



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRIA EN INGENIERIA AMBIENTAL

## EFFECTO DEL OZONO EN LA FORMACIÓN DE SUBPRODUCTOS DEL PROCESO TPA+CLORO APLICADO A AGUA RESIDUAL

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN INGENIERÍA (AMBIENTAL)

P R E S E N T A

ING. ERNESTINA CARREÓN CORDERO

DIRECTORA:

DRA. MA. TERESA ORTA DE VELASQUEZ



MÉXICO, D.F. 2009

## **JURADO ASIGNADO**

Presidente: DR. PEDRO MARTÍNEZ PEREDA  
Secretario: M.C. MARÍA TERESA LEAL ASCENCIO  
Vocal: DRA. MARÍA TERESA ORTA LEDESMA  
1<sup>er</sup> Suplente: DR. THANGARASU PANDIYAN S.  
2<sup>do</sup> Suplente: DR. IGNACIO MONJE RAMÍREZ

Lugar donde se realizó la tesis:  
Instituto de ingeniería-UNAM

**TUTOR DE TESIS:**

**DRA. MARÍA TERESA ORTA LEDESMA**

---

## **DEDICATORIAS**

*A Dios*

Por dejarme existir, y permitirme realizar mis proyectos.

*A mi Madre*

No existen palabras que puedan expresar toda mi gratitud, a quien con mucho esfuerzo y sacrificio, me dio la oportunidad de seguir adelante, gracias... por ser mi máxima inspiración.

*A mi Padre (+)*

Por estar siempre conmigo, nunca me has dejado sola, esto es para tí.

*A mis hermanos*

Cristina, Raymundo, Rafael, Isabel, Soledad, Eliacim y la más pequeña Lourdes; con quienes he compartido la vida, por su infinito cariño y su gran apoyo.

*A Josué*

Por el apoyo incondicional, por los buenos y malos momentos, por caminar conmigo, por compartir una sonrisa, una mirada y muchos, muchos, muchos. . . sueños.

*A la familia Guzmán Aguilera*

Por su cariño, apoyo y comprensión.

*Al Dr. Leonardo Traversoni Domínguez*

Por su apoyo y confianza que me brindó.

## **AGRADECIMIENTOS**

*Dra. Teresa Orta de Velásquez*, directora de esta tesis, por su asesoría y por haber puesto los medios necesarios para realizar este trabajo.

*Dr. Ignacio Monje Ramírez*, por la confianza que me brindó, por ser un guía, un apoyo en todos los procesos de investigación; y de manera muy especial, por su dedicación, por cada uno de sus consejos, por su amistad y lo más importante por sus correcciones en el trabajo.

Jurado de tesis, por aceptar este proyecto, por los comentarios y correcciones tan valiosos que contribuyeron de manera importante en la elaboración de este manuscrito.

Instituto de ingeniería-UNAM, por apoyarme en mi desarrollo profesional.

*M. en C. Isaura Yáñez Noguez*, por el apoyo técnico en la separación de compuestos halogenados, por la técnica de Headspace (HS) y micro-extracción en fase sólida (SPME) acoplado en línea a cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC-MS).

*Dra. Neftali Rojas Valencia*, por su apoyo brindado, así como los conocimientos compartidos para la realización de este trabajo.

*Ing. Adriana Ramírez Gonzáles*, por su gran asesoría técnica recibida y por la confianza que me brindó.

*Ing. Raúl Ramírez Hermenegildo*, por tu confianza, por tu gran apoyo brindado en el laboratorio y muy especialmente por la amistad.

*Q.F.B. María Guadalupe Corona García*, por tu gran apoyo en el laboratorio de microbiología, por resolverme algunas de mis dudas, por esos análisis tan laboriosos; pero sobre todo, por esa amistad.



<b>RESUMEN .....</b>	<b>1</b>
<b>1. INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>3</b>
<b>JUSTIFICACIÓN.....</b>	<b>5</b>
<b>2. HIPÓTESIS.....</b>	<b>6</b>
<b>3. OBJETIVOS .....</b>	<b>7</b>
3.1 Objetivo general .....	7
3.2 Objetivos específicos.....	7
<b>4. MARCO TEÓRICO.....</b>	<b>8</b>
4.1 Tratamientos de agua residual .....	8
4.1.1 Tratamiento convencional .....	8
4.1.2 Tratamiento primario avanzado (TPA).....	8
4.2 Desinfección del agua.....	9
4.2.1 Cloración .....	9
a) Ventajas y desventajas de la desinfección con cloro.....	11
b) Proceso de cloración.....	12
c) Proceso de descloración .....	13
4.2.2 Radiación ultravioleta.....	13
a) Ventajas y desventajas de la desinfección con rayos ultravioleta .....	14
4.2.3 Desinfección con ozono .....	15
a) Mecanismos de desinfección asociados con el uso del ozono .....	15
b) Ventajas y desventajas de la desinfección con ozono .....	17
4.3 Aspectos relevantes en la desinfección .....	18
4.3.1 Trihalometanos .....	18

4.3.2	Materia orgánica .....	19
4.3.3	Sustancias húmicas .....	19
4.3.3	Efecto toxico de los trihalometanos.....	21
4.3.4	Legislación referente a trihalometanos.....	24
4.3.5	Reducción de trihalometanos THMs .....	25
<b>5.</b>	<b>ANTECEDENTES .....</b>	<b>27</b>
<b>6.</b>	<b>METODOLOGÍA.....</b>	<b>33</b>
6.1	Muestro de agua residual.....	34
6.2	Pruebas experimentales .....	34
6.3	Condiciones experimentales .....	36
6.3.1	Tratamiento primario avanzado (TPA).....	36
6.3.2	Tratamiento TPA con O <sub>3</sub> .....	36
6.3.3	Desinfección con ozono y cloro .....	37
6.3.4	Sistema de generación de ozono.....	38
6.4	Caracterización fisicoquímica y microbiológica del agua residual.....	38
6.5	Metodología analítica para trihalometanos.....	41
6.5.1	Muestreo de agua y análisis de THMs.....	41
6.5.2	Optimización de la técnica analítica de extracción y detección de THMs en agua residual.....	41
6.5.3	Trihalometanos .....	42
6.5.4	Extracción de de los analitos .....	42
6.5.5	Condiciones cromatográficas para la cuantificación de THMs.....	43
<b>7.</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>45</b>
7.1	Características fisicoquímicas generales del agua residual .....	45

---

7.2 Formación de trihalometanos después de la cloración .....	49
7.3 Efecto de la concentración de nitrógeno amoniacal .....	51
7.4 Efecto del carbono orgánico .....	53
7.5 Efecto de ozono en la formación de trihalometanos.....	55
7.6 Efecto del cloro residual en agua residual .....	56
7.7 Efecto del tiempo de reacción en agua residual .....	57
7.8 Relación de material orgánico y dosis de ozono .....	58
7.9 Resumen de resultados .....	59
<b>8. CONCLUSIONES .....</b>	<b>60</b>
<b>9. BIBLIOGRAFIA .....</b>	<b>62</b>



## RESUMEN

El agua residual contiene sustancias orgánicas (precursoras) que al ser clorada, da origen a la formación de compuestos halogenados conocidos como trihalometanos (THMs) tales como el cloroformo ( $\text{CHCl}_3$ ), bromoformo ( $\text{CHBr}_3$ ), bromodiclorometano ( $\text{CHCl}_2\text{Br}$ ), y clorodibromometano ( $\text{CHClBr}_2$ ), todos ellos con efectos carcinogénicos. De los métodos fisicoquímicos recomendados para su tratamiento, el ozono tiene la ventaja de oxidar y transformar estructuras orgánicas complejas a compuestos sencillos y biodegradables o bien llevarlas hasta dióxido de carbono. En este trabajo el ozono fue aplicado, durante y después de un tratamiento primario avanzado (TPA) como alternativa de control de las sustancias precursoras de la formación de THMs.

El ozono fue evaluado bajo tres arreglos experimentales basados en los estudios realizados por Campos *et al.*, 2007, analizando el efecto del ozono en el control de la formación de compuestos orgánicos halogenados, y como ayuda a la mejora del tratamiento primario avanzado para uso agrícola.

Se demostró que los niveles de trihalometanos detectados ( $11.5\text{-}19.5\mu\text{m/L}$ ) en las aguas residuales desinfectadas con cloro, están por debajo de los límites establecidos por la norma oficial mexicana ( $200\mu\text{m/L}$ ), para el agua potable de consumo público NOM-127-SSA1-1994.

De las pruebas experimentales, se infiere que la ausencia de trihalometanos después del proceso de cloración, radica en que el agua residual contiene un alto valor de nitrógeno amoniacal ( $17.55\text{-}28.96\text{mg/L}$ ), el cuál reacciona con el cloro, promoviendo así la formación de cloraminas, a pesar del contenido de materia orgánica ( $282\text{mg/L}$ ).

De acuerdo con las conclusiones de este trabajo, la aplicación del ozono en el tratamiento de aguas residuales mediante TPA, puede ayudar a reducir el contenido de sustancias precursoras de THMs, disminuyendo hasta un 7% la formación de estos compuestos. A lo

anterior hay que agregar otros factores que inciden en formación de THMs tales como, las bajas dosis de cloro utilizadas para la desinfección, lo cuál limita la disponibilidad de cloro libre en agua, así como presencia de nitrógeno amoniacal en agua residual.

## 1. INTRODUCCIÓN

El uso de aguas residuales para el riego de cultivos es cada vez más común. Con su uso el rendimiento de los cultivos es superior, ya que las aguas residuales contienen nutrientes para el desarrollo de las plantas (OMS, 1996). Sin embargo, también pueden presentar efectos negativos, debido a que el riego con aguas residuales facilita la transmisión de enfermedades relacionadas con microorganismos como nematodos intestinales y bacterias fecales a consumidores y agricultores. (Rojas *et al.*, 2005)

Como parte final del tratamiento de las aguas residuales, la desinfección es un proceso indispensable para la desactivación o destrucción de los organismos patógenos. La mayoría son inactivados en mayor o menor proporción por el cloro, la luz ultravioleta y el ozono.

En México, como en otros países del mundo, gran cantidad de plantas de tratamiento de aguas residuales utilizan cloro para desinfección de aguas antes de su descarga o vertido. El cloro adicionado puede reaccionar con la materia orgánica natural presente en el agua constituida por ácidos húmicos y los ácidos fúlvicos, formando compuestos orgánicos halogenados. Estos compuestos son conocidos como subproductos de desinfección por sus siglas en inglés (DBPs, Disinfection Byproducts) (Rodríguez, 2003).

Los Trihalometanos (THMs) constituyen la mayor parte del grupo de los subproductos de desinfección. De acuerdo con su incidencia solo cuatro compuestos son importantes respecto a la contaminación del agua: cloroformo, dibromoclorometano, bromodichlorometano y bromoformo, presentándose mayoritariamente en agua para consumo humano (OMS, 1996).

