

## INFLUENCIA DE LOS CATALIZADORES EN LA OZONIZACIÓN DE AGUA RESIDUAL SINTÉTICA

Influence of catalysts on the ozonation in a synthetic effluent

Maria Zizi MARTINS MENDONÇA<sup>1</sup>, Marcio Ricardo SALLA<sup>1\*</sup>, Camila Marques Alves AGUIAR<sup>2</sup>,  
Andressa DE MOURA SILVA<sup>2</sup> y Maria Lyda BOLAÑOS ROJAS<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Programa de Posgrado en Ingeniería Civil, Universidad Federal de Uberlândia, Avenida João Naves de Ávila 2121, Campus Santa Mônica, CEP 38400-902, Santa Mônica, Uberlândia, Minas Gerais, Brasil.

<sup>2</sup> Instituto de Ciencias Agrarias, Universidad Federal de Uberlândia, Avenida Amazonas, Campus Umuarama, CEP 38405-302, Umuarama, Uberlândia, Minas Gerais, Brasil.

\*Autor para correspondencia: [marcio.salla@ufu.br](mailto:marcio.salla@ufu.br)

(Recibido: octubre de 2019; aceptado: agosto de 2020)

Palabras clave: procesos oxidativos avanzados, carbón activado, ion metal, agua residual sintética.

### RESUMEN

Se evalúa la influencia de catalizadores de carbón activado ( $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Mn}^{2+}$ ) en la capacidad oxidativa del ozono en agua residual sintética con concentraciones iniciales de  $8.9 \pm 2.2$  mg Pt Co/L para color verdadero,  $2.9 \pm 0.5$  unidades de turbidez nefelométricas (NTU, por sus siglas en inglés) para turbiedad y  $322.3 \pm 40.0$  mg/L para demanda química de oxígeno (DQO). La dosis de ozono varió de 2.07 a 7.15 gO<sub>3</sub>/h, en tanto que el tiempo de contacto de las burbujas de ozono con el efluente sintético fue de hasta 60 min. La constante cinética de la remoción de los contaminantes tiene una tendencia de primer orden y aumenta con la dosis de ozono. En comparación con la ozonización convencional, la ozonización aplicada de 7.15 gO<sub>3</sub>/h catalizada con carbón activado tuvo un porcentaje adicional de remoción para color verdadero, turbiedad y DQO de 9.1, 33.7 y 21.9 %, respectivamente, en el pH básico; 0, 6.5 y 47.7 %, respectivamente, en el pH ácido, y 0, 17.0 y 37.3 %, respectivamente, en el pH no corregido. Esto se debe a la capacidad del carbón activado para acelerar la descomposición del ozono en especies más reactivas y en compuestos orgánicos solubles. La presencia de  $\text{Fe}^{3+}$  en el pH ácido ocasionó un porcentaje adicional de remoción para DQO de 21.7 %. Y la presencia de  $\text{Mn}^{2+}$  en el pH ácido provocó un porcentaje adicional de remoción para color verdadero y DQO de 3.3 y 14.0 %, respectivamente, también en comparación con la ozonización convencional. En las configuraciones experimentales estudiadas, se recomiendan los catalizadores en el incremento de depuración de aguas residuales domésticas e industriales con alta carga orgánica biodegradable.

Key words: advanced oxidative processes, activated carbon, metal ion, synthetic effluent.

### ABSTRACT

In order to evaluate the influence of catalysts on the oxidative capacity of ozone in a synthetic effluent with initial concentration of  $8.9 \pm 2.2$  mg Pt Co/L to true color,  $2.9 \pm 0.5$  nephelometric turbidity units (NTU) to turbidity and  $322.3 \pm 40.0$  mg/L to chemical

oxygen demand (COD), conventional ozonation was compared to catalytic ozonation with activated carbon ( $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Mn}^{2+}$ ), which has shown to enhance the degradation of refractory organic compounds in water. Amount of ozone applied varied between 2.07 and 7.15  $\text{gO}_3/\text{h}$ , with a contact time of ozone bubbles to the synthetic effluent of up to 60 min. The concentration of the parameters were fitted to first order kinetic models and the kinetic increases with the amount of ozone applied. The ozonation catalyzed by activated carbon,  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Mn}^{2+}$  were compared with conventional ozonation. When 7.15  $\text{gO}_3/\text{h}$  was applied, the ozonation catalyzed by activated carbon increased true color, turbidity and COD removal by 9.1, 33.7 and 21.9 %, respectively in basic pH; in acid pH by 0, 6.5 and 47.7 %, respectively; and in uncorrected pH, by 0, 17.0 and 37.3 %, respectively. This is due to the capacity of the catalyst to accelerate the decomposition of ozone into more reactive species and to adsorb organic compounds. The presence of  $\text{Fe}^{3+}$  increased COD removal by 21.7 % in acid pH, while  $\text{Mn}^{2+}$  as catalyst increased the true color and COD removal by 3.3 and 14.0 %, respectively in acid pH. Under studied conditions, these catalysts are recommended for purification of domestic and industrial sewage.

