3.4.2 Fase de pruebas de oxidación química-biológica

El sistema integrado químico-biológico consta de tres trenes de tratamiento (ver Figura 3.2). Los dos primeros trenes utilizaron las dosis de ozono (DA=25 mg O₃/lt y DB=15 mg O₃/lt) determinadas en la sección anterior, y el tercer tren sin pretratamiento de ozono sirvió de blanco de comparación.

Todos los días se alimentó el tanque homogenizador (ver Figura 3.5) con agua residual del afluente de la Planta del ITESM. Los tres trenes de tratamiento trabajaron simultáneamente en paralelo. Se midieron diariamente los flujos de agua residual y la concentración de ozono en el aire para garantizar las mismas condiciones de operación durante cada etapa. Una vez aclimatados los microorganismos en los reactores de acuerdo a lo indicado en la sección

3.1, se procedió a operar la planta de acuerdo a los flujos y tiempos de residencia indicados en la Tabla 3.4. En cada reactor se reguló la altura (2 a 5 cm) de la pared removible que lo divide del sedimentador, de acuerdo a la concentración de material en el sedimentador integrado, permitiendo el retorno de lodos al reactor.

Tabla 3.4 Etapas a diferentes cargas orgánicas

	Reactor No.	Preozonación (mg O ₃ /lt)	Etapas	Q (ml/min)	τ (hr)	θ_x (días)	θ_x / τ	$1 / \theta_x$ (días ⁻¹)
DA	1	25	I	9.4	16	11.8	17.70	0.085
			II	12.5	12	6.5	13.00	0.154
			III	18.8	8	4.4	13.08	0.229
			IV	25.0	6	2.9	11.60	0.345
DB	2	15	I	9.4	16	12.1	18.15	0.083
			II	12.5	12	6.5	13.00	0.154
			III	18.8	8	4.4	13.20	0.227
			IV	25.0	6	3.0	12.00	0.333
SO	3	0	I	9.4	16	11.0	16.49	0.091
			II	12.5	12	6.7	13.40	0.149
			III	18.8	8	4.6	13.80	0.217
			IV	25.0	6	3.2	12.80	0.312

* DA=Dosis alta 25 mg O₃/lt. DB=Dosis baja 15 mg O₃/lt. SO=Sin ozono. τ = tiempo de residencia hidráulico. θ_x = tiempo de residencia celular.

Durante cada etapa se monitoreó el estado transitorio (concentración de microorganismos en el reactor, consumo específico de oxígeno, eliminación de DQO, e IVL), hasta observar un comportamiento de estado estacionario, en el cual se procedió a la toma de muestras y a su análisis (durante tres días seguidos) de acuerdo a lo indicado en las Tablas 3.5 y 3.6.



Figura 3.5 Planta experimental de laboratorio

Puntos de muestreo

En estado estacionario, se tomaron muestras simples o instantáneas durante tres días, procurando que sea a la misma hora (entre 12:00 a 14:00).

Los puntos de muestreo y los análisis realizados se indican a continuación.

Tabla 3.5 Puntos de muestreo y tipo de análisis en la planta experimental

Punto	DBO ₅	DQO	COT	pH ORP	Temp.	OD	Toxi.	Nitratos Amoniacal Orgánico	SSV SST	IVL VS	RE
Homogenizador	√	√	√	√			√	√			
Reactor 1 (DA)				√	√	√			√	√	√
Reactor 2 (DB)				√	√	√			√	√	√
Reactor 3 (SO)				√	√	√			√	√	√
Efluente Tren 1 (DA)	√	√	√				√	√	√		
Efluente Tren 2 (DB)	√	√	√				√	√	√		
Efluente Tren 3 (SO)	√	√	√				√	√	√		

Para evaluar el efecto aislado de la oxidación química (ozonación) en el agua residual, se tomaron muestras a la salida de las cámaras de contacto y se realizaron los análisis de acuerdo a la Tabla 3.6.

Tabla 3.6 Puntos de muestreo y tipo de análisis en la cámara de contacto de ozono

Punto	DBO ₅	DQO	COT	pH ORP	Tox	Nitratos Amoniacal Orgánico	Concentración de O ₃ en aire	Concentración de O ₃ en agua
Salida de cámara DA	√	√	√	√	√	√	√	√
Salida de cámara DB	√	√	√	√	√	√	√	√

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Pruebas preliminares

Antes de comenzar con los experimentos en el sistema integrado químico-biológico, se realizaron pruebas preliminares, como la determinación experimental del rendimiento del generador de ozono, y la determinación de las dosis de ozono a utilizarse en el tratamiento integrado.

4.1.1 Medición de la producción del generador de ozono

Se midió la producción real del generador de ozono Clear Water CD 10/AD, mediante pruebas con el método yodimétrico (Anexo 3). Previamente se realizó el secado en horno de la silica gel, este mantenimiento fue repetido una vez por semana para garantizar el suministro de aire seco. Se determinó experimentalmente una producción máxima de 1279 mg O₃/hr y una mínima de 130 mg O₃/hr.

4.1.2 Efecto de los sólidos suspendidos mayores a 0.5 mm en la ozonación

De acuerdo a la sección 3.4.1, se realizó una prueba comparativa a flujo continuo y a diferentes dosis de ozono aplicadas al agua residual “no filtrada” y al agua residual “filtrada”, ver Figura 4.1. Se utilizó como filtro una malla de nylon que retenía sólidos de tamaño igual o mayor a 0.5 mm. Antes de la ozonación, y respecto a los sólidos suspendidos el agua residual no filtrada presentaba SST=388 mg/lit, SSV=281 mg/lit, SSF=107 mg/lit, SSV/SST=0.72 y por otro lado el agua residual filtrada exhibía SST=317 mg/lit, SSV= 263 mg/lit, SSF=54 mg/lit, SSV/SST=0.83.

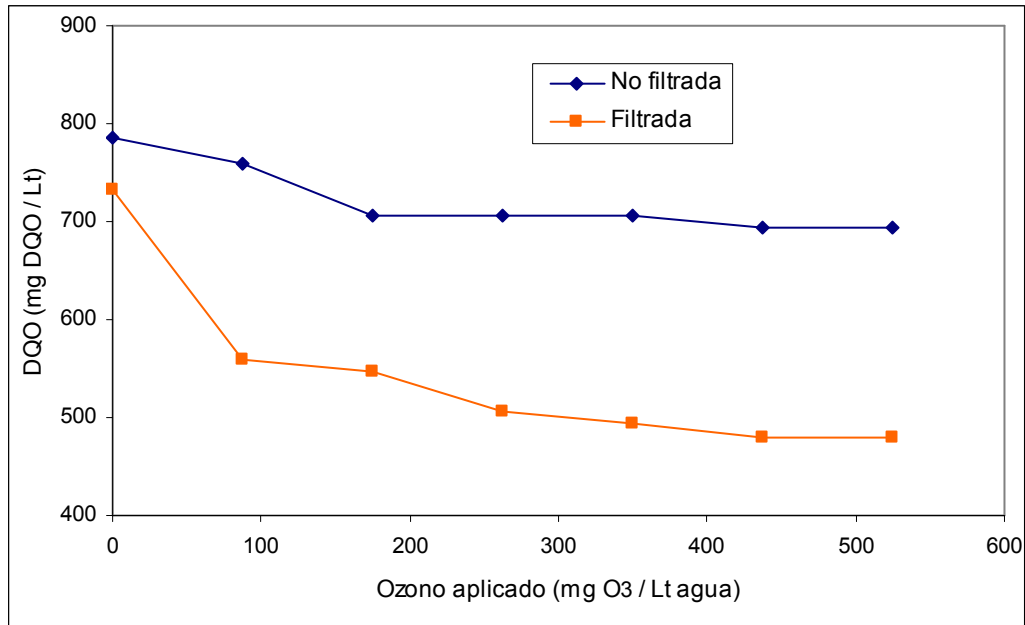


Figura 4.1 Oxidación química del agua residual filtrada y sin filtrar

La relación SSV/SST indica que el agua filtrada tiene una mayor proporción de compuestos orgánicos en los sólidos suspendidos, que son más susceptibles a la ozonación. Los resultados de la prueba (Figura 4.1) muestran una diferencia en la DQO entre el agua residual filtrada y no filtrada con un promedio de 25%.

El agua residual no filtrada presenta mayor concentración de sólidos suspendidos fijos respecto del agua filtrada (107 vs. 54 mg/lit), los cuales son difíciles de oxidar como se muestra en la Figura 4.1. Aparentemente en el agua no filtrada, el ozono tiene reacciones rápidas con este material suspendido, quedando en el seno del agua solo trazas de ozono que reaccionan lentamente con los sólidos restantes.

Con el objetivo de evitar problemas operativos (principalmente de obstrucción de mangueras) ya que la relación de sólidos en el agua residual era muy variable, y buscando homogenizar las operaciones, se decidió utilizar agua residual así filtrada en los experimentos posteriores.

4.1.3 Determinación de las dosis de ozono utilizadas en los experimentos

De acuerdo a la sección 3.4.1, se realizaron pruebas de oxidación a flujo continuo utilizando una cámara de contacto de características indicadas en la sección 3.1 y con diferentes dosis de ozono aplicadas al agua residual. Las variaciones de las dosis de ozono se obtuvieron manteniendo constante el flujo de ozono y variando el flujo de agua en la cámara de contacto. La Tabla 4.1 muestra un resumen de resultados.

Tabla 4.1 Oxidación de agua residual a diferentes dosis de ozono*

Flujo de agua residual (ml / min)	Dosis de ozono (mg O ₃ / Lt agua)		DQO (mg / Lt)	DBO ₅ (mg / Lt)	$\frac{DBO_5}{DQO}$	SST (mg / Lt)	SSV (mg / Lt)	$\frac{SSV}{SST}$	Factor de oxidación (mg ΔDQO/mg O ₃ consumidos)
	Aplicada	Consumida							
0.0	0.0	0.0	689	213	0.31	328	198	0.60	-
131.0	21.0	14.2	578	219	0.38	250	155	0.62	7.8
91.7	30.0	19.9	556	215	0.39	165	103	0.63	6.7
68.8	40.0	26.5	533	187	0.35	128	92	0.71	5.9
50.0	55.0	35.0	489	174	0.36	115	85	0.74	5.7
36.7	75.0	45.4	444	159	0.36	102	82	0.80	5.4
27.5	100.0	62.1	422	156	0.37	112	90	0.80	4.3
18.3	150.0	87.1	356	153	0.43	113	88	0.78	3.8
13.8	200.0	111.1	342	151	0.44	105	85	0.81	3.1

* Los valores de DQO, DBO₅, SST y SSV son promedio de tres mediciones. Volumen de cámara de contacto 1.2 litros. Flujo de ozono 165 mg/hr. Variación de pH de 7.21 a 6.67. Variación de ORP de -89 a 171. Temperatura 25°C.

Absorción de ozono y ozono disuelto

Para cada dosis de ozono aplicada al agua residual, que varió de 21 a 200 mg O₃/lt, se monitoreó el porcentaje de absorción. Además se midió la concentración de ozono disuelto en el agua mediante el método 8311 Accuvac-Índigo Hach DR2800.

De la Figura 4.2 se observa que a medida que se incrementa la dosis de ozono aplicada al agua residual, aumenta la concentración de ozono disuelto en el agua y disminuye el porcentaje de absorción. A dosis menores a 60 mg O₃/lt se observa una concentración de ozono disuelto en el agua con pocas variaciones (0.44 a 0.55 mg/lit), indicio de que predominan las reacciones directas o moleculares. A partir de dosis mayores a 60 mg O₃/lt se observan mayores concentraciones de ozono disuelto (0.55 a 1.64 mg O₃/lt) que son propicias para generar también reacciones indirectas. A medida que se incrementa la dosis

de ozono se observa el cambio del régimen de absorción de rápido (llevada a cabo en la interfase gas-líquido) a moderado lento (llevado a cabo en el seno del agua). La absorción de ozono presentó porcentajes bajos comparados con los reportados en la literatura (75 a 90%), esto puede ser por el tipo de cámara de contacto, el tamaño de las burbujas y el tipo de agua residual.

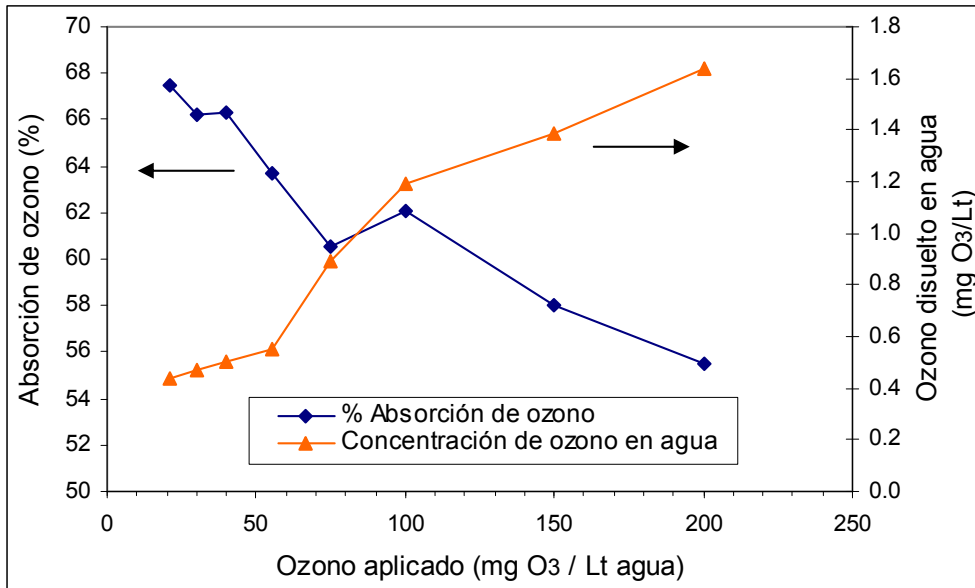


Figura 4.2 Relación de ozono aplicado, absorbido y disuelto en el agua

Efecto en los sólidos suspendidos

En la Figura 4.3 se puede apreciar el efecto de la dosis de ozono sobre los sólidos suspendidos. La ozonación reduce la concentración de SSF y SSV, e incrementa la proporción de material orgánico según la relación SSV/SST. El ozono disminuye en mayor grado porcentual a los sólidos suspendidos fijos.

A partir de dosis mayores a 40 mg O₃/lt se observa una concentración de sólidos suspendidos casi constante. A 40 mg O₃/lt las eliminaciones son de 61% en SST, 54% en SSV y 72% en SSF.

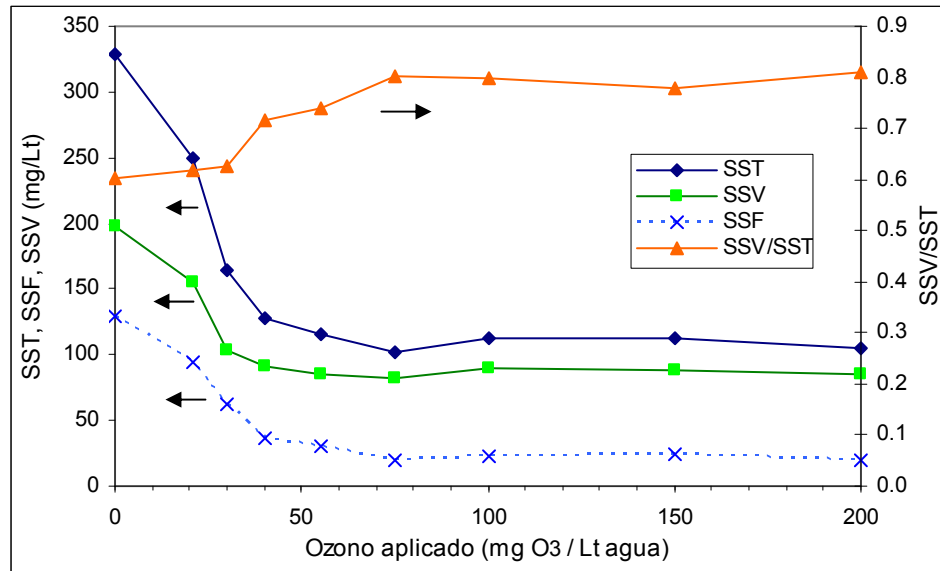


Figura 4.3 Efecto de la dosis de ozono sobre los sólidos suspendidos

Efecto en la DQO y DBO₅

En la Figura 4.4 la tendencia de la DQO y de la DBO₅ es a la disminución, sin embargo en la DBO₅ se puede apreciar a pequeñas dosis (inferiores a 30 mg O₃/lt), una ligera tendencia a subir, lo que aumenta la biodegradabilidad (DBO₅/DQO). Recordando lo visto en la sección de marco teórico, el agua residual ozonada presenta dos tipos de reacción, directa o molecular que es altamente selectiva e indirecta o de radicales libres que es no selectiva. De las Figuras 4.2 y 4.4 se observa que para dosis inferiores a 60 mg O₃/lt, predominan las reacciones directas (se nota la baja concentración de ozono disuelto) que son rápidas y se dan en la interfase gas-líquido, siendo estas reacciones las responsables de un elevado porcentaje de eliminación de DQO y DBO₅. A dosis superiores a 60 mg O₃/lt se incrementa el ozono disuelto en el agua (ver Figura 4.2) favoreciendo a las reacciones indirectas o de radicales libres que se caracterizan por ser lentas, con menores eliminaciones de DQO y DBO₅.

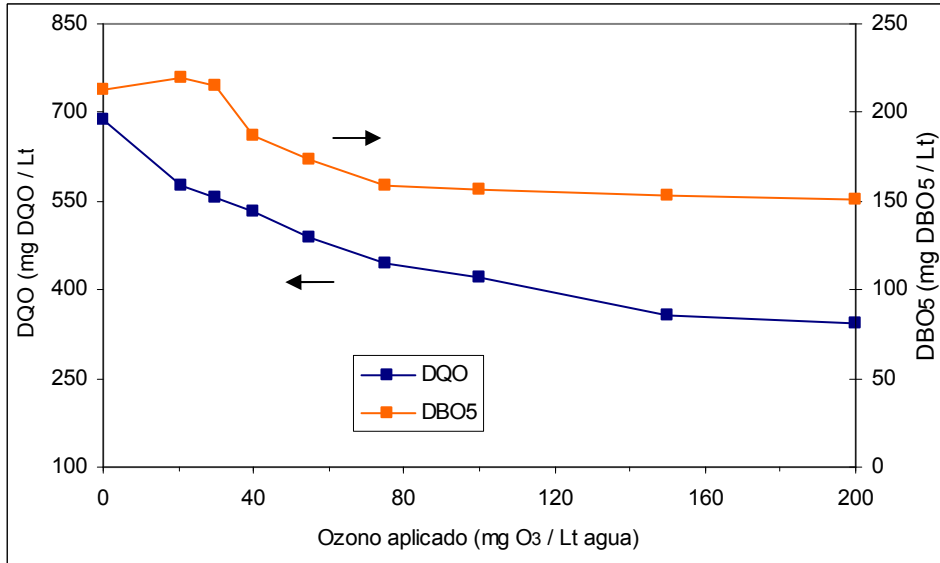


Figura 4.4 Efecto de la dosis de ozono sobre la DQO y DBO₅

Efecto en la biodegradabilidad (DBO₅/DQO)

La oxidación química con ozono mejoró la biodegradabilidad DBO₅/DQO a medida que se incrementó la dosis de ozono (Figura 4.5).

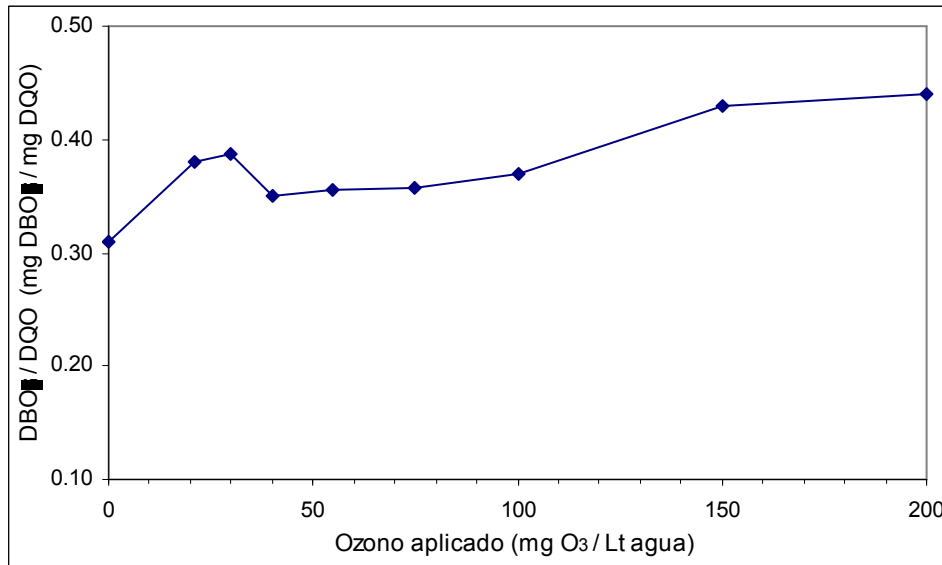


Figura 4.5 Efecto de la dosis de ozono sobre la biodegradabilidad DBO₅/DQO

Las dosis menores a 30 mg O₃/lt presentan una elevada tendencia (mayor pendiente) a mejorar la biodegradabilidad. La dosis de 30 mg O₃/lt representa el punto de mayor relación DBO₅/DQO en el rango de 0 a 110 mg O₃/lt.