En estudios epidemiológicos se ha asociado la exposición con daños a la salud afectando al hígado a los riñones y al sistema nervioso central; por otro lado también se relaciona con un incremento en el riesgo de contraer varios tipos de cáncer tales como cáncer colorrectal, de vejiga y efectos reproductivos (Sánchez, 2008).

Los THMs son clasificados como carcinógenos para los humanos, por la agencia internacional de cáncer (IARC, 1999). Estudios recientes han demostrado que la absorción por la piel y la inhalación pulmonar, son rutas potencialmente significativas de exposición a los THMs. (Sydney *et al.*, 1998; Fantuzzi *et al.*, 2001; Xu *et al.*, 2005). Es por ello que el uso del agua tratada con cloro, para uso agrícola y consumo humano, podrían ser una ruta de exposición a los DBPs. (Levine *et al.*, 2004).

El presente trabajo tiene como propósito identificar y evaluar experimentalmente el efecto del ozono para mejorar el proceso tradicional de TPA+Cloro, para disminuir la formación de compuestos orgánicos halogenados conocidos comúnmente como trihalometanos.

## JUSTIFICACIÓN

Al concluir el año 2006 existían registradas en el país, 1,593 plantas municipales de tratamiento de aguas residuales en operación; La capacidad total instalada es de 99,764 L/s, las que daban tratamiento a 74,388 L/s, equivalentes al 36.1% del agua residual generada y colectada en los sistemas municipales de alcantarillado del país.

En el 2007, el registro de plantas en operación se incrementó a 1,710 instalaciones, con una capacidad instalada de 106, 267 L/s y un caudal tratado de 79, 294 L/s, que significa el 6.52% en cuanto a capacidad instalada y de 6.60% en caudal tratado, lo que permitió alcanzar una cobertura de tratamiento de aguas residuales municipales del 38.3% en el ejercicio.

La infraestructura instalada del proceso Tratamiento Primario Avanzado (TPA) en México es de 10.95 m<sup>3</sup>/s de los 79.295 m<sup>3</sup>/s de las aguas residuales que se trata a nivel nacional (CONAGUA, 2007).

Cabe señalar que en México el TPA es un sistema que trata grandes flujos ya que con solo 14 plantas de las 1,710 del total en operación es el tercer sistema mas empleado para el tratamiento de aguas solo después de los sistemas como lodos activados y lagunas de estabilización (CONAGUA, 2007).

El tratamiento primario avanzado se aplica exitosamente en varios países del mundo tales como Noruega, Suecia, Francia, España y en Estados Unidos (Keime *et al.*, 2002). En México esta tecnología es empleada en plantas de Baja California, Campeche, Chihuahua, Distrito Federal, Guanajuato, Puebla y Sinaloa (CONAGUA, 2007).

## 2. HIPÓTESIS

El ozono aplicado a tratamientos de agua residual municipal por ser un oxidante fuerte, puede ser capaz de oxidar compuestos orgánicos y disminuir la formación de sustancias precursoras, que dan origen a la formación de trihalometanos (THMs).

### **3. OBJETIVOS**

#### **3.1 Objetivo general**

Mejorar el proceso TPA + Cloro mediante la aplicación de ozono para minimizar la formación de compuestos orgánicos halogenados para su aprovechamiento agrícola.

#### **3.2 Objetivos específicos**

Cuantificar la formación de subproductos de desinfección, THMs, durante el tratamiento de un agua residual mediante el proceso TPA + Cloro.

Determinar las condiciones de desinfección del agua residual, para su reúso en riego restringido de vegetales, mediante la combinación ozono-cloro, estableciendo la concentración de cloro residual mínima que evite la recontaminación del agua y controle la formación de THMs.

Establecer las mejores condiciones del sistema TPA-ozono-cloro determinando las dosis y tiempo de contacto para el control de la formación de THMs.

Determinar, si es que existe, la relación entre el contenido de materia orgánica medida como COT y COD y, la dosis de ozono requerida para el control de la formación de THMs.

Determinar el efecto de los cambios en el proceso TPA-ozono-cloro sobre la calidad del agua (físicoquímica y microbiológica) y en la generación de lodos.

## **4. MARCO TEÓRICO**

### **4.1 Tratamientos de agua residual**

#### **4.1.1 Tratamiento convencional**

El tratamiento convencional de las aguas residuales está estructurado en una progresión de tres niveles de tratamiento. En cada nivel se eliminan distintas clases de contaminantes, con aumento de la complejidad técnica y el costo de los niveles subsecuentes: a) El tratamiento primario consiste de una decantación de las aguas residuales para eliminar los sólidos sedimentables o gruesos b) El tratamiento secundario tiene como objetivo la eliminación de las sustancias orgánicas (DBO) de las aguas residuales por medio de la solubilización y absorción de estas sustancias por bacterias aerobias o anaerobias. c) El tratamiento terciario consiste en la eliminación de los nutrientes P y/o N, pero principalmente de fósforo. Dado que este nivel de tratamiento tiene un costo elevado, pocas ciudades del mundo tienen los recursos suficientes para adoptarlo.

#### **4.1.2 Tratamiento primario avanzado (TPA)**

Tratamiento primario avanzado es un tren de tratamientos de agua residual que consiste en la combinación de procesos y operaciones que incluyen a coagulación – floculación, sedimentación de alta tasa y desinfección. Es aplica cuando el agua tratada se desea emplear para riego y es conveniente mantener su propiedad de aportar al suelo nutrientes como nitrógeno, fósforo y materia orgánica, o bien, cuando la descarga del efluente es hacia el mar en zonas de alta dilución y resulta antieconómico pagar por un mejor efluente (Jiménez *et al.*, 2001). Otras ventajas del TPA son que es una tecnología de punta con bajo costo, además de adaptarse a condiciones de flujo y funciona eficazmente en condiciones climáticas extremas (Jiménez *et al.*, 2001).



## **4.2 Desinfección del agua**

La desinfección es considerada como el principal mecanismo para la desactivación o destrucción de organismos patógenos con el fin de prevenir la dispersión de enfermedades transmitidas a través del agua, tanto a los usuarios como al ambiente. Es muy importante que el agua residual sea tratada adecuadamente antes de realizarse la desinfección para que la acción de cualquier desinfectante sea eficaz.

Los sistemas de abastecimiento de agua sin tratar, o con un tratamiento inadecuado, siguen siendo la mayor amenaza para la salud pública, especialmente en los países en desarrollo, donde casi la mitad de la población consume agua de baja calidad. En estos países, enfermedades como el cólera, la tifoidea y la disentería crónica son endémicas y son causa de muerte de niños y adultos. En 1990, más de tres millones de niños menores de cinco años murieron por enfermedades diarreicas (OMS, 1996).

Desde una perspectiva de salud pública, la desinfección es la etapa de mayor importancia en el tratamiento. Actualmente existen una variedad de métodos convencionales para dicho proceso, entre los más utilizados están la utilización de cloro y sus derivados ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{NaOCl}$ ,  $\text{ClO}_2$ ), la luz ultravioleta (UV) y el ozono ( $\text{O}_3$ ).

### **4.2.1 Cloración**

El cloro es el desinfectante más usado para el tratamiento del agua residual doméstica porque destruye los organismos a ser inactivados mediante la oxidación del material celular. El cloro puede ser suministrado en muchas formas que incluyen el gas de cloro, soluciones de hipoclorito y otros compuestos clorados en forma sólida o líquida como desinfectante, esto se utiliza principalmente en países en desarrollo como los países latinoamericanos y en Estados Unidos y Canadá en el tratamiento del agua residual municipales.

La eficacia de la desinfección con cloro es dependiente de la temperatura, pH, grado de mezclado, tiempo de contacto, presencia de sustancias que intervienen en proceso y concentración de microorganismos que requieren ser destruidos (Rojas *et al.*, 2002).

En varias investigaciones sobre desinfección con cloro realizadas con mayor interés en la eliminación de bacterias durante los años cuarenta a los setenta, proporcionó observaciones sobre la manera en que el cloro mata a estos microorganismos.

La exposición al cloro parece causar alteraciones físicas, químicas y bioquímicas en la pared de la célula. De esa manera destruye la barrera protectora de la célula, con lo que interfiere con las funciones vitales y se produce la muerte del microorganismo. Una posible secuencia de los eventos durante la cloración sería: (1) la eliminación de la barrera suministrada por la pared de la célula mediante reacciones del cloro con determinados sitios en la superficie de la célula, (2) la liberación de elementos constitutivos celulares vitales, (3) la terminación de las funciones asociadas con la membrana y (4) la terminación de las funciones celulares. Durante el transcurso de esta secuencia de eventos, el microorganismo muere, lo que significa que ya no es capaz de crecer ni causar enfermedad alguna.

Uno de los problemas que presenta el cloro es que se combina con las sustancias orgánicas naturales que pueden estar presentes en el agua para formar trihalometanos (THMs), entre ellos cloroformo, que es carcinógeno: Puesto que los THMs no se eliminan por métodos de tratamiento convencionales, el agua que se va a clorar debe estar libre de sustancias orgánicas naturales, en caso contrario, se debe utilizar otro desinfectante (Cáceres, 1990).

### a) Ventajas y desventajas de la desinfección con cloro

El cloro es un desinfectante que tiene ciertos limitantes en términos de salud y seguridad, pero al mismo tiempo tiene un largo historial como un desinfectante efectivo (EPA, 1999a).

**Tabla 4.1 Ventajas y desventajas de la desinfección con cloro**

Ventajas	Desventajas
La cloración es una tecnología establecida.	El cloro residual, aún a bajas concentraciones, es tóxico a los organismos acuáticos y por ello puede requerirse la descloración.
En la actualidad la cloración es más eficiente en términos de costo que la radiación UV o la desinfección con ozono (excepto cuando la descloración y el cumplimiento con requisitos del prevención de incendios son requeridos)	Todas las formas de cloro son muy corrosivas y tóxicas. Como consecuencia, el almacenamiento, el transporte y el manejo presentan riesgos cuya prevención requiere normas más exigentes de seguridad industrial.
El cloro residual que permanece en el efluente del agua residual puede prolongar el efecto de desinfección aún después del tratamiento inicial, y puede ser medido para evaluar su efectividad	El cloro oxida ciertos tipos de materiales orgánicos del agua residual generando compuestos más peligrosos (tales como los metanos trihalogenados [MTH]).
La desinfección con cloro es confiable y efectiva para un amplio espectro de organismos patógenos.	El nivel total de sólidos disueltos se incrementa en el agua efluente.
El cloro es efectivo en la oxidación de ciertos compuestos orgánicos e inorgánicos.	El cloro residual es inestable en presencia de altas concentraciones de materiales con demanda de cloro, por lo cual pueden requerirse mayores dosis para lograr una desinfección adecuada.
La cloración permite un control flexible de la dosificación.	Algunas especies parásitas han mostrado resistencia a dosis bajas de cloro, incluyendo los occisitos de <i>Cryptosporidium parvum</i> , los quistes de <i>Entamoeba histolytica</i> y <i>Giardia lamblia</i> , y los huevos de gusanos parásitos.
El cloro puede eliminar ciertos olores molestos durante la desinfección.	Se desconocen los efectos a largo plazo de la descarga de compuestos de la descloración al medio ambiente.

