



Ingeniería y competitividad
ISSN: 0123-3033
Facultad de Ingeniería, Universidad del Valle

Tratamiento de aguas residuales provenientes de estaciones de gasolina mediante ozonizacion catalitica

Hernández-Medina, Nathalia; Bejarano-Ayala, Stephanie A; Mena-Guerrero, Natali; Machuca-Martínez, Fiderman

Tratamiento de aguas residuales provenientes de estaciones de gasolina mediante ozonizacion catalitica

Ingeniería y competitividad, vol. 21, núm. 1, 2019

Facultad de Ingeniería, Universidad del Valle

Disponible en: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=291361226003>

DOI: 10.25100/iyc.v20i1.7652

Artículos

Tratamiento de aguas residuales provenientes de estaciones de gasolina mediante ozonizacion catalitica

Treatment of residual water from gas stations through catalytic ozonation

Nathalia Hernández-Medina¹

nathalia.hernandez@correounivalle.edu.co

stephanie.bejarano@correounivalle.edu.co

natali.mena@correounivalle.edu.co

fiderman.machuca@correounivalle.edu.co

Universidad del Valle, Colombia

Stephanie A Bejarano-Ayala¹

nathalia.hernandez@correounivalle.edu.co

stephanie.bejarano@correounivalle.edu.co

natali.mena@correounivalle.edu.co

fiderman.machuca@correounivalle.edu.co

Universidad del Valle, Colombia

Natali Mena-Guerrero¹

nathalia.hernandez@correounivalle.edu.co

stephanie.bejarano@correounivalle.edu.co

natali.mena@correounivalle.edu.co

fiderman.machuca@correounivalle.edu.co

Universidad del Valle, Colombia

Fiderman Machuca-Martínez¹

nathalia.hernandez@correounivalle.edu.co

stephanie.bejarano@correounivalle.edu.co

natali.mena@correounivalle.edu.co

fiderman.machuca@correounivalle.edu.co

Universidad del Valle, Colombia

Resumen : En este estudio se investigó la efectividad del proceso de ozonización catalítica heterogénea (POCH) en agua residual proveniente de una estación de servicio, con el uso de un catalizador magnético (magnetita) para la degradación de compuestos orgánicos que poseen dobles enlaces (alquenos), compuestos aromáticos, fenólicos y aminas, los cuales se identificaron en el agua residual mediante espectroscopia de masas. Se evaluó la influencia del pH, la cantidad de catalizador y el tiempo de reacción. Se identificó por medio de las pruebas FTIR realizadas a la magnetita que las propiedades catalíticas se mantienen invariables durante el proceso de ozonización catalítica heterogénea.

El POCH obtuvo una disminución de la carga orgánica del efluente de COD (60.92%) y de DQO (74.76%) a un pH 10, con una cantidad de magnetita de 0.3 g/L y un tiempo de reacción de 40 minutos. Por otra parte, en tiempo de reacción de 40 minutos a un pH 3 y cantidad de magnetita 0.1 g/L la disminución de la turbiedad fue de 96.98%.

Ingeniería y competitividad, vol. 21, núm. 1, 2019

Facultad de Ingeniería, Universidad del Valle

Recepción: 27 Abril 2018

Aprobación: 29 Octubre 2018

DOI: 10.25100/iyc.v20i1.7652

CC BY



De igual manera se determinó para un pH de 3, con una cantidad de magnetita de 0.3 g/L y un tiempo de 40 minutos una disminución de la concentración de hidrocarburos totales, tensoactivos, grasas aceites las cuales presentaron una disminución en su carga de 19.74%, 56.67% y 15.50%, respectivamente. Al concluir el proceso se identificaron algunos productos de la oxidación de los alquenos como: hexadecanos, octadecanos, dodecanos y acetatos. Finalmente, la ozonización catalítica heterogénea es un método técnicamente eficaz para el tratamiento de agua residual proveniente de estaciones de servicio.

Palabras clave: Agua residual de estación de servicio, Ozonización catalítica, Técnicas de oxidación avanzada.

Abstract: In this study the effectiveness of the process of heterogeneous catalytic ozonation (PHCO) in wastewater from a service station was investigated, with the use of a magnetic catalyst (magnetite) for the degradation of organic compounds that have double bonds (alkenes), aromatic compounds, phenolics and amines which were identified in the wastewater by mass spectroscopy. The influence of pH, the amount of catalyst and the reaction time were evaluated. It was identified through the FTIR tests carried out on magnetite that the catalytic properties remain unchanged during the heterogeneous catalytic ozonation process.

The POCH obtained a reduction of the organic load of the effluent of COD (60.92%) and of COD (74.76%) at a pH of 10, with an amount of magnetite of 0.3 g / L and a reaction time of 40 minutes. On the other hand, in the reaction time of 40 minutes at pH 3 and amount of magnetite 0.1 g / L, the turbidity decrease was 96.98%. In the same way it was determined for a pH of 3, with an amount of magnetite of 0.3 g / L and a time of 40 minutes a decrease in the concentration of total hydrocarbons, surfactants, fats oils which presented a decrease in their load of 19.74%, 56.67% and 15.50%, respectively. At the conclusion of the process, some products of the oxidation of alkenes were identified, such as: hexadecanes, octadecanes, dodecanes and acetates. Finally, heterogeneous catalytic ozonation is a technically effective method for the treatment of wastewater from service stations.

Keywords: Advanced oxidation techniques, catalytic ozonation, wastewater from a service station.