Otro aspecto importante para definir la dosis de ozono es el factor de oxidación, que relaciona la DQO degradada con el ozono consumido. Como se puede apreciar en la Figura 4.6, a dosis menores a 40 mg O₃/lt el factor de oxidación tiene un mayor efecto.

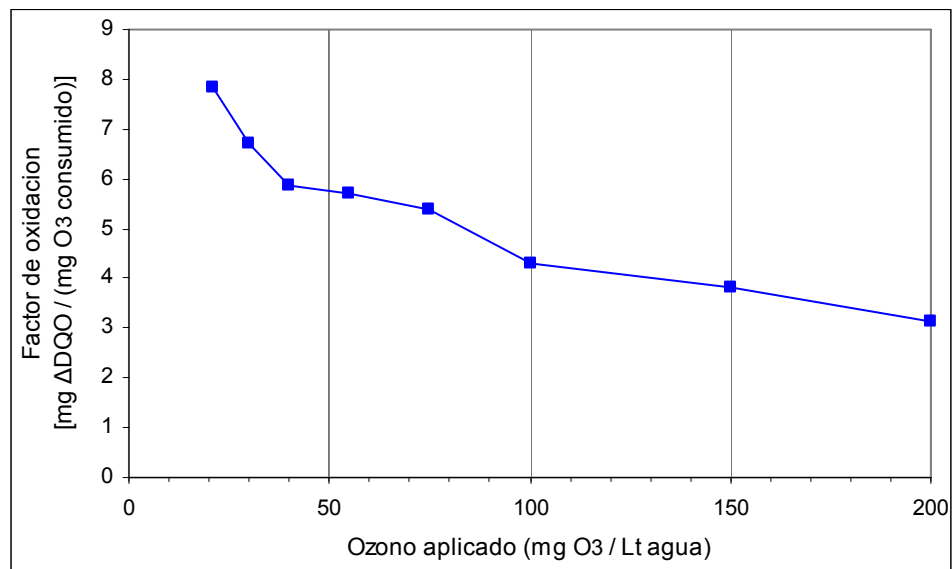


Figura 4.6 Efecto de la dosis de ozono sobre el Factor de oxidación

Dosis de ozono

Del análisis del comportamiento del agua residual durante la oxidación a diferentes dosis de ozono, a través de la Tabla 4.1 y las Figuras 4.2 a 4.6, se puede concluir que las dosis aplicadas menores a 40 mg O₃/lt tienen ventajas de eficiencia de absorción de ozono (66% a 68%), de menor concentración de ozono disuelto en el agua (0.44 a 0.5 mg/lit), de disminución de sólidos suspendidos SST (61%) y SSV (54%), de incremento de la fracción orgánica SSV/SST (18%), de mayor factor de oxidación (5.9 a 8 mg ΔDQO / mg O₃ consumido), y de incremento de biodegradabilidad DBO₅/DQO (13%).

Además del análisis anterior, es importante tomar en cuenta que:

- Estudios previos reportan la aplicación de dosis de 200 mg O₃/lt (²Beltran, F. et al, 2000), 40 mg O₃/lt (Scott y Ollis, 1995; ³Beltran, F. et al, 2000), 27 mg O₃/lt (Ríos, 2005).
- El objetivo es mejorar la calidad del agua residual (mayor DBO₅/DQO, menor toxicidad, menos compuestos recalcitrantes) sin descuidar el elevado costo que implica el generar ozono.
- Posteriormente el agua residual será tratada mediante el proceso de lodos activados.
- Existen limitantes operativos debidos a la escala de la planta, como la producción mínima del generador de ozono (130 mg O₃/hr).

En base a los análisis y consideraciones anteriores, para las posteriores pruebas experimentales se adoptaron una dosis baja (DB) de 15 mg O₃/lt y una dosis alta (DA) de 25 mg O₃/lt.

4.2 Pretratamiento químico (ozonación)

Definidas las dosis de ozono a utilizarse y de acuerdo a la sección 3.4.2, se procedió a realizar los experimentos en el tratamiento integrado químico-biológico en cuatro etapas. Los resultados del pretratamiento químico (antes y después de las cámaras de contacto) se presentan en la Tabla 4.2. Los valores de DQO, DBO₅, y COT son promedio de tres mediciones (una por día) en estado estacionario.

La relación de biodegradabilidad DBO₅/DQO tiene un valor promedio de 0.47 para el agua cruda, y como producto de la ozonación a dosis baja (DB) esta relación se incrementa en 11% hasta llegar a 0.52; con la dosis alta (DA) aumenta 17%, llegando a 0.55. Cuando las mediciones de DBO₅ y DQO se hacen centrifugando las muestras de agua residual, antes y después de la ozonación, se observa que la relación de biodegradabilidad tiene un valor promedio de 0.71 y se incrementa en un 8% y 17% a la dosis baja y a la dosis alta respectivamente, llegando a 0.77 y 0.81.

Tabla 4.2 Influencia de la preozonación en la DQO, DBO₅ y COT

Agua residual a la salida de la cámara de dosis alta (25 mg O ₃ /lt)									
Etapa	DQOf (mg/lt)		DBO ₅ f (mg/lt)		DBO ₅ f /DQO f		COT (mg/lt)	DQO/COT	OX
	cruda	centrifugada	cruda	centrifugada	cruda	centrifugada			
I	372	149	210	124	0.56	0.83	79	4.71	-3.06
II	402	153	224	132	0.56	0.86	82	4.90	-3.35
III	369	144	202	122	0.55	0.85	76	4.86	-3.28
IV	391	160	209	127	0.53	0.79	78	5.01	-3.52
Agua residual a la salida de la cámara de dosis baja (15 mg O ₃ /lt)									
Etapa	DQOf (mg/lt)		DBO ₅ f (mg/lt)		DBO ₅ f /DQO f		COT (mg/lt)	DQO/COT	OX
	cruda	centrifugada	cruda	centrifugada	cruda	centrifugada			
I	410	169	223	134	0.54	0.79	88	4.66	-2.99
II	452	181	241	144	0.53	0.80	93	4.86	-3.29
III	426	178	218	135	0.51	0.76	88	4.84	-3.26
IV	450	189	220	141	0.49	0.75	90	5.00	-3.50
Agua residual del tanque homogenizador									
Etapa	DQOi (mg/lt)		DBO ₅ i (mg/lt)		DBO ₅ i /DQO i		COT (mg/lt)	DQO/COT	OX
	cruda	centrifugada	cruda	centrifugada	cruda	centrifugada			
I	456	193	221	140	0.48	0.73	99	4.61	-2.91
II	491	196	238	142	0.48	0.72	103	4.77	-3.15
III	465	186	224	134	0.48	0.72	97	4.79	-3.19
IV	507	209	228	144	0.45	0.69	102	4.97	-3.46

* Los subíndices i y f son abreviaturas de inicial y final. El agua cruda se refiere al agua residual filtrada con la malla como se explicó en la sección 4.1.2. El agua centrifugada fue preparada a 2000 r.p.m. durante 3 minutos.

Del análisis anterior, se deduce que la presencia de los sólidos suspendidos disminuye la biodegradabilidad medida como DBO₅/DQO. Mediante la ozonación se descompone la estructura de estos sólidos suspendidos (orgánicos e inorgánicos), haciéndolos más susceptibles al tratamiento biológico.

Respecto al carbón orgánico total (COT), en la Tabla 4.2 se puede ver que la ozonación lo reduce en un 10% y 21% para la DB y DA respectivamente. La relación DQO/COT inicial, para las cuatro etapas presentó ligeras variaciones (4.61 a 4.97) indicando poco cambio en los componentes del agua residual durante la experimentación. Por otro lado, la razón DQO/COT se incrementa marginalmente con la ozonación, para la DB cambia de 4.78 a 4.84 y para la DA de 4.78 a 4.87. Así mismo, el número de oxidación (OX) en los efluentes de las cámaras de ozonación muestra valores más negativos proporcionalmente a la dosis de ozono. En principio se esperaba que el número de oxidación (OX) después de la

ozonación sea mayor, sin embargo este disminuyó marginalmente, debido posiblemente al efecto de la ozonación en ciertos compuestos (solubilización de sólidos) que los hace más susceptibles a la medición de la DQO (oxidación en una solución ácida de dicromato).

Como se mencionó en el último párrafo, la ozonación disminuye la concentración de sólidos suspendidos totales de acuerdo a la Tabla 4.3.

Tabla 4.3 Influencia de la preozonación en los SST, SSF y SSV

Etapa	Entrada				Salida contactor DB				Salida contactor DA			
	SST (mg/l)	SSV (mg/l)	SSF (mg/l)	SSV/SST	SST (mg/l)	SSV (mg/l)	SSF (mg/l)	SSV/SST	SST (mg/l)	SSV (mg/l)	SSF (mg/l)	SSV/SST
I	279	233	46	0.84	236	205	31	0.87	219	198	21	0.90
II	300	225	75	0.75	264	203	61	0.77	238	192	46	0.81
III	289	232	57	0.80	253	210	43	0.83	237	201	36	0.85
IV	292	236	56	0.81	256	217	39	0.85	231	205	26	0.89

* Los valores de SSV y SST son promedio de tres mediciones en estado estacionario.

Se observa una mayor reducción sobre los sólidos suspendidos fijos que puede corresponder al material inorgánico o mineral, reflejando un incremento en la proporción de material orgánico en los sólidos suspendidos según la relación SSV/SST. Por tanto el agua residual ozonada es más propicia a un posterior tratamiento biológico.

4.3 Tratamiento biológico

Se tienen tres reactores biológicos, cada uno corresponde a un tren de tratamiento como se puede ver en la Figura 3.2. El reactor biológico DA corresponde al tratamiento integrado con una dosis de 25 mg O₃/lt. El reactor DB corresponde al tratamiento integrado con una dosis de 15 mg O₃/lt, y finalmente el reactor biológico SO no tiene pretratamiento químico y nos sirve de blanco de comparación.

Como se vio en el capítulo de la metodología (sección 3.4.2), se realizaron las pruebas a cuatro tiempos de residencia celular en los reactores, con sus correspondientes tiempos de residencia hidráulicos que fueron calculados para cada caso de acuerdo a lo visto en el capítulo 2. A continuación se presenta un resumen de las condiciones operativas para cada etapa.

Tabla 4.4 Condiciones operativas en los reactores biológicos *

Etapa	Flujo (ml/min)	τ (hr)	Reactor 1 DA (25 mg O ₃ /lt)	Reactor 2 DB (15 mg O ₃ /lt)	Reactor 3 Sin ozono
			θ_x (día)	θ_x (día)	θ_x (día)
I	9.4	16.0	11.8	12.1	11.0
II	12.5	12.0	6.5	6.5	6.7
III	18.8	8.0	4.4	4.4	4.6
IV	25.0	6.0	2.9	3.0	3.2

* τ = tiempo de residencia hidráulico. θ_x = tiempo de residencia celular. DA = dosis alta de ozono. DB = dosis baja de ozono.

Los tiempos de residencia celular son un promedio de tres días en estado estacionario. La relación θ_x/τ en las cuatro etapas para los tres reactores varía en un rango de 12 a 18 como se muestra en Tabla 4.4.

4.3.1 Condiciones ambientales en los reactores biológicos

Los valores de la Tabla 4.5 muestran el rango de variación de la temperatura, del oxígeno disuelto, del pH y del potencial oxido-reducción, durante las cuatro etapas para los tres reactores biológicos.

Tabla 4.5 Condiciones en los reactores biológicos

Etapa	Reactor DA (9 lt)		Reactor DB (9 lt)		Reactor SO (9 lt)	
	Temp. 23.9 ~ 25.7 (°C)		Temp. 23.9 ~ 25.8 (°C)		Temp. 23.8 ~ 26.0 (°C)	
	OD 3.10 ~ 4.36 ppm		OD 3.23 ~ 4.17 ppm		OD 3.06 ~ 4.12 ppm	
	pH	ORP (mV)	pH	ORP (mV)	pH	ORP (mV)
I	6.98 ~ 7.28	52.51 ~ 56.05	6.99 ~ 7.45	32.11 ~ 33.68	6.91 ~ 7.21	29.08 ~ 31.36
II	7.11 ~ 7.21	36.87 ~ 44.09	7.22 ~ 7.33	18.11 ~ 21.77	7.04 ~ 7.13	17.56 ~ 20.48
III	7.00 ~ 7.04	37.28 ~ 40.08	7.15 ~ 7.19	22.45 ~ 24.61	7.08 ~ 7.15	21.21 ~ 21.39
IV	6.77 ~ 7.09	32.02 ~ 34.16	6.70 ~ 7.02	19.33 ~ 20.50	6.77 ~ 7.16	17.60 ~ 19.14

El rango de temperatura indica que predominan microorganismos de tipo mesófilo, utilizados en la mayoría de los procesos biológicos. Los rangos del pH y del OD están dentro del adecuado para un buen funcionamiento de los microorganismos de acuerdo a lo visto en el marco teórico. El potencial de oxido reducción ORP es más alto en los reactores DA y DB, producto de la preozonación; además, a mayores tiempos de retención (τ) presenta mayores valores de ORP para los tres reactores.

4.3.2 Control de los periodos transitorios

Para poder determinar los estados estacionarios en las cuatro etapas experimentales se hizo un seguimiento del comportamiento de los estados transitorios en los tres reactores. Se monitoreó en cada reactor biológico la biomasa promedio X_p (mg SSV/lt), la eliminación de DQO (%), el consumo específico de oxígeno RE (mg O₂/mg SSV-día), el índice volumétrico de lodos IVL (ml/gr) y la velocidad de sedimentación V_s (cm/min).

Biomasa promedio (X_p)

Se midió la biomasa en los tres reactores cada día X_f (mg SSV/lt), a partir de este dato se calculó la biomasa promedio diaria X_p (mg SSV/lt) de acuerdo a la siguiente ecuación:

$X_p = \frac{X_f + X_i}{2}$, donde X_f representa la biomasa medida al final del día y X_i (mg SSV/lt)

representa la biomasa al inicio del ciclo diario y es calculada de acuerdo a lo visto en el marco teórico tomando en cuenta la purga diaria y las pérdidas de biomasa en el efluente.

A continuación se muestra la Figura 4.7 que muestra el monitoreo de la biomasa promedio diaria X_p durante todas las etapas experimentales. En un principio la biomasa X_p tenía una concentración de aproximadamente 530 mg SSV/lt en los tres reactores y fue creciendo hasta mantenerse en un rango de 1100 a 1400 mg SSV/lt para los tres reactores. En los cambios de carga orgánica correspondiente a cada etapa, la biomasa crecía ligeramente y después disminuía hasta mantenerse casi constante (estado estacionario).

Durante las cuatro etapas, la biomasa promedio diaria X_p del reactor sin ozono (SO) tiene una concentración superior a la biomasa de los reactores preozonados con dosis baja (DB) y dosis alta (DA). En promedio la X_p del reactor SO es 4% y 10% más alta que la X_p de los reactores DB y DA respectivamente. Esto se puede atribuir a que en los reactores preozonados se da una mayor reacción de mantenimiento. Esta tendencia es respaldada con el rendimiento neto observado " Y_{obs} " de cada reactor que se calcula más adelante en este capítulo.

En todas las figuras que se presentan a continuación DA = dosis alta (25 mg O₃/lt), DB = dosis baja (15 mg O₃/lt) y SO = sin ozono.

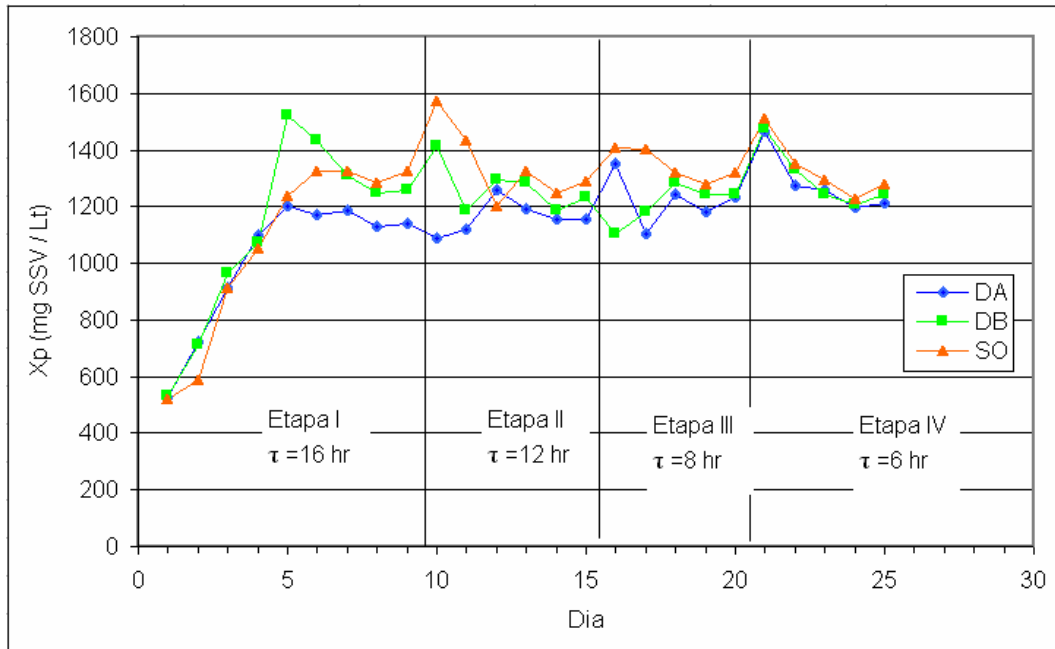


Figura 4.7 Monitoreo de la concentración de biomasa en los reactores biológicos

Eliminación de DQO

Se midió todos los días durante las cuatro etapas la DQO a la entrada y a la salida de los reactores SO, DB y DA. La Figura 4.8 muestra la eliminación de la DQO respecto al afluente de cada reactor biológico. Los reactores preozonados DA y DB tienen siempre una mayor eficiencia de eliminación, comparados con el reactor sin preozonación SO. Esto se puede atribuir a que el agua residual preozonada presenta menor toxicidad y mayor biodegradabilidad medida como la relación DBO₅/DQO.

En general para las cuatro etapas la eficiencia de eliminación de la DQO en el reactor DA es 19 puntos porcentuales mayor que en el reactor SO, y en el reactor DB es 10 puntos porcentuales mayor que en el reactor SO.

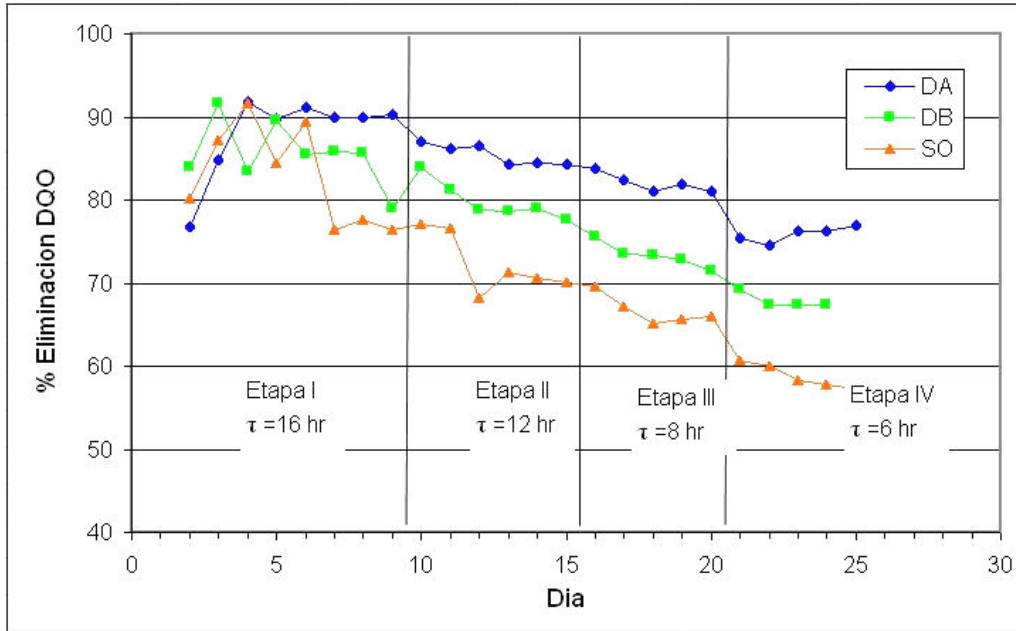


Figura 4.8 Monitoreo de la eliminación de DQO en los reactores biológicos

Consumo específico de oxígeno (RE)

Se midió el consumo específico de oxígeno RE cada día durante las cuatro etapas. Los resultados de estas mediciones en los tres reactores se muestran en la Figura 4.9.