Fuente: EPA, 1999a

Otras alternativas de desinfección incluyen la ozonización y la desinfección con radiación ultravioleta (UV). La selección de un desinfectante adecuado para una instalación de tratamiento depende de los siguientes criterios:

- La capacidad de penetrar y destruir los gérmenes infecciosos en condiciones normales de operación.
- La facilidad y seguridad en el manejo, el almacenamiento y el transporte.
- La ausencia de residuos tóxicos y de compuestos mutagénicos o carcinógenos.
- Costos razonables de inversión de capital y de operación y mantenimiento (O/M).

#### **b) Proceso de cloración**

En una planta de tratamiento de aguas residuales el proceso de cloración se logra adicionando cloro en forma gaseosa o líquida. Para lograr un desempeño óptimo, un sistema de desinfección con cloro debe operar con flujo tipo pistón y ser muy turbulento para lograr una mezcla inicial en lapsos de tiempo breve.

Esto previene que concentraciones elevadas de cloro persistan y formen otros compuestos clorados. Otro proceso importante que contribuye a una desinfección óptima es el tiempo de contacto, generalmente entre 15 y 30 minutos. La cámara de contacto debe ser diseñada con vértices redondeados para prevenir áreas sin circulación y deflectores que minimicen el flujo en corto circuito. Este diseño proporciona el flujo adecuado en un tiempo de contacto requerido entre los microorganismos y el cloro a una concentración mínima durante un periodo de tiempo específico (EPA, 1999a).

El grado de desinfección requerido de cualquier sistema de desinfección por cloración puede ser obtenido mediante la variación de la dosis y el tiempo de contacto. La dosis de cloro varía con base en la demanda de cloro, las características del agua residual y los requisitos de descarga del efluente. La dosis generalmente tiene un rango de 5 a 20 mg/L. Se debe tomar en cuenta también otros factores que aseguran condiciones óptimas de desinfección; estos incluyen la temperatura, la alcalinidad y el contenido de nitrógeno.

### c) Proceso de descloración

Después de terminar la desinfección, el cloro residual puede persistir por muchas horas en el efluente. Es por ello que en algunos casos no se permite el uso del cloro cuando se hacen descargas a aguas receptoras en estado natural debido a sus efectos en las especies acuáticas, a menos que se minimicen estos efectos, para lo cual debe hacerse la descloración del agua residual. Esta consiste en eliminar los residuos de cloro libre y combinados de cloro para reducir la toxicidad de agua antes de su descarga (EPA, 1999a).

#### 4.2.2 Radiación ultravioleta

La luz ultravioleta (UV) es un método de tratamiento de desinfección de aguas, que no utiliza productos químicos para la inactivación de los microorganismos patógenos. La radiación ultravioleta inactiva organismos fotoquímicos por alteración en los ácidos nucleicos; es decir, material genético (ADN o ARN) y otros componentes vitales de células esenciales para la función de las células. La longitud de onda óptima para la desinfección es de entre 245 y 285 nm. La lámpara de luz UV, a baja presión, emite una gama estrecha con 85 por ciento de la luz a 253,7 nm (Manitota *et al.*, 2005).

La radiación UV se considera eficaz para inactivar bacterias y protozoarios patógenos como *Giardia* y *Cryptosporidium*. Dosis relativamente más altas de radiación UV son necesarias para la inactivación de virus en comparación con otros patógenos. Dado que la desinfección UV no proporciona ningún efecto residual en el agua después del tratamiento, por lo general es seguido por un desinfectante secundario para proporcionar protección residual.

La desinfección UV es un proceso físico y, por ende, parámetros de calidad del agua como temperatura, pH, alcalinidad no tienen un impacto significativo en la eficacia de la desinfección.

Sin embargo los sólidos en sus formas disuelta o suspendida tienen un efecto importante en la eficacia de la desinfección UV ya que puede reducirse significativamente por la acumulación de sólidos en la superficie de las lámparas UV (Manitota *et al.*, 2005).

**a) Ventajas y desventajas de la desinfección con rayos ultravioleta**

**Tabla 4.2 Ventajas y desventajas de la desinfección con rayos ultravioleta**

Ventajas	Desventajas
La desinfección con luz UV es eficaz para la desactivación de la mayoría de los virus, esporas y quistes.	La baja dosificación puede no desactivar efectivamente algunos virus, esporas y quistes.
La desinfección con luz UV es más un proceso físico que una desinfección química, lo cual elimina la necesidad de generar, manejar, transportar, o almacenar productos químicos tóxicos, peligrosos o corrosivos.	Algunas veces los organismos pueden reparar o invertir los efectos destructivos de la radiación UV mediante un “mecanismo de reparación”, también conocido como foto-reactivación o, en ausencia de radiación, como “reparación en oscuro”.
No existe ningún efecto residual que pueda afectar a los seres humanos o cualquier organismo acuático.	Un programa de mantenimiento preventivo es necesario para controlar la acumulación de sólidos en la parte externa de los tubos de luz.
La desinfección con luz UV es de uso fácil para los operadores.	La turbidez y los sólidos suspendidos totales (SST) en el agua residual hacen que la desinfección con luz UV sea ineficaz. El uso de la desinfección con lámparas UV de baja presión no es tan efectivo en el caso de efluentes secundarios con niveles de SST mayores a 30 mg/L.
La desinfección con luz UV tiene un período de contacto más corto en comparación con otros desinfectantes (aproximadamente de 20 a 30 segundos con la utilización de las lámparas de baja presión).	La desinfección con luz UV no es tan económica como la desinfección con cloro, pero los costos son competitivos cuando la cloración requiere descloración y se cumple con los códigos de prevención de incendios.
El equipo de desinfección con luz UV requiere menos espacio que otros métodos.	

**Fuente: EPA, 1999b**

### 4.2.3 Desinfección con ozono

El ozono ( $O_3$ ) es un poderoso agente oxidante usado como desinfectante (Rice, 1986). Además de ser un agente germicida de varios microorganismos el ozono es más eficaz que el cloro para la desinfección o destrucción de virus y bacterias.

La solubilidad de ozono es un factor limitante que afecta progresivamente al proceso de ozonación. El ozono al descomponerse en solución acuosa forma radicales libres peróxido de hidrógeno y de hidróxido respectivamente ( $HO_2$  y  $HO$ ) los cuales tienen gran poder oxidante, y además de desaparecer rápidamente, pueden reaccionar con impurezas; tales como sales metálicas, materia orgánica, iones hidrogeno e hidroxilo presentes en la solución. Estos radicales libres formados por la descomposición del ozono son aparentemente las principales especies reactivas (White, 1999).

#### a) Mecanismos de desinfección asociados con el uso del ozono

El ozono, como ya se menciona, es un oxidante muy fuerte con un alto poder germinicida de virus, bacterias, protozoarios. Los mecanismos asociados a la desinfección con cloro incluyen (Singer *et al.*, 1989):

- La oxidación o destrucción directa de la pared de la célula con la salida de componentes celulares.
- Las reacciones con los subproductos radicales de la descomposición del ozono.
- El daño a los componentes de los ácidos nucleicos (purinas y pirimidinas).
- La ruptura de los enlaces de carbono-nitrógeno.

En general se cree que las bacterias son destruidas debido a la oxidación de su protoplasma, dando como resultado la desintegración de la pared de la célula (fisuramiento o lisis de la célula).

La eficacia de la desinfección depende de la susceptibilidad de los organismos a ser tratados, del tiempo de contacto y de la concentración de ozono.

La desinfección con ozono es el método utilizado en varios países del mundo, en de 1983 había 54 planta de tratamiento en Estados Unidos y dos planta en Francia. El Japón, existían 74 plantas de tratamiento y en Alemania existía una planta piloto, en algunos complejos japoneses estaba siendo empleado para purificar las aguas negras para el reuso en jardines decorativos (Singer *et al.*, 1989).

La desinfección con ozono se utiliza generalmente en plantas de tamaño mediano o grande una vez que el agua residual haya recibido por lo menos tratamiento secundario. Además de la desinfección, otro uso común del ozono en el tratamiento del agua residual es el control de malos olores.

La desinfección con ozono es un método poco utilizado en los Estados Unidos aún cuando en Europa esta tecnología ha tenido una amplia aceptación por varias décadas. El tratamiento con ozono tiene la capacidad de lograr niveles más altos de desinfección en comparación con el cloro o la luz ultravioleta; sin embargo, los costos de inversión así como los gastos de mantenimiento no son competitivos con las alternativas disponibles. Por lo tanto, el ozono es utilizado con poca frecuencia, principalmente en casos especiales en los cuales otras alternativas no son efectivas.



## b) Ventajas y desventajas de la desinfección con ozono

**Tabla 4.3 Ventajas y desventajas de la desinfección con Ozono**

Ventajas	Desventajas
El ozono es más eficaz que la utilización del cloro para la desinfección o destrucción de virus y bacterias.	La baja dosificación puede no desactivar efectivamente algunos virus, esporas o quistes.
El proceso de ozonización utiliza un período corto de contacto (aproximadamente de 10 a 30 minutos).	El proceso de ozonización es una tecnología más compleja que la cloración o la desinfección con luz ultravioleta, por lo cual se requieren equipos complicados y sistemas de contacto eficientes.
No existen residuos peligrosos que necesiten ser removidos después del proceso de ozonización porque el ozono se descompone rápidamente	El ozono es muy reactivo y corrosivo, requiriendo así de materiales resistentes a la corrosión tales como el acero inoxidable
Después del proceso de ozonización, los microorganismos no crecen nuevamente, a excepción de aquellos que están protegidos por las partículas en la corriente de agua residual.	El proceso de ozonización no es económico para las aguas residuales con altas concentraciones de sólidos suspendidos (SS), demanda bioquímica del oxígeno (DBO), demanda química de oxígeno, o carbono orgánico total.
El ozono es generado dentro de la planta, existiendo así muy pocos problemas de seguridad industrial asociados con el envío y el transporte.	El ozono es extremadamente irritante y posiblemente tóxico, así que los gases de escape que salen de la cámara de contacto deben ser destruidos para evitar que los trabajadores estén expuestos a ellos.
El proceso de ozonización eleva la concentración de oxígeno disuelto (O.D.) del efluente. El incremento O.D. puede eliminar la necesidad de reaeración y también puede incrementar el nivel de O.D. en la corriente de agua receptora.	El costo del tratamiento puede ser relativamente alto en cuanto a la inversión de capital y la demanda de energía eléctrica.