## INTRODUCCIÓN

La escasez de agua, un componente del escenario mundial en la actualidad, ha aumentado la presión para mejorar la calidad de los efluentes descargados en los cuerpos de agua. Las aguas residuales de las plantas de depuración y reutilización ahora se consideran un recurso valioso para la sostenibilidad. Para que las nuevas alternativas sean aceptadas por la sociedad, es necesario asegurar que todos los posibles riesgos ambientales se reduzcan a niveles aceptables. En este caso, los tratamientos avanzados de aguas residuales deben estudiarse e investigarse mejor (Zhang et al. 2014, Puspita et al. 2015, Wu et al. 2015, Bai et al. 2017).

La ozonización es muy eficiente para la oxidación de compuestos orgánicos en aguas residuales domésticas e industriales, donde el ozono disuelto puede actuar de forma directa (reacción directa) o indirecta por medio del radical hidroxilo (reacción indirecta) en el proceso oxidativo (Salla 2006, Curti 2011).

Uno de los principales desafíos relacionados con la ozonización de aguas residuales consiste en la mineralización incompleta del compuesto orgánico (Bai et al. 2017, Vatankhah et al. 2019), la cual genera subproductos derivados de compuestos oxigenados con masa molecular reducida. Estos subproductos generalmente son compuestos más polares, hidrofílicos y biodegradables que sus precursores (Bai et al. 2017, Li et al. 2017). En este sentido, existen nuevas tecnologías (e.g., la ozonización catalizada) cuyo objetivo es aumentar la eficiencia de la ozonización para la degradación y mineralización de compuestos orgánicos contaminantes (Faria et al. 2006, Brito 2014, Paula 2014, Pinheiro 2014, Messias 2015, Malik et al. 2018).

El proceso catalítico de ozonización ha suscitado gran atención en los últimos años debido a su capacidad de degradación y mineralización de compuestos orgánicos refractarios presentes en las aguas residuales domésticas e industriales. El catalizador intensifica la formación de radicales hidroxilos altamente reactivos, lo que acelera la descomposición del ozono y la consecuente oxidación de los contaminantes.

El proceso homogéneo está fundamentado en la activación del ozono por iones metálicos presentes en la solución acuosa. En el proceso heterogéneo, el ozono es activado en presencia de óxidos metálicos u óxidos metálicos soportados, así como de de carbón activado (Brito 2014). Malik et al. (2018) señalan que el hierro ferroso se ha utilizado ampliamente como catalizador en depuración de aguas residuales, debido principalmente a sus propiedades específicas, como una gran área superficial, y alta reactividad y especificidad. Zhang et al. (2018) también afirman que la eficiencia de la ozonización catalizada depende de las características del agua residual, la dosis del ozono, el tipo de catalizador y el tiempo de contacto. Con esta metodología se alcanzan altas tasas de mineralización de la materia orgánica en pH ácido, superando el desempeño de la ozonización convencional. De acuerdo con Brito (2014), además de la mayor eficiencia de remoción de materia orgánica, la ozonización catalítica homogénea reduce el consumo del ozono.

Respecto de la ozonización catalítica heterogénea con carbón activado, Souza (2009) clasifica la adsorción en carbón activado como un proceso muy sencillo para la eliminación de contaminantes orgánicos del agua residual, en el cual las propiedades adsorbentes provienen de la estructura y composición de dicho material. De acuerdo con Beltrán et al. (2002), Soares (2006) y Paula (2014), el carbón

activado tiene la capacidad de catalizar la descomposición del ozono molecular en especies altamente reactivas en la fase acuosa y actuar como adsorbente.

La literatura sobre el tema destaca el gran potencial de la ozonización catalizada para la depuración de agua residual. En este contexto, el presente artículo evaluó la influencia de los catalizadores de carbón activado  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Mn}^{2+}$  en la capacidad oxidativa del ozono en agua residual sintética.

## METODOLOGÍA

### Preparación del agua residual sintética

En cada ensayo en la columna de ozonización se utilizaron cuatro litros de agua residual sintética, preparado de acuerdo con los procedimientos descritos por Oliveira (2001). La composición del agua residual sintética siguió las siguientes proporciones de sus constituyentes en volumen: 50 % de proteínas (extracto de carne), 40 % de carbohidratos (glucosa y almidón comercial) y 10 % de lípidos (aceite de soja). Cada constituyente tuvo su concentración de masa calculada, estequiométricamente, a partir de los valores de la demanda química de oxígeno (DQO) encontrados en las soluciones preparadas, de acuerdo con los Métodos estándar para el análisis de agua y aguas residuales (APHA 2012).

### Equipo experimental

En la **figura 1** se presenta la disposición del equipo experimental, cuyos componentes básicos incluyen: ozonizador suministrado con oxígeno con

99.95 % de pureza; rotámetro de acero inoxidable, graduado entre 60 y 300 L/h, para el control del flujo del ozono afluente en la columna; columna de ozonización confeccionada en acrílico transparente, con 100 mm de diámetro interno, 5 mm de espesor y 5 m de altura (el punto de recolección de la muestra se sitúa cerca de la base de la columna); difusor de aire confeccionado en plástico microporoso (poros de 20  $\mu\text{m}$ ) para formación de las burbujas ascensionales del ozono; dos frascos lavadores de gas conectados en serie, confeccionados en PVC, de 100 mm y 0.40 m de altura. Los frascos lavadores tienen la función de romper las moléculas de ozono tóxicas, transformándolas nuevamente en oxígeno por medio de burbujeo del ozono en solución de yoduro de potasio al 2 %. El oxígeno es liberado en la atmósfera.