1. Introducción

Las aguas residuales industriales presentan una gran cantidad de contaminantes que tienen una acción muy compleja sobre el medio ambiente, afectando el desarrollo natural de los ecosistemas.

En las estaciones de servicio que hacen parte del sector de venta y distribución de hidrocarburos se genera agua residual la cual es parte de la creciente contaminación del recurso hídrico, estas aguas actualmente tienen un tratamiento básico que inicia en una trampa de grasas y finaliza en la descarga a la red de alcantarillado. En las estaciones de servicio, se producen vertimientos con residuos contienen una mezcla compleja de aceite quemado, lodos, desechos de aceites, aguas con tensoactivos y combustibles.

Actualmente en el Valle del Cauca se realizan tratamientos convencionales para el manejo de estas aguas, sin embargo, la efectividad de estos procesos en los últimos años no logra cumplir los límites máximos permitidos para los sectores productivos establecidos en la resolución 0631 del 2015 expedida por la autoridad ambiental, que cada vez son más rigurosas. Debido al impacto de los contaminantes en el ambiente y al aumento de la demanda hidrica tanto humana como industrial que ha generado mayores caudales de agua residual a tratar.



Las investigaciones realizadas en los procesos de oxidación avanzada (POA's), han mostrado como principales ventajas, la transformación química parcial del contaminante sin generar lodos o desechos que requieran tratamientos posteriores, son efectivos para componentes que resisten otros métodos de tratamiento en condiciones donde los sistemas convencionales no son factibles.

La ozonización, es un proceso de oxidación avanzada que contribuye a la degradación de contaminantes orgánicos y desodorización de los efluentes, debido al alto poder oxidante del ozono (2.07 V) presente en las reacciones directas e indirectas por medio del radical hidroxilo (2.8 V). Sin embargo, las técnicas de oxidación avanzada que involucran ozono son en la actualidad objeto de estudio y en mayor medida cuando se utilizan catalizadores heterogéneos que favorecen los rendimientos del proceso y aporten beneficios como adsorción de cationes metálicos y sustancias coloidales.

Se han desarrollado varios estudios para el tratamiento de efluentes de distintos orígenes pero con similar carga contaminante, en donde por ejemplo, Kurniawan y colaboradores, reportaron el proceso de ozonización como uno de los métodos más eficientes para degradar una gran variedad de compuestos refractarios de lixiviados¹.

La ozonización catalítica es un proceso de oxidación avanzado que ha demostrado potencial para eliminar los compuestos resistentes a los tratamientos convencionales. Se ha encontrado que la inclusión de un catalizador mejora el grado de mineralización en comparación con sólo ozonización², debido a que el catalizador promueve la formación de radicales altamente reactivos producto de la descomposición del ozono.

En esta investigación se evaluó la ozonización catalítica heterogénea como un proceso de oxidación avanzada para el tratamiento de agua residual proveniente de una estación de servicio, al final del proceso se alcanzaron valores por debajo de los límites definidos en la resolución 0631 del 2015 expedida por el Ministerio de Medio Ambiente y Desarrollo Sostenible.

2. Metodología

En esta investigación se evaluó la capacidad de la ozonización catalítica heterogénea en el tratamiento del agua residual de una estación de servicio. Se determinó mediante métodos analíticos las características de las aguas residuales iniciales y finales (Tabla 1), se midieron parámetros pH, Demanda Química de Oxígeno (DQO), Carbón Organico Disuelto (COD), turbiedad, grasas y aceites, concentración de hidrocarburos y sustancias activas de azul de metileno (SAAM) según se establece en Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. También se realizó el análisis del espectro UV- VIS del efluente de ozonización y cromatografía de gases asociada a masas, teniendo en cuenta que este último se realizó en las pruebas que presentaron los mejores resultados.



Tabla 1
Caracterización del agua residual

Variables de control	Niveles	
	Bajo (-)	Alto (+)
Cantidad de Catalizador	0.1 g/L	0.3 g/L
Tiempo de ozonización	20 minutos	40 minutos
pH	3	10

En la Figura 1 se puede observar que durante el proceso se utilizó un flujo de 4.02 L h^{-1} de ozono producido en un generador de descarga dieléctrica. La prueba se realizó para periodos de 20 min y 40 min con muestras de 250 mL de agua residual, en un reactor con un difusor poroso en su interior, el cual permitió un burbujeo del ozono y un mezclado uniforme.

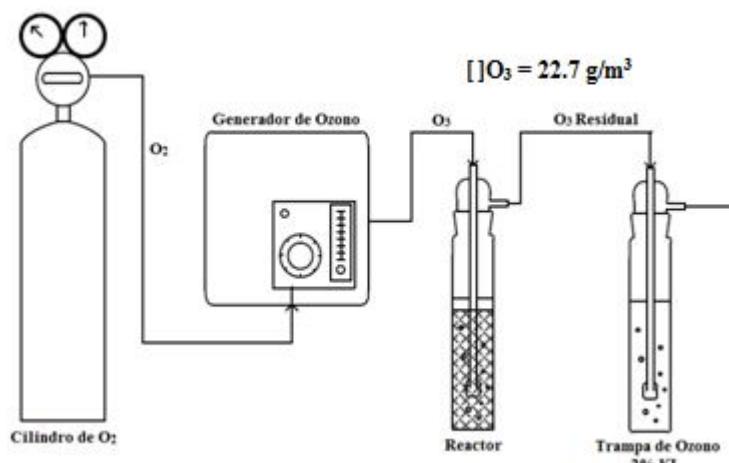


Figura 1
Esquema de equipo de ozonización.