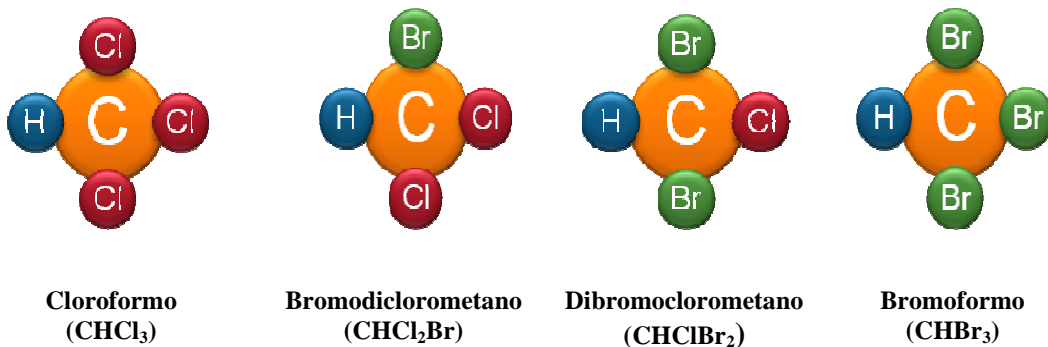
**Fuente: EPA, 1999c**

Actualmente la tendencia de las estrategias de desinfección del agua esta dirigida hacia la combinación de métodos. En muchas plantas la combinación de O<sub>3</sub> y Cl<sub>2</sub>.

### 4.3 Aspectos relevantes en la desinfección

#### 4.3.1 Trihalometanos

En la década de 1970 mientras se llevaba a cabo un estudio de la concentración de plaguicidas en los mantos acuíferos de Estados Unidos, se observó la presencia de otros compuestos, los subproductos de la cloración (DBPs): haloacetoneitrilos, ácidos halogenados y trihalometanos (THMs), siendo estos últimos los que se presentaban en mayor cantidad, los más comunes eran: cloroformo, dibromoclorometano, bromodichlorometano y bromoformo (OMS, 1996).



Los trihalometanos, son una clase de compuestos orgánicos, basados en una molécula de metano (CH<sub>4</sub>) en la que los átomos de hidrógeno presentes habitualmente han sido reemplazados por tres átomos de elementos halogenados (cloro, bromo, flúor y/o yodo).

A pesar de que estas sustancias consisten tanto en metanos clorados como bromados, las reacciones que se exponen a continuación tienen lugar entre el cloro y el metano. Estas sustancias se forman durante las reacciones entre el cloro y materia orgánica en el agua. La concentración de THMs en las aguas superficiales durante el verano supera la concentración en invierno debido al aumento en la temperatura y la cantidad de materia orgánica presente.

### 4.3.2 Materia orgánica

Los microorganismos siempre coexisten con la materia orgánica, esta aparece como producto de la descomposición y metabolismo de las células. La materia orgánica es un mezcla completa de compuestos orgánicos (Kim *et al.*, 2005).

La formación de los TMHs, durante la desinfección del agua, obedece a un complicado mecanismo, por el cual las especies químicas del halógeno reaccionan con sustancias húmicas presentes en el medio (Matamoros *et al.*, 2007).

Los derivados de las sustancias húmicas son: ácidos húmicos, fúlvicos e himatomelánicos, los cuales también reciben el nombre de precursores de trihalometanos, o simplemente precursores. Con estos compuesto reacciona el cloro para dar origen los compuestos halogenados (Cáceres, 1990).

### 4.3.3 Sustancias húmicas

Las sustancias húmicas, derivadas del humus, llamadas también precursores, tienen una estructura compleja: son poli electrolíticas, ácidos orgánicos, con coloración oscura, y aparecen en el agua natural, en termino general incluyen los sustratos que representan del 40 y 80% de la materia orgánica disuelta esta materia se puede cuantificar como Carbono Orgánico Total (COT). Estas sustancias interfieren en los procesos de desinfección debido a que poseen la propiedad de ser fuertemente reactivas con los halógenos, facilitando así la formación de subproductos (Cáceres, 1990).

Las reacción esta influenciada por las siguientes variables:

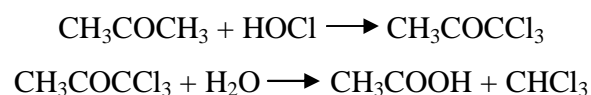
- 1) Temperatura
- 2) Efecto del pH
- 3) Cloro residual
- 4) Precursores o sustancias húmicas
- 5) Tipo de desinfectante
- 6) Tiempo de contacto

Conviene señalar que los trihalometanos, no se forman únicamente durante el tratamiento del agua, estas reacciones pueden continuar desarrollándose en el sistema de distribución del agua esto debido a que el tiempo de contacto es una variable importante y que hay otras reacciones que son más lentas (Cáceres., 1990).

Los trihalometanos (THMs) son compuestos químicos volátiles que se generan durante el proceso de potabilización del agua.

La desinfección de aguas residuales comúnmente empleada, dan origen a la formación de 5(DBPs) los cuales se forman de manera predominante al desinfectar el agua con cloro. Éstos compuestos se dan como resultado de la reacción entre la materia orgánica natural (NOM) presente en el agua y el cloro añadido como desinfectante (Cho *et al.*, 2003).

Las concentraciones de THMs en el agua superficial normalmente son mayores que la que se encuentra en las aguas subterráneas debido a la cantidad de materia orgánica presente en el agua. En ensayos de laboratorio se determina que los THMs se forman por reacciones entre acetona y cloro. La acetona se oxida a tricloroacetona. Cuando los valores de pH son altos se puede generar cloroformo por la hidrólisis de la acetona.



Cuando hay bromo presente se genera acetona brominada y genera THMs brominados. Los THMs se generan durante las reacciones de hidrólisis de varios subproductos de la desinfección trihalogénicos y productos de transición, como trihalonitrilos, trihaloacetaldehídos y ácidos acéticos trihalobrominados (Sánchez., 2008).

### 4.3.3 Efecto toxico de los trihalometanos

A pesar de que el cloro presenta muchos beneficios para la salud pública y el tratamiento del agua, estudios recientes indican que también puede existir una relación causal entre la desinfección del agua con cloro y efectos negativos a largo plazo, como el cáncer.

Los trihalometanos son considerados peligrosos para la salud y el medio ambiente e incluso carcinógenos, clasificándolos de la siguiente manera el cloroformo, ( $\text{CHCl}_3$ ), bromodichlorometano ( $\text{CHCl}_2\text{Br}$ ), y bromoformo ( $\text{CHBr}_3$ ), son considerados carcinogénicos tipo B2 (carcinogénicos humanos) y clorodibromometano ( $\text{CHClBr}_2$ ) carcinogénicos tipo C (probables carcinogénicos humanos) (EPA,1999).

A los THMs se les han asociado a que podrían causar daños en el ser humano como aborto, malformaciones, retardo del crecimiento fetal y asma por inhalación de estos compuestos (OMS, 2000a, 2000b). También se les vincula con daños al hígado, a los riñones, al sistema nervioso central y riesgos de cáncer de vejiga y colon (Sánchez, 2008).

Desde 1974 se han realizado en Estados Unidos una serie de estudios geográfico-descriptivos y epidemiológico-analíticos (casos-controles), con el fin de evaluar la relación entre cáncer y la calidad del agua potable. Ambos tipos de estudios difieren en su diseño, metodología y, por lo tanto, no son comparables los resultados y posibles asociaciones de casos de cáncer con consumo de agua clorada.

Los primeros estudios realizados fueron los de carácter geográfico-descriptivo; eventualmente se estableció la necesidad de desarrollar estudios epidemiológico- analíticos que permitieran de estimaciones sobre la magnitud del riesgo, considerando las exposiciones individuales y posibles factores de confusión. Los resultados de ambos tipos de estudios han demostrado un incremento de poca significación en el riesgo de contraer cáncer de vejiga y colon. A pesar de que en cada generación de investigaciones se alcanza mayor calidad en sus diseños y análisis, aun no se puede inferir con plena certeza

existencia de una relación causal cáncer-agua clorada, debido a que todavía existen diversas deficiencias en el diseño y en la metodología de la investigación, cuyos resultados podrían disminuir o elevar la magnitud real del riesgo de contraer cáncer.

Respecto a los resultados de los estudios descriptivo-geográficos, (Wigle *et al.*, 1986). Publicaron una posible correlación entre contaminantes específicos en el agua potable y riesgos de contraer cáncer. El estudio se realizó en diferentes ciudades de Canadá con 10,000 habitantes como mínimo. Los datos de la calidad del agua fueron extraídos de tres encuestas nacionales sobre abastecimiento urbano de agua, así como de un informe de fluoración y mortalidad de cáncer en ese país. Los datos de mortalidad por cáncer (1973 a 1979) se obtuvieron de la base de datos de mortalidad nacional. Las variables consideradas en el análisis incluían: fuente de agua, concentración de asbestos, carbón orgánico total, THMs con y sin cloroformo, concentración de cloro, dureza del agua, tiempo de residencia de la población (10 años como mínimo) y nivel educativo de la misma. Se desarrollaron análisis de regresión lineal múltiple, encontrándose frecuentemente una relación entre los niveles educativos bajos y la mortalidad. No se detectó una asociación significativa entre las dosis de cloro y muerte por diferentes tipos de cáncer.

En estudios de caso-control, (Cragle *et al.*, 1985) investigaron la relación entre cloración del agua y cáncer de colon, empleando 200 casos de siete hospitales en Carolina del Norte, así como 407 casos de control sin evidencia de cáncer o historia familiar de pólipos, colitis ulcerosa, pólipos adenomatosos o cualquier otro desorden crónico intestinal mayor.

Para ambos casos y controles se requería que los sujetos en estudio residieran en el Estado, por lo menos durante los últimos diez años. Los datos de los sujetos de comparación fueron cruzados por edad, raza y género. Además, a través de encuestas por correo y entrevistas telefónicas, se obtuvo información adicional sobre consumo de alcohol, riesgos genéticos (otros casos de cáncer en la familia), dieta, región, población de residencia, educación y embarazo. Estas características fueron evaluadas y controladas durante todo el periodo de análisis. El tipo de servicio de suministro de agua fue verificado y categorizado para el

análisis como clorado o no clorado. El análisis de regresión logística mostró que el riesgo de cáncer al colon estaba asociado con los antecedentes genéticos, consumo de alcohol y dieta de alta grasa. Además, se encontró cierta asociación entre agua clorada y cáncer dependiendo de la edad y tiempo de exposición. En estos estudios no se consideraron las características físico-químicas del agua antes de ser clorada.