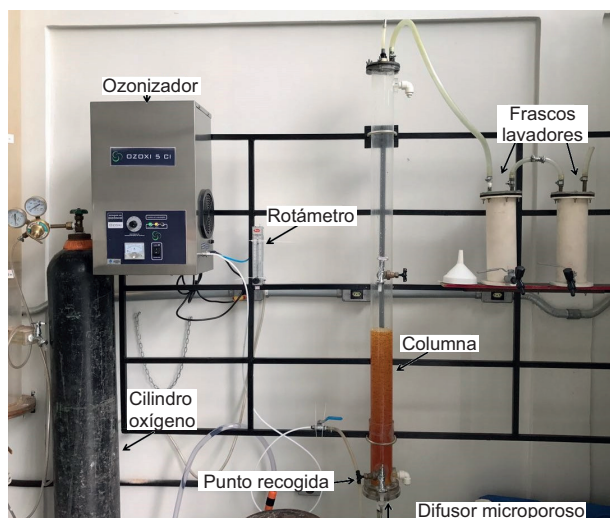
### Procedimiento experimental

Los ensayos de ozonización convencional y catalizada del agua residual sintética se realizaron para flujo del ozono en 60, 120, 180, 240 y 300 L/h y con tiempos de contacto de las burbujas del ozono y el agua residual de 5, 10, 20, 40 y 60 min. Se utilizó oxígeno (99.95 % de pureza) como gas para suministrar al ozonizador y producir el ozono. Al cabo de 60 min, la dosis de ozono fue igual a 2.07  $\text{gO}_3/\text{h}$  para flujo de ozono de 60 L/h, 4.29  $\text{gO}_3/\text{h}$  para 120 L/h, 5.38  $\text{gO}_3/\text{h}$  para 180 L/h, 6.16  $\text{gO}_3/\text{h}$  para 240 L/h y 7.15  $\text{gO}_3/\text{h}$  para 300 L/h.

En la evaluación de la ozonización catalítica homogénea se adicionaron los iones metálicos  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Mn}^{2+}$  (0.1452 g de  $\text{FeCl}_3$  y 0.1538 g de  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  por litro de agua residual). Se adoptó únicamente el pH ácido (cerca al 3.0) para el agua residual sintética, ajustado con la adición de ácido sulfúrico. De acuerdo con Assalín y Durán (2007), el uso del pH básico para el agua residual provoca la precipitación de estos iones metálicos.

En la evaluación de la ozonización catalítica heterogénea se estudiaron los efectos de la adición de carbón activado al agua residual sintética en la proporción 2 g/L. En esta etapa se procedió con la variación del pH ácido (cerca a 3.0), no corregido (entre 4.5 y 8.0) y básico (cerca a 10.0). Para la acidificación se añadió ácido sulfúrico y para la alcalinización hidróxido de sodio. Después de que se recogieron las muestras de la ozonización catalizada con carbón activado, el agua residual fue filtrada en un papel de filtro cualitativo para eliminación del carbón activado.

Los parámetros DQO, color verdadero y turbiedad fueron monitoreados en el residual sin depuración (tiempo cero) y en muestras recogidas a cada



**Fig. 1.** Equipo experimental.

tiempo de contacto alcanzado (entre 5 y 60 min). Todos los análisis de los parámetros se realizaron por triplicado.

### Estudio cinético

El estudio cinético fue evaluado con base en los resultados de remoción de color verdadero, turbiedad y DQO del agua residual sintética a lo largo del tiempo. Se utilizó el modelo cinético de primer orden en la previsión de las constantes cinéticas en ozonización convencional y catalizada. Para la obtención de la constante cinética de primer orden se utilizó la siguiente ecuación:

$$\ln C_0/C = -k(t - t_0) \quad (1)$$

donde  $C_0$  es la concentración del contaminante al inicio de la ozonización (tiempo cero  $t_0$ ),  $C$  es la concentración del contaminante en el tiempo  $t$  y  $k$  es la constante cinética de primer orden ( $\text{min}^{-1}$ ).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los valores de los parámetros al inicio de la ozonización (tiempo cero) fueron de  $8.9 \pm 2.2$  mg Pt Co/L para color verdadero,  $2.9 \pm 0.5$  unidades de turbidez nefelométricas (NTU, por sus siglas en inglés) para turbiedad y  $322.3 \pm 40.0$  mg/L para DQO.