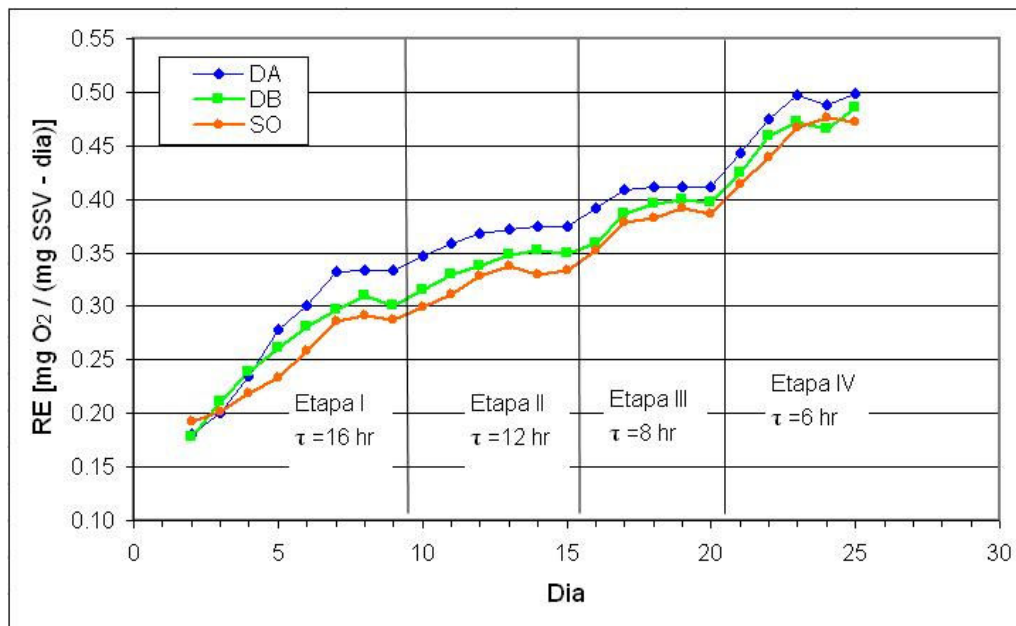


Figura 4.9 Monitoreo del consumo específico de oxígeno (RE) en los reactores biológicos

En la Figura 4.9 se observa que los microorganismos de los reactores con pretratamiento de ozono tienen mayor consumo específico de oxígeno. Este resultado coincide con otros estudios previos de ^{2,3,4} Beltrán et al (2000) y Ríos (2005).

Más adelante en este capítulo se tomará en cuenta el oxígeno consumido en la nitrificación para calcular los coeficientes del uso de oxígeno para la síntesis “a” y mantenimiento “b” en cada reactor.

Índice volumétrico de lodos (IVL)

Se monitoreó el índice volumétrico de lodos IVL (ml/gr) todos los días durante las cuatro etapas experimentales. En la Figura 4.10 se observa que en un principio el IVL tenía valores superiores a 180 para los tres reactores, pero posteriormente bajan a un rango de 105 a 106 ml/gr en la primera etapa, y en la segunda y tercera etapa que tienen mayores cargas orgánicas los IVL disminuyen aún más, a un rango de 79 a 89 ml/gr y finalmente en la cuarta etapa que representa mayor carga orgánica el IVL sube ligeramente a un rango entre 85 y 91 ml/gr. La tercera etapa presenta los IVL menores, donde se obtienen las condiciones óptimas de sedimentación como se verá más adelante.

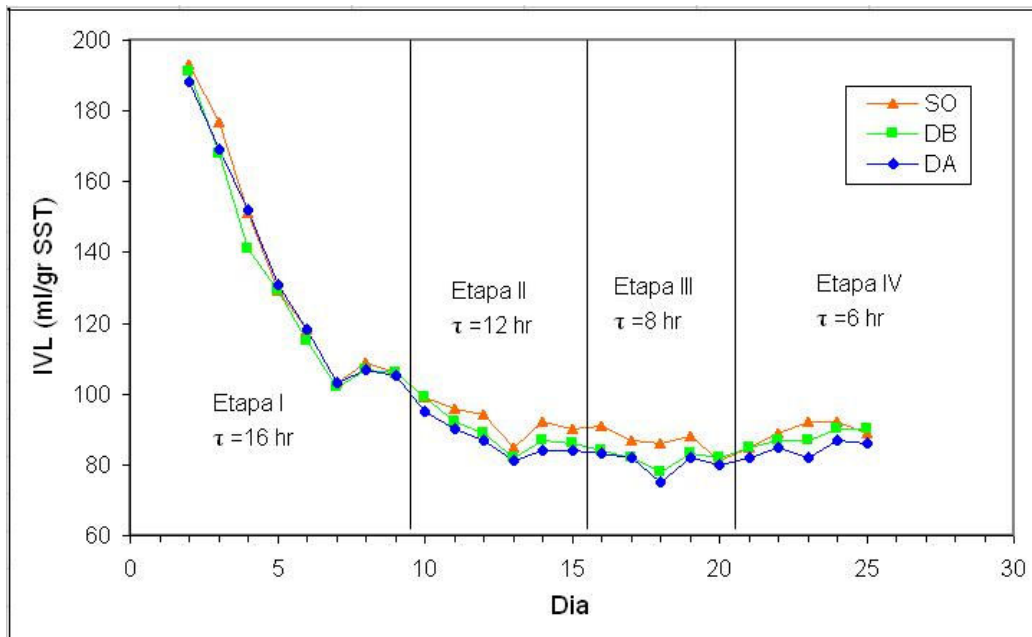


Figura 4.10 Monitoreo del índice volumétrico de lodos (IVL) en los reactores biológicos

Recordando que el IVL es un parámetro que se utiliza para evaluar las características de sedimentación de los lodos y que los valores típicos del IVL para buenas sedimentaciones en concentraciones de biomasa de 800 a 3500 mg SSV/lt, están dentro de un rango de 35 a 150 ml/gr, se puede decir que los tres reactores tienen buenos valores de IVL.

Se observa que los reactores preozonados DA y DB tienen en promedio valores más bajos del IVL (mejor sedimentación), respecto al reactor sin pretratamiento.

Velocidad de sedimentación (Vs)

Para evaluar las características de sedimentación, además del IVL se midió la velocidad de sedimentación (Vs) en centímetros por minuto para los tres reactores. En la Figura 4.11 se observa que la biomasa de los reactores con preozonación tiene mayores velocidades de sedimentación. Como se vio en el marco teórico, se reporta como velocidades de sedimentación óptimas los valores próximos a 10 cm/min (Ramalho, 1983).

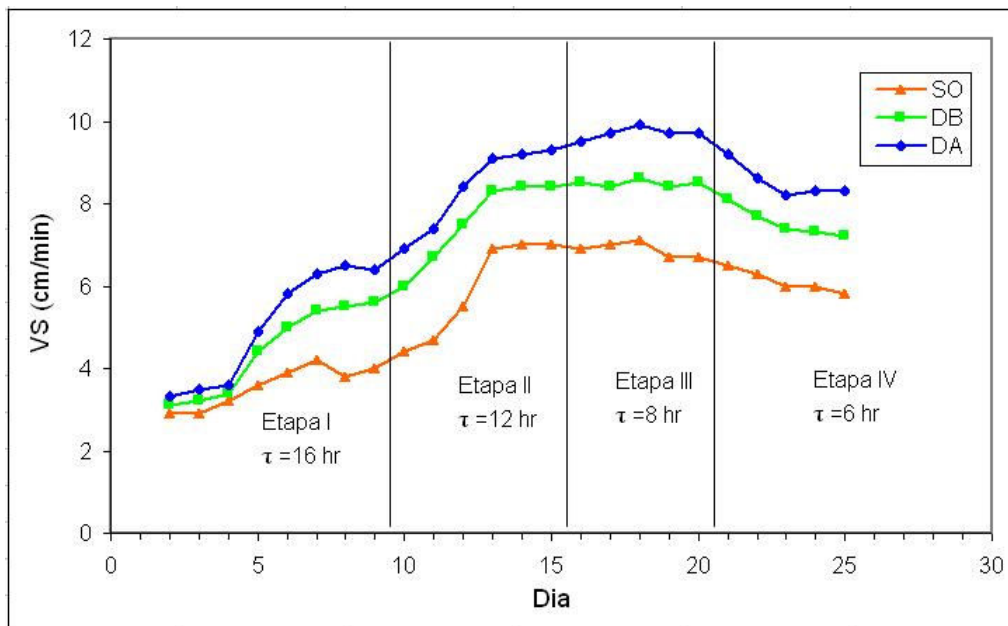


Figura 4.11 Monitoreo de la velocidad de sedimentación (Vs) en los reactores biológicos

En la Figura 4.11 las velocidades de sedimentación van aumentando de acuerdo al incremento de carga orgánica (etapas I a III), posteriormente disminuyen en la etapa IV,

indicio de que la carga orgánica óptima está en la tercera etapa, que coincide con lo visto respecto al IVL. La biomasa del reactor que recibe el substrato preozonado a DA=25 mg O₃/lt presenta las mejores velocidades de sedimentación, acercándose a velocidades óptimas en la etapa III.

4.3.3 Estados estacionarios

Los estados estacionarios se definieron cuando se mantenían condiciones casi constantes en X_p, RE, y eliminación de DQO, durante tres días consecutivos. En la Tabla 4.6 se presentan los datos para las cuatro etapas, en los tres reactores y en estado estacionario.

Tabla 4.6 Datos en estado estacionario en los tres reactores *

	Etapa	Q (ml/min)	τ (hr)	θ_x (día)	X _p (mg SSV/lt)	S _o (mg DQO/lt)	S (mg DQO/lt)	S _o (mg DBO ₅ /lt)	S (mg DBO ₅ /lt)	F/M (mg DQO/mg SSV-día)	F/M (mg DBO ₅ /mg SSV-día)
DA	I	9.4	16	11.8	1152	372	37	210	14	0.484	0.273
	II	12.5	12	6.5	1169	402	63	224	25	0.688	0.383
	III	18.8	8	4.4	1219	369	69	202	26	0.908	0.497
	IV	25.0	6	2.9	1223	391	92	209	33	1.279	0.684
DB	I	9.4	16	12.1	1271	410	59	223	18	0.484	0.263
	II	12.5	12	6.5	1235	452	96	241	34	0.732	0.390
	III	18.8	8	4.4	1257	426	114	218	37	1.017	0.520
	IV	25.0	6	3.0	1231	450	147	220	44	1.462	0.715
SO	I	9.4	16	11.0	1312	456	106	221	24	0.521	0.253
	II	12.5	12	6.7	1289	491	144	238	41	0.762	0.369
	III	18.8	8	4.6	1307	465	160	224	50	1.067	0.514
	IV	25.0	6	3.2	1268	507	214	228	59	1.599	0.719

* τ = tiempo de residencia hidráulico. θ_x = tiempo de residencia celular. DA = dosis alta de ozono. DB = dosis baja de ozono.

SO = Sin ozono. Los datos de θ_x , X_p, S_o y S son promedios de tres mediciones.

La eficiencia de eliminación en base DBO₅ es mayor para los reactores preozonados en las diferentes cargas orgánicas (cuatro etapas), como se puede apreciar en la Figura 4.12. Además, el porcentaje de eliminación global (líneas punteadas) del tratamiento integrado ozono-lodos activados para los reactores preozonados DA y DB, también es mayor,

demostrando el beneficio de combinar ambos procesos. En promedio la eficiencia global del reactor DB es 4.5% mayor al reactor SO, y el reactor DA es 8.3% mayor al reactor SO.

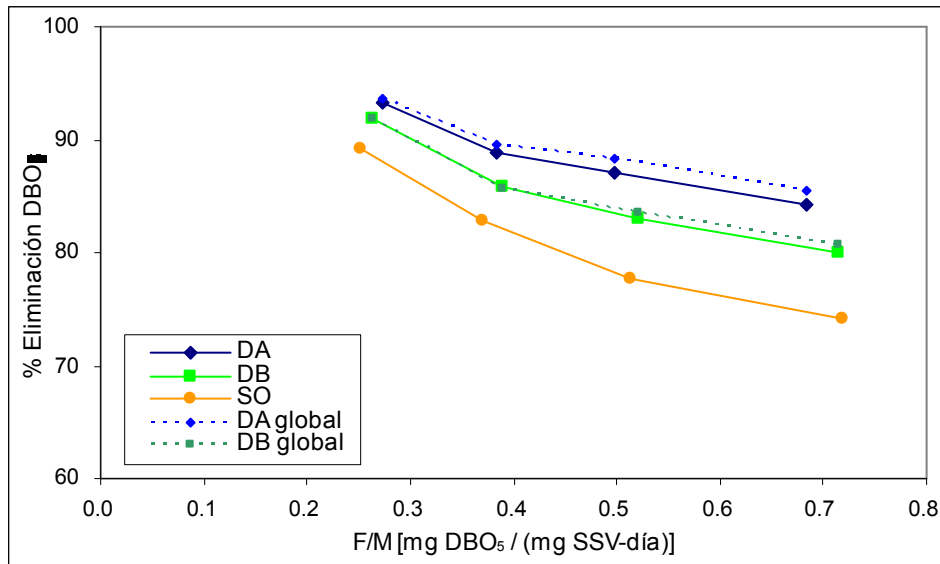


Figura 4.12 Eficiencia de eliminación de DBO₅ vs. F/M en los reactores biológicos

La eficiencia de eliminación de la DBO₅ se relaciona directamente con el tiempo de residencia celular θ_x (que es la contraparte de la F/M) como se observa en la Figura 4.13. Los sistemas integrados ozono-lodos activados presentan mayores eficiencias en el rango de los valores experimentados.

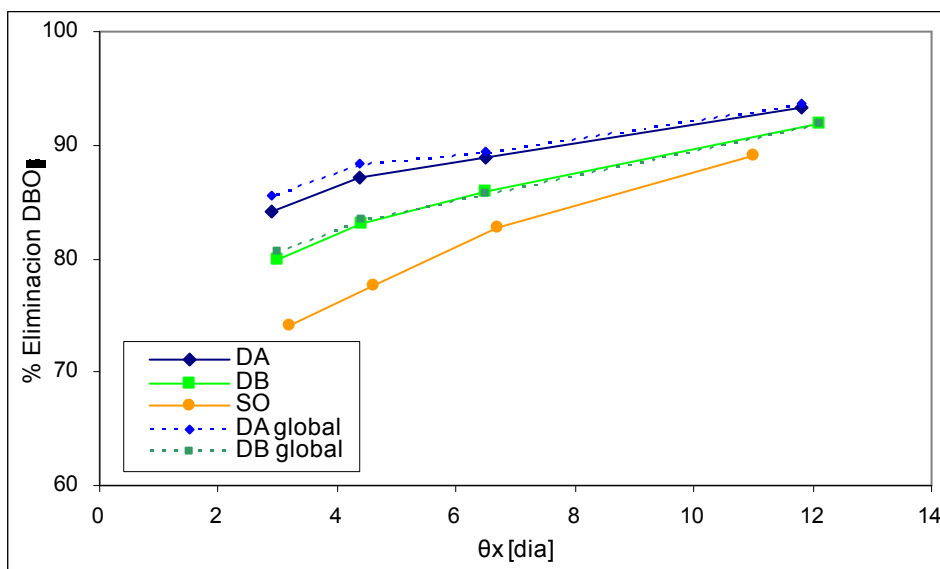


Figura 4.13 Eficiencia de eliminación de DBO₅ vs. θ_x en los reactores biológicos

Para el caso de la eliminación de la DQO respecto a la carga orgánica (ver Figura 4.14), también se aprecia este comportamiento aunque a mayor escala. Las líneas punteadas representan el porcentaje de eliminación global (tratamiento integrado ozono-lodos activados) para los reactores preozonados. En promedio para las cuatro etapas en estado estacionario la eficiencia de eliminación de la DQO del reactor de DB es 8.5% mayor al reactor SO, y el reactor DA es 15.3% mayor al reactor SO. Para el tratamiento integrado ozono-lodos activados (eficiencia global) estas diferencias son mayores, DB es 10.8% y DA es 18.8%.

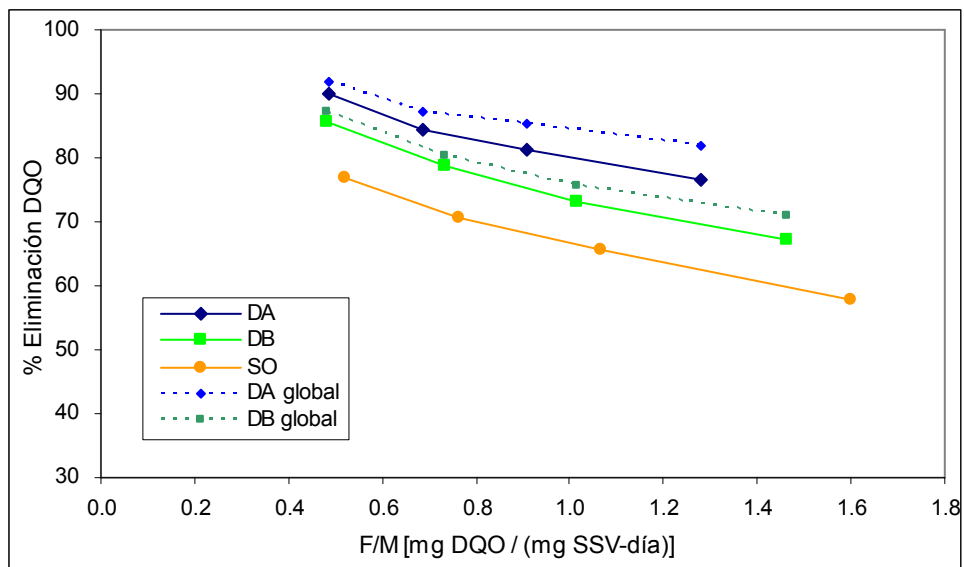


Figura 4.14 Eficiencia de eliminación de DQO vs. F/M en los reactores biológicos

Para ver el efecto del tiempo de retención celular θ_x en la eliminación de la DQO se relaciona ambos parámetros como se observa en la Figura 4.15. Cuando los microorganismos permanecen en el sistema mayores tiempos θ_x consumen más sustrato (mayor eliminación de la DQO). Además los sistemas integrados ozono-lodos activados presentan mayores eficiencias en el rango de los valores experimentados.

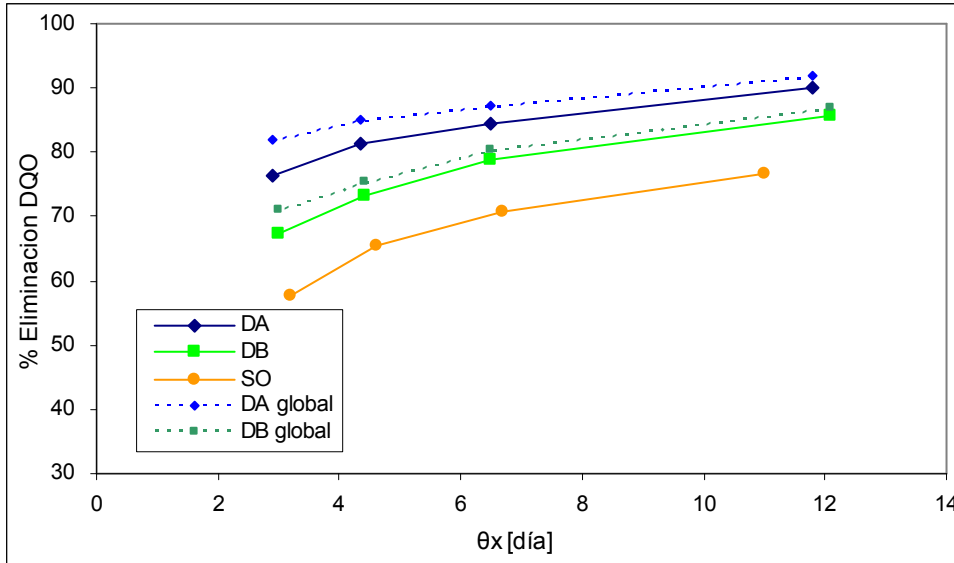


Figura 4.15 Eficiencia de eliminación de DQO vs. θx en los reactores biológicos

La mayor eliminación de DBO_5 y DQO en los reactores preozonados se debe a una mejor actividad microbiana, producto de la mejor calidad del sustrato (menor toxicidad y mayor razón DBO_5/DQO).

En las Figuras 4.12 a 4.15, se observa que a medida que disminuye la carga orgánica o aumenta el tiempo de residencia celular, los efectos de la preozonación en la eliminación de DBO_5 y DQO son menores. En contraparte la diferencia en dicha eliminación entre los reactores preozonados (DA y DB) y el reactor SO es más notoria cuando se operan a cargas orgánicas mayores o tiempos de residencia celular menores. Además se puede decir que si el afluente es ozonado previamente a un tratamiento biológico de lodos activados, se podría aumentar la carga orgánica o el flujo de agua residual, manteniendo la misma eficiencia del tratamiento no integrado. Los reactores preozonados pueden soportar mayores cargas orgánicas y menores tiempos de retención celular manteniendo una calidad de efluentes aceptables.

Considerando como base de operación real de la planta de tratamiento del ITESM un valor promedio de $F/M \approx 0.45$ mg DBO_5 /(mg SSV-día), se observa en la Figura 4.12 que los sistemas integrados ozono-lodos activados presentan mayores eliminaciones de la DBO_5 . El reactor con DB logra un incremento del 5% y el reactor con DA tiene un incremento del 9% con respecto al reactor SO. Así mismo se logra un aumento en la capacidad de tratamiento

(considerando una concentración constante de la biomasa y del sustrato) relacionada a una mayor carga orgánica o menor tiempo de residencia hidráulico (de 9.8 hr en SO, a 6 hr en DB y a 4.1 hr en DA) logrando mantener el mismo beneficio.

Carbón orgánico total (COT)

Durante el proceso biológico se observa la eliminación del carbono orgánico total (COT). En la Tabla 4.7 se presenta su eliminación en las diferentes etapas.