Se utilizaron 0.3 g/L de magnetita (Fe_3O_4) como catalizador, la cual se mantuvo dispersa en el agua residual por medio de la corriente de ozono. La salida superior de este reactor se conectó a una trampa de KI.

Se utilizó un diseño experimental 2^3 con 8 ensayos cada uno con una replica para un total de 16 pruebas, las variables de control son la cantidad de catalizador, el tiempo y el pH y las variables de respuesta fueron la turbiedad, COD y DQO. El análisis estadístico se realizó por medio de diagrama de Pareto y análisis de varianzas para cada una de las variables de respuesta utilizando el Software Minitab.

Las mediciones de turbidez fueron realizadas en un tubímetro HACH 2100 de 0-4000 NTU con una precisión de +/-5%. La demanda química

de oxígeno (DQO) se determinó mediante el método de reflujo cerrado y colorimétrico según el Método Estándar 5220 D³ en muestras diluidas con agua desionizada.

El Carbono Orgánico Disuelto (COD) se midió en el analizador Shimadzu TOC-VCPh siguiendo el Método Estándar 5310-B, se determinaron los cloruros (Cl^-) y sulfatos (SO_4^{2-}) de las aguas residuales con el equipo Spectroquant Pharo 3000 en un rango de 2.5-300 mg/L, el pH por medio de un multiparámetro Eijkelpkamp Agrisearch 18.50.01, previamente calibrado. Se realizó la medición de hidrocarburos totales como se establece en el Método Estándar 5520 F, las grasas y aceites se determinaron como se establece en el Método Estándar 5520 D y las sustancias activas al azul de metileno (SAAM) como se establece en el Método Estándar 5540 C.

Los análisis de cromatografía acoplada a masas se realizaron a las pruebas que presentaron los porcentajes más altos en disminución de carga orgánica (DQO, COD), se realizó en un cromatógrafo de gases con detector selectivo de masas marca Shimadzu modelo QP2010 Plus. Ademas del la implementacion del FTIR a cada muestra de magnetita utilizada en cada uno de los ensayos de ozonizacion catalitica.

3. Resultados y discusión

En la Tabla 2 se realizó la caracterización del agua residual proveniente de la estación de servicio antes de someterlo al tratamiento de ozonización.

Tabla 2
Caracterización del agua residual

Característica	Unidades	Agua Residual	Resolución 0631 del 2015
DQO	mg/L	430	180
COD	mg/L	349.4	250
Turbiedad	NTU	43.7	Analisis y reporte
pH	Unidades de pH	7.14	6 – 9
Cloruro	mg/L	34	250
Sulfatos	mg/L	64	250
Grasas y aceites	mg/L	12.9	15
Hidrocarburos totales	mg/L	10.3	10
Tensoactivos	mg SAAM/L	0.10	Analisis y reporte

mg SAAM/L = miligramos de sustancias activas al azul de metileno por litro.

En la Tabla 3 se puede observar la prueba realizada a la muestra de agua cruda por medio de cromatografía de gases acoplada a masas.

Tabla 3
Resultados de la medición con cromatografía de gases
asociada a masas de la muestra de agua residual original.

Área %	Nombre
7.15	OctametilCiclotetrasiloxano (C ₈ H ₂₄ O ₄ Si ₄)
20.57	(2E)-3-etil-2-hexeno (C ₈ H ₁₆)
26.44	DodecametilCiclohexasiloxano (C ₁₂ H ₃₆ O ₆ Si ₆)
2.01	2-ciclopropil-2nitro-fenil-etanol
2.48	Fenol (C ₆ H ₆ O)
2.72	Ácido Oleico (9-octadecenoico ácido), Acetato de Bencilo
13.90	TetradecametilCicloheptasiloxano (C ₁₄ H ₄₂ O ₇ Si ₇)

El COD muestra la cantidad de materia orgánica transformada en CO₂ en el proceso de mineralización. Mientras que la DQO es el parámetro más general para el seguimiento de mineralización, ya que su método de medición no está asociado estrictamente a la cuantificación de la materia orgánica, sino que también puede sufrir interferencias por la presencia de sustancias inorgánicas presentes en la muestra. En la Tabla 4 se observa los resultados obtenidos para cada variable de respuesta estudiada.

Tabla 4

Resultados DQO, COD y turbiedad evaluadas para cada una de las variables y sus niveles.

pH	Tiempo (min)	Magnetita (mg/L)	COD (mg/L)			DQO (mg/L)			Turbiedad (NTU)		
			Por prueba	Promedio replicas	Desviación Estándar	Por prueba	Promedio replicas	Desviación Estándar	Por prueba	Promedio replicas	Desviación Estándar
3	20	0.1	210.66	208.20	3.48	184.13	181.89	3.17	3.71	2.46	1.77
3	20	0.1	205.74			179.65			1.2		
3	20	0.3	185.6	181.30	6.09	149.5	144.04	7.73	2.98		
3	20	0.3	176.99			138.57			1.64		
10	20	0.1	197.31	197.97	0.93	144.53	149.90	7.59	2.75		
10	20	0.1	198.62			155.27			2.08		
10	20	0.3	170.9	175.32	6.25	122.54	133.12	14.96	4.83		
10	20	0.3	179.74			143.69			3.21		
3	40	0.1	170.06	174.67	6.52	139.77	135.03	6.70	1.46		
3	40	0.1	179.28			130.29			1.18		
3	40	0.3	167.76	162.72	7.13	131.1	126.84	6.02	3.54		
3	40	0.3	157.68			122.58			1.5		
10	40	0.1	137.9	144.88	9.87	106.73	112.78	8.55	6.87		
10	40	0.1	151.86			118.82			8.7		
10	40	0.3	129.7	136.53	9.66	113.15	108.55	6.51	19.1		
10	40	0.3	143.36			103.94			16.5		

A continuación, en las Figura 2 y Figura 3 se muestran los porcentajes promedio de disminución de COD y DQO respectivamente.