El estudio cinético aporta la velocidad de remoción de contaminantes de acuerdo con los parámetros color verdadero, turbiedad y DQO durante los 60 min de contacto entre burbujas ascensionales del ozono y el agua residual sintética. El modelo cinético de primer orden se ajustó bien a la remoción de contaminantes, con valores de  $r^2$  de 0.82 a 0.99 para color verdadero, 0.73 a 0.99 para turbiedad y 0.75 a 0.98 para DQO. Peng y Fan (2005) llegaron a la conclusión de que el orden de la reacción para la remoción del color depende de la proporción molar del colorante y puede aumentar rápidamente de 1.03 hasta 1.76.

Como se presenta en el **cuadro I**, la constante cinética de primer orden aumenta con la dosis de ozono (en  $\text{gO}_3/\text{h}$ ) en la ozonización convencional y catalizada, también reportada por Gao et al. (2017) como ozonización catalizada heterogénea con silicato en solución acuosa de sulfametoxazol. Según Huang et al. (2015) y Qi et al. (2009), la dosis del ozono es un factor importante en la ozonización convencional y catalizada, en las cuales se espera un mayor grado de mineralización con una dosis más alta de ozono. Una dosis mayor aumenta la transferencia de masa del ozono en solución acuosa y aceleran la formación

de radicales hidroxilos altamente reactivos (Tizaoui y Grima 2011, Jiao et al. 2019, Li et al. 2019).

En condiciones de pH básico se observaron las mayores influencias de la dosis de ozono, como se presenta en el **cuadro I**. Las constantes cinéticas en ozonización convencional se ubicaron entre  $0.051$  y  $0.332 \text{ min}^{-1}$  para color verdadero,  $0.040$  y  $0.140 \text{ min}^{-1}$  para turbiedad y  $0.171$  y  $0.260 \text{ min}^{-1}$  para DQO. Los valores en la ozonización catalizada con carbón activado fueron mayores, entre  $0.096$  y  $0.385 \text{ min}^{-1}$  para color verdadero,  $0.147$  y  $0.371 \text{ min}^{-1}$  para turbiedad y  $0.144$  y  $0.515 \text{ min}^{-1}$  para DQO (**cuadro I**). Crousier et al. (2016) también encontraron las mayores velocidades de degradación de la materia orgánica en la ozonización catalizada heterogénea, en comparación con la ozonización convencional en agua residual urbana.

Según Trevizani et al. (2019), en la evaluación de la ozonización convencional en el incremento de depuración de agua residual de una industria textil con pH de 8.8 a 9.3, se alcanzaron constantes cinéticas de primer orden entre  $0.215$  y  $6.276 \text{ min}^{-1}$  para color verdadero y  $0.194$  y  $1.107 \text{ min}^{-1}$  para DQO. Según estos autores, el valor de la concentración inicial de color verdadero 40 veces mayor justifica las mayores constantes cinéticas de este contaminante.

En la **figura 2** se presenta la remoción de DQO, color verdadero y turbiedad en función de la dosis de ozono. Por medio del análisis estadístico t-Student se comprobó que hay una relación directa de la remoción de contaminantes con la dosis de ozono.

### Ozonización convencional

Para una dosis de ozono de  $7.15 \text{ gO}_3/\text{h}$  la remoción del color verdadero, la turbiedad y la DQO fue de 80.0, 53.6 y 73.4 %, respectivamente, en el pH básico; 86.4, 64.1 y 22.8 %, respectivamente en el pH ácido, y 65.2, 44.8 y 52.7 %, respectivamente, en el pH no corregido (**Fig. 2a**).

Souza (2009) comprobó la superioridad de la remoción de la DQO en pH básico en el agua residual doméstica. Balcioğlu y Ötör (2003) y Preethi et al. (2009) lograron los mismos resultados en agua residual farmacéutica y agua residual de curtiembre, respectivamente. De acuerdo con Assalin y Durán (2007), la ozonización en pH ácido ocurre por medio de reacciones directas vía ozono molecular, que resultan en tasas menores de remoción de materia orgánica en comparación con la oxidación indirecta vía hidroxilo (confirmadas por las constantes cinéticas de remoción de DQO presentadas en el **cuadro I**). En pH ácido, la reacción directa del ozono (también llamada de ozonólisis) es bastante selectiva, relativamente lenta y