Tabla 4.7 COT en estados estacionarios

	Etapa	Entrada al reactor		Salida del reactor		Eliminación COT (%)
		COT (mg/l)	DQO/COT	COT (mg/l)	DQO/COT	
DA	I	79	4.71	12	3.08	84.81
	II	82	4.90	20	3.15	75.61
	III	76	4.86	21	3.29	72.37
	IV	78	5.01	28	3.29	64.10
DB	I	88	4.66	19	3.11	78.41
	II	93	4.86	29	3.31	68.82
	III	88	4.84	37	3.08	57.95
	IV	90	5.00	41	3.59	54.44
SO	I	99	4.61	28	3.79	71.72
	II	103	4.77	39	3.69	62.14
	III	97	4.79	49	3.27	49.48
	IV	102	4.97	65	3.29	36.27

Los reactores preozonados presentan una mayor eliminación de COT respecto al reactor sin preozonación, debido a que este pretratamiento los hizo más susceptibles a la oxidación biológica.

En los tres reactores, la relación DQO/COT disminuye en los efluentes mostrando que los compuestos orgánicos fueron oxidados (baja energía disponible). Sin embargo, los reactores preozonados presentan efluentes con una razón DQO/COT menor, reflejando un mayor grado de oxidación.

Relacionando el porcentaje de eliminación de COT con la carga orgánica (ver Figura 4.16), se observa para los tres reactores una menor eficiencia de eliminación de COT a medida a que se aumenta la carga orgánica (menor tiempo de residencia).

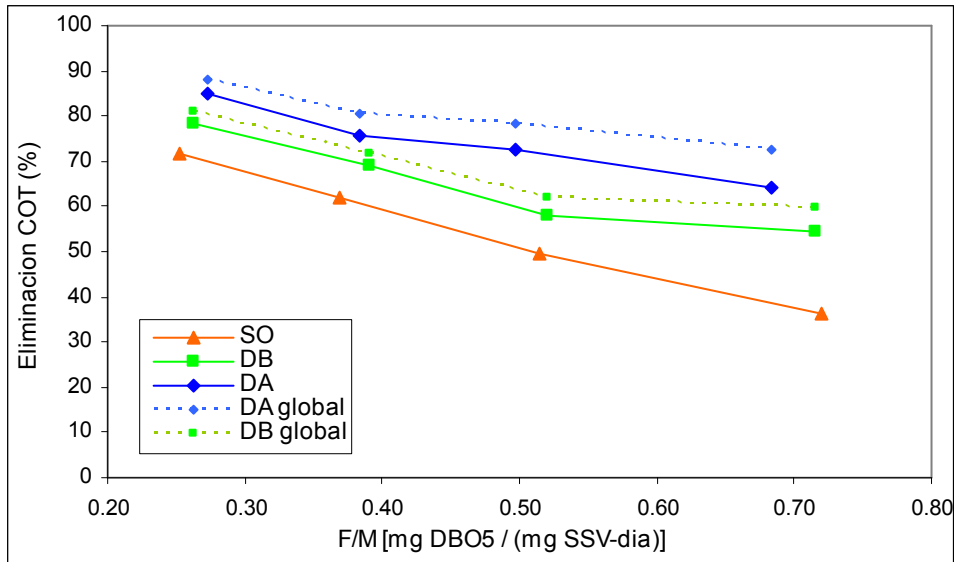


Figura 4.16 Eliminación de COT vs. F/M en los reactores biológicos

También se relacionó el tiempo de retención celular θ_x con la eliminación del COT como se observa en la Figura 4.17.

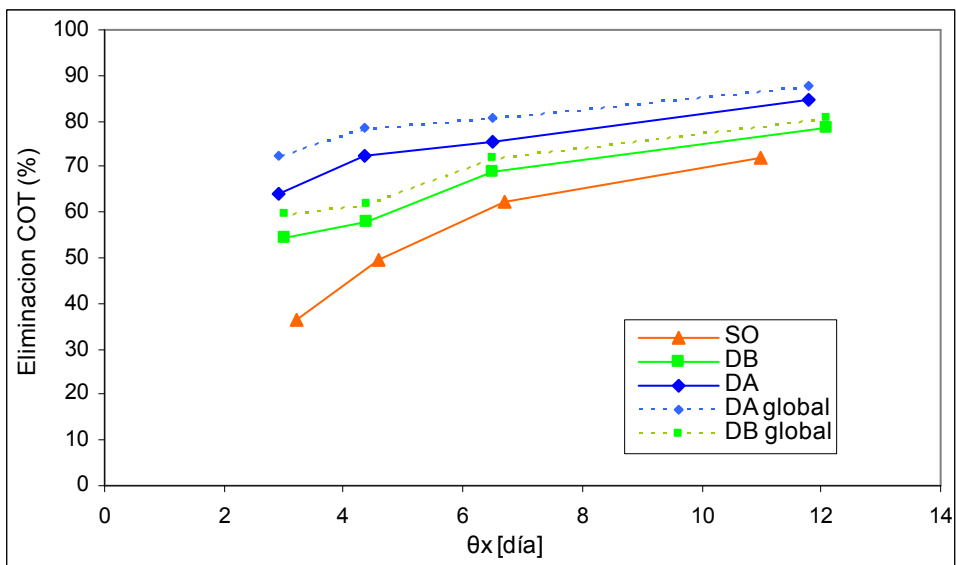


Figura 4.17 Eliminación de COT vs. θ_x en los reactores biológicos

Coincidiendo con lo dicho respecto a la eliminación de DBO₅ y DQO, a mayores tiempos θ_x se presenta una mayor eliminación del carbono orgánico en los tres reactores. Los sistemas integrados ozono-lodos activados presentan mayores eficiencias en todos los casos, siendo estas diferencias más evidentes en situaciones más críticas (mayor carga orgánica F/M o menor tiempo de residencia celular θ_x).

Estado de oxidación

El número o estado de oxidación nos permite determinar el grado de transformación de la materia orgánica, considerando la relación DQO/COT a través de la relación

$$OX = \frac{4(COT - DQO)}{COT}, \text{ (Stumm \& Morgan, 1981).}$$

En la Tabla 4.8 se puede observar y comparar el grado de transformación del carbono para los tres reactores biológicos.

Tabla 4.8 Estado de oxidación en los tres reactores

	Estado de oxidación OX		DQO/COT (base molar)		Δ OX
	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente	
DA	-3.06	-0.63	1.77	1.16	2.44
	-3.35	-0.73	1.84	1.18	2.63
	-3.28	-0.93	1.82	1.23	2.35
	-3.52	-0.93	1.88	1.23	2.59
DB	-2.99	-0.66	1.75	1.16	2.33
	-3.29	-0.97	1.82	1.24	2.32
	-3.26	-0.62	1.82	1.16	2.64
	-3.50	-1.38	1.88	1.34	2.12
SO	-2.91	-1.68	1.73	1.42	1.23
	-3.15	-1.54	1.79	1.38	1.61
	-3.19	-0.90	1.80	1.22	2.29
	-3.46	-0.94	1.86	1.23	2.52

De acuerdo a la Tabla 4.8, y analizando el estado de oxidación (OX), en ningún caso se llegó a un estado de conversión última del carbón orgánico, sin embargo los compuestos originales fueron alterados. La Figura 4.18 muestra el grado de oxidación (Δ OX) en las cuatro etapas para los tres reactores biológicos.

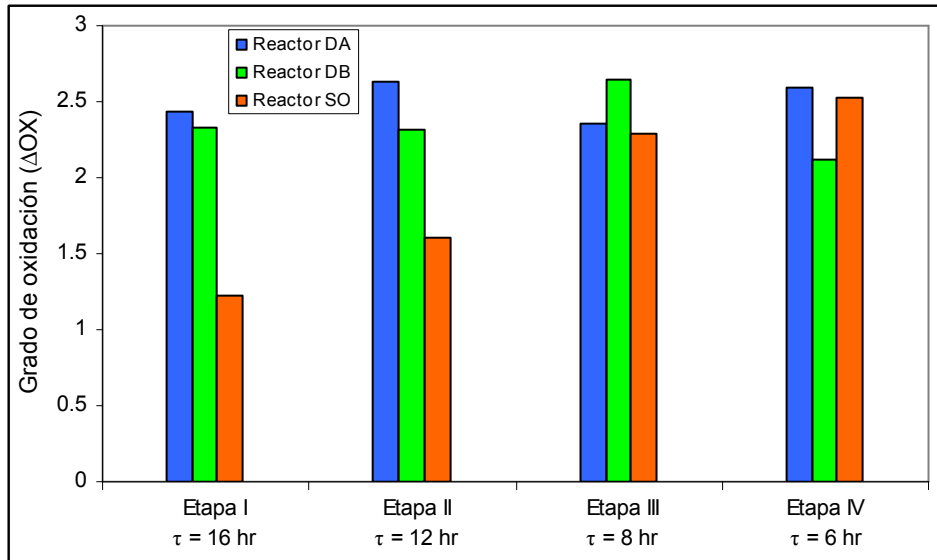


Figura 4.18 Grado de oxidación en los reactores biológicos

Los reactores preozonados tienen un mayor grado de oxidación del carbón orgánico (Δ OX), posiblemente porque los compuestos presentes en el agua residual producto de la ozonación generan mejores condiciones de reacción. En promedio el reactor DB tiene una oxidación mayor (Δ OX) en un 23% respecto al reactor SO, así como el reactor DA es mayor en un 31% respecto al reactor SO.

Carga orgánica (F/M) óptima para la sedimentación

Para determinar la carga orgánica óptima en cada reactor se relacionó la velocidad de sedimentación y el índice volumétrico de lodos con la carga orgánica. A continuación se presentan estos valores para cada etapa en los estados estacionarios.

Tabla 4.9 Relación de IVL, VS, y F/M en los reactores

Reactor	Etapa	Ozono aplicado (mg O ₃ /lt)	F/M (mg DBO ₅ /mg SSV-día)	IVL (ml/gr)	Vs (cm/min)
SO	I	0	0.253	106 (103~109)	4.0 (3.8~4.2)
	II		0.369	89 (85~92)	7.0 (6.9~7.0)
	III		0.514	85 (81~88)	6.8 (6.7~7.1)
	IV		0.719	91 (89~92)	5.9 (5.8~6.0)
DB	I	15	0.263	105 (102~107)	5.5 (5.4~5.6)
	II		0.390	85 (82~87)	8.4 (8.3~8.4)
	III		0.520	81(78~83)	8.5 (8.4~8.6)
	IV		0.715	89 (87~90)	7.3 (7.2~7.3)
DA	I	25	0.273	105 (103~107)	6.4 (6.3~6.5)
	II		0.383	83 (81~84)	9.2 (9.1~9.3)
	III		0.497	79 (75~82)	9.8 (9.7~9.9)
	IV		0.684	85 (82~87)	8.3 (8.2~8.3)

* Los valores entre paréntesis representan el rango de variación en el estado estacionario

Los valores de IVL y Vs de la Tabla 4.9 son un promedio de tres mediciones en estado estacionario. Correlacionando estos puntos se obtiene la Figura 4.19.

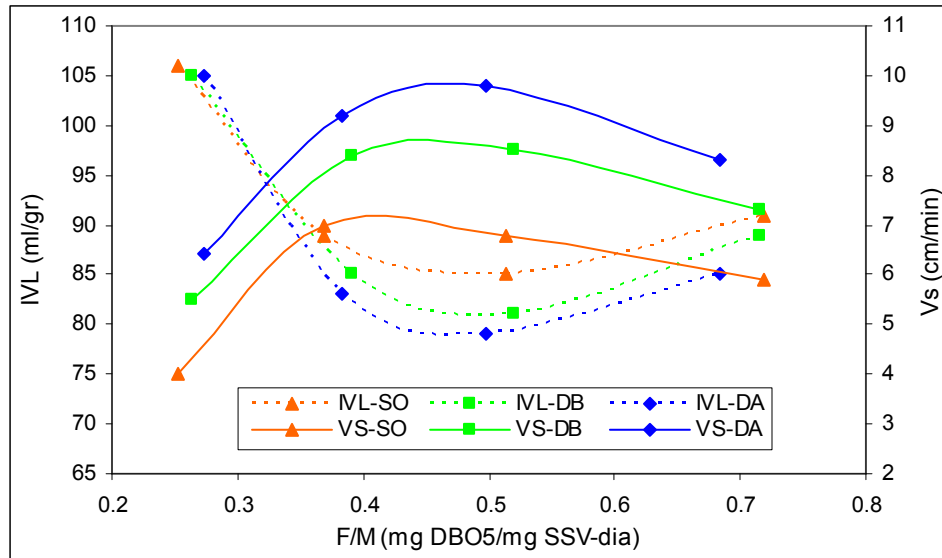


Figura 4.19 Correlación de IVL y Vs con F/M para los reactores biológicos

De la Figura 4.19 se puede estimar la carga orgánica óptima para los tres reactores, la cual se presenta en el punto donde coincide la máxima velocidad de sedimentación (Vs) y el

mínimo índice volumétrico de lodos (IVL). Para el reactor SO la F/M óptima es igual a 0.42 mg DBO₅/mg SSV-día. En el reactor DB la F/M óptima es igual a 0.45 mg DBO₅/mg SSV-día. Para el reactor DA la F/M óptima es igual a 0.47 mg DBO₅/mg SSV-día. Estos resultados muestran que los reactores con preozonación tienen la ventaja de tener mejores características de sedimentación en IVL y Vs a cargas orgánicas óptimas superiores (mayores flujos hidráulicos). Esto también implica que los sistemas preozonados podrían tener sedimentadores secundarios con menores tiempos de retención o menores volúmenes reflejando menos costos de inversión y mantenimiento.

Consumo específico de oxígeno (RE)

Para determinar el efecto de la carga orgánica F/M en la velocidad de respiración específica RE de la biomasa, se relacionaron para cada etapa de acuerdo a la Tabla 4.10.

Tabla 4.10 Variación de RE respecto a F/M y θ_x en estados estacionarios

Reactor	Ozono (mg O ₃ /lt)	Etapa	RE (mg O ₂ /mg SSV-día)	F/M (mg DBO ₅ /mg SSV-día)	θ_x (día)
DA	25	I	0.333	0.273	11.8
		II	0.374	0.383	6.5
		III	0.411	0.497	4.4
		IV	0.495	0.684	2.9
DB	15	I	0.302	0.263	12.1
		II	0.350	0.390	6.5
		III	0.397	0.520	4.4
		IV	0.474	0.715	3.0
SO	0	I	0.288	0.253	11.0
		II	0.334	0.369	6.7
		III	0.387	0.514	4.6
		IV	0.472	0.719	3.2

Graficando los puntos de la Tabla 4.10 se obtiene la Figura 4.20 en la que se puede apreciar relaciones prácticamente lineales, la RE aumenta a medida que aumenta la F/M mostrando mayor actividad en los microorganismos. Además la biomasa preozonada tiene una mayor respiración total de oxígeno, lo que se ve reflejado en una mayor eliminación de la DQO, DBO₅, y COT.

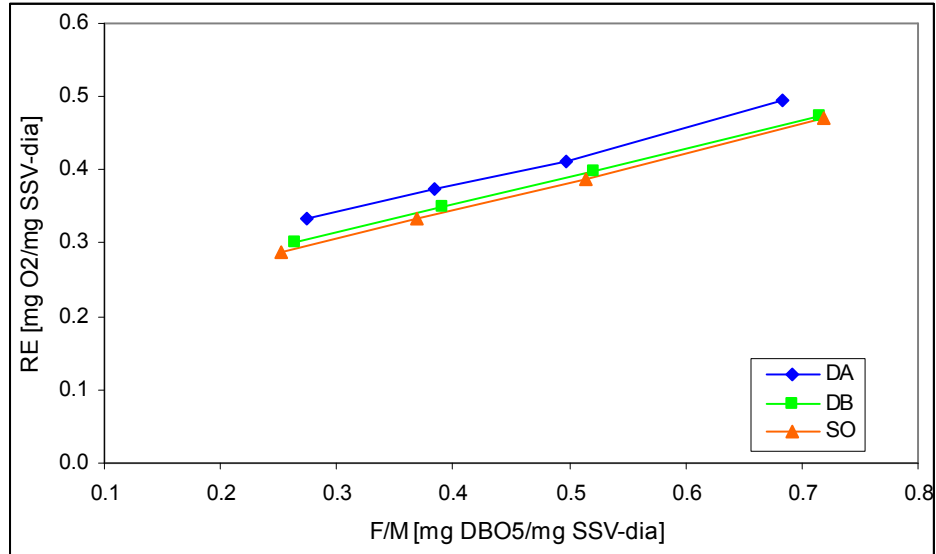


Figura 4.20 Efecto de la carga orgánica en el consumo específico de oxígeno

Efecto de la ozonación sobre las especies nitrogenadas

El nitrógeno es un nutriente importante en el crecimiento de los microorganismos. Se realizaron pruebas de concentración de especies nitrogenadas como nitrógeno amoniacal, nitrógeno de nitratos, y nitrógeno orgánico, durante las cuatro etapas y en los tres trenes de tratamiento (Vargas, 2007).

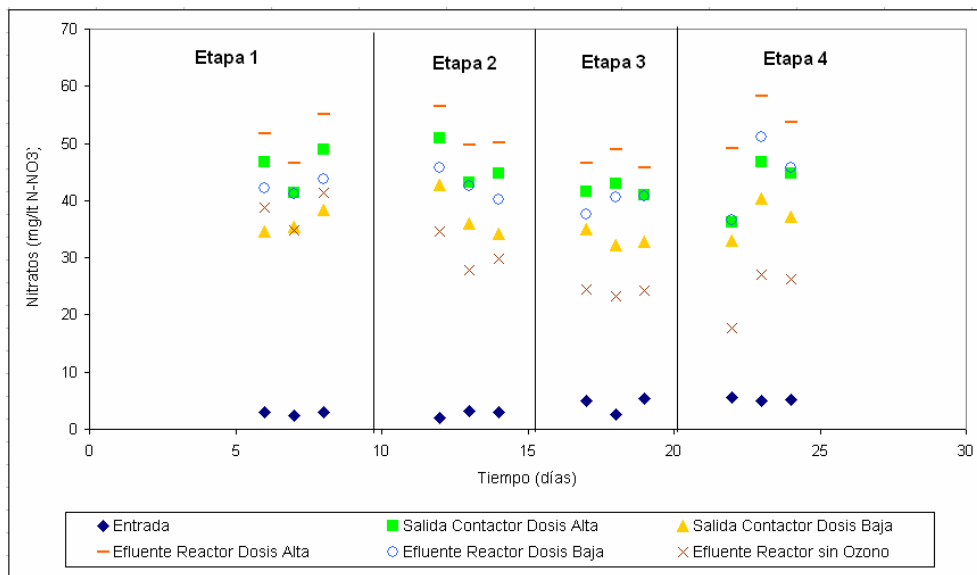


Figura 4.21 Efecto del tratamiento en la concentración de nitratos

Como se observa en la Figura 4.21 (Vargas, 2007), a la salida de las cámaras de contacto los nitratos aumentan en concentración debido principalmente a la oxidación química del nitrógeno amoniacal y del nitrógeno orgánico que son convertidos a nitrato. Los efluentes de los reactores preozonados tienen mayor concentración de nitratos producto de la nitrificación en reactores y de la oxidación química previa.

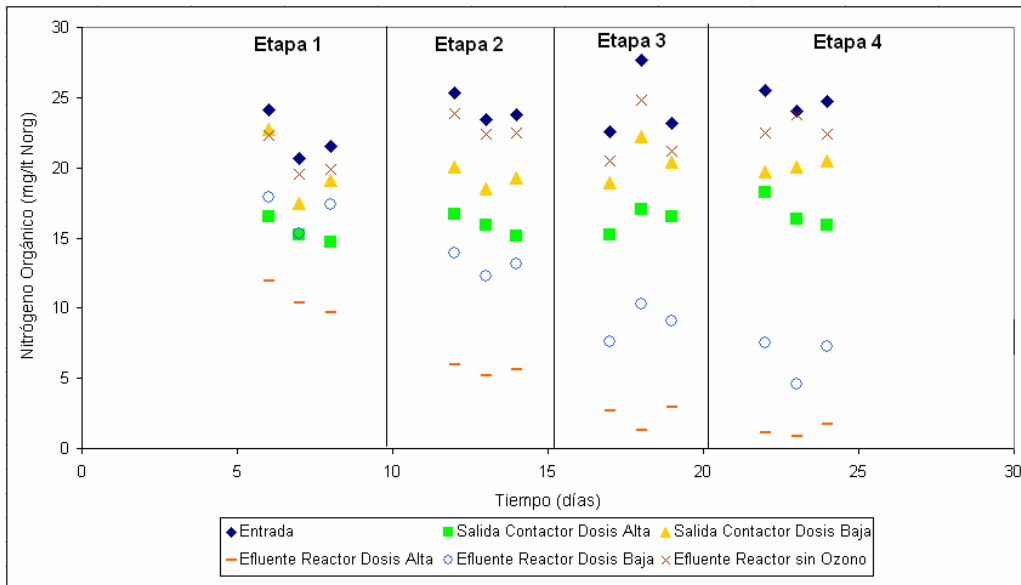


Figura 4.22 Efecto del tratamiento en la concentración de nitrógeno orgánico

De acuerdo a la Figura 4.22 (Vargas, 2007), el nitrógeno orgánico es susceptible a la oxidación química, por ello a la salida de las cámaras de ozonación tiene menor concentración. Los efluentes en los reactores preozonados tienen menor concentración de nitrógeno orgánico porque los microorganismos lo utilizan para llevar a cabo la nitrificación convirtiéndolo a amoníaco y después a nitrato. En el caso del reactor sin ozonación la nitrificación se lleva a cabo mayormente con el nitrógeno amoniacal, por ello el nitrógeno orgánico en este reactor disminuye ligeramente.