(Cantor *et al.*, 1987) informaron sobre la incidencia de cáncer de vejiga en una población, durante un estudio de casos-controles aplicado a 4,657 personas, entre hombres y mujeres de raza blanca, de 21 a 84 años de edad, que consumían agua clorada y no-clorada. En el primer año de estudio se analizaron los datos de 1,630 personas con diagnóstico de cáncer de vejiga y de las 3,027 personas restantes sin problemas de cáncer. Los investigadores informaron de una asociación entre el riesgo de cáncer de vejiga y el consumo de agua clorada. No se reportó presencia alguna de cáncer de vejiga en personas que consumían agua subterránea no-clorada. Finalmente, la incidencia del cáncer a la vejiga fue asociada con el agua superficial clorada, pero no con los niveles de cloro residual o con los subproductos de oxidación.

En resumen, los estudios de casos-controles descritos en los párrafos anteriores indican la existencia del riesgo de cáncer de vejiga y, en menor grado, de colon, asociado al consumo de agua clorada. Este riesgo es mayor en personas con antecedentes genéticos y mayores de 60 años de edad.

Respecto a los ensayos de laboratorio con animales, el Consejo Nacional de Investigaciones de los Estados Unidos reporta datos de pruebas realizadas utilizando una dosis única de cloroformo y concluyendo que con 100 mg/L, el riesgo de contraer cáncer es de aproximadamente 1 en 10 millones, con un nivel de confianza de 95%, dato obtenido por extrapolación de pruebas realizadas en animales de experimentación.

Desde el punto de vista toxicológico, es muy difícil extrapolar resultados obtenidos de estudios de cáncer en animales de experimentación y extenderlos a los seres humanos.

Asimismo, estos estudios se han hecho con un limitado número de animales y de compuestos, además de haberse realizado para un corto plazo.

De los estudios e investigaciones descritos anteriormente puede concluirse que, el agua clorada expone al público consumidor a un riesgo potencial que no está claramente definido; los estudios de casos-contróles han demostrado un ligero incremento en la probabilidad de contraer cáncer de vejiga, en poblaciones que consumen agua clorada durante varios años.

Cabe señalar que todos los estudios realizados en varios países del mundo giran en torno a agua para beber o de consumo humano. En relación a agua residual se ha reportado que la absorción por la piel durante el baño y la respiración pulmonar son rutas viablemente significativas de la exposición de algunos DBPs en el agua (Sydney *et al.*, 1998; Fantuzzi *et al.*, 2001; Xu *et al.*, 2005).

Recientemente se reporta que, el uso de agua tratada con cloro para usos agrícolas y el consumo frecuente de cosechas regadas con estas aguas, podría ser una ruta de exposición a los DBPs (Levine y Asano *et al.*, 2004).

#### **4.3.4 Legislación referente a trihalometanos**

En países desarrollados debido a la sospecha de toxicidad de los THMs ha llevado a la adopción de regulaciones específicas para el control total de los THMs en agua potable. La Organización Mundial de la Salud (OMS, 1996) recomienda las siguientes guías de regulaciones: 200 µg/L para cloroformo, 60 µg/L para bromodicloretano, 100 µg/L para dibromodicloretano y 100 µg/L para Bromoformo.

Por otro lado algunas organizaciones establecen límites para Trihalometanos totales como es el caso de la Agencia de Protección al Medio Ambiente (EPA) que establece 80 µg/L, la



Unión Europea 100 µg/L y en México se establece un límite de 200 µg/L en la NOM-127.

Sin embargo, los estándares específicos no están disponibles para el agua residual tratada usada para irrigación con excepción de aquellos incluidos en las guías de la OMS para la concentración máxima permisible de cloroformo (0.47 mg/kg), en suelos que reciben aguas residuales municipales sin tratar (OMS, 1996).

#### **4.3.5 Reducción de trihalometanos THMs**

Para reducir al mínimo la producción de DBPs, la desinfección del agua residual puede llevarse a cabo mediante diferentes combinaciones de desinfectantes. Otra opción es abatir los precursores del DBPs, es decir la materia orgánica natural (NOM), antes de la desinfección y disminuir el cloro aplicado con la finalidad de guardar un residual mínimo que evite la recontaminación por el recrecimiento de los microorganismos.

Un método efectivo para llevar a cabo la degradación de la materia orgánica es mediante oxidación química (ozono), y al mismo tiempo mejorar la coagulación para tratar la materia orgánica presente en aguas residuales y así evitar la formación de DBPs.

El ozono se considera como una alternativa para desinfección de aguas residuales debido a que tiene diversas propiedades: algunas de ellas le confieren un gran potencial para ser usado en la desinfección del agua, debido a que ayuda en el control de manera eficaz de algas, hongos, bacterias y virus, oxida contaminantes inorgánicos tales como el Fe y el Mn, oxida los microcontaminantes que producen olor y color, facilita el incremento de la biodegradabilidad de compuestos orgánicos y previene la creación de los compuestos trihalometanos. Por otra parte, mejora la coagulación de un sin fin de compuestos, y es uno de los agentes microbicidas y germicidas más rápido y eficaz conocido (Langlais *et al.*, 1991 y Panagiota *et al.*, 2002).

La ozonación ha sido empleada en procesos de tratamientos avanzados para minimizar la formación de los trihalometanos durante la cloración, descomponiendo la (NOM) materia orgánica en agua superficial cruda (Lee *et al.*, 2005).

Por otro lado, se ha reportado el empleo de Tratamiento Primario Avanzado (TPA) ofreciendo ventajas para ser usado en la irrigación esto debido a que el efluente conserva los nutrientes benéficos para las plantas (Jiménez *et al.*, 2001).

Se debe tomar en cuenta que todos los sistemas de tratamiento de agua residual generan dos productos uno es el agua tratada y el otro es un subproducto semisólido que se denomina lodo. Este subproducto contiene compuestos removidos, así como parte de los reactivos que eventualmente se adicionan al proceso. Otro beneficio indirecto es la reducción en la producción de lodos, debido a que la ozonación se ha introducido en la línea de tratamiento de coagulación floculación para favorecer la microfloculación, y con ello disminuir la adición de reactivos químicos y por lo tanto reduce la generación de lodos (Orta *et al.*, 1998 y Dytczak *et al.*, 2007).

Los trihalometanos una vez formados, son muy difíciles de eliminar. Como alternativa se propone usar la pre-oxidación con ozono para oxidar a los precursores como la materia orgánica natural (NOM) y por lo tanto reducir la formación subsiguiente de subproductos (Kleiser *et al.*, 2000).

En este trabajo la oxidación química con ozono en conjunto con un proceso de tratamiento primario avanzado esta enfocada a transformar materia orgánica para removerla y evitar la formación de precursores de trihalometanos.

## 5. ANTECEDENTES

El Tratamiento primario avanzado (TPA) es un tren de tratamiento de agua residual que consiste en el proceso de coagulación – floculación, sedimentación de alta tasa y desinfección. Este proceso emplea en la coagulación sales metálicas (sulfato de aluminio o cloruro férrico) y como floculante usualmente los mas utilizados son compuestos aniónicos de alto peso molecular, las dosis empleada son pequeñas comparadas con el proceso fisicoquímico tradicional (Harleman *et al.*, 1992). Este tratamiento es útil para tratar aguas residuales municipales para riego agrícola, ya que elimina parásitos (huevos de helmintos) y mantiene una adecuada cantidad de materia orgánica y nutrientes benéfica para los cultivos (Jiménez *et al.*, 2001).

El Ozono desde el punto de vista químico, es una forma alotrópica del oxígeno, formada por tres átomos de este elemento, cuya función más conocida es la de protección frente a la peligrosa radiación ultravioleta del sol; pero también es un potente oxidante y desinfectante con gran variedad de utilidades. La más destacada es la desinfección de agua de los oxidantes más utilizados en el tratamiento de aguas, los radicales libres de hidroxilo y el ozono tienen el potencial más alto (son los más oxidantes). Ello explica la gran eficacia del ozono como desinfectante, así como su capacidad para oxidar materia orgánica del agua, eliminar olores y sabores desagradables, y degradar compuestos químicos de diversa naturaleza.

Figura 5.1 potencial redox



A lo largo de los distintos procesos y operaciones unitarias de una planta de tratamiento de agua se produce una notable disminución del contenido de gérmenes patógenos en el agua residual. Sin embargo, como hemos señalado, suele ser necesario complementar el tratamiento con una desinfección si se pretende aprovechar el efluente o previa a su descarga a cuerpos de aguas receptoras.

De hecho, el agente de más amplio uso es el cloro, que presenta ciertas desventajas no sólo en lo que al medio concierne, sino también en lo que respecta a cuestiones de salud pública. Así, si el agua a desinfectar con cloro o sus derivados contiene materia orgánica o contaminantes químicos, se pueden originar compuestos tóxicos o contaminantes químicos que modifican las características organolépticas del agua: por ejemplo, las cloraminas imparten al agua olores y están consideradas como posibles agentes cancerígenos; los clorofenoles confieren al agua olores y sabores medicamentosos; los trihalometanos empiezan a alcanzar niveles preocupantes en el agua de consumo y cada vez parece más plausible que posean efectos cancerígenos, al igual que los PCBs, los cuales tienen un probado carácter cancerígeno, etc. (Nikolaou *et al.*, 2001).

Lo más seguro para una desinfección óptima sin subproductos tóxicos, es el tratamiento con ozono, reconocido como desinfectante en la potabilización de aguas en los países más avanzados y comprometidos con el medio, entre ellos el nuestro (Hauser *et al.*, 1996).

Para evitar los inconvenientes del uso de cloro ha existido un incremento en el uso del ozono en el tratamiento de efluentes de aguas residuales municipales, debido a que su aplicación eleva la calidad de los efluentes, de acuerdo con los estudios, fisicoquímicos y microbiológicos (Panagiota *et al.*, 2002 y EPA,1999).

En la revisión de la literatura técnica y científica se encontró que aplicando ozono, en el tratamiento primario seguido de la desinfección con cloro se reduce la formación de trihalometanos y/o ácidos haloacéticos (Hu *et al.*, 1999). Por otro lado la pre-ozonación es ampliamente utilizada para optimizar la coagulación y la remoción de materia orgánica en agua residual (Yan *et al.*, 2007).

En trabajos sobre ozono en agua residual destinada a la irrigación, reportan la mejora en crecimiento de las plantas, reducción de insectos, de enfermedades y reduce la utilización de fertilizantes químicos para las plantas (Raub *et al.*, 2000).

En efluentes secundarios y terciarios sometidos a varios procesos de desinfección (procesos de coagulación- floculación, filtración rápida con arena y desinfección con cloro o UV), reportan que la UV de ninguna forma afecta a los THMs, mientras que la cloración promueve la formación de ellos (Matamoros *et al.*, 2007).