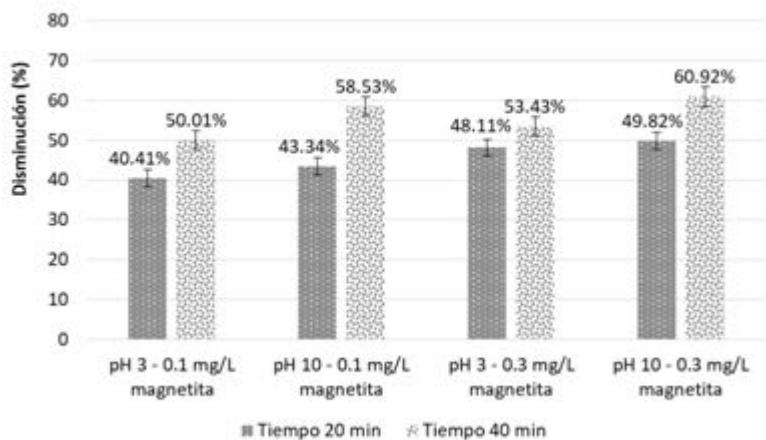


Figura 2
Análisis de disminución de COD

En la Figura 2 se puede observar que para un pH 3 y una concentración de catalizador de 0.1 y 0.3 mg/L el porcentaje de disminución de COD para un tiempo de 20 minutos fue del 40% y 48% respectivamente. Mientras que para un tiempo de 40 minutos el porcentaje de diminución aumentó a 50% y 53%, algo parecido ocurre en la Figura 3 donde el

porcentaje de reducción de la DQO para las mismas condiciones de pH y cantidad de magnetita en los tiempos de 20 y 40 minutos fue del 58%, 67% y 69%, 71% respectivamente.

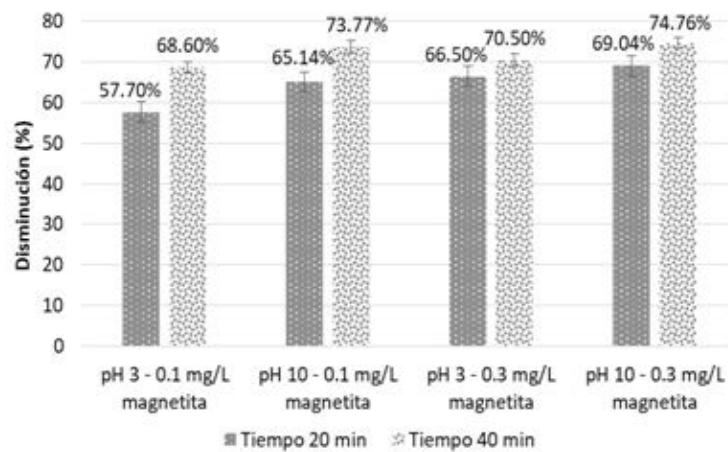


Figura 3
Análisis de disminución de DQO

En la Figura 4 se muestra que la variable de mayor influencia es el tiempo y en la Figura 2 se evidencia que la tendencia de disminución de COD fue creciente con este y con el aumento del pH inicial, sin embargo, el aumento en la disminución fue tan solo del 10% y 5%, lo cual puede deberse a que pH ácido ocurre una oxidación directa de compuestos de rápida mineralización en presencia del O₃ y al aumentar el tiempo de tratamiento, disminuye la disponibilidad de estructuras fácilmente oxidables, en este punto el mecanismo de reacción directa no cumple la función de romper los enlaces de los contaminantes recalcitrantes.

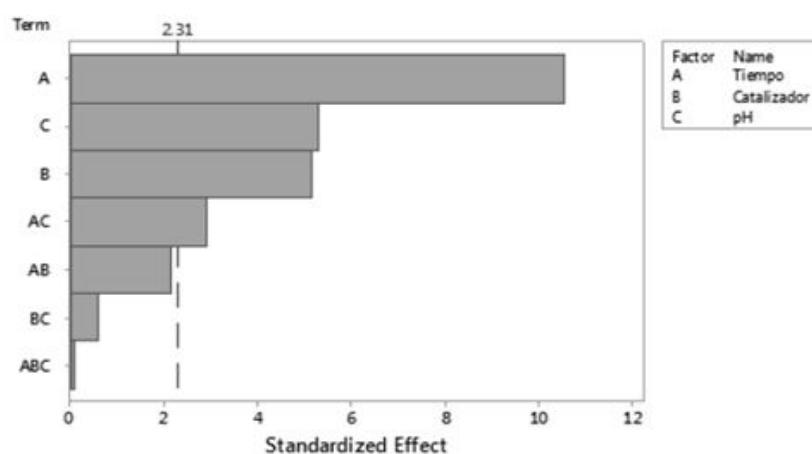


Figura 4
Diagrama de Pareto estandarizado para COD

Los bajos resultados de disminución de COD se atribuyen posiblemente a la concentración inicial de compuestos orgánicos que

poseen dobles enlaces (alquenos) y compuestos aromáticos como fenol y aminas que se evidencian en los análisis de espectroscopia UV-VIS (215 nm) (Figura 5). Cuando estos compuestos se encuentran presentes en las aguas residuales, hacen que ocurran reacciones de oxidación directas es decir reacciones del ozono propiamente favorecidas por el pH ácido⁴, las cuales pueden ser responsables de la baja disminución del porcentaje de COD y DQO. Mientras que a pH 10, tiempo 40 minutos y concentración de magnetita de 0.1 y 0.3 mg/L, se obtuvo una disminución en el porcentaje de COD y DQO del 59%; 61% y 74%; 75% respectivamente, es decir, que cuando la ozonización catalítica heterogénea se realiza a un pH básico, mejora el desempeño del proceso.