**CUADRO I.** CONSTANTES CINÉTICAS DE PRIMER ORDEN EN LAS CONFIGURACIONES EXPERIMENTALES\*.

Ozonización convencional									
Dosis ozono (gO <sub>3</sub> /h)	Color verdadero			Turbiedad			DQO		
	pH**	pH3	pH10	pH**	pH3	pH10	pH**	pH3	pH10
2.07	0.165	0.210	0.051	0.077	0.103	0.040	0.102	0.041	0.171
4.29	0.170	0.233	0.045	0.076	0.131	0.062	0.134	0.036	0.237
5.38	0.172	0.240	---	0.101	0.139	---	0.138	0.039	0.224
6.16	0.181	0.312	0.150	0.111	0.173	0.127	0.154	0.041	0.262
7.15	0.194	0.389	0.332	0.155	0.196	0.140	0.162	0.051	0.260
Ozonización catalítica con carbón activado									
Dosis ozono (gO <sub>3</sub> /h)	Color verdadero			Turbiedad			DQO		
	pH**	pH3	pH10	pH**	pH3	pH10	pH**	pH3	pH10
2.07	0.134	0.120	0.096	0.095	0.033	0.147	0.248	0.098	0.144
4.29	0.147	0.145	0.124	0.118	0.054	0.157	0.245	0.112	0.303
5.38	0.161	0.148	0.138	0.131	0.063	0.201	0.255	0.140	0.333
6.16	0.162	0.150	0.301	0.146	0.071	0.288	0.312	0.153	0.355
7.15	0.193	0.216	0.385	0.197	0.221	0.371	0.359	0.158	0.515
Ozonización catalítica con Fe <sup>3+</sup>									
Dosis ozono (gO <sub>3</sub> /h)	Color verdadero			Turbiedad			DQO		
	pH**	pH3	pH10	pH**	pH3	pH10	pH**	pH3	pH10
2.07	---	0.220	---	---	0.007	---	---	0.057	---
4.29	---	0.198	---	---	0.006	---	---	0.078	---
5.38	---	0.230	---	---	0.007	---	---	0.080	---
6.16	---	0.249	---	---	0.063	---	---	0.103	---
7.15	---	0.274	---	---	0.094	---	---	0.108	---
Ozonización catalítica con Mn <sup>2+</sup>									
Dosis ozono (gO <sub>3</sub> /h)	Color verdadero			Turbiedad			DQO		
	pH**	pH3	pH10	pH**	pH3	pH10	pH**	pH3	pH10
2.07	---	0.122	---	---	0.088	---	---	0.064	---
4.29	---	0.340	---	---	0.099	---	---	0.066	---
5.38	---	0.330	---	---	0.102	---	---	0.073	---
6.16	---	0.383	---	---	0.114	---	---	0.077	---
7.15	---	0.366	---	---	0.116	---	---	0.078	---

\*En min<sup>-1</sup>.

\*\*No corregido (entre 4.5 y 8.0).

frecuentemente produce ácidos carboxílicos (Li et al. 2019). En pH superior a 9.0, la ozonización ocurre de forma indirecta, en la cual las moléculas de ozono se descomponen en radicales hidroxilos, que son especies altamente oxidantes y reaccionan con la mayoría de los compuestos orgánicos. La reacción indirecta del ozono ocurre con mayor velocidad y no es selectiva (Curti 2011, Preethi et al. 2009).

Aun en los experimentos con ozonización convencional (**Fig. 2a**), las mayores remociones de color verdadero y turbiedad en pH ácido quedan corroboradas por Silva (2006), Soares (2006) y Paula (2014). Según el primero de estos autores, la mayor remoción de color verdadero en efluente textil con pH ácido es fruto del ataque directo del ozono molecular en la doble ligación N=N de los colorantes azoicos.



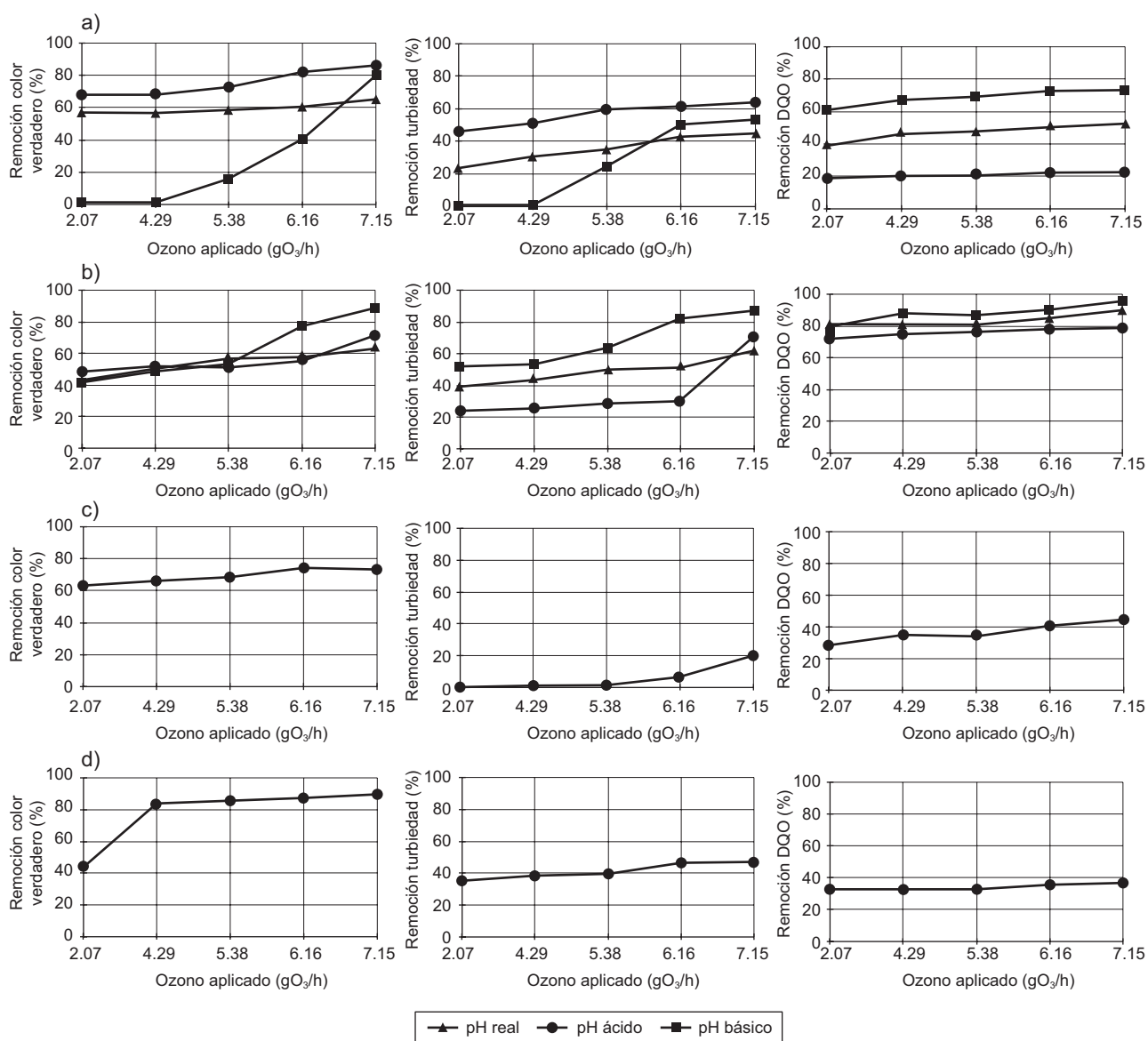
### Ozonización catalizada con carbón activado