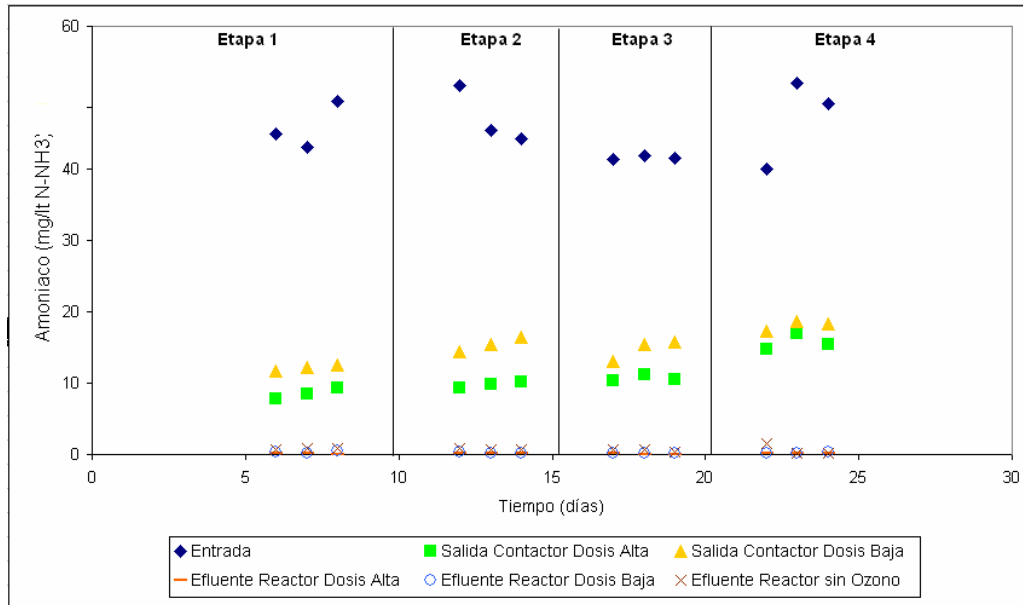


Figura 4.23 Efecto del tratamiento en la concentración de nitrógeno amoniacal

El ozono cambia a las especies nitrogenadas, un 76% del nitrógeno amoniacal de entrada fue oxidado en las cámaras de contacto (ver Figura 4.23), convirtiéndose a nitrato. También oxida al nitrógeno orgánico pero con menor eficiencia, 28% fue oxidado en los contactores, convirtiéndolo también en nitrato. El nitrato aumentó su concentración a la salida de las cámaras debido a las oxidaciones ya indicadas.

Los efluentes de los tres reactores presentan concentraciones mayores a 25 mg/lit de la especie nitrato (NO_3^-) que es un nutriente y es necesario eliminar mediante el proceso de denitrificación el cual es llevado a cabo por bacterias heterótrofas facultativas las cuales son capaces de reemplazar el oxígeno molecular por el nitrato durante la oxidación de substratos carbonáceos. En estos casos el proceso convencional para la denitrificación consiste en crear una zona anóxica previa a la zona aeróbica, en donde la recirculación del efluente es necesaria.

Debido a que los afluentes en los reactores biológicos preozonados presentan mayores concentraciones de nitrato (44 mg/lit en DA y 36 mg/lit en DB vs. 4 mg/lit en SO) producto de la oxidación química (ozonación), resulta una opción más favorable de denitrificación debido a que se puede disminuir considerablemente la razón de recirculación del agua residual.

Los reactores preozonados tienen menor nitrificación biológica debido a la menor presencia de amoníaco y nitrógeno orgánico, esto refleja un menor consumo específico de oxígeno por nitrificación RE_n , lo que respalda lo dicho en el párrafo anterior.

En el reactor sin pretratamiento SO, los nutrientes (nitrógeno amoniacal y orgánico) se encontraban en mayor cantidad que en los reactores preozonados, por lo que es posible que los microorganismos en este reactor necesitaran menos energía asimilando estos nutrientes. Por otro lado es posible que los microorganismos en los reactores preozonados tuvieran que hacer un mayor esfuerzo (mayor consumo de energía) al sintetizar las especies oxidadas como el nitrato o el nitrógeno orgánico a nitrógeno amoniacal.

4.3.4 Ensayos de toxicidad

Se realizaron pruebas de toxicidad considerando como organismo indicador a la biomasa de los reactores biológicos. Los resultados son presentados en la Tabla 4.11 y corresponden a las cuatro etapas durante tres días seguidos de cada estado estacionario.

Se utilizó el método colorimétrico ToxTrak de Hach como se mencionó en el capítulo 3. El resultado de este ensayo es un porcentaje de inhibición que representa solo una medida relativa. La prueba puede presentar porcentajes de inhibición negativos, además los resultados en el rango -10% a 10% son considerados como substrato poco inhibitorio.

Tabla 4.11 Inhibición por toxicidad en las diferentes etapas *

Ubicación	% Inhibición			
	$\tau = 16h$	$\tau = 12h$	$\tau = 8h$	$\tau = 6h$
Homogenizador	-63.55	-68.37	-50.53	-57.50
Salida de contactor DA	-30.18	-48.57	-22.26	-24.39
Salida de contactor DB	-31.04	-51.28	-23.79	-24.83
Efluente DA	-2.08	-6.09	-14.45	-21.21
Efluente DB	-5.08	-15.96	-17.59	-23.76
Efluente SO	-14.05	-19.89	-14.69	-20.43

* τ = tiempo de residencia hidráulico. DA = dosis alta de ozono. DB = dosis baja de ozono. SO = Sin ozono. Los datos de % inhibición son promedios de tres mediciones.

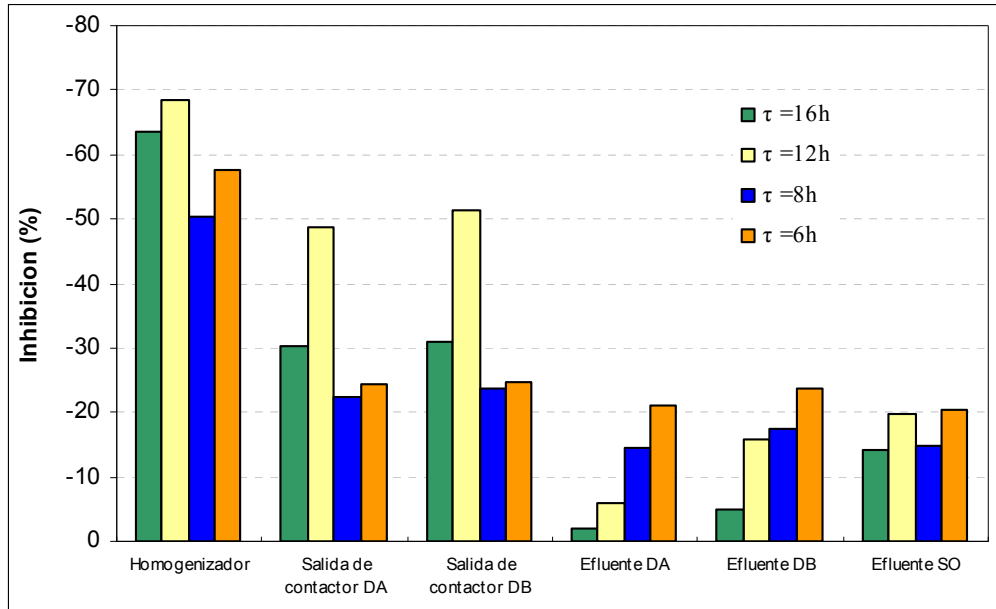


Figura 4.24 Inhibición por toxicidad en las cuatro etapas

En la Figura 4.24, los picos en $\tau = 12$ hr que se presentan en las salidas de ambas cámaras de contacto (ozonadores) pueden deberse a las lluvias caídas durante esos días, que provocan la presencia de ciertos compuestos en el agua residual que no son muy susceptibles a la ozonación.

El ozono reacciona con los compuestos tóxicos y los reduce (destrucción de enlaces), lo cual genera una menor inhibición. Se observa que la inhibición por toxicidad disminuye en promedio un 48% a la salida de las cámaras de ozonación. Los efluentes de los contactores (cámaras de ozonación) DA y DB presentan prácticamente el mismo porcentaje de inhibición, esto puede ser porque ambas dosis de ozono son muy bajas.

Los reactores biológicos preozonados tienen afluentes con menor toxicidad por lo que los microorganismos de estos reactores son más robustos y presentan una mejor actividad de acuerdo a la sección 4.4 (mayor velocidad de consumo de sustrato, mayor producción de energía, mayor consumo específico de oxígeno, mayor rendimiento de biomasa, mejores características de sedimentación, mayor eliminación de DQO, DBO₅, COT y menor consumo de oxígeno “a” y “b” para la producción de energía).

En los tres trenes de tratamiento la biodegradación elimina la mayoría de la toxicidad, sin embargo el reactor sin ozonación presenta síntomas de condiciones inhibitorias por toxicidad, como disminución en el consumo específico de oxígeno RE.

Los efluentes de los reactores preozonados presentan menor inhibición por toxicidad. En promedio el efluente de DA tiene una inhibición de -11% y el efluente de DB tiene una inhibición de -15%, en comparación con el efluente SO que tiene -17%. Estas diferencias no son significativas por el tipo de agua residual que es de origen doméstico, sin embargo se podría esperar que fueran mayores con aguas residuales más difíciles de tratar como lo son las de origen industrial.

Además la inhibición también esta influenciada por el tiempo de residencia hidráulico, que a su vez esta asociado a la concentración de substrato remanente. Esto puede ser porque los microorganismos degradan menos a menores tiempos de residencia, dando como resultado mayor inhibición.

4.4 Parámetros bioestequiométricos

De acuerdo al capítulo de marco teórico, los parámetros bioestequiométricos nos permitirán conocer el comportamiento de la biomasa en los reactores y poder establecer comparaciones entre los sistemas integrados ozono-lodos activados y el tratamiento individual de lodos activados. Para estimar estos, se utilizan los datos en estado estacionario que se presentan en la Tabla 4.12.

El término $U = (r_s / X)$ en la Tabla 4.12 es la velocidad específica de consumo de substrato, la cual se mantiene superior en los reactores preozonados durante las cuatro etapas. Esto respalda lo dicho anteriormente respecto a que los reactores preozonados pueden recibir una mayor carga orgánica, consumiéndola a mayor velocidad y manteniendo la misma eficiencia del tratamiento.

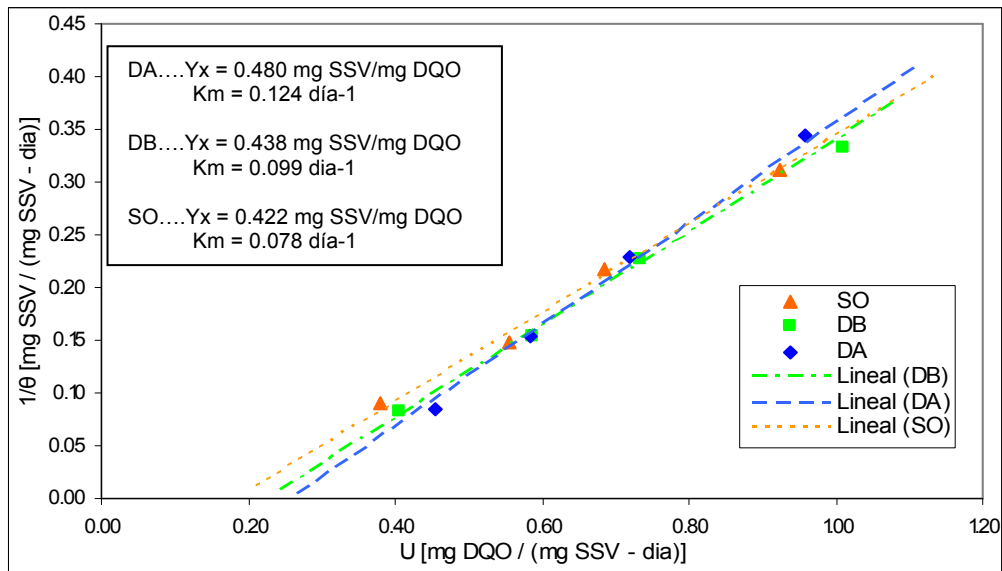
Tabla 4.12 Datos para la estimación de los parámetros bioestequiométricos Y_x , K_m .

Reactor	Ozono (mg O ₃ /lt)	Etapa	τ (hr)	$1/\theta_x$ (días)	RE (mg O ₂ /mg SSV-día)	U [mg DQO/(mg SSV-día)]	U [mg DBO ₅ /(mg SSV-día)]
DA	25	I	16	0.0848	0.333	0.436	0.255
		II	12	0.1539	0.374	0.580	0.340
		III	8	0.2294	0.411	0.738	0.433
		IV	6	0.3448	0.495	0.978	0.576
DB	15	I	16	0.0826	0.302	0.414	0.242
		II	12	0.1538	0.350	0.577	0.335
		III	8	0.2273	0.397	0.745	0.432
		IV	6	0.3332	0.474	0.985	0.572
SO	0	I	16	0.0909	0.288	0.400	0.225
		II	12	0.1492	0.334	0.538	0.306
		III	8	0.2174	0.387	0.700	0.399
		IV	6	0.3125	0.472	0.924	0.533

Balance de materia sobre la biomasa

Aplicando un balance de masa sobre la biomasa de acuerdo a la sección 2.2.3 se puede estimar " Y_x " que representa las células formadas por substrato consumido y " K_m " que representa la cinética de decaimiento microbiano (respiración endógena), para cada reactor.

La Figura 4.25 representa la siguiente ecuación: $\frac{1}{\theta_x} = Y_x U - K_m$ con substrato en base DQO.

Figura 4.25 Estimación de los parámetros bioestequiométricos Y_x , K_m en base DQO

La Figura 4.26 representa la misma ecuación con sustrato en base DBO_5 .

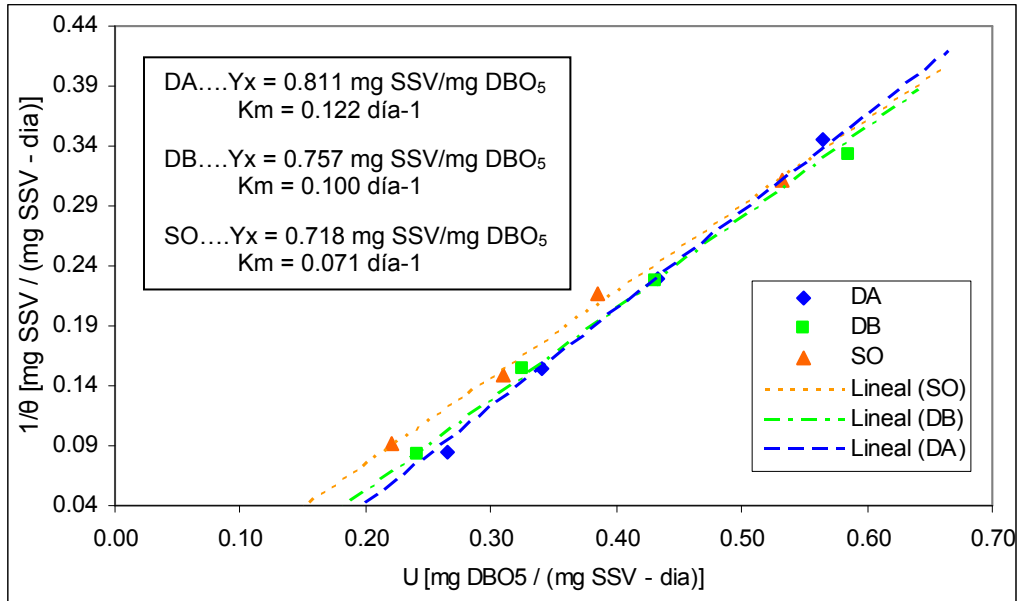


Figura 4.26 Estimación de los parámetros bioestequiométricos Y_x , K_m en base DBO_5

En las Figuras 4.25 y 4.26 se muestra para todos los puntos en base DQO y DBO_5 una correlación lineal positiva. Las líneas de tendencia en cada reactor tienen un coeficiente de determinación $R^2 > 0.9$ que indica una correlación aceptable (buenos datos experimentales).

Las pendientes de las líneas de tendencia en las Figuras 4.25 y 4.26 representan Y_x y los interceptos con el eje vertical representan K_m . Los valores estimados de Y_x están dentro del rango que se reporta en la literatura como típicos de aguas residuales municipales, 0.4~0.8 mg SSV/mg DBO_5 y 0.3~0.6 mg SSV/mg DQO. En el caso de K_m también están dentro del rango típico que es de 0.06~0.15 día⁻¹.

Los rendimientos de biomasa Y_x en base DBO_5 y DQO muestran un incremento para los reactores preozonados, en promedio el DA es 13% mayor y el DB es 4% mayor. Este incremento de Y_x no es tan alto como el observado en los coeficientes cinéticos endógenos K_m para los reactores preozonados, en promedio el DA es 66% mayor y el DB es 35% mayor.

Se puede relacionar Y_x con la energía generada en la reacción de respiración, que es retenida por moléculas de trifosfato de adenosina ATP que al romperse liberan la energía

que es utilizada por las células, por lo que una mayor Y_x puede representar una mayor cantidad de energía generada y consecuentemente mayor energía disponible para la formación de biomasa (síntesis). De acuerdo a lo anterior los microorganismos de los reactores preozonados, presentan una mayor Y_x posiblemente debido a una mayor energía generada en la degradación del substrato preozonado (más biodegradable).

Al considerar los efectos del metabolismo endógeno sobre la producción de microorganismos, se debe calcular la producción observada Y_{obs} , así se puede describir el comportamiento real de la biomasa promedio durante las etapas experimentales.

De la Tabla 4.13 se observa que la producción observada de bacterias disminuye en los reactores preozonados en promedio 6% en base DBO_5 y 4% en base DQO. Esta tendencia es respaldada con los datos de monitoreo de la biomasa promedio graficados en la Figura 4.7. La menor concentración de biomasa en los reactores preozonados se debe principalmente al mayor coeficiente de decaimiento endógeno K_m en la reacción de mantenimiento. Esto puede disminuir los costos de operación de un reactor biológico considerando que el 30% de estos costos corresponden a la disposición de lodos según la “WEF” Water Environment Federation.

Tabla 4.13 Producción observada en los tres reactores biológicos

Reactor	Etapa	Yobs	
		(mg SSV/mg DQO)	(mg SSV/mg DBO_5)
DA	I	0.194	0.332
	II	0.265	0.452
	III	0.311	0.529
	IV	0.352	0.599
DB	I	0.200	0.342
	II	0.267	0.459
	III	0.306	0.526
	IV	0.338	0.582
SO	I	0.227	0.405
	II	0.277	0.488
	III	0.310	0.542
	IV	0.337	0.586

Balance de materia sobre el oxígeno

Aplicando un balance de materia sobre los niveles de utilización del oxígeno, de acuerdo a lo desarrollado en el marco teórico, se obtiene la relación: $RE = aU + bK_m$, de donde se evalúa “a” que representa el oxígeno consumido para la producción de energía por sustrato degradado, y “b” el oxígeno requerido para la oxidación de biomasa.

Es importante tomar en cuenta que el proceso de nitrificación también consume oxígeno, por lo que la nueva expresión será: $RE - RE_n = aU + bK_m$, donde RE_n representa la contribución de la nitrificación en el consumo específico de oxígeno.

Considerando la reacción global por nitrificación: $NH_4^+ + 2O_2 \rightarrow NO_3^- + 2H^+ + H_2O$ la demanda de oxígeno por nitrificación puede ser calculada mediante la expresión (Ramalho, 1983):

$RE_n = 4.57 \frac{NTK_N}{X\tau}$, donde NTK_N es la concentración del nitrógeno total Kjeldahl utilizado en

la nitrificación y puede ser estimada restando al NTK del afluente, el NTK del efluente y el NTK convertido a biomasa. Se midió el porcentaje del nitrógeno en la biomasa para los tres reactores, dando como resultado 11% para el SO, 9% para DB y 7% para DA (Vargas, 2007). En la última ecuación, “X” es la concentración de biomasa, “ τ ” es el tiempo de residencia hidráulico, y la relación de transformación es 4.57 g O₂/g NH₄⁺-N.

En la Tabla 4.14 se presentan los datos que se utilizaron para la estimación de los parámetros bioestequiométricos “a” y “b”. Graficando estos puntos en base DQO y DBO₅ se obtienen las Figuras 4.27 y 4.28, de las cuales se estiman los coeficientes de oxígeno consumido. Se muestra para todos los puntos una correlación lineal positiva, además las líneas de tendencia tienen un coeficiente de correlación $R^2 > 0.9$ (buenos datos experimentales).

Las pendientes de las líneas de tendencia en las Figuras 4.27 y 4.28 representan “a” y los interceptos con el eje vertical representan “b K_m”.

Tabla 4.14 Datos para estimar parámetros bioestegiométricos a y b.

Reactor	Etapa	τ (hr)	RE – REn (mg O ₂ /mg SSV- día)	U [mg DQO/(mg SSV- día)]	U [mg DBO ₅ /(mg SSV-día)]
DA	I	16	0.306	0.436	0.255
	II	12	0.346	0.580	0.340
	III	8	0.391	0.738	0.433
	IV	6	0.458	0.978	0.576
DB	I	16	0.275	0.414	0.242
	II	12	0.320	0.577	0.335
	III	8	0.367	0.745	0.432
	IV	6	0.435	0.985	0.572
SO	I	16	0.244	0.400	0.225
	II	12	0.285	0.538	0.306
	III	8	0.333	0.700	0.399
	IV	6	0.400	0.924	0.533

Los valores estimados de “a” en base DBO₅ están dentro del rango que se reporta en la literatura como típicos de aguas residuales municipales, 0.4~0.55 mg SSV/mg DBO₅. Así mismo los valores estimados de “b K_m” están en el rango típico de agua residual municipal 0.14~0.25 mg O₂/(mg SSV-día).