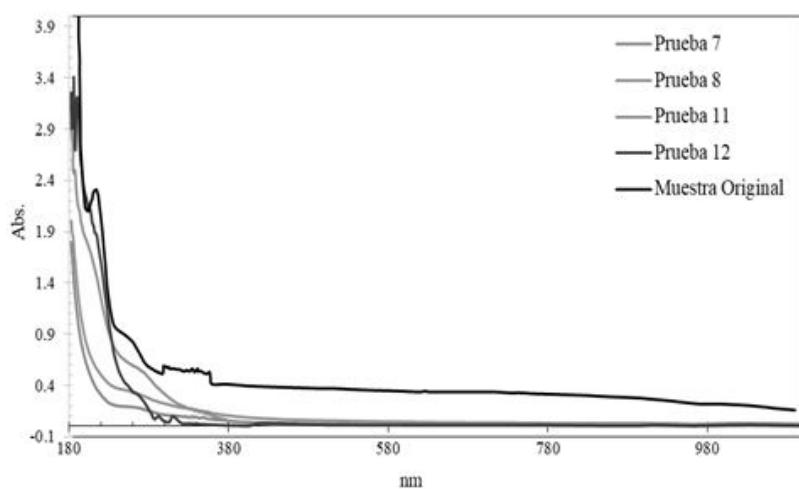


Figura 5
Espectros UV-VIS

El pH es un factor de influencia en el proceso de ozonización catalítica. A pH alcalinos hay un marcado aumento en la descomposición del ozono sobre la superficie del catalizador, lo que conduce a la formación del radical hidroxilo, que es muy reactivo con la materia orgánica (y alguna inorgánica) presentes en las aguas residuales las cuales se pueden clasificar como oxidaciones indirectas según^{5,6}.

En los resultados de espectroscopia de masas de las pruebas con mas altos porcentajes de disminución se observó la degradación de los contaminantes presentes en el efluente inicial específicamente un compuesto de tipo hexeno que muy probablemente sufrió reacciones de tipo Sn1 y Sn2 las cuales incidieron en trimerización de manera rápida (tiempo máximo de tratamiento) de los compuestos intermedios dando como producto el octadecanal igualmente identificado por la técnica espectroscópica. La identificación de los compuestos mencionados antes y después del proceso de ozonización catalítica evidenció la posible acción del mecanismo planteado en la Figura 6 donde el ozono se adsorbe sobre la superficie del catalizador y al descomponerse en radicales hidroxilos, estos atacan la materia orgánica permitiendo la degradación de la misma

y la inclusión del oxígeno (proveniente del OH•) determinante para la formación del octadecanal.

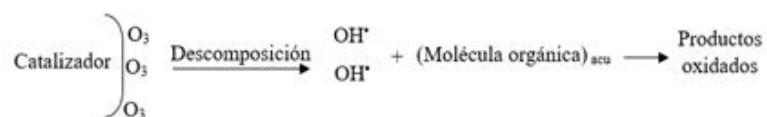


Figura 6
Posible mecanismo de catálisis heterogénea

Como se puede observar en la Tabla 5, todas las pruebas presentaron una disminución en el pH durante el proceso de ozonización catalítica, esto se debe a la formación de ácidos carboxílicos a partir de la disolución de dióxido de carbono en el agua residual, el cual se produce por la oxidación de los compuestos orgánicos por radicales hidroxilo u ozono molecular⁷.

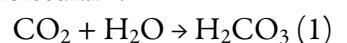


Tabla 5
Variación de pH durante las pruebas experimentales.

Tiempo (min)	Magnetita (mg/L)	pH inicial	pH final
20	0.1	3.02	3.02
		3.05	3.02
40	0.1	3.03	2.88
		3.06	2.98
20	0.3	3.0	2.96
		3.01	2.96
40	0.3	3.03	2.88
		3.02	2.88
20	0.1	10.09	6.93
		10.09	7.13
40	0.1	10.06	6.87
		10.05	7.03
20	0.3	9.97	6.53
		10.05	7.04
40	0.3	10.02	6.09
		9.97	6.24

Las pruebas con pH inicial de 10 tuvieron un cambio significativo, entre 2.96 y 4.99 unidades de pH mientras que las de pH inicial de 3 solo disminuyeron entre 0 y 0.15 unidades, esto puede explicarse porque cuando la ozonización se realiza en condiciones ácidas, la solubilidad del CO₂ y la generación de ácidos carboxílicos puede ser inhibida debido a

la mayor presencia de iones de hidrógeno en el sistema los cuales generan un efecto de amortiguamiento. Mientras que en condiciones básicas se promueve la solubilidad del dióxido de carbono y la generación de los ácidos por la acción de los radicales hidroxilo.