En un estudio realizado en agua potable y subterránea se reportó que 85% de los DBPs son Trihalometanos en agua potable y superficial. La ozonación seguida de cloración ha mostrado ser mejor en cuanto al control de THMs, reduciendo hasta un 23% menos de DBPs comparado con la sola cloración (Hu *et al.*, 1999).

En experiencias realizadas en Turquía e Italia se reporta que la pre-ozonación seguida de coagulación floculación mejora la remoción de COT y decrece casi un 40% la formación de los TMH en agua potable, por otro lado el ozono por ser poco estable, para la protección del agua en su sistema de distribución es necesaria la cloración para asegurar la desinfección (Selcuk *et al.*, 2007).

La pre-oxidación con ozono seguida de un proceso coagulación floculación optimiza la formación de bromato y la formación de bromuro contenidos en el agua (Selcuk *et al.*, 2005).

Los precursores clorados PBDs se pueden minimizar por oxidación (ejemplo ozono), mediante tratamiento convencional (coagulación, floculación, sedimentación y filtración, pero también usando coagulación seguida de un proceso de filtración de membrana y por absorción en carbón activado (RRQDW, 2001).

La pre-ozonación seguida de coagulación con sulfato de aluminio aplicada a agua cruda de un estanque dio como resultado una disminución progresiva en el carbón orgánico disuelto (COD). Parece ser que el ozono aplicado al agua cruda reacciona preferentemente con la fracción húmica de la MON (Bosé, *et al.*, 2007). Por otro lado el ozono esta considerado como coadyuvante del coagulante (Tobiason *et al.*, 1995).

En una provincia de Québec (Canadá), se trató agua cruda de un lago con diferentes tratamientos, de las cuales reportaron la adición de ozono seguidas por una filtración lenta de arena y la introducción de cloro. Los resultados de esta investigación son que las reducciones mas altas de THM y HAA se alcanzan usando ozono y cloro como estrategia de desinfección (Guay *et al.*, 2005).

Un Estudio realizado recientemente sobre tratamiento primario avanzado con ozono como desinfectante se observo la destrucción al 100% de las bacterias: *V. cholerae*, *S. typhi*, coliformes totales, coliformes fecales, la destrucción completa de huevos de helminto y *Giardia* s.f., otro efecto fue en el crecimiento y apariencia mejorada que presento la Lactuca (lechuga) en tamaño de hojas y raíz, plantas que fueron regadas con efluente es este tratamiento. Además, el ozono también favorece la nitrificación (oxida los nitritos a nitratos) en suelo (Orta *et al.*, 2006).

El efecto del ozono durante la coagulación floculación en aguas residuales, remueve sólidos y mejora los parámetros fisicoquímicos (turbiedad, sólidos suspendidos totales, sólidos disueltos totales, carbono orgánico disuelto y carbón orgánico total) además de disminuir la cantidad de coagulante con pequeñas dosis de ozono (Orta *et al.*, 1998).

Un nuevo estudio sobre TPA, empleando ozono, durante la coagulación y como desinfectante demuestran que la eficiencia del proceso se mejora, empleando 60mg/L de coagulante  $[Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O]$  sin ninguna adición de floculante, con dosis de ozono (2, 5, 10, 20mg/L) dependiendo del proceso.

La cloración se realizó agregando hipoclorito de sodio (NaOCl) en grado reactivo, con dosis de 1-10ml/L y un tiempo de contacto de 5, 10, 30 minutos, para asegurar una buena desinfección, este estudio concluye que: “el uso de la pre-ozonación, mejora el TPA, sin embargo, la aplicación durante la coagulación, disminuye el color, la turbiedad y reduce la cantidad de lodos producidos, e incrementa considerablemente la velocidad de sedimentación, esto debido a que se incrementa la densidad del floculo. De todas las condiciones de procesos el mejor fue al aplicar ozono, durante la coagulación con dosis óptimas de 2mg/L, removiendo sólidos totales del 25%. El uso del ozono antes de la cloración, ayuda a reducir la formación de los DBPs, la adición del ozono como desinfectante, reduce el uso del cloro y mejora la reducción de huevos de helminto para uso restringido (Campos *et al.*, 2007).

Si se quiere hacer un reúso del agua residual municipal con fines de riego agrícola, se deben evaluar los peligros potenciales que algunos contaminantes, principalmente los trihalometanos pueden presentar.

El peligro relacionado con los DBPs obliga a la comunidad a buscar nuevas alternativas de procesos de tratamiento de agua. Para reducir al mínimo la producción de DBPs, por desinfección del agua residual debe llevarse a cabo combinando desinfectantes alternativos.

Otra opción es abatir los precursores del DBPs, es decir la materia orgánica natural (NOM), antes de la desinfección, y disminuir el cloro aplicado con la finalidad de guardar un residual que evite la contaminación por el recrecimiento de los microorganismos. Los trihalometanos una vez formados, son muy difíciles de eliminar.

Con base en anterior el presente trabajo tiene como propósito evaluar experimentalmente el efecto del ozono para mejorar el proceso tradicional de TPA+Cloro, para disminuir la formación de compuestos orgánicos halogenados conocidos comúnmente como trihalometanos en agua residual.



## 6. METODOLOGÍA.

El trabajo de investigación se desarrolló de acuerdo con la metodología experimental y actividades específicas que se resumen en el diagrama de la Figura 6.1. En los siguientes apartados, se hace una descripción detallada de los aspectos más relevantes de la metodología y aquellos procedimientos que se utilizarán en el estudio.

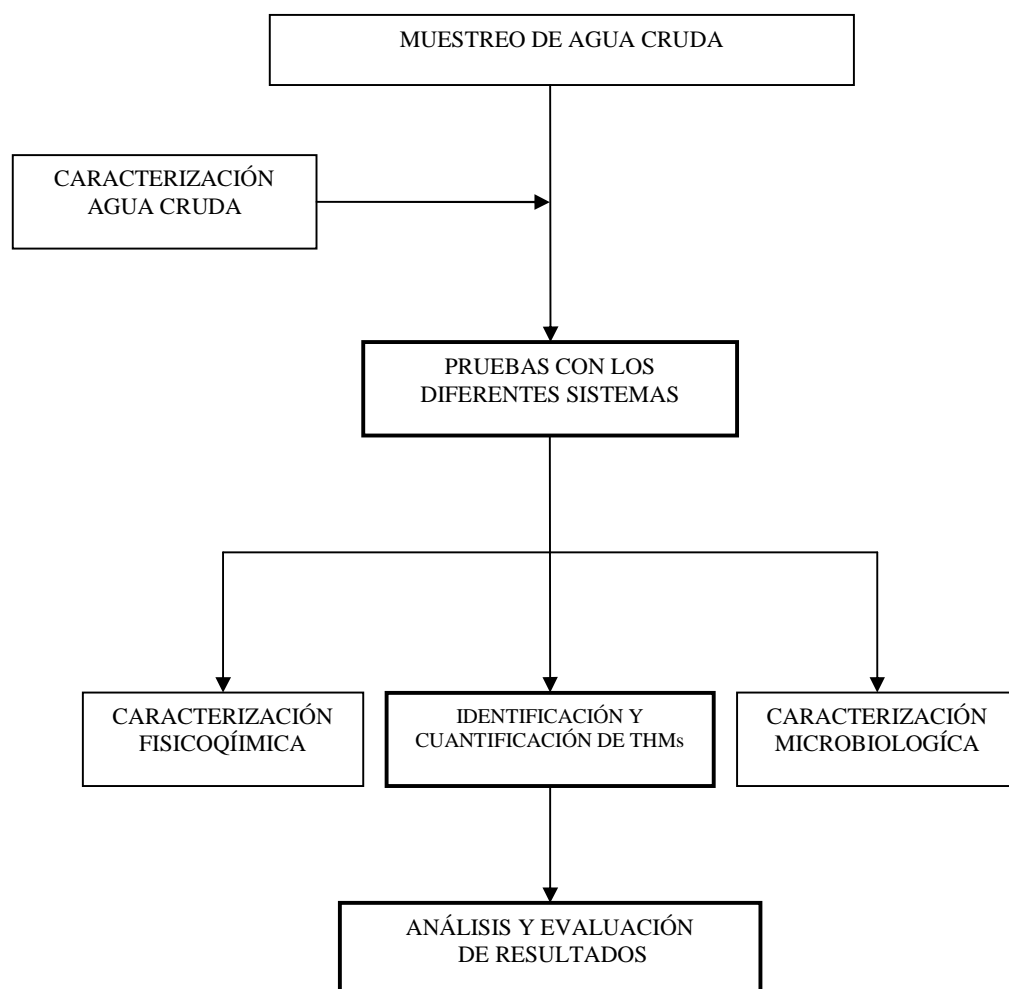


Figura 6.1 Diagrama de bloques de la metodología experimental utilizada en esta tesis.

## 6.1 Muestro de agua residual

El agua utilizada en este estudio fue obtenida del influente de la planta de tratamiento “Cerro de la Estrella” localizada en la delegación Iztapalapa al oriente de la Ciudad de México. Esta agua residual consiste de una combinación de agua municipal e industrial y se destina después del tratamiento, principalmente para riego. La muestra de agua residual se transportó en garrafones de 20 litros de color opaco para no ser afectada por la luz UV y se mantuvo a 4 °C. Se recomienda que la toma de muestras sea a la misma hora para no variar nuestros datos.

## 6.2 Pruebas experimentales

Los diferentes arreglos de tratamientos planteados para el presente trabajo se muestran en la Figura 6.2. En todos los casos se evaluó la formación THMs en el agua cruda y en el efluente; así mismo, se analizaron parámetros fisicoquímicos y microbiológicos. Con esto se estableció el mejor esquema de tratamiento y las condiciones óptimas de ozono, cloro (dosis y tiempo de contacto) y cloro residual con las cuales se lograría la disminución de compuestos orgánicos halogenados.

Las pruebas experimentales plantean los aspectos más relevantes para la mejora de un TPA de aguas residuales municipales para riego agrícola. Las condiciones de los diferentes esquemas de tratamiento empleados en el presente trabajo (Figura 6.2), fueron previamente estudiadas (Campos *et al.*, 2007). La importancia de este trabajo radica en la evaluación del efecto del ozono sobre la formación de THMs.