Para una dosis de ozono de 7.15 gO<sub>3</sub>/h, la remoción de color verdadero, turbiedad y DQO fue de 89.1, 87.4 y 95.2 %, respectivamente, en pH básico; 71.4, 70.6 y 70.5 %, respectivamente, en pH ácido, y 65.1, 61.8 y 90.0 %, respectivamente, en el pH no corregido (Fig. 2b).

El método estadístico t-Student se utilizó para evaluar la existencia o ausencia de diferencias apreciables en las remociones de los contaminantes en experimentos con ozonización convencional y catalizada. En este análisis estadístico, en grado de libertad 2 e índice de fiabilidad 95 %, la distribución

crítica t-Student resultó en  $\pm 2.920$ . Se asumió que no hubo diferencia apreciable para  $-2.920 \leq t\text{-Student}_{\text{calculado}} \leq +2.920$ , en tanto que hubo diferencia apreciable para  $-2.920 > t\text{-Student}_{\text{calculado}} > +2.920$ .

Para la remoción de color verdadero sin corrección de pH no hubo una diferencia apreciable, significativa estadísticamente, entre la ozonización convencional y la ozonización catalizada con carbón activado. En cuanto a la remoción de turbiedad y DQO sí hubo diferencias apreciables, significativas estadísticamente, cuando se utilizó la ozonización catalizada con carbón activado y sin corrección de pH.



**Fig. 2.** Remoción (en porcentaje) de DQO, color verdadero y turbiedad versus dosis de ozono para: (a) ozonización convencional, (b) ozonización catalizada con carbón activado, (c) ozonización catalizada con Fe<sup>3+</sup>, (d) ozonización catalizada con Mn<sup>2+</sup>.

Con una dosis de ozono de 7.15 gO<sub>3</sub>/h se alcanzó una remoción adicional de color verdadero, turbiedad y DQO de 9.1, 33.7 y 21.9 %, respectivamente, en el pH básico; 1.0, 6.5 y 47.7 %, respectivamente, en el pH ácido, y 0, 17.0 y 37.3 %, respectivamente, en el pH no corregido. Paula (2014) y Faria et al. (2006) lograron los mismos resultados en aguas residuales de lavado de vehículos y de la industria textil. De acuerdo con Beltrán et al. (2002), la presencia de carbón activado en el medio de reacción acelera la descomposición del ozono en radical hidroxilo y aumenta la capacidad adsorbente de la materia orgánica (confirmadas por los mayores valores de las constantes cinéticas en la ozonización catalizada con carbón activado, las cuales se presentan en el **cuadro I**).

#### Ozonización catalizada con Fe<sup>3+</sup>

Para una dosis de ozono 7.15 gO<sub>3</sub>/h, la remoción de color verdadero, turbiedad y DQO fue de 73.5, 19.4 y 44.5 %, respectivamente, en el pH ácido (**Fig. 2c**). El análisis estadístico t-Student demostró que existe solamente diferencia apreciable entre ozonización catalizada con Fe<sup>3+</sup> y ozonización convencional en la remoción de DQO. Con la ozonización catalizada con Fe<sup>3+</sup> se obtuvo una remoción adicional de DQO de 21.7 %. Mahmoud (2006) y Brito (2014) lograron los mismos resultados en agua residual de la industria textil.