La disminución del pH después de un tiempo de 20 minutos es muy similar a la disminución que se dio a los 40 minutos, es decir que la mayor generación de CO_3^{2-} y HCO_3^- los cuales son inhibidores de radicales hidroxilo, se produjo durante los primeros minutos de operación, esto se evidencia en un decrecimiento de la velocidad de disminución de COD con el tiempo, para el pH básico la disminución de COD solo aumento en un 15% y 11% para una cantidad de catalizador de 0.1 mg/L y 0.3 mg/L respectivamente.

El bajo incremento en la disminución del COD y DQO con el aumento en la cantidad de catalizador puede ser atribuido a la precipitación de la magnetita en el fondo del reactor, así, aunque la masa del catalizador se triplico, el área de contacto entre la magnetita y el efluente fue casi igual para los dos niveles de tratamiento. Al final del proceso no se alcanzó una mineralización total de la carga orgánica (DQO y COD) debido a la presencia de compuestos intermediarios que se observan en la Tabla 6 y que corresponden a los oxidados y persistentes identificados por espectroscopia de masas.

Tabla 6

Compuestos identificados en espectroscopia de masas a las pruebas con mayores porcentajes de disminución de DQO y COD .

Condiciones	Área %	Nombre
T: 40 min pH: 10 Magnetita: 0.1g	88.79	10-metoxi-nb-alfa-metilcorinanteol ($\text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{O}_2$)
	5.33	Eritro-9,10-Dibromopentacosane ($\text{C}_{25}\text{H}_{50}\text{Br}_2$)
	0.51	Ácido oleico, ($\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$) Benzoato de propilo ($\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$)
	0.04	2-Hidroxi-3-[(9E)-9-octadecenoiloxi] propil (9E)-9-Octadecenoico
T: 40 min pH: 10 Magnetita: 0.3g	0.49	Octadecanal ($\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}$)
	8.46	9,9-dimetoxibicyclo[3.3.1]non ane-2,4-diona
	83.4	9-Ácido octadecenoico
	4.64	10-metoxi-nb-alfa-metilcorynanteol ($\text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{O}_2$)
T: 40 min pH: 3 Magnetita: 0.1g	0.39	Eritro-9,10-Dibromopentacosane ($\text{C}_{25}\text{H}_{50}\text{Br}_2$)
	100	Glicina ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$), N-[N-(2-hidroxi de benzoilo)-beta-alanil-acetato de metilo
	80.92	Eritro-9,10-Dibromopentacosane ($\text{C}_{25}\text{H}_{50}\text{Br}_2$)
	14.12	Grease (vaselina)
T: 40 min pH: 3 Magnetita: 0.3g	2.47	Ácido Octadecanoico $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$, 3-[(1-oxohexadecil)oxi]-2-[tetradecan-1-ona(oxi)]acetato de propilo
	1.16	Z-7-Hexadecenal ($\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}$)
	0.13	2,2-Tetracloroetano octadecanal
	0.27	Ciclohexano,1,1-[2,2-Dimetilbutil]-1,3-Propanodiilo
	0.04	9-Ácido octadecenoico (Z), Acetato de Bencilo
	0.88	Ácido Hexahidrobenzoico, Acetato de feniletilo (estiralilo)
	0.01	8,9,9,10,10,11-Hexafluoro-4,4-dimetil-3,5-dioxatetraciclo [5.4.1.0(2.6).0(8.11]Dodecano

Se evidenció por medio de cromatografía de masas que el ácido oleico fue uno de los compuestos más estables y persistentes en el proceso de ozonización catalítica heterogénea, estuvo presente en la muestra original y en los análisis correspondientes a las pruebas con los mas altos porcentajes de disminución de DQO y COD en el tiempo máximo de tratamiento (40 min) el cual es la variable más significativa en el análisis estadístico correspondiente para DOQ y COD.

Algunos investigadores⁸ han reportado que la oxidación de compuestos como el ácido oleico ha tenido una disminución del 28% (DQO) por medio de procesos de oxidación avanzada como el tratamiento de electro-oxidación en períodos de corta duración. El ácido oleico presente en los resultados de espectroscopia de masas de las pruebas con los mas altos porcentajes de disminución de DQO y COD no se alcanza a mineralizar completamente en el mayor tiempo de tratamiento (40 min). Sin embargo, se evidencia una disminución del área en los espectros de masas (Que puede relacionarse con la concentración en la muestra analizada) hasta el 99% para pH ácido y para pH básico 81%. Por esta razón, se puede concluir que la ozonización catalítica heterogénea directa (pH ácido) e indirecta (pH básico) contribuye a la disminución de la concentración de compuestos con propiedades de ácidos grasos presentes en las aguas residuales de estaciones de servicio

Los hidrocarburos alifáticos, se pueden clasificar en alkanos, alquenos y alquinos, estos se identificaron en la muestra original como se puede observar en la Tabla 3. Igualmente se evidenciaron hidrocarburos de tipo aromáticos como (2E)-3-etil-2-hexeno (C_8H_{16}), 2-ciclopropil-2nitrofenil-etanol, entre otros que se identificaron en el agua residual de la estación de servicio.

La ozonización catalítica heterogénea alcanzó a disminuir la concentración de hidrocarburos totales en un 20%, esta disminución se ve reflejada en los resultados de disminución de los porcentajes de DQO Y COD. En esta investigación se analizó la concentración de tensoactivos, estas especies de compuestos orgánicos están asociados a la presencia de detergentes y productos de limpieza utilizados en las estaciones de servicio. Se pudo cuantificar que después del proceso de ozonización catalítica heterogénea su concentración disminuyó hasta un 57%. Por otra parte, la concentración de grasas y aceites disminuyó en un 16%.