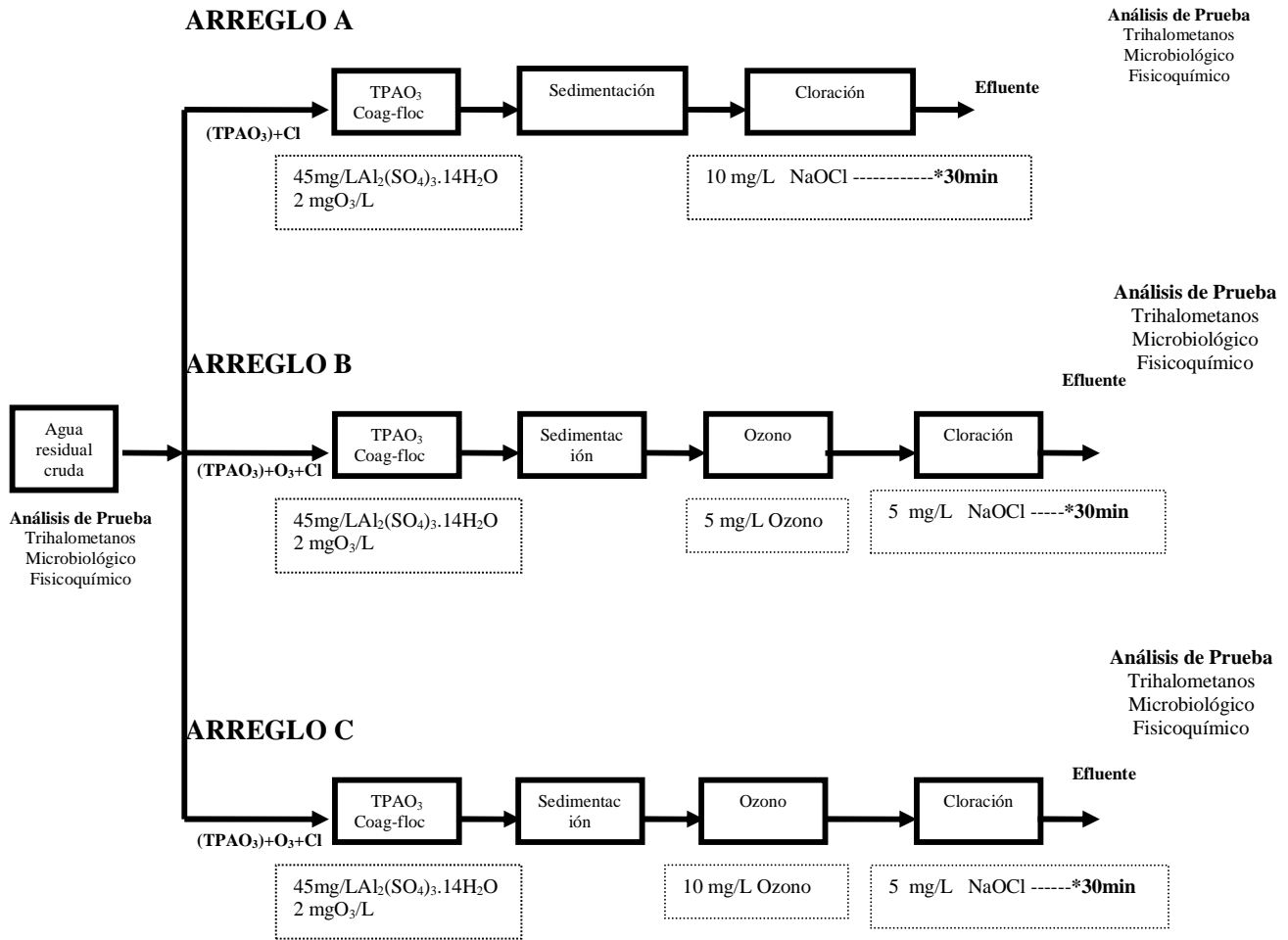


Figura 6.2. Diagrama general de los diferentes arreglos experimentales.

## 6.3 Condiciones experimentales

### 6.3.1 Tratamiento primario avanzado (TPA)

Durante todo el tratamiento se empleó un litro de muestra (agua residual), a pH de agua 7, temperatura ambiente entre 20 y 23 °C, bajo condiciones de presión atmosférica de la ciudad de México (aprox. 0.76 atm). El tratamiento primario avanzado se llevó a cabo en un equipo de prueba de jarras (Phipps & Bird modelo 7790-400). La coagulación inicia con la aplicación de una dosis de coagulante (45 mg/L  $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}]$ ), seguida de una mezcla rápida de 100 r.p.m durante un minuto seguida de una mezclado lenta a 30 r.p.m, durante 20 minutos. Los flóculos formados se dejan sedimentar durante 30 minutos y el líquido sobrenadante (clarificado) se separa para efectuar los análisis y las pruebas de oxidación correspondientes (Campos *et al.*, 2007).

### 6.3.2 Tratamiento TPA con $\text{O}_3$

Para llevar acabo las pruebas que combina el TPA mas ozono se utilizó el arreglo experimental de la Figura 6.3, el cual consiste en un reactor herméticamente cerrado que tiene acceso para la aplicación de ozono, para suministro de reactivos para la coagulación, un sistema de agitación mecánica, una zona para la toma de muestra y una salida de ozono. Las condiciones del tratamiento TPA son las descritas en el incisos de la pagina 33 y las dosis de ozono aplicadas serán de 2 mg/L.

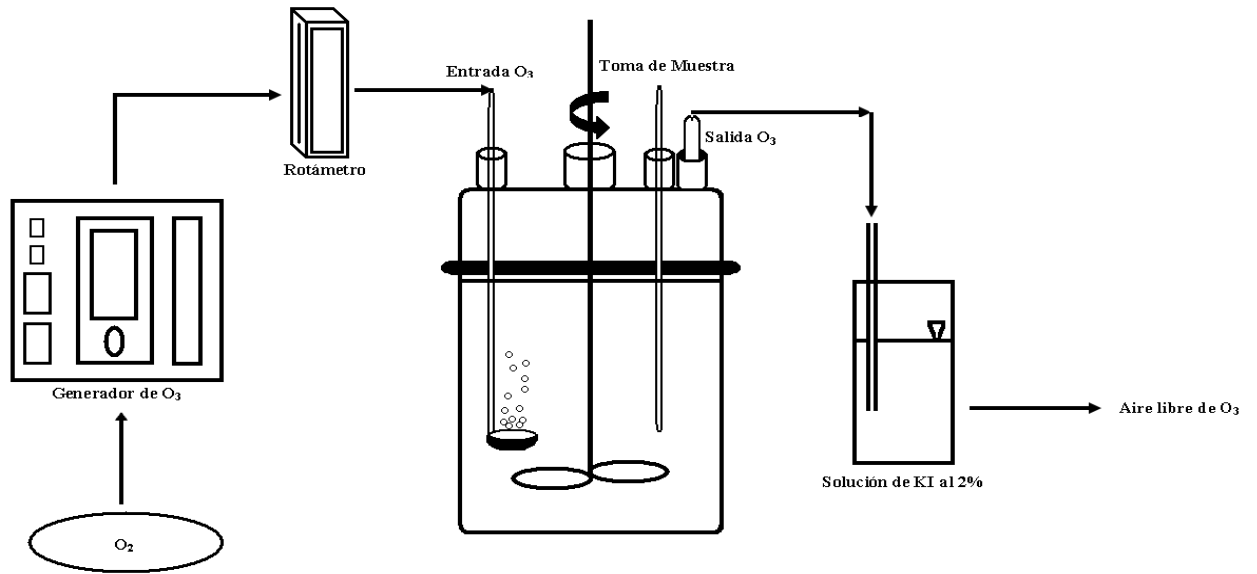


Figura 6.3 Arreglo experimental para tratamiento TPA mas ozono.

### 6.3.3 Desinfección con ozono y cloro

Las pruebas de desinfección con ozono se llevarán a cabo en un reactor agitado de 1 L donde el ozono se introduce en el fondo del reactor mediante un difusor de vidrio poroso. Las dosis de ozono como desinfectante serán de (5 y 10 mg/L). La cloración se realizara agregando hipoclorito de sodio (NaOCl), en grado reactivo en dosis de (5, y 10 ml/L) con un tiempo de contacto de 30 minutos, que asegura una buena desinfección. Las concentraciones de cloro residual libre también se midieron, para neutralizar las reacciones de cloro, se adicionarán cantidades estequiométricas de tiosulfato de sodio 0.1N.

#### **6.3.4 Sistema de generación de ozono**

El sistema de generación de ozono utiliza como gas de alimentación aire enriquecido con oxígeno ( $90\% \pm 5\%$ ) el cual se obtiene a partir de un separador Airsep modelo AS-12, Corporation USA. El ozono se produce haciendo pasar el gas de alimentación a través de un generador Labo 76 (Emery Trailigaz, USA) con capacidad de producción de 19g de  $O_3/h$ . La unidad de contacto gas-liquido es un reactor batch de tanque agitado. El ozono que sale del reactor sin reaccionar pasa por un analizador de ozono en fase gas (Ozone Analyzer BMT961TC) y finalmente es enviado a una unidad de destrucción catalítica para su liberación segura al ambiente. El ozono contenido en la fase acuosa del reactor se determinó mediante el método colorimétrico de índigo (Bader *et al.*, 1981). El ozono utilizado para este trabajo fue generado a una concentración de 2 mg/L, y aplicado con un flujo de 0.5L/min.

#### **6.4 Caracterización fisicoquímica y microbiológica del agua residual**

En la caracterización fisicoquímica y microbiológica se midieron parámetros indicadores que comúnmente se emplean en la literatura para conocer la calidad del agua residual: sólidos disueltos totales, carbono orgánico total, carbono orgánico disuelto, nitrógeno amoniacal, conductividad, turbiedad, pH. Los análisis microbiológicos fueron: Coliformes fecales, coliformes totales y huevos de helminto. En todos los esquemas de tratamiento del agua residual se llevó un control de la concentración de THMs y materia orgánica (Carbono orgánico disuelto y carbono orgánico total), como parámetros de respuesta. Los métodos analíticos utilizados en el estudio se describen a continuación:

- a) Cuantificación de trihalometanos, cloroformo ( $\text{CHCl}_3$ ), bromoformo ( $\text{CHBr}_3$ ), bromodichlorometano ( $\text{CHCl}_2\text{Br}$ ), y clorodibromometano ( $\text{CHClBr}_2$ ). Se utilizó la técnica de Headspace (HS) y microextracción en fase sólida (SPME), acoplada en línea a cromatografía de gases- espectrometría de masas (GC-MS). La metodología para la técnica que se empleó en la cuantificación de THMs fue adaptada según (Lara *et al.*, 2008 y San Juan *et al.*, 2007).
- b) La Medición de carbono orgánico total y disuelto, se determinó utilizando un equipo UV, basado en análisis espectral (Pastel UV, Marca SECOMAN) y por método BECKMAN INDUSTRIAL MOD. 915-B CARBON ANALIZADOR, seguido del método estándar Combustión-Infrared que presenta (APHA, 1992).
- c) Nitrógeno amoniacal, fué determinado por el método Kjeldahi utilizando un anidad de destilación (Buchi Kjeldahi Line, Marca SITZERLAND), Modelo B-324.
- d) Conductividad eléctrica. Este parámetro fue determinado por medio de un medidor de conductividad y sólidos disueltos totales HACH modelo 44600.
- e) La Turbiedad (UTN), fue determinada usando el método nefelométrico con un turbidímetro (Hach, mod. 2100 P turbidimeter).
- f) Los sólidos disueltos totales, fue medido por conductimetría utilizando un equipo (Equipo Hach Conductivity/TDS meter, modelo P/N 44600-00).
- g) La determinación de pH, se realizó por el método electrométrico (Cole Palmer, modelo 05669-20 Microcomputer pH-visión).
- h) Para la determinación de cloro residual, se empleó el método yodométrico, 9500-CIA, Método (APHA, 1992).

i) En la cuantificación de coliformes totales y fecales; se empleó la técnica de filtro de membrana, medio MFC 9222-Método (APHA, 1992).

j) La cuantificación de huevos de helminto se realizó de acuerdo como lo establece el anexo de la norma oficial mexicana NOM-001-SEMARNAT-1996.