Los reactores preozonados tienen valores de “a” menores, en promedio 5% respecto al reactor sin pretratamiento. Esto muestra un menor requerimiento de oxígeno por substrato biodegradado, debido a la formación de compuestos más oxigenados, productos de la ozonación. Este comportamiento es evidente tanto en base DQO como DBO₅.

Respecto a los valores de “b K_m” que representan la velocidad del consumo del oxígeno en la reacción de mantenimiento, los reactores preozonados presentan mayores velocidades de mantenimiento respecto al reactor sin pretratamiento, en promedio el DA es 43% mayor y el DB es 23% mayor. Este incremento de “b K_m” en los tratamientos preozonados podría ser causado por un mayor requerimiento de energía de mantenimiento, posiblemente por tener que hacer un mayor esfuerzo en la asimilación del nitrógeno presente en el substrato, y/o por la presencia de enzimas que aumentan la velocidad de reacción de mantenimiento.

En base a los valores estimados de “ $b K_m$ ” y “ K_m ” se obtienen los valores de “ b ” calculados experimentalmente para los tres reactores, los cuales son superiores al valor teórico reportado 1.42 (correspondiente a una biomasa con fórmula $C_5H_7NO_2$), debido probablemente a errores experimentales. El requerimiento de oxígeno en la respiración endógena “ b ” es menor en los sistemas preozonados, posiblemente porque el material citoplasmático de estos microorganismos tiene mayor concentración de oxígeno.

El consumo específico total de oxígeno RE es mayor en los reactores preozonados, principalmente por la reacción de mantenimiento. El consumo específico de oxígeno por substrato degradado “ $a U$ ” es mayor en los reactores preozonados solo en un 3% respecto al reactor sin pretratamiento, y por otro lado el consumo específico de oxígeno por mantenimiento “ $b K_m$ ” en los reactores preozonados es mayor en un 43% (DA) y 23% (DB) como ya se había mencionado.

La biomasa de los reactores preozonados es más robusta, presentando una mayor fracción orgánica medida como SSV/SST (0.69 para DA, 0.65 para DB y 0.62 para SO), probablemente como consecuencia de tener mayores velocidades en la reacciones de respiración (ver sección 4.4.1) y mantenimiento.

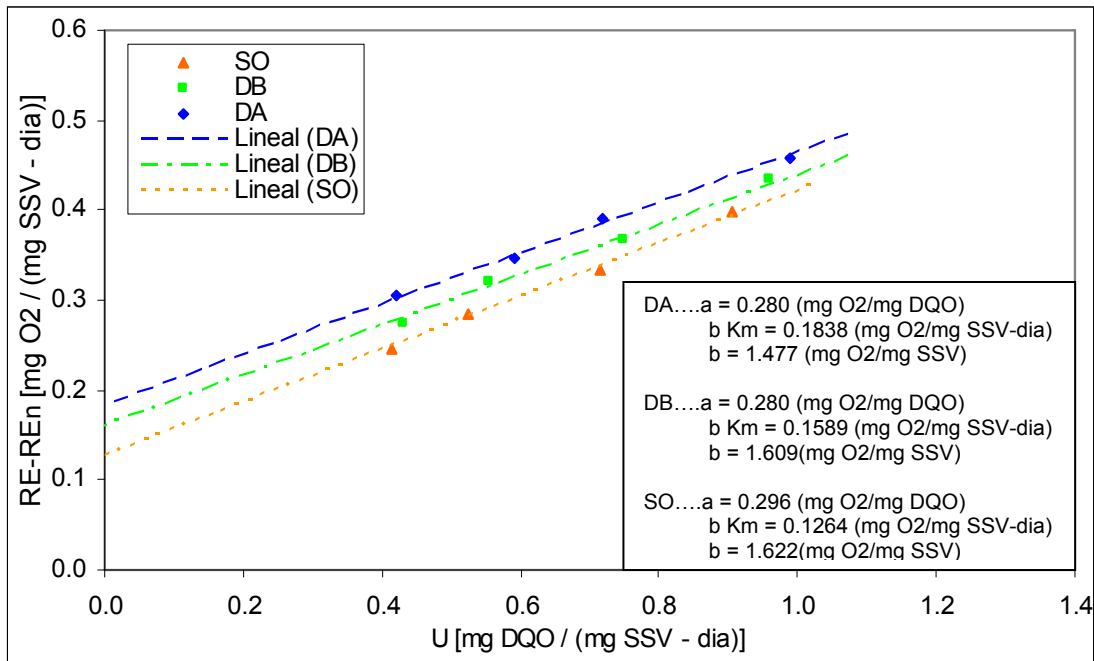


Figura 4.27 Estimación de los parámetros bioestequiométricos a , b en base DQO

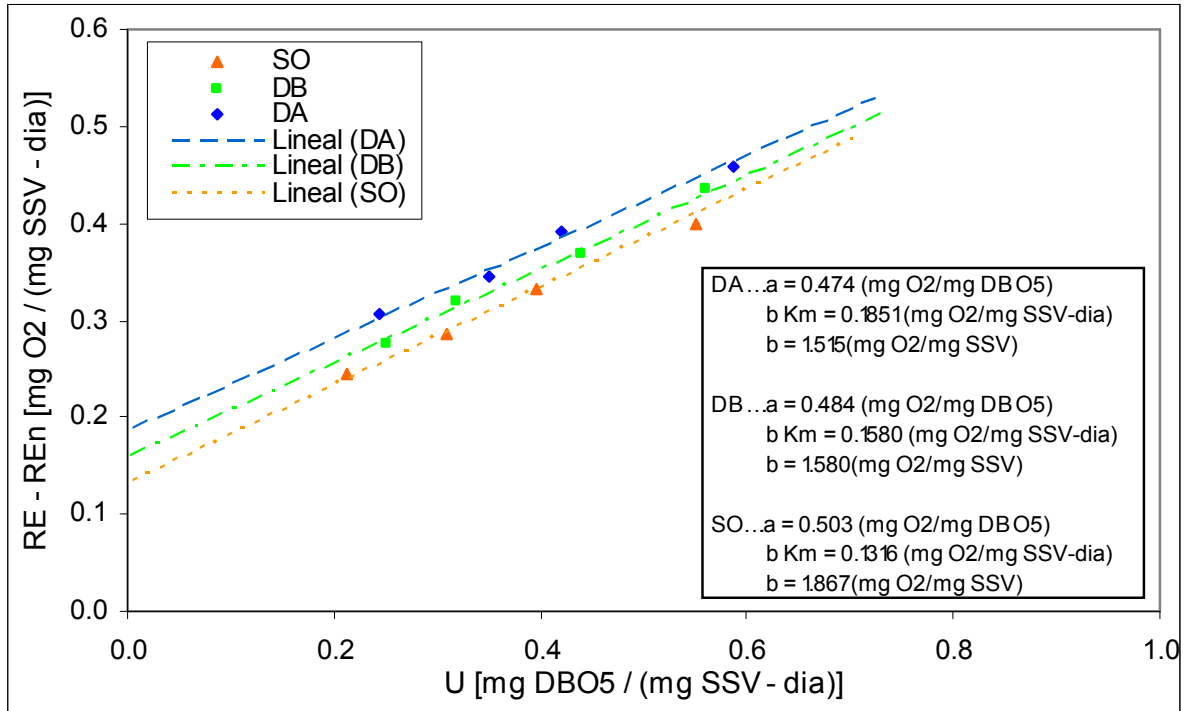


Figura 4.28 Estimación de los parámetros bioestequiométricos a , b en base DBO₅

Verificación de datos experimentales

Como se mencionó en el capítulo de marco teórico es importante verificar la consistencia de los datos experimentales, para ello verificamos el cumplimiento de la identidad generada del balance de materia sobre el sustrato.

En base DQO debe cumplirse que: $a + b Y_x \equiv 1$

Tabla 4.15 Verificación de datos experimentales en base DQO.

	a (mg O ₂ /mg DQO)	b (mg O ₂ /mg SSV)	Y _x (mg SSV/mg DQO)	a + b Y _x
DA	0.280	1.48	0.4796	0.990
DB	0.280	1.61	0.4381	0.985
SO	0.296	1.62	0.4217	0.979

Para los datos en base DBO_5 la identidad a cumplir es: $a + b Y_x \equiv 1/Z$, donde $Z = \text{DBO}_5/\text{DQO}$.

Tabla 4.16 Verificación de datos experimentales en base DBO_5 .

	a (mg O_2 /mg DBO_5)	b (mg O_2 /mg SSV)	Y_x (mg SSV/mg DBO_5)	$a + b Y_x$ = $1/Z_{\text{calc}}$	Z_{exp}	Z_{calc}
DA	0.474	1.51	0.8114	1.699	0.55	0.59
DB	0.484	1.58	0.7574	1.681	0.52	0.59
SO	0.503	1.87	0.7181	1.846	0.47	0.54

Los valores calculados (Z_{calc}) para los tres reactores son diferentes a los valores obtenidos experimentalmente (Z_{exp}) debido probablemente a errores experimentales.

Cumplidas las identidades se pueden considerar como validos (consistentes) los datos experimentales.

4.4.1 Cinética microbiana

Considerando los datos experimentales, las condiciones de operación y de acuerdo a la sección 2.2.2, evaluaremos modelos cinéticos empíricos de tipo agregado (actividad bacteriana como promedio de toda la población) y no estructurado (crecimiento de microorganismo relacionado a un factor externo) que consideran en su mecanismo una limitación para el crecimiento, por ser estos los que mejor describen los estados estacionarios.

Los parámetros determinados mediante estos modelos cinéticos nos permitirán establecer comparaciones entre los reactores estudiados. No es objetivo de este trabajo elaborar modelos avanzados que representen de manera exacta el comportamiento del sistema.

Cinética de Grau (Siber- Eckenfelder)

Con el objetivo de evaluar el efecto de la inhibición por toxicidad visto en la sección 4.3.4, se evaluó una variante del modelo de Grau que basa su mecanismo en sustratos multicomponentes, complejos y considera una fracción no biodegradable “y”. Describe la velocidad de desaparición del sustrato visto globalmente, como dependiente de la fracción de componentes que permanecen después de un corto tiempo. Se describe mediante la ecuación: $U = k \frac{S}{S_0} - k y$.

En las Figuras 4.29 y 4.30, las pendientes de las líneas de tendencia representan “k” y los interceptos en el eje vertical representan “ky”. Además los interceptos con el eje horizontal representan “y”. El ajuste lineal de puntos para los tres reactores tiene una correlación R^2 que varía de 0.93 a 0.99, la cual muestra un buen ajuste a los datos experimentales.

Los valores de “y” se comportan de acuerdo a lo esperado, en términos de la DBO_5 (Figura 4.29) las líneas convergen al origen de coordenadas mostrando ausencia de material no biodegradable, y por otro lado en términos de la DQO (Figura 4.30) se observan los interceptos con el eje horizontal mostrando material no biodegradable en diferentes proporciones para los tres reactores.

Considerando la DQO como sustrato (Figura 4.30) los valores de “y” muestran que en el reactor sin preozonación existe material no biodegradable (9.42%) en mayor proporción que para los reactores preozonados (1.83% para DB y 0.04% para DA), coincidiendo con lo dicho anteriormente que los productos de la ozonación son más biodegradables. La ozonación prácticamente eliminó la “y”, aproximándose la cinética en estos reactores a la propuesta por Grau en ausencia de material no biodegradable: $U = k \frac{S}{S_0}$. La presencia del material no biodegradable en el reactor sin pretratamiento refleja una menor eliminación del material orgánico, como se observa en las Figuras 4.12 y 4.14 que relacionan el porcentaje de eliminación con la carga orgánica en estados estacionarios.

La cinética de Siber-Eckenfelder (Grau) muestra que las velocidades de consumo “k” para los sistemas preozonados son mayores que para el sistema simple de lodos activados, en

base DBO_5 el DA es 76% mayor y el DB es 36% mayor, y en base DQO 43% y 11% respectivamente. Los microorganismos de los reactores preozonados tienen mayor consumo de sustrato, debido a la mejor calidad del sustrato y que resulta en una mayor eliminación de material orgánico (más eficientes).

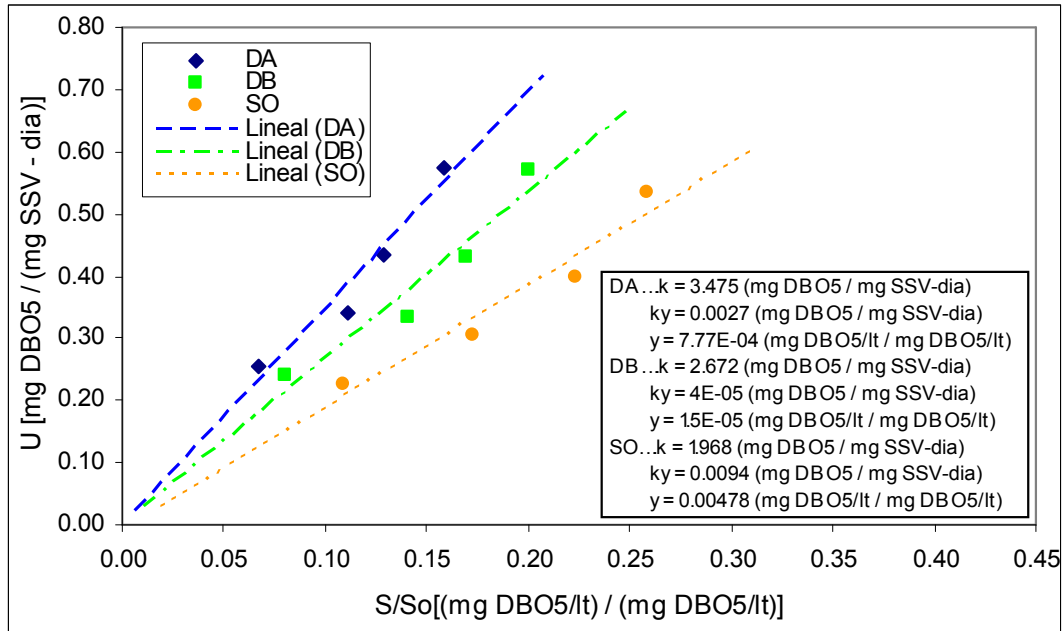


Figura 4.29 Estimación de coeficientes cinéticos (Grau) k en base DBO_5

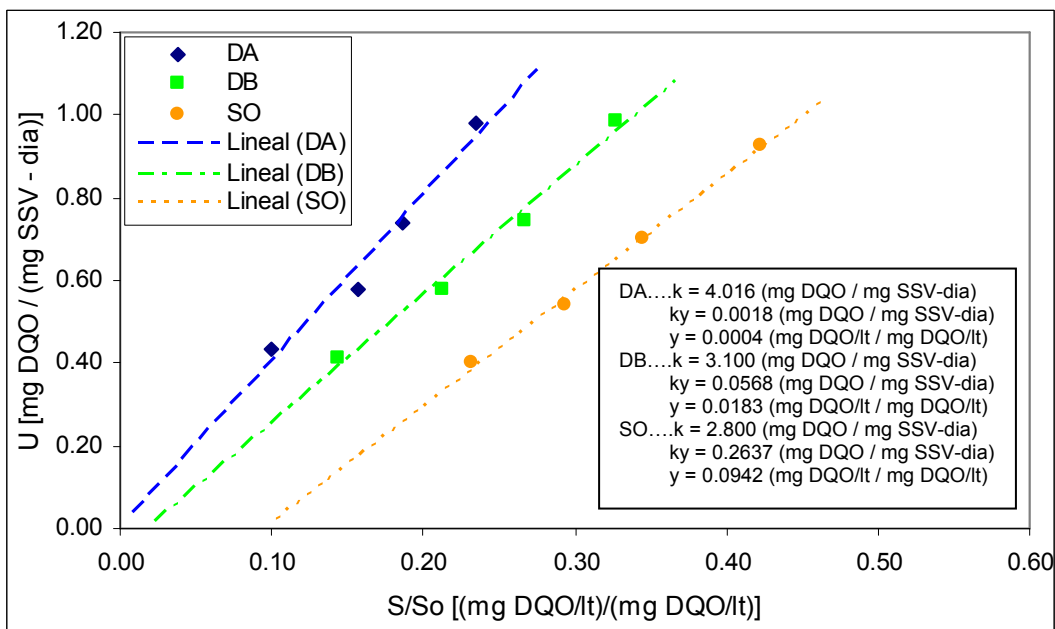


Figura 4.30 Estimación de coeficientes cinéticos (Grau) k en base DQO

Cinética de Monod (Michaelis-Menten)

Con el objetivo de evaluar el efecto de la fracción no biodegradable en el coeficiente de saturación se aplicó la cinética de Monod que propone su mecanismo en base a sustratos monocomponentes y no inhibitorios. De acuerdo a lo visto en el capítulo 2 del marco teórico,

esta dada por: $U = k \frac{S}{K_s + S}$, y realizando la inversa tenemos: $\frac{1}{U} = \frac{K_s}{k} \left(\frac{1}{S} \right) + \frac{1}{k}$

En la Figura 4.31, las pendientes de las líneas de tendencia representan “ K_s/k ” y los interceptos en el eje vertical representan “ $1/k$ ”. Además los interceptos con el eje horizontal representan “ $1/K_s$ ”. El ajuste lineal de puntos para los tres reactores tiene una correlación R^2 que varia de 0.88 a 0.93, sin embargo se puede apreciar que los cuatro puntos (correspondientes a cada etapa) graficados para cada reactor no tienen una tendencia de línea recta sino más bien curva, posiblemente porque son pocos puntos o esta cinética no es la más adecuada para representar el comportamiento microbiano en esta situación; no obstante, los coeficientes obtenidos de la correlación muestran una tendencia similar a la cinética de Grau.

De la evaluación de esta cinética en base DBO_5 la constante de saturación K_s , que representa la concentración del sustrato cuando la velocidad máxima de consumo es la mitad, en los tratamientos preozonados muestra valores menores, 90.48 y 109.24 mg DBO_5/l para DA y DB respectivamente, en comparación al reactor sin ozono SO con una K_s de 179.63 mg DBO_5/l . (En las plantas de tratamiento de aguas residuales municipales se reportan valores en el rango de 25 a 100 mg DBO_5/l). La constante de saturación característica del organismo y del nutriente K_s , señala menor resistencia de la biomasa al consumo del sustrato (menor afinidad), en los reactores preozonados.

Respecto al consumo máximo de sustrato “ k ” no se aprecia una diferencia significativa en los tres reactores, para DA 1.862 (mg DBO_5/mg SSV-día) y para SO 1.861 (mg DBO_5/mg SSV-día), debido a la evaluación del sustrato en términos de DBO_5 .

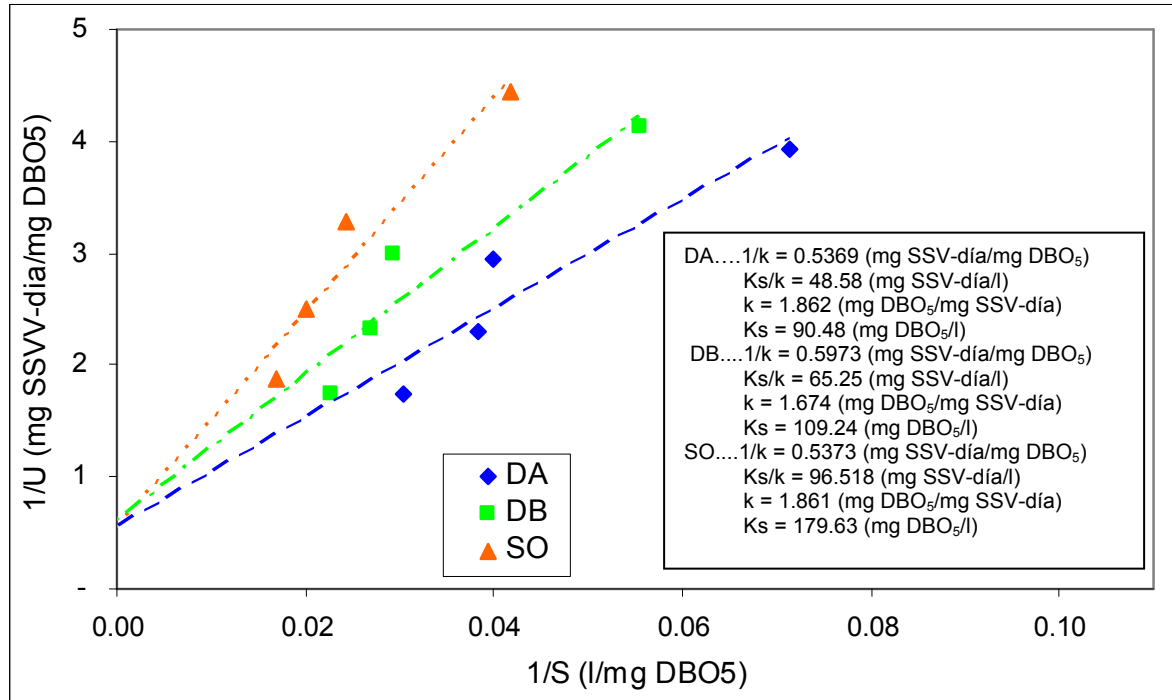


Figura 4.31 Estimación de coeficientes cinéticos (Monod) en base DBO₅

También se evaluó la cinética simple de Monod en base DQO, sin embargo no se obtuvieron resultados con una interpretación real por ser el intercepto del reactor SO negativo, y por tanto no ajustarse al mecanismo de cinética propuesto por Monod.