Los cloruros proporcionan una medida de la carga iónica que puede contener el agua residual proporcional a la contaminación por sustancias alotrópicas, generadas por las múltiples cadenas carbonadas estables e inestables de los compuestos recalcitrantes. En el proceso de ozonización catalítica del agua residual de la estación de servicio para los valores de pH 3 y 10 se obtiene un valor de disminución del 53% y 54% que corresponde a una concentración de 15.8 y 16 mg/L de cloruros para los rangos de pH respectivamente, esto se puede deber a que el OH• reacciona indiscriminadamente con la materia orgánica.

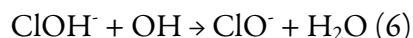
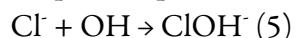
Los radicales OH• son intermedios en la reacción en cadena de descomposición de ozono. La oxidación de los iones cloruro por

radicales hidroxilos adquiere importancia a pH alto ($\text{pH} > 9.6$) debido al incremento en la velocidad de descomposición del O_3 y por ende el aumento en la concentración estacionaria de $\text{OH}\bullet$.

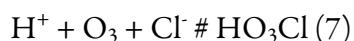
En estudios realizados por ⁹, se evidencio que a un pH entre 8.4 y 9.6, se favorece la formación del ion ClO_3^- ($E^\circ = 1.19 \text{ V}$) y que la formación de iones clorato en la interacción de O_3 con Cl^- ($E^\circ = 1.36 \text{ V}$) en soluciones alcalinas como se observa en la reacción 1.



En medios alcalinos, la oxidación de Cl^- con radicales $\text{OH}\bullet$ prevalece sobre el rango de pH 9.6 a 10.8. Los mecanismos de la oxidación de iones ClO^- , podrían proceder de acuerdo con las siguientes reacciones :



En medios ácidos a pH < 3, los iones H^+ catalizan la oxidación de los iones de cloruro con ozono dando lugar a la siguientes reacciones:



La composición de los productos finales de la oxidación de los iones cloruro con el ozono también se determina por la acidez de la solución debido a la aparición de reacciones reversibles rápidas con la participación de los iones de hidrógeno. Por esta razón, a pH < 3, los productos iniciales de la reacción entre O_3 y Cl^- existirán en la forma $\text{Cl}_2/\text{Cl}_3^-$, a un pH de 3 a 7.5, en la forma HOCl, y, a pH > 7.5, en forma $\text{ClO}^- \cdot \text{Cl}_2/\text{Cl}_3^-$ ⁹.

Para un pH básico y ácido, los porcentajes de disminución de cloruro son 54% y 53% respectivamente, esto se puede atribuir a que el HOCl no interactúan con el ozono, mientras que ClO^- reacciona con él de acuerdo con las reacciones (1) - (3), que conducen a la formación y la regeneración parcial de Cl^- . Como resultado, los productos de reacción finales son Cl_2 cloro molecular y iones en medio ácido a pH < 3, ácido hipocloroso HOCl en los medios de neutral a un pH de 3 a 7.5, y iones clorato en medio alcalino a pH > 7.5⁹.

Una vez terminado el proceso se procede a recuperar el catalizador magnético con el propósito de caracterizar los cambios en el catalizador después del proceso de ozonización, se le realizó un análisis FTIR a cada muestra, ver Figura 7.

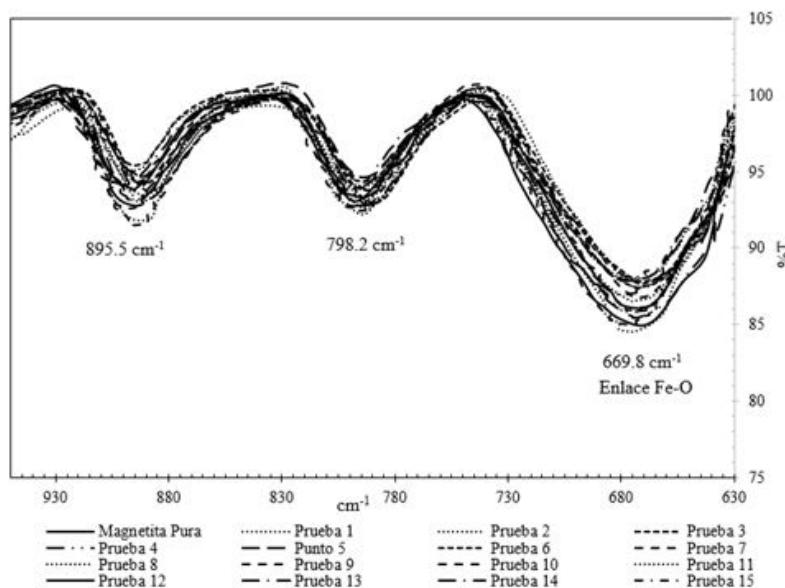


Figura. 7
FTIR de magnetita de todas las pruebas experimentales.

En la Figura 7, se evidencia que después del proceso de ozonización catalítica heterogénea, las muestras de magnetita conservan su naturaleza, no se evidencian en los espectros FTIR cambios en las bandas de absorción correspondientes a las vibraciones de los enlaces Fe-O relacionados con Fe_3O_4 y Fe_2O_3 .