## **6.5 Metodología analítica para trihalometanos**

### **6.5.1 Muestreo de agua y análisis de THMs**

Para la toma de muestras fue necesario preparar viales perfectamente limpios y desorbidos a 180 °C por dos horas. A cada uno de los viales se le adicionó 25% de cloruro de sodio respecto al volumen de la muestra. Para la toma de muestra, se recolectó 2mL de muestra y se vertió en un frasco de 4 mL sellándoles perfectamente con una tapa y una septa de PTFE/silicona adquirida en (Supelco 23168). Para evitar que se volatilizarán de los analitos, a todas las muestras analizadas efluentes y de los diferentes arreglos experimentales se les agregaron cantidades estequiométricas de tiosulfato de sodio 0.1N para remover el cloro residual de la muestra y así evitar reacciones de THMs, las muestras fueron debidamente etiquetadas y almacenadas a 4 °C hasta su análisis.

### **6.5.2 Optimización de la técnica analítica de extracción y detección de THMs en agua residual.**

Para la optimización de la técnica de extracción y cuantificación se llevo a cabo una extensa revisión bibliográfica sobre los para Trihalometanos. Para la extracción de la muestras se consideraron diversas variables tales como pH, concentración de cloruro de sodio, velocidad de agitación, temperatura de extracción, tiempo de extracción, volumen de la muestra, extracción de la muestra por inmersión (ID) y extracción sobre la superficie de muestra (HS-SPME), tiempo y temperatura de desorción. Estas variables se optimizaron después de realizar varias pruebas en condiciones variables partiendo de la bibliografía.

Inicialmente se prepararon una serie de estándares con concentraciones conocidas de THMs, analizándose en diferentes condiciones en el cromatógrafo, fijándose así los límites de detección y cuantificación.

Ya establecidas la técnica de extracción y de cuantificación se prepararon las curvas de calibración asegurándose de que la técnica a utilizar fueran adecuadas para la detección de las concentraciones esperadas en muestras de agua cruda y de agua tratada.

### **6.5.3 Trihalometanos**

Para determinar la concentración de THMs en las muestras es necesario realizar primero una curva de calibración la cual nos sirva de base para las mediciones de las muestras problema. Para la curva de calibración se partió de un estándar compuesto de una mezcla de THMs (cloroformo, bromoformo, bromodiclorometano, y clorodibromometano), con una concentración de 2000  $\mu\text{g/ml}$  en metanol, adquirida en (Supelco 48140-U). Para realizar la curva de calibración fue necesario preparar soluciones stock a una concentración de 100 $\mu\text{g/L}$  a partir de cual se tomaron alícuotas para prepara dos curvas una de: 0.5 $\mu\text{g/L}$ , 1  $\mu\text{g/L}$ , 5 $\mu\text{g/L}$  y una segunda de 10 $\mu\text{g/L}$ , 20 $\mu\text{g/L}$ , 30 $\mu\text{g/L}$ , 40 $\mu\text{g/L}$  en viales de 4 ml con un volumen de muestra de 2 ml en agua destilada. Previo a cada punto de la curva y cada análisis de las diferentes muestras se introdujo un blanco que consistió en hacer un análisis con agua bidestilada bajo las mismas condiciones de la curva.

### **6.5.4 Extracción de los analitos**

La extracción de THMs se llevo acabo utilizando la técnica de microextracción en fase sólida por “espacio de cabeza” o Headspace (HS-SPME); las muestras se colocaron en un baño de agua durante 15 minutos a una temperatura controlada de 50°C y se sometió a una agitación a 250 rpm. La fibra empleada para la extracción fue una 85 $\mu\text{m}$  de carboxen polydimethylsiloxane (CAR/PDMS) adquirida en (Supelco 57334-U), y fue colocada en el espacio libre sobre la muestra; posteriormente la fibra fue retraída y colocada en el puerto de inyección del cromatógrafo de gases por un tiempo de 2 segundos, a una temperatura de 260 °C, desorbiendo así los THMs para que finalmente se procederá a su detección, identificación y cuantificación.

### **6.5.5 Condiciones cromatográficas para la cuantificación de THMs.**

El análisis cromatográfico se realizó en un cromatógrafo de gases HP 6890 Serie II, con detector selectivo de masas espectrometría de masas (GC-MS). Para la detección de trihalometanos, se utilizó una columna capilar HP-5MS 5% phenyl metil siloxane adquirida en (Supelco 122-5532), con una longitud de 30 metros, diámetro interno de 0.25 mm y un espesor de 0.25  $\mu\text{m}$ . El gas transportador fue helio con una pureza de 99.9995%.

Las condiciones de operación de cromatógrafo fueron las siguientes: temperatura inyector 260°C, temperatura detector 250°C, El programa de temperatura del horno fue: temperatura inicial 40°C y se incremento 20°C por minuto hasta llegar a 200°C, donde permaneció un minuto.

Figura 6.4 Desarrollo de una prueba experimental TPA mas ozono experimento en un reactor semicontinuo.



Inicio



Después de TPA más ozono



Después de la cloración

## 7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 7.1 Características fisicoquímicas generales del agua residual

En todos los esquemas de tratamiento del agua residual se llevó un control de la concentración de THMs y materia orgánica (carbono orgánico disuelto y carbono orgánico total), además de cloro residual, como parámetros de control.

En la tabla 7.1 se resumen las características fisicoquímicas y microbiológicas del agua utilizada en el presente estudio.

Tabla 7.1 Características fisicoquímicas y microbiológicas del agua residual.

Parámetros (mg/L, excepto donde se indique)	Valor
THMT ( $\mu\text{g/L}$ )	19.3
Carbono orgánico total (COT)	282
Carbono orgánico disuelto (COD)	42.1
Nitrógeno amoniacal $\text{N-NH}_3$	31.9
Conductividad ( $\mu\text{Scm}^{-1}$ )	863
Turbiedad (UTN)	192
Sólidos disueltos totales (SDT)	420
pH	7
Coliformes fecales UFC/100 ml	$5.9 \times 10^7$
Coliformes totales UFC/100 ml	$7.9 \times 10^7$
Huevos de helminto (huevos/L)	10

Los parámetros mostrados en la tabla anterior, son típicos de aguas residuales urbanas con poca influencia de aportaciones industriales, por lo que para su reuso en riego agrícola es necesario de un tratamiento que cumpla con la (NOM-001-1996), que contempla parámetros de calidad permitidos para dicho fin.

El carbono orgánico total fue utilizado como una medida indirecta del contenido de materia orgánica. En aguas residuales entre el 40 y 50 % de la fracción orgánica está constituida por sustancias húmicas, precursores de trihalometanos (ácidos húmicos, ácidos fúlvicos), los ácidos fúlvicos se encuentran en mayor proporción (Rebhun *et al.*, 1971).

Tabla 7.2 Caracterización del agua residual influente y efluente, de los diferentes arreglos experimentales.

<b>Parámetros (mg/L, excepto donde se indique)</b>	<b>Influente</b>	<b>Arreglo A</b>	<b>Arreglo B</b>	<b>Arreglo C</b>
THMT( $\mu\text{g/L}$ )	19.3	19.5	12.2	11.5
Carbono orgánico total (COT)	282	12.6	10.9	10.4
Carbono orgánico disuelto (COD)	42.1	8.7	7.4	7.11
Nitrógeno amoniacal (N-NH <sub>3</sub> )	31.9	28	27	26.6
Conductividad ( $\mu\text{Scm}^{-1}$ )	863	897	893	893
Turbiedad (NTU)	192	36	22	16
Sólidos disueltos totales (SDT)	420	480	450	450
Cloro residual	-	0.81	0.26	0.20
Cl <sub>2</sub> /N-NH <sub>3</sub>	-	0.36	0.185	0.188
pH	7	7	7	7
Coliformes fecales UFC/100 ml	$5.9 \times 10^7$	0	0	0
Coliformes totales UFC/100 ml	$7.9 \times 10^7$	0	0	0
Huevos de helminto (huevos/L)	-	-	-	1

Como se muestra en la tabla 7.2 no se encontraron diferencias marcadas en el pH entre los diferentes efluentes, ya que son bajas las dosis empleadas; tanto de coagulante, como de ozono, en los diferentes diseños experimentales.

En relación al carbono orgánico total, se observa que hay una disminución en el arreglo A del 95% este resultado se debe al efecto principalmente del TPA, mientras que en el arreglo B se disminuye un 96% y en el arreglo C la disminución es del 96.5% un poco inferior que el caso B. En los arreglos B y C, la mejora en el decremento del COT se puede atribuir al efecto del ozono. En todos los arreglos experimentales, después de la etapa de desinfección no se registraron cambios en su valor.

En lo que respecta al carbono orgánico disuelto; este sigue un comportamiento semejante al COT disminuyendo 79% para A, para B 82% y para el arreglo C 83%, respectivamente.

Con referencia a la conductividad, y por ende el contenido de SDT, se observa un ligero incremento, esto se debe al proceso fisicoquímico empleado. El valor inicial de la turbiedad disminuye considerablemente durante el tratamiento primario avanzado en un promedio de 97%.

Con respecto a los análisis microbiológicos, en las especificaciones dadas por la normatividad mexicana (NOM-001-1996), se establece a los coliformes fecales como indicadores del nivel de microorganismo patógenos presentes en un agua residual determinada, el número máximo permisible, de estos microorganismos para su reuso en riego agrícola es de  $1 \times 10^3$  UFC/100 ml, por lo que es un parámetro que debe ser controlado.

En la figura 7.1 se muestra los resultados del monitoreo de los coliformes fecales y totales en las muestras de agua residual, antes y después de los diferentes procesos de tratamiento. En la gráfica se puede observar que para los tres tratamientos, después de 30 minutos su presencia ya no fue detectada.

Por otro lado se realizaron estas pruebas microbiológicas después de 90 minutos teniendo como resultado ausencia total de microorganismos en los tres tratamientos probados, con lo que se establece que el efluente cuenta con la calidad microbiológica segura para su reuso en riego agrícola, y, además, disminuye considerablemente la recontaminación en los sistemas de conducción.