Cinética de Contois (Monod con efecto inhibidor)

Con el objetivo de evaluar el efecto inhibidor de la fracción no biodegradable, se aplicó la cinética de Contois que propone su mecanismo cinético en base a substratos monocomponentes, considerando un efecto inhibitorio. Como se vio en el marco teórico, la cinética de Contois está dada por: $U = k \frac{S}{\alpha X + S}$, y aplicando la inversa tenemos:

$$\frac{1}{U} = \frac{\alpha}{k} \left(\frac{X}{S} \right) + \frac{1}{k}, \text{ donde "}\alpha\text{" representa el efecto inhibidor.}$$

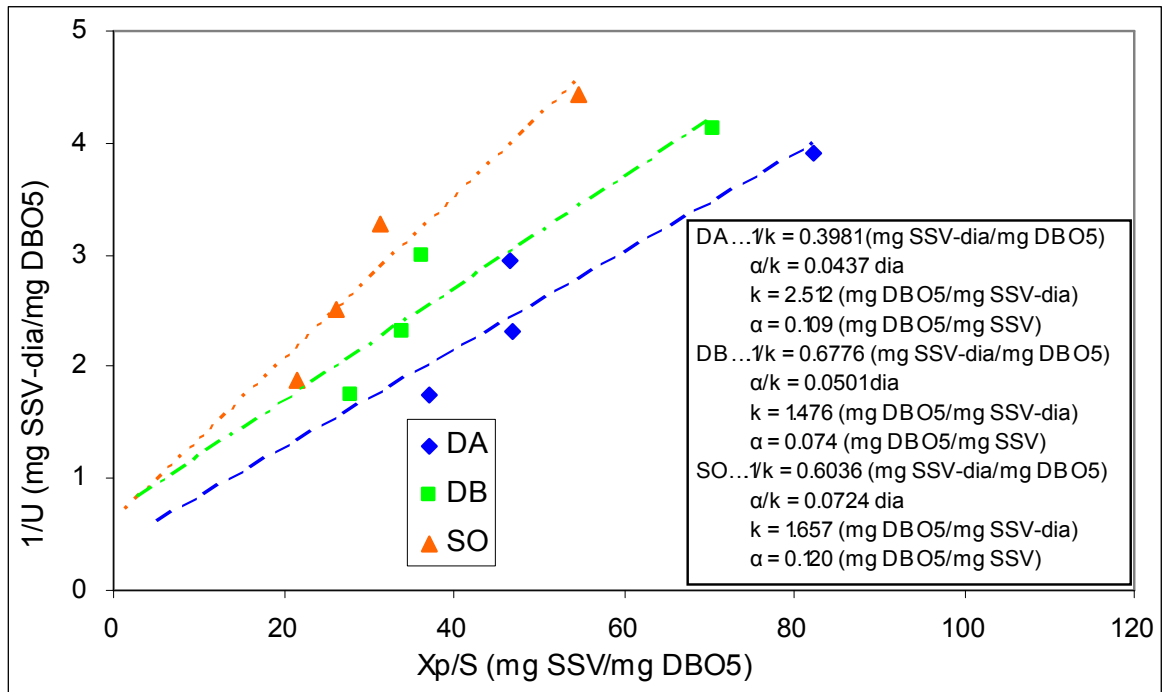


Figura 4.32 Estimación de coeficientes cinéticos (Contois) en base DBO₅

En la Figura 4.32, las pendientes de las líneas de tendencia representan " α/k " y los interceptos en el eje vertical representan " $1/k$ ". Además los interceptos con el eje horizontal representan " $1/\alpha$ ". El ajuste lineal de puntos para los tres reactores tiene una correlación R^2 que varía de 0.86 a 0.93, y al igual que en la cinética simple de Monod se puede observar que los cuatro puntos (correspondientes a cada etapa) graficados para cada reactor no tienen una tendencia de línea recta sino más bien curva, posiblemente porque son pocos puntos o esta cinética no es la más adecuada para representar el comportamiento microbiano en esta situación; sin embargo, los coeficientes obtenidos de la correlación muestran tendencias similares a la de Grau.

La cinética de Contois en base DBO₅ muestra un menor efecto inhibitorio " α " para los reactores preozonados, 10% más bajo en el DA y 38% más bajo en el DB. Esto se refleja en una mayor actividad microbiana (mayor velocidad de consumo) y por tanto mayor eficiencia de eliminación. Sin embargo, para los tres reactores los valores de " α " son muy bajos considerando que se reporta en agua residual doméstico-industrial como efecto adverso cuando $\alpha > 1$, esto se debe a la naturaleza del agua residual, que es de origen doméstico.

Respecto a las velocidades de consumo de sustrato “k” no se observa una diferencia importante entre el SO y el DB, no obstante el reactor DA es 51% más rápido que el SO.

También se evaluó esta cinética en base DQO, sin embargo no se obtuvieron resultados con una interpretación real por ser el intercepto del reactor SO negativo, y por tanto no ajustarse al mecanismo de cinética propuesto por Contois.

De las cinéticas evaluadas se puede señalar que los reactores preozonados presentan:

- mayor velocidad de consumo de sustrato
- menor fracción no biodegradable
- menor constante de saturación
- menor efecto inhibitor

El modelo que mejor representa los datos experimentales tomando en cuenta consideraciones estadísticas, es el de Grau (Siber-Eckenfelder) por tener un coeficiente de correlación de puntos R^2 mayor.

4.5 Sólidos suspendidos y características organolépticas de los efluentes

A continuación se presentan las concentraciones de sólidos suspendidos en los efluentes de los tres reactores, para las cuatro etapas.

Tabla 4.17 SSV y SST en los efluentes

Etapas	Efluente SO				Efluente DB				Efluente DA			
	SST (mg/l)	SSV (mg/l)	SSF (mg/l)	SSV/SST	SST (mg/l)	SSV (mg/l)	SSF (mg/l)	SSV/SST	SST (mg/l)	SSV (mg/l)	SSF (mg/l)	SSV/SST
I	36	24	12	0.67	22	11	11	0.50	20	10	10	0.50
II	41	26	15	0.63	28	10	18	0.36	27	10	17	0.37
III	49	34	15	0.69	35	13	22	0.37	30	13	17	0.43
IV	68	37	31	0.54	37	19	18	0.51	32	16	16	0.50

* DA = dosis alta de ozono. DB = dosis baja de ozono. SO = Sin ozono. Los datos son promedios de tres mediciones.

De acuerdo a la Tabla 4.17 los efluentes de los reactores preozonados presentan una menor concentración de SSV y SSF para las cuatro etapas. Además la razón SSV/SST indica menor fracción orgánica en los efluentes de reactores preozonados. Esto es resultado de un tratamiento biológico más eficiente por tener un afluente a los reactores con menor concentración de sólidos suspendidos como se vio en la sección 4.2, más biodegradable y con menor efecto tóxico.

Como se observa en la Figura 4.33, durante las cuatro etapas, la mayor eliminación de sólidos suspendidos se da en los reactores biológicos en los tres casos. Los SSV disminuyen en promedio 94% para los reactores DA y DB; y 87% para el reactor SO. Por otro lado los SSF disminuyen en menor proporción por ser estos materiales inorgánicos (minerales), 53% para el reactor DA, 60% para el reactor DB y 69% para el reactor SO.

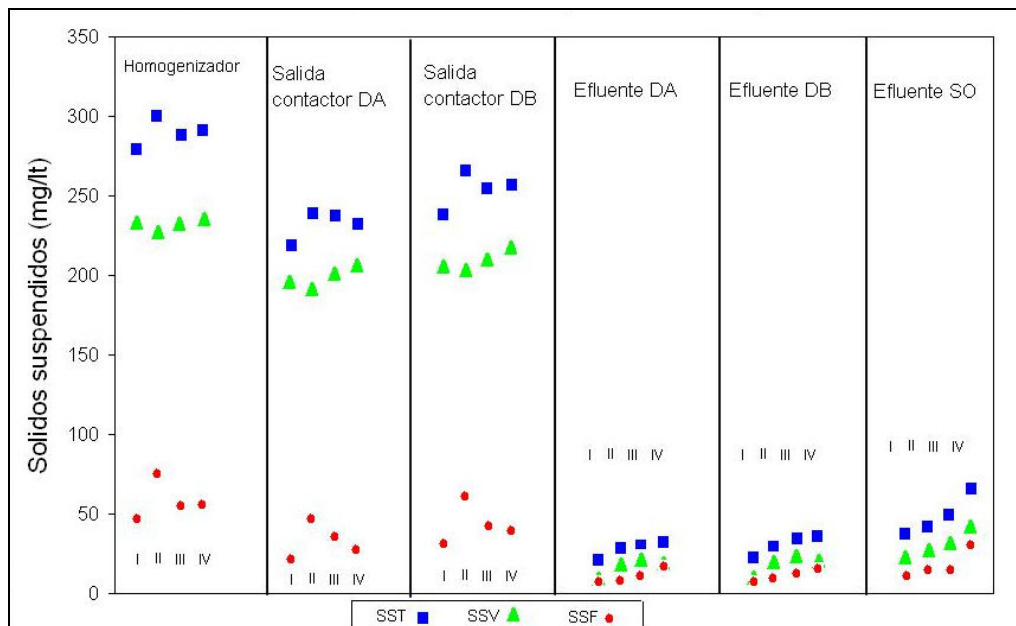


Figura 4.33 Efecto del tratamiento en los sólidos suspendidos

Comparando las características organolépticas de los efluentes en los tres trenes de tratamiento, se puede decir que el efluente 1 del reactor con preozonación de DA presentaba mayor transparencia (menor SST y SSV) y no tenía olor característico. El efluente 2 del reactor con pretratamiento de DB también era transparente aunque en menor

grado que el anterior (baja concentración de SST y SSV) y tampoco exhibía olor característico. Por otro lado el efluente 3 del reactor sin pretratamiento no era transparente (mayor contenido de sólidos suspendidos) y desprendía un olor típico de las plantas de tratamiento.

A continuación se presenta una fotografía (Figura 4.34) donde se observa la diferencia de colores en los efluentes durante la etapa IV ($\tau = 6$ hr), que es la más crítica desde el punto de vista de eficiencia. En las etapas I a III, también se apreció esa diferencia en los efluentes aunque en menor proporción.

La turbidez no fue medida, sin embargo se pudo apreciar visualmente la diferencia de transparencia en los efluentes debido a la presencia de material en suspensión, como se indicó anteriormente.

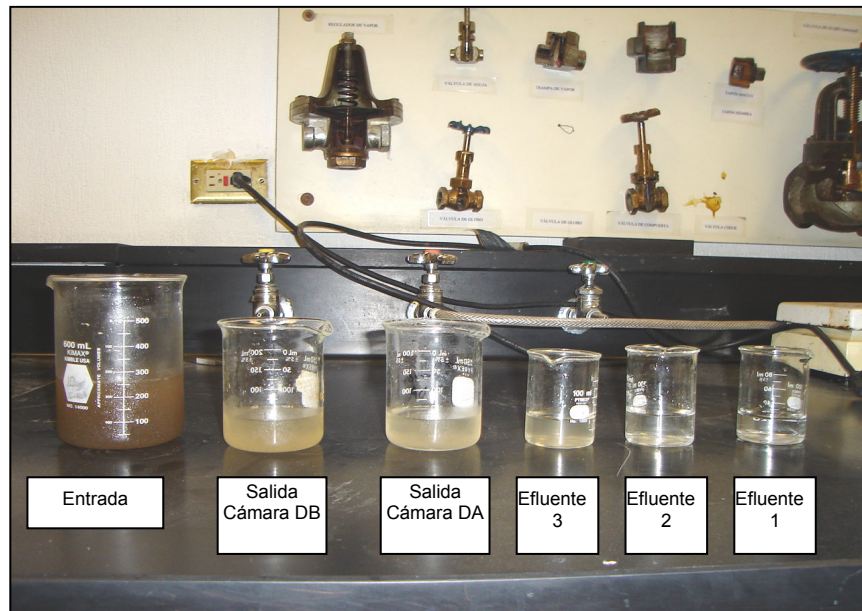


Figura 4.34 Diferencia de colores en los efluentes

4.6 Estimado de costos

Costos de operación

Se midió la energía requerida tanto en el compresor de aire como en el generador de ozono utilizados en la etapa experimental de laboratorio, dando un valor de 170 KW-hr/kg O₃. Este consumo de energía es muy alto, dado que es un equipo pequeño con una baja capacidad de producción de ozono. Es importante resaltar que los equipos industriales (mayor capacidad) son mucho más eficientes. En el caso de instalarse en una planta de tratamiento un generador de ozono con su respectivo compresor de aire, se utilizaría un equipo de capacidad industrial, los cuales tienen un rango de variación de 16 a 30 KW-hr/kg O₃. En este análisis se asume un consumo de energía de 30 KW-hr/kg O₃. A continuación se presenta la Tabla 4.18 con el detalle del costo energético por kilogramo del ozono.

Tabla 4.18 Estimado de costos de ozonación

Descripción	Unidad	Valor
Energía (compresor+generador)	KW-hr/kg O ₃	30.00
Costo energía	\$/KW-hr	2.00
Costo ozono	\$/Kg O ₃	60.00

Si consideramos un supuesto que deseamos mantener una eficiencia de remoción en base DBO₅ del 90%, que significa un efluente menor a 25 mg DBO₅/lt en los tres reactores estudiados, tenemos (de la Figura 4.12) que para el sistema sin ozono la F/M es 0.24 mg DBO₅/mg SSV-día, y para el sistema con dosis baja de ozono (15 mg O₃/lt) la F/M es 0.31 mg DBO₅/mg SSV-día, finalmente para el sistema de dosis alta de ozono (25 mg O₃/lt) la F/M es 0.38 mg DBO₅/mg SSV-día. Con estos datos encontramos sus correspondientes tiempos de residencia hidráulico que son 16.4 hr, 14.6 hr y 12 hr para los reactores sin ozono, dosis baja de ozono y dosis alta de ozono, respectivamente.

A continuación se presenta la Tabla 4.19 con el análisis comparativo de costos de operación, no se incluyen costos de mantenimiento, ni costos por disposición de lodos.

Tabla 4.19 Estimado de costos de operación

Tratamiento	Descripción	Unidad	Caso 1	Caso 2	Caso 3
	Flujo agua residual	lt/seg	10.00	15.00	19.50
	Flujo agua residual	m ³ /día	864.00	1296.00	1684.80
Simple TLA $\tau = 16.4$ (hr)	Costo Tratamiento Lodos Activados	\$/m ³	1.50	2.00	2.50
	Costo Tratamiento Lodos Activados	\$/día	1296.00	2592.00	4212.00
Combinado Ozono DB + TLA $\tau = 14.6$ (hr)	Ozono requerido	kg O ₃ /m ³	0.015	0.015	0.015
	Costo de ozonación	\$/m ³	0.90	0.90	0.90
	Costo de ozonación	\$/día	777.60	1166.40	1516.32
	Costo Tratamiento Lodos Activados	\$/m ³	1.34	1.78	2.23
	Costo Tratamiento Lodos Activados	\$/día	1153.76	2307.51	3749.71
	Costo Ozono+TLA	\$/día	1931.36	3473.91	5266.03
	Diferencia costos	%	32.90	25.39	20.02
Combinado Ozono DA + TLA $\tau = 12.0$ (hr)	Ozono requerido	kg O ₃ /m ³	0.025	0.025	0.025
	Costo de ozonación	\$/m ³	1.50	1.50	1.50
	Costo de ozonación	\$/día	1296.00	1944.00	2527.20
	Costo Tratamiento Lodos Activados	\$/m ³	1.10	1.46	1.83
	Costo Tratamiento Lodos Activados	\$/día	948.29	1896.59	3081.95
	Costo Ozono+TLA	\$/día	2244.29	3840.59	5609.15
	Diferencia costos	%	73.17	48.17	33.17

* TLA= Tratamiento por lodos activados. DA=Dosis alta de ozono (25 mg/lt). DB= Dosis baja de ozono (15 mg/lt). τ = Tiempo de residencia hidráulico. Las celdas de diferencia de costos son respecto al tratamiento simple de lodos activados.

La información de los costos de tratamiento por lodos activados y de los flujos de operación normales y máximos, fue obtenida de la planta física del ITESM, Campus Monterrey.

El caso 1 considera el flujo promedio de operación de la planta de tratamiento (10 lt/seg). En el caso 2 se considera el flujo máximo, que es de 15 lt/seg. El caso 3 se refiere a un supuesto de que la planta esta operando a un flujo de agua que sobrepasa el máximo en un 30%, considerando que este es el límite de operación antes de implementar un nuevo tren de tratamiento o una nueva planta.

En todos los casos, tanto para el tratamiento integrado con dosis baja de ozono como para el tratamiento integrado con dosis alta de ozono, el costo de operación es mayor con respecto al tratamiento simple de lodos activados. Esto se debe principalmente al elevado costo de la generación de ozono.

Costos de inversión

Considerando el caso 3, con el supuesto de que la planta opera a un flujo de 19.5 lt/seg, que es superior en 30% al flujo máximo, con una dosis de ozono de 15 mg/lt, se estima que la implementación de la etapa de preozonación en la planta de tratamiento del ITESM, tendría los siguientes costos de inversión (Tabla 4.20).

Tabla 4.20 Estimado de costos de inversión para integrar la preozonación

Descripción	Unidad	Cantidad	Precio Unitario (\$us)	Precio Total (\$us)
Compresor de aire (presión máx. 230 psi)	Equipo	1	15,000	15,000
Generador de ozono (capacidad máx. 1050 gr/hr)	Equipo	1	40,000	40,000
Tuberías, válvulas y accesorios	Global	1	3,000	3,000
Tanque de ozonación 3x1x6 m (incluye difusores)	Global	1	10,000	10,000
Medidor de ozono en el aire	Equipo	1	2,000	2,000
				70,000

* El precio total incluye material, mano de obra, equipo e impuestos. Los precios del compresor y del generador de ozono están basados en cotizaciones de la empresa Ozomax, Québec, Canadá.

Para comparar los costos de inversión se presenta a continuación la Tabla 4.21 con el costo total que representaría construir un nuevo tren de tratamiento con flujo máximo de 6 lt/seg, paralelo al ya existente (flujo máximo 15 lt/seg) en la planta de tratamiento del ITESM. Con ambos trenes se podría tratar un flujo de 19.5 lt/seg correspondiente al caso 3.

Tabla 4.21 Estimado de costos de inversión para una planta por lodos activados

Descripción	Unidad	Cantidad	Precio Unitario (\$us)	Precio Total (\$us)
Planta de tratamiento tipo Ecolo-System Incluye tanque de separación primario, 2 reactores en serie, un clarificador secundario, sistema de recirculación y otros (ver anexo 4) Flujo máximo 6 lt/seg	Global	1	280,000.00	280,000.00
				280,000.00

* El precio total incluye material, mano de obra, equipo e impuestos. Cotización en eco-lo-systems s.a. de c.v. México D.F.

A partir del caso 3, se presentan dos alternativas de solución, la primera consiste en construir un nuevo tren de tratamiento (6 lt/seg) lo que representaría una inversión de MN\$ 2,800,000.- con un costo anual del tratamiento de los 19.5 lt/seg de MN\$ 1,537,380.-, dando un valor actual de costo VAC=15,959,171.- para un horizonte de proyecto de 15 años. Por otro lado la segunda alternativa de solución consiste en implementar la preozonación con una inversión de MN\$ 700,000.- con un costo anual de tratamiento de MN\$ 1,922,099.-, y un VAC=17,152,165.- , para el mismo horizonte de 15 años.

El valor actual de costo esta dado por $VAC = C + A \left[\frac{1}{i} - \frac{1}{i(1+i)^n} \right]$ donde “C” es la inversión

inicial, “A” es el costo anual, “n” el período de años e “i” la tasa de interés anual. Se supone que la inversión es con capital propio y al contado. El análisis se limita a los efectos inmediatos y de mayor valor monetario. No se consideran externalidades con efectos intangibles por no ser cuantificables económicamente, sin embargo es importante considerarlos al momento de tomar la decisión de realizar o no el proyecto. La tasa de interés asumida en el cálculo del VAC es de 8% y corresponde al promedio mensual de las fluctuaciones de enero a junio del 2007 (extraída de la página de Internet de la Presidencia de la República de México).

Respecto a la toma de decisiones un mayor VAC implica menor conveniencia de realizar el proyecto, por lo que para un período de 15 años el proyecto de implementar un nuevo tren de tratamiento es más favorable. Sin embargo para períodos menores o iguales a 9 años el VAC del proyecto de preozonación es menor, es decir que la alternativa de integrar la preozonación es más ventajosa si se tiene horizontes de proyectos menores a 10 años.

De esta estimación de costos se concluye que la elegibilidad del proyecto depende de muchos factores, como el horizonte de proyecto, de las características de operación de la planta (tipo de agua residual y condiciones del medio), de la eficiencia del generador de ozono, entre otros. Es necesario considerar que el tratamiento de aguas residuales no tiene fines lucrativos (no se busca rentabilidad), sino más bien de servicio social, por lo que la estimación de costos solo representará una referencia en la toma de decisiones.

4.7 Resumen de resultados

En esta sección se presenta un resumen de todos los resultados encontrados referentes a los parámetros biocinéticos, eliminación de DBO₅, DQO, y COT, toxicidad (% inhibición) y características de sedimentación.