#### Ozonización catalizada con Mn<sup>2+</sup>

Con una dosis de ozono de 7.15 gO<sub>3</sub>/h se alcanzaron remociones de color verdadero, turbiedad y DQO de 89.7, 47.2 y 36.8 %, respectivamente, en el pH ácido (**Fig. 2d**). El método estadístico t-Student demostró que existen diferencias apreciables entre ozonización catalizada con Mn<sup>2+</sup> y ozonización convencional en las remociones de color verdadero y DQO. La ozonización catalizada con Mn<sup>2+</sup> arrojó un porcentaje adicional de remoción de 3.3 y 14.0 % para color verdadero y DQO, respectivamente. Assalín y Durán (2007) y Mahmoud (2006) también reportaron que la ozonización catalizada con Mn<sup>2+</sup> tuvo mayor eficiencia que la ozonización convencional en un efluente textil. Li et al. (2017) obtuvieron resultados similares en un efluente de lixiviado de incineración.

### CONCLUSIONES

Para el agua residual sintética y las configuraciones experimentales utilizadas, se concluye que:

- El tiempo de contacto entre las burbujas del ozono y el agua residual sintética es fundamental para la transferencia de la masa de ozono en el medio líquido y consecuente oxidación de los contaminantes mediante ozono molecular y radicales hidroxilos.
- La dosis de ozono es una limitante en la remoción de los contaminantes.
- La ozonización catalizada con carbón activado en pH básico es la mejor configuración de tratamiento estudiada, con remociones superiores a 95, 89 y 87 % para DQO, color verdadero y turbiedad, respectivamente.
- La ozonización catalizada con carbón activado en pH ácido y no corregido no ofrece resultados sean positivos para la remoción de color verdadero.
- La ozonización catalizada con Fe<sup>3+</sup> y Mn<sup>2+</sup> en pH ácido no ofrece resultados positivos para la remoción de color verdadero y turbiedad.

### AGRADECIMIENTOS

A la Coordinación para el Desempeño del Personal de Alto Nivel del gobierno brasileño (CAPES) por la beca para los estudios de maestría del primer autor y a la Fundación de Apoyo a la Investigación del Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) por la beca de iniciación científica para el cuarto autor (proyecto FAPEMIG 20170067).

### REFERENCIAS

- APHA (2012). Standard methods for the examination of water and wastewater. 22a ed. American Public Health Association, Washington, EUA, 1325 pp.
- Assalín M.R. y Durán N. (2007). Novas tendências para aplicação de ozônio no tratamento de resíduos: ozonização catalítica. *Analytica* 26 (1), 76-86.
- Bai Z., Wang J. y Yang Q. (2017). Advanced treatment of municipal secondary effluent by catalytic ozonation using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CeO<sub>2</sub>/MWCNTs as efficient catalyst. *Environ. Sci. Pollut. R.* 24 (10), 9337-9349. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-8619-z>
- Balcioğlu I.A. y Ötör M. (2003). Treatment of pharmaceutical wastewater containing antibiotics by O<sub>3</sub> and O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes. *Chemosphere* 50 (1), 85-95. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00534-9](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00534-9)
- Beltrán F.J., Rivas J., Álvarez P. y Espinosa M.R. (2002). Kinetics of heterogeneous catalytic ozone decomposition in water on an activated carbon. *Ozone-Sci Eng.* 24 (4), 227-237. <https://doi.org/10.1080/01919510208901614>