El espectro FTIR de polvo de magnetita presenta fuertes bandas de absorción entre 630 y 890 cm^{-1} , que son los picos de absorción característicos de las vibraciones Fe-O relacionados con Fe_3O_4 y Fe_2O_3 . Los picos intensivos entre 444 y 693 cm^{-1} se asignan a los modos de vibración de estiramiento y torsión de los enlaces Fe-S de la magnetita¹⁰.

En el desarrollo de las pruebas experimentales las partículas metálicas de la magnetita permanecieron suspendidas en la solución por el efecto de la funcionalización, el pH de la solución y el campo magnético generado por un imán, lo que permitió una buena distribución de contacto entre el medio y el catalizador¹¹.

4. Conclusiones

La capacidad de degradación del proceso de ozonización catalítica heterogénea en el tratamiento de aguas residuales de estaciones de servicio en presencia de magnetita como catalizador se ve reflejada en los análisis de los resultados que muestran una disminución importante de la carga orgánica, se alcanzó una disminución del 74.76% de DQO, 60.92% de COD, turbiedad de 96.98%, grasas y aceites de 15.50%, tensoactivos de 56.67% e hidrocarburos totales de 19.74%, siendo evidente la importancia del pH básico en el proceso para determinar las condiciones experimentales ideales.

Se identificaron algunos de los productos presentes en las aguas residuales antes y después del proceso de ozonización catalítica heterogénea por medio de Cromatografía de gases asociada a masas identificándose en la muestra original productos de tipo olefínico (dobles enlaces), aromáticos, fenólicos, aminas y ácidos grasos (ácido oléico). Al final del proceso se identificaron productos de la oxidación de los alquenos como hexadecanos, octadecanos, dodecanos y acetatos. Se evidenció la eliminación de los compuestos fenólicos y aminas mientras que los ácidos grasos no alcanzaron a mineralizarse en el tiempo de tratamiento de 40 minutos, con un pH 10 y 0.3 g/L de catalizador.

El FTIR como una técnica de caracterización, demostró que las propiedades del catalizador no se alteran durante el proceso de ozonización catalítica heterogénea. Bajo las condiciones a las cuales se realizó este estudio, se puede atribuir su importancia en el incremento de la mineralización de las sustancias orgánicas presentes en las aguas residuales de estaciones de servicio.

5. Referencias

1. Kurniawan TA, Chan GYS, Lo WH, Babel S. Técnicas de tratamiento físico-químico para aguas residuales cargadas de metales pesados. Revista de ingeniería química. 2006; 118(1-2):83-98.
2. Derrouiche S, Bourdin D, Roche P, Houssais B, MacHinal C, Coste M, Restivo J, et al. Process Design for Wastewater Treatment: Catalytic Ozonation of Organic Pollutants. Water Science and Technology. 2013; 68 (6): 1377-83. doi:10.2166/wst.2013.384.
3. Rice EW, Baird RB, Eaton AD, Clesceri LS. (editores) (USA). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater , Washintong: American Public Health Association; 2012
4. Hoigné J, Bader H. Rate Constants of Reactions of Ozone with Organic and Inorganic Compounds in water- II: Dissociating Organic Compounds. Water Research. 1983; 17(2): 185-94. doi:10.1016/0043-1354(83)90099-4.
5. Rivas JF, Beltrán BA, Gimeno O. Two-Step Wastewater Treatment: Sequential Ozonation - Aerobic Biodegradation. Ozone: Science & Engineering The Journal of the International Ozone Association. 2000; 22 (6): 617-36. doi:10.1080/01919510009408803
6. Beltrán FJ, García-Araya Juan F, Álvarez PM. pH Sequential Ozonation of Domestic and Wine-Distillery Wastewaters. Water Research. 2001; 35(4): 929-36. doi:10.1016/S0043-1354(00)00358-4.
7. Kasprzyk-Hordern B, Ziolek M, Nawrocki J. Catalytic Ozonation and Methods of Enhancing Molecular Ozone Reactions in Water Treatment. Applied Catalysis B: Environmental. 2003; 46 (4): 639-69. doi:10.1016/S0926-3373(03)00326-6.
8. Eskelinen K, Särkkä H, Kurniawan TA, Sillanpää Mika ET. Removal of Recalcitrant Contaminants from Bleaching Effluents in Pulp and Paper Mills Using Ultrasonic Irradiation and Fenton-like Oxidation, Electrochemical Treatment, And/or Chemical Precipitation:



- A Comparative Study." Desalination. 2010; 255(1-3): 179-187.
doi:10.1016/j.desal.2009.12.024.
- 9. Levanov AV, Kuskov IV, Antipenko EE, Lunin VV. The Solubility of Ozone in Aqueous Solutions of Sulfuric, Phosphoric, and Perchloric Acids. Russian Journal of Physical Chemistry A. 2008; 82 (7): 1126-31.
doi:10.1134/S0036024408070133.
 - 10. Ivashchenko O, Jurga-Stopa J, Coy E, Peplinska B, Pietralik Z, Jurga S. Fourier Transform Infrared and Raman Spectroscopy Studies on magnetite/Ag/antibiotic Nanocomposites. Applied Surface Science. 2016; 364: 400-409. doi:10.1016/j.apsusc.2015.12.149.
 - 11. Manrique JJ, Machuca-Martinez F, Marriaga-Cabral N, Pinzón-Cárdenas M. Production of Magnetite by Electrolytic Reduction of Ferric Oxyhydroxide. Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2016; 401: 81-85. doi:10.1016/j.jmmm.2015.10.018.