Tabla 4.22 Parámetros biocinéticos en base DBO₅.

	k (mg DBO ₅ /mg SSV-día)	y (mg DBO ₅ /mg DBO ₅)	Yx (mg SSV/mg DBO ₅)	a (mg O ₂ /mg DBO ₅)	b (mg O ₂ /mg SSV)	K _m (día-1)	b K _m (mg O ₂ /mg SSV-día)
DA	3.475	7.77E-04	0.8114	0.474	1.51	0.1222	0.1851
DB	2.672	1.50E-05	0.7574	0.484	1.58	0.1001	0.1580
SO	1.968	0.00478	0.7181	0.503	1.87	0.0705	0.1316

* Los valores "k" y "y" corresponden a la cinética de Grau.

Tabla 4.23 Parámetros biocinéticos en base DQO.

	k (mg DQO/mg SSV-día)	y (mg DQO/mg DQO)	Yx (mg SSV/mg DQO)	a (mg O ₂ /mg DQO)	b (mg O ₂ /mg SSV)	K _m (día-1)	b K _m (mg O ₂ /mg SSV- día)
DA	4.016	0.0004	0.4796	0.280	1.48	0.1244	0.1838
DB	3.100	0.0183	0.4381	0.280	1.61	0.0987	0.1589
SO	2.800	0.0942	0.4217	0.296	1.62	0.0779	0.1264

* Los valores "k" y "y" corresponden a la cinética de Grau.

Tabla 4.24 Características de sedimentación óptimas

	IVL (ml/gr)	Vs (cm/min)	F/M (mg DBO ₅ /mg SSV-día)
DA	78	10.0	0.47
DB	81	8.8	0.45
SO	85	7.2	0.42

Tabla 4.25 Eliminación de DQO, DBO₅ y COT

	Etapa	% Eliminación					
		Local (Lodos activados)			Global (Ozono+Lodos activados)		
		DQO	DBO ₅	COT	DQO	DBO ₅	COT
DA	I	90.05	93.33	84.81	91.89	93.67	87.88
	II	84.33	88.84	75.61	87.17	89.50	80.58
	III	81.30	87.13	72.37	85.16	88.39	78.35
	IV	76.47	84.21	64.10	81.85	85.53	72.55
DB	I	85.61	91.93	78.41	87.06	91.86	80.81
	II	78.76	85.89	68.82	80.45	85.71	71.84
	III	73.24	83.03	57.95	75.48	83.48	61.86
	IV	67.33	80.00	54.44	71.01	80.70	59.80
SO	I	76.75	89.14	71.72			
	II	70.67	82.77	62.14			
	III	65.59	77.68	49.48			
	IV	57.79	74.12	36.27			

Tabla 4.26 Inhibición por toxicidad

	Etapa	% Inhibición	
		Entrada	Salida
DA	I	-30.18	-2.08
	II	-48.57	-6.09
	III	-22.26	-14.45
	IV	-24.39	-21.21
DB	I	-31.04	-5.08
	II	-51.28	-15.96
	III	-23.79	-17.59
	IV	-24.83	-23.76
SO	I	-63.55	-14.05
	II	-68.37	-19.89
	III	-50.53	-14.69
	IV	-57.50	-20.43

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 Conclusiones

Se cumplieron con los objetivos propuestos en este estudio y se obtuvieron las siguientes conclusiones.

El pretratamiento químico (ozonación a DA y DB), disminuyó la toxicidad y aumentó la biodegradabilidad (DBO_5/DQO) del agua residual de origen doméstico. Además redujo la concentración de sólidos suspendidos, e incrementó la proporción de material orgánico del agua residual medida como SSV/SST , mejorando el funcionamiento del posterior tratamiento biológico por lodos activados. En el rango estudiado, a mayor dosis de ozono se mantiene esta tendencia pero con diferencias más notorias.

Los reactores biológicos preozonados mantienen la misma eficiencia de tratamiento en términos de DBO_5 y DQO con mayores cargas orgánicas, lo que representa disminuir el volumen de los reactores o el tiempo de residencia hidráulico.

Los efluentes de los reactores preozonados mostraron menor toxicidad, menor concentración de sólidos suspendidos, menor fracción orgánica SSV/SST , y mejores características organolépticas (transparentes y sin olor característico), resultados de un tratamiento biológico más eficiente y con mayores eliminaciones de DBO_5 , DQO , y COT .

La ozonación cambia a las especies nitrogenadas, oxida una proporción mayor del nitrógeno amoniacal (76%) y parcialmente el nitrógeno orgánico (28%), convirtiéndolos en nitrato, por lo que los reactores preozonados presentan menor grado de nitrificación biológica. El alto contenido de nitratos en los efluentes de los reactores preozonados favorece la denitrificación biológica al posibilitar una menor tasa de recirculación del efluente como es común en los sistemas convencionales.

Como resultado de la preozonación y de acuerdo a las cinéticas ensayadas, se incrementó la velocidad de consumo de sustrato (k), se disminuyó la fracción no biodegradable (y), y se redujo el efecto inhibitor (α). Además la biomasa de estos reactores mostró mayor rendimiento real (Y_x) y mayor coeficiente cinético endógeno (K_m), dando como resultado un menor rendimiento neto observado (Y_{obs}) 4% base DQO y 6% base DBO₅, lo cual puede ser una ventaja en la acumulación y disposición de lodos.

Los consumos de oxígeno por sustrato degradado “a” y por biomasa oxidada “b”, disminuyeron en los reactores preozonados. Igualmente los microorganismos de estos reactores presentaron mayor consumo específico de oxígeno por mantenimiento “b K_m ”.

La relación DQO/COT en los efluentes de los reactores preozonados es menor, mostrando mayor oxidación de compuestos orgánicos, y reflejando en el estado de oxidación (OX) un mayor grado de transformación de la materia orgánica.

La preozonación mejoró las características de sedimentación en los reactores biológicos, mostrando un menor índice volumétrico de lodos (IVL), y una mayor velocidad de sedimentación (V_s), con cargas orgánicas óptimas superiores. Los sedimentadores secundarios de los sistemas preozonados podrían tener menores tiempos de residencia o menores dimensiones, reflejando menos costos de inversión y mantenimiento.

La estimación de costos considerando las características de la planta de tratamiento del ITESM con un excedente de flujo del 30% (caso 3), muestra de acuerdo al valor actual de costos (VAC) que la implementación de la preozonación con DB es más recomendable respecto a un tratamiento individual por lodos activados, para horizontes de proyecto menores a 10 años.

Las bajas eficiencias energéticas de los generadores de ozono y los altos costos de la energía eléctrica hacen que este sistema integrado presente costos de operación elevados, sin embargo por otro lado este tratamiento integrado presenta ventajas económicas respecto a menores tiempos de residencia, efluentes de mayor calidad, menor producción de lodos, y minimización del desarrollo de olores.

5.2 Recomendaciones

Se deben realizar pruebas en sistemas integrados ozono-lodos activados con aguas residuales de baja biodegradabilidad ($DBO_5/DQO < 0.4$) y con bajas dosis de ozono considerando el alto costo de operación que tienen las dosis ensayadas en este estudio.

Se recomienda realizar estudios de oxidación química realizando pruebas de ozonación con flujos de ozono intermitentes y con concentraciones de ozono mayores, para evaluar el aumento en las reacciones indirectas o de radicales libres y por tanto el cambio en las características del agua.

Es importante realizar estudios para determinar cual es la manera más eficiente de ozonar el agua residual, evaluando diferentes formas y dimensiones de cámaras de contacto, además de sistemas de recirculación. Así se podrá utilizar dosis menores de ozono pero con mayor absorción del agua residual. Durante los experimentos la absorción de ozono se mantuvo menor a 68%, lo cual representa un área de oportunidad para reutilizar este 32% sobrante o para elevar el nivel de absorción.

La preozonación mostró ventajas en las características de sedimentación, por lo que se recomienda realizar estudios de sedimentación más detallados, buscando hacer más eficientes los sedimentadores secundarios.

Respecto a la eliminación del nitrato, se recomienda hacer estudios de denitrificación biológica en sistemas integrados ozono-lodos activados.

6. ANEXOS

6.1 Anexo 1

Tabla A.1 Propiedades físico-químicas del ozono. (Ullmann's, 1991)

Propiedades físicas	Valor
Peso molecular	48.0
Punto de ebullición (101 kPa)	-111.9°C
Punto de Fusión	-192.7°C
Temperatura crítica	-12.1°C
Presión crítica	5.53 MPa
Densidad, gas (0°C, 101kPa)	2.144 kg/m ³
Densidad, líquido (-112°C)	1358 kg/m ³
Capacidad calorífica, líquido (-183 a -145°C)	1884 J/kg.K
Capacidad calorífica, gas (25°C)	818 J/kg.K
Calor de vaporación	15.2 kJ/mol

6.2 Anexo 2

Equipo y materiales utilizados en la planta experimental de laboratorio

El material utilizado en la planta experimental de acuerdo a los sistemas definidos en la sección 3.1 es el siguiente:

Sistema de homogenización y distribución

- Un tanque homogenizador, de material plástico con capacidad máxima de 80 lt.
- Un difusor de aire de burbuja gruesa, ubicado en la base del tanque homogenizador.
- Tres bombas peristálticas, operadas con mangueras tipo Tygon \varnothing int. 2 mm y capacidad máxima de 120 ml/min.

Sistema de generación de ozono

- Un compresor de aire marca Clear Water, que alimenta con aire al generador de ozono.
- Un generador de ozono modelo Clear Water CD 10/AD con capacidad máxima de producción de ozono 1.3 gr/hr. Incluye desecador de aire con silica gel.
- Rotámetro medidor de flujo de gas rico en ozono.

Sistemas de contacto de ozono

- Dos cámaras idénticas de contacto de ozono, construidas con acrílico de 3 mm de espesor. Longitud 20 cm., ancho 4 cm., y alto 18 cm. Cada cámara dividida en cinco compartimentos de igual dimensión. La primera cámara esta destinada a la dosis DA=25 mg O₃/lt y la segunda cámara a la dosis DB=15 mg O₃/lt.
- Diez difusores de ozono de burbuja fina.
- Un analizador de concentración de ozono en el gas (Método Yodimétrico, 423 A)

Sistema de lodos activados (tren 1 y tren 2)

- Un reactor biológico, de acrílico de 5 mm de espesor, con capacidad de 9 lt.
- Un difusor de aire de burbuja fina.
- Un sedimentador integrado al reactor.
- Un embudo plástico que sirve para regular el flujo de agua proveniente de la cámara de contacto de DA.

Sistema de lodos activados del tren 3 (sin preozonación)

- Un reactor biológico R3, de acrílico de 5 mm de espesor, con capacidad de 9 lt.
- Un difusor de aire de burbuja fina.
- Un sedimentador integrado al reactor R3

6.3 Anexo 3

Medición de ozono en la fase gas

Se empleó el método yodimétrico (Método Estándar 423 A). Consiste en introducir a un matraz un volumen (generalmente 200 ml) de yoduro de potasio (KI) al 2% en peso, que será la solución absorbidora. El gas con ozono se burbujea a través del KI con difusores durante un tiempo determinado, t. A continuación, se extrae una muestra de la solución absorbidora (generalmente 10 ml) y se le añade ácido sulfúrico hasta que su pH sea igual a 2. Se valora el yodo liberado con una disolución normalizada de tiosulfato de sodio, empleando almidón como indicador.

Las reacciones que se llevan a cabo son las siguientes:

1. Consumo de ozono



2. Titulación



La cantidad de ozono en el gas estará dada por la siguiente relación:

$$X = (V1) \cdot (N) \cdot (24) \cdot (V2 / V3) \quad (\text{A3.1})$$

Donde: X = mg de O₃

V1 = ml de Na₂S₂O₃ gastados en la titulación

V2 = ml de solución absorbidora KI en el matraz

V3 = ml de alícuota titulada de solución absorbidora

N = Normalidad de Na₂S₂O₃

El flujo de ozono estará dado por la siguiente relación: Y = X / t, donde Y = flujo de ozono (mg de O₃ / hr) y t = tiempo de burbujeo en horas.

La concentración de ozono en el gas se calcula con la relación: C = Y / F, donde C = concentración de ozono en gas (mg O₃ / lt_{aire}) y F = flujo de aire que entra al generador de ozono (lt_{aire} / hr)

6.4 Anexo 4

Planta de tratamiento ITESM

Ubicada en la calle Nogales, anexo al campo deportivo Borrego. Es una planta ECOLO-SYSTEM, con las siguientes características:

- Caudal promedio diario = 10 litros/seg.
- Caudal máximo = 15 litros/seg.
- Diámetro tanque de separación primaria = 8.48 metros
- Diámetros tanques de aireación = 7.54 metros
- Diámetro tanque de clarificación = 9.42 metros
- Diámetro tanque digestor de lodos = 10.36 metros
- Altura de todos los tanques = 4.50 metros

Se distinguen las siguientes etapas dentro del proceso de tratamiento:

1.- Tanque de separación primaria. 2.- Cuatro tanques de aireación. 3.- Tanque de clarificación secundaria. 4.- Tanque digestor de lodos. 5.- Unidad de desinfección. 6.- Unidad de suministro de aire.

Actualmente las aguas tratadas en esta planta sirven para el riego de los jardines del campus del ITESM.

GLOSARIO

Abultamiento: condición del lodo activado cuando ocupa demasiado volumen y no sedimenta con rapidez, ocasionando pérdidas de sólidos en los depósitos de sedimentación. Es producido a menudo por organismos filamentosos.

Biomasa: masa de microorganismos que, con material muerto y sobrantes, constituyen el lodo activado o la película que crece en un sistema de depuración.

Enzimas: catalizadores que sin consumirse aumentan la velocidad de reacción.

Eutroficación: enriquecimiento de aguas naturales por compuestos de nitrógeno y de fósforo.

Floculación: coagulación de sólidos coloidales finos hasta formar partículas que sedimentan con más rapidez.

Lodo activado: masa de seres microscópicos (principalmente protozoos y bacterias) y de material inerte, generado por la aireación continua del agua negra sujeta a tratamiento.

Metales pesados: son un grupo de seis, a saber, cobre, cinc, cromo, cadmio, plomo y níquel, de uso común en la industria de electrolisis y acabados metálicos. Se les llama pesados por su toxicidad en las plantas de tratamiento de agua residual.

Organoléptico: son las características de una sustancia que se perciben con los sentidos.

Oxidación carbonácea: la oxidación bioquímica de materia carbonácea a dióxido de carbono.

Patógeno: microorganismo capaz de producir una enfermedad infecciosa, incluye virus, bacterias, hongos y protozoos.

REFERENCIAS

Arundel, J., (2002). Tratamiento de aguas negras y efluentes industriales. Ed. Acribia. 2da. ed. España.

Baig, S. y Liechti P.A. (2001). Ozone treatment for biorefractory COD removal. *Water Science and Technology*, 43 (2): 197-204.

¹Beltrán, F.J., Álvarez, M.P., Rodríguez, E.M., García-Araya, J. F., Rivas, J. (2001). Treatment of high strength distillery wastewater (cherry stillage) by integrated aerobic biological oxidation and ozonation. *Biotechnol. Prog.*, 17: 462-467.

²Beltrán, F.J., García, J.F. y Álvarez, P.M. (2000). Continuous flow integrated chemical (ozone)-activated sludge system treating combined agroindustrial domestic wastewater. *Environmental Progress*, 19 (1): 28-35.

³Beltrán, F.J., García, J.F. y Álvarez, P.M. (2000). Estimation of biological kinetic parameters from a continuous integrated ozonation-activated sludge system treating domestic wastewater. *Biotechnol. Prog.*, 16: 1018-1024.

⁴Beltrán, F.J., García, J.F. y Álvarez, P.M. (1999). Integration of continuous biological and chemical (ozone) treatment of domestic wastewater: 2. Ozonation followed by biological oxidation. *J. Chem. Technol. Biotechnol*, 74: 884-890.

Benítez, F.J., Beltrán de Heredia, J., Acero, J.L. y Pinilla, M.L. (1997). Ozonation kinetics of phenolic acids present in wastewater from olive oil mills. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36: 638-644.

Charpentier, J.C. (1981). *Advances in Chemical Engineering*, Vol. 11, Academic Press, New York.

Cortéz, E., (2003). Fundamentos de ingeniería para el tratamiento de biosólidos generados por la depuración de aguas servidas de la región Metropolitana. Tesis para optar al Título de Ingeniero Civil. Santiago, Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas.

Crites & Tchobanoglous, (2000). *Sistemas de manejo de aguas residuales para núcleos pequeños y descentralizados*. McGraw-Hill, Colombia.

Doménech, X., Jardim W.F., Litter M.I. (1995). *Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes*. Proyecto CNEA-CAU-UAQ. Argentina. www.psa.es/webeng/solwater/files/CYTED01/06cap01.pdf

Eckenfelder, W. W., Jr., (2000). *Industrial water pollution control*. McGraw-Hill, 3era ed, Singapore.

García, J.H., (2005). *Apuntes del curso: Procesos biológicos de tratamiento de residuos*. ITESM, Campus Monterrey.

García, J.H., (1998). Diplomado en calidad del agua. Centro de calidad ambiental. Procesos físico químicos y biológicos de tratamiento. ITESM, Campus Monterrey.

García Rodríguez, J., (2000). Depuración de alpechín por procesos combinados químicos y biológicos. Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias. Universidad de Extremadura.

Gilbert, E. (1987). Biodegradability of ozonation products as a function of COD and DOC elimination by example of substituted aromatic substances. *Wat.Res.*, 21(10): 1273-1278.

Gordon, G. (1995). The chemistry and reactions of ozone in our environment. *Progress in Nuclear Energy*, 29: 89-96.

Gottschalk, C., Libra, J.A., Saupe, A. (2000). Ozonation of water and waste water. A practical guide to understanding ozone and its application. Wiley-VCH. Weinheim, Alemania.

Grady, C. P., Daigger, G. T., Lim, H. C., (1999). Biological wastewater treatment. Second Edition. Marcel Dekker, Inc. USA.

Heinzle, E., Stockinger, H., Stern, M. Fahmy, M. y Kut, M.O. (1995). Combined biological-chemical (ozone) treatment of wastewaters containing chloroguaiacols. *J. Chem. Tech. Biotechnol*, 62: 241-252.

Jochimesen, C.J., Martin R.J. (1997). Partial oxidation effects during the combined oxidative and biological treatment of separated streams of tannery wastewater. *Wat. Sci. Tech.*, 35 (4): 337-345.

Kaiser, R. (1996). Wastewater treatment by combination of chemical oxidation and biological processes in: oxidation of water and wastewater. Ed. Vogelpohl, Goslar.

Karrer, N.J., Ryhiner, G., Heinzle, E. (1997). Applicability test for combined biological-chemical treatment of wastewaters containing biorefractory compounds. *Wat. Res.*, 31 (5): 1013-1020.

Ledakowicz, S. (1998). Integrated processes of chemical and biological oxidation of wastewaters. *Environment Protection Engineering*, 24 (1-2): 35-46.

Lin, C.K., Tsai T.Y., Liu, J.C. y Chen, M.C. (2001). Enhanced biodegradation of petrochemical wastewater using ozonation and advanced treatment system. *Wat. Res.*, 35 (3): 699-704.

Liu & Lipták, (2000). Wastewater treatment. Ed. Lewis Publishers. USA.

Marco, A., Espulgas S., Saum, G. (1997). How and why combine chemical and biological processes for wastewater treatment. *Wat. Sci. Tech.*, 35 (4): 321-327.

Metcalf & Eddy, (2000). Ingeniería de aguas residuales. Tratamiento, vertido y reutilización. 3ª edición. Ed. McGraw-Hill. Mexico.

Ramalho, R. S., (1983). Introduction to wastewater treatment processes. Second edition. Academic Press. USA.

- Rice, R.G., Bollyky, L.J. y Lacy, W.J. (1986). Analytical aspects of ozone treatment of water and wastewaters. Lewis Publishers Inc. Michigan.
- Rice, R.G., Browning, M.E. (1981). Ozone treatment of industrial wastewater. Pollution Technology Review 84. Noyes Data Corporation. New York.
- Rigola, M., (1989). Tratamiento de aguas industriales: Aguas de proceso y residuales. Ed. Marcombo. España.
- Ríos L.C., (2005). Efecto del pretratamiento con ozono en el desempeño del tratamiento por lodos activados. Tesis de Maestro en Ciencias. ITESM Campus Monterrey.
- ¹Rivas, J.R., Beltrán, J.F., Gimeno, O. (2000). Joint treatment of wastewater from table olive processing and urban wastewater. Integrated ozonation-aerobic oxidation. Chem.Eng. Technol, 23 (2): 177-181.
- Scott, J.P. y Ollis, D.F. (1995). Integration of chemical and biological oxidation processes for water treatment: review and recommendations. Environmental Progress, 14 (2): 88-103.
- Stumm W., Morgan J. (1981). Aquatic Chemistry. Edit. John Wiley & Sons Inc. USA.
- Ullmann's, (1991). Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ta. Ed., VCH Verlagsgesellschaft, Alemania.
- Vargas, A., (2007). Destino de especies nitrogenadas en un pretratamiento con ozono en el tratamiento de lodos activados. Tesis de Maestra en Ciencias. ITESM Campus Monterrey.
- Wang, T., Waite, T.D., Kurucz, C. (1994). Oxidant reduction and biodegradability improvement of paper mill effluent by irradiation. Wat. Res., 28 (1): 237-241.
- Water Environment Federation. <http://www.wef.org/Home>. Consultada en Julio 2007.
- Yague, C. (2001). Eliminación de color en aguas de industrias de acabado de piel mediante tecnologías de oxidación. Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias. Universidad de Alicante.