- Brito R.A. (2014). Ozonização catalítica do chorume proveniente do aterro sanitário de Cachoeira Paulista - SP na presença de ferro em sistema contínuo. Tesis de doctorado. Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, Brasil, 219 pp.
- Crousier C., Pic J.S., Albet J., Baig S. y Roustan M. (2016). Urban wastewater treatment by catalytic ozonation. *Ozone-Sci Eng.* 38 (1), 03-13. <https://doi.org/10.1080/01919512.2015.1113119>
- Curti K.C.F. (2011). Estudo comparativo da degradação do inseticida Endosulfan através de: ozônio, fotólise e ozonização fotolítica. Tesis de doctorado. Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, Brasil, 155 pp.
- Faria P.C., Órfão J.J. y Pereira M.F.R. (2006). Ozone decomposition in water catalyzed by activated carbon: influence of chemical and textural properties. *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (8), 2715-2721. <https://doi.org/10.1021/ie060056n>.
- Gao G., Kang J., Shen J., Chen Z. y Chu W. (2017). Heterogeneous catalytic ozonation of sulfamethoxazole in aqueous solution over composite iron-manganese silicate oxide. *Ozone-Sci. Eng.* 39 (1), 24-32. <https://doi.org/10.1080/01919512.2016.1237280>
- Huang Y., Cui C., Zhang D., Li L. y Pan D. (2015). Heterogeneous catalytic ozonation of dibutyl phthalate in aqueous solution in the presence of iron-loaded activated carbon. *Chemosphere* 11(9), 295-301. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.06.060>
- Jiao W., Yang P., Gao W., Qiao J. y Liu Y. (2019). Apparent kinetics of the ozone oxidation of nitrobenzene in aqueous solution enhanced by high gravity technology. *Chem. Eng. Process.* 146, 01-10. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2019.107690>
- Li C., Jiang F., Sun D. y Qiu B. (2017). Catalytic ozonation for advanced treatment of incineration leachate using (MnO<sub>2</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)/AC as a catalyst. *Chem. Eng. J.* 325, 624-631. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.05.124>
- Li L.P., Kwan J.K.C. y Yeung K.L. (2019). An investigation of the transformation, kinetics and bioactivity of ozone treatment of DEET in water. *Chem. Eng. J.* 368, 10-17. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.02.157>
- Mahmoud A. (2006). Avaliação de métodos emergentes visando aumentar a eficiência do ozônio na mineralização do azocorante Preto Remazol B. Tesis de maestría. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, Brasil, 108 pp.
- Malik S.N., Ghosh P.C., Vaidya A.N. y Mudliar S.N. (2018). Catalytic ozone pretreatment of complex textile effluent using Fe<sup>2+</sup> and zero valent iron nanoparticles. *J. Hazard. Mater.* 357 (5), 363-375. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.05.070>
- Messias R.D.A. (2015). Ozonização catalítica de efluente de laticínio em processo semibatelada com reciclo. Tesis de maestría. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, Brasil, 219 pp.
- Oliveira A. L. (2001). Influência do tipo de matéria orgânica no processo de desnitrificação num sistema de lodos ativados em batelada. Tesis de maestría. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, Brasil, 162 pp.
- Paula L.O. (2014). Tratamento de água residuária da atividade automotiva por ozonização convencional e catalítica. 2014. Tesis de maestría. Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, Brasil, 117 pp.
- Peng R.Y. y Fan H.J. (2005). Ozonalytic kinetic order of dye decoloration in aqueous solution. *Dyes Pigments* 67, 153-159. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2004.09.007>
- Pinheiro A.M. (2014). Pós-tratamento de efluente saneante domissanitário por ozonização convencional e catalítica. Tesis de maestría. Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, Brasil, 175 pp.
- Preethi V., Kalyani K.S.P., Iyappan K., Srinivasakannan C., Balasubramaniam N. y Vedaraman N. (2009). Ozonation of tannery effluent for removal of cod and color. *J. Hazard. Mater.* 166 (1), 150-154. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.11.035>
- Puspita P., Roddick F. y Porter N. (2015). Efficiency of sequential ozone and UV-based treatments for the treatment of secondary effluent. *Chem. Eng. J.* 268 (15), 337-347. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.01.077>
- Qi F., Xu B., Chen Z., Ma J., Sun D., Zhang L. y Wu F. (2009). Ozonation catalyzed by the raw bauxite for the degradation of 2,4,6-trichloroanisole in drinking water. *J. Hazard. Mater.* 16 (8), 246-52. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.02.037>
- Salla M.R. (2006). Sistema de ozonização em esgoto de reator anaeróbio: Estudo da hidrodinâmica e das respostas oscilantes de DQO. 2006. Tesis de doctorado. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, Brasil, 446 pp.
- Silva A.C. (2006). Degradação de corantes em meio salino por ozonização. 2006. Tesis de doctorado, Ciências em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil, 199 pp.
- Soares O.S.G.P. (2006). Tratamento em contínuo de efluentes corados por ozonização catalítica. Tesis de maestría, Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Porto, Portugal, 321 pp.
- Souza F.B. (2009). Remoção de compostos fenólicos de efluentes petroquímicos com tratamentos sequenciais e simultâneos de ozonização e adsorção. Tesis de maestría. Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Brasil, 132 pp.



- Tizaoui C. y Grima N. (2011). Kinetics of the ozone oxidation of reactive orange 16 azo-dye in aqueous solution. *Chem. Eng. J.* 17 (3), 463-473. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.08.014>
- Trevizani J.L.B., Carvalho, K.Q., Passig, F.H., Schiavon, G.J., Pereira, I.C. y Medeiros F.V.S. (2019). Determinação da cinética de ozonização de efluente têxtil na remoção de cor e matéria orgânica. *Matéria* 24 (1), 01-13. <https://doi.org/10.1590/S1517-707620190001.0613>
- Vatankhah H., Riley S.M., Murray C., Quiñones O., Steirer K.X., Dickenson E.R.V. y Bellona C. (2019). Simultaneous ozone and granular activated carbon for advanced treatment of micropollutants in municipal wastewater effluent. *Chemosphere* 234 (1), 845-854. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.06.082>
- Wu C., Gao Z., Zhou Y., Liu M., Song J. e Yu Y. (2015). Treatment of secondary effluent from a petrochemical wastewater treatment plant by ozonation-biological aerated filter. *J. Chem. Technol. Biot.* 90 (3), 543-549. <https://doi.org/10.1002/jctb.4346>
- Zhang S., Wu C., Zhou Y., Wang Y. y He X. (2018). Effect of wastewater particles on catalytic ozonation in the advanced treatment of petrochemical secondary effluent. *Chem. Eng. J.* 345 (1), 280-289. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.03.184>
- Zhang X., Zhao X. y Zhang M. (2014). Characterization of persistent dissolved organic matter in municipal effluents after ozonation and soil aquifer treatment. *Environ. Earth Sci.* 73 (12), 7789-7794. <https://doi.org/10.1007/s12665-014-3692-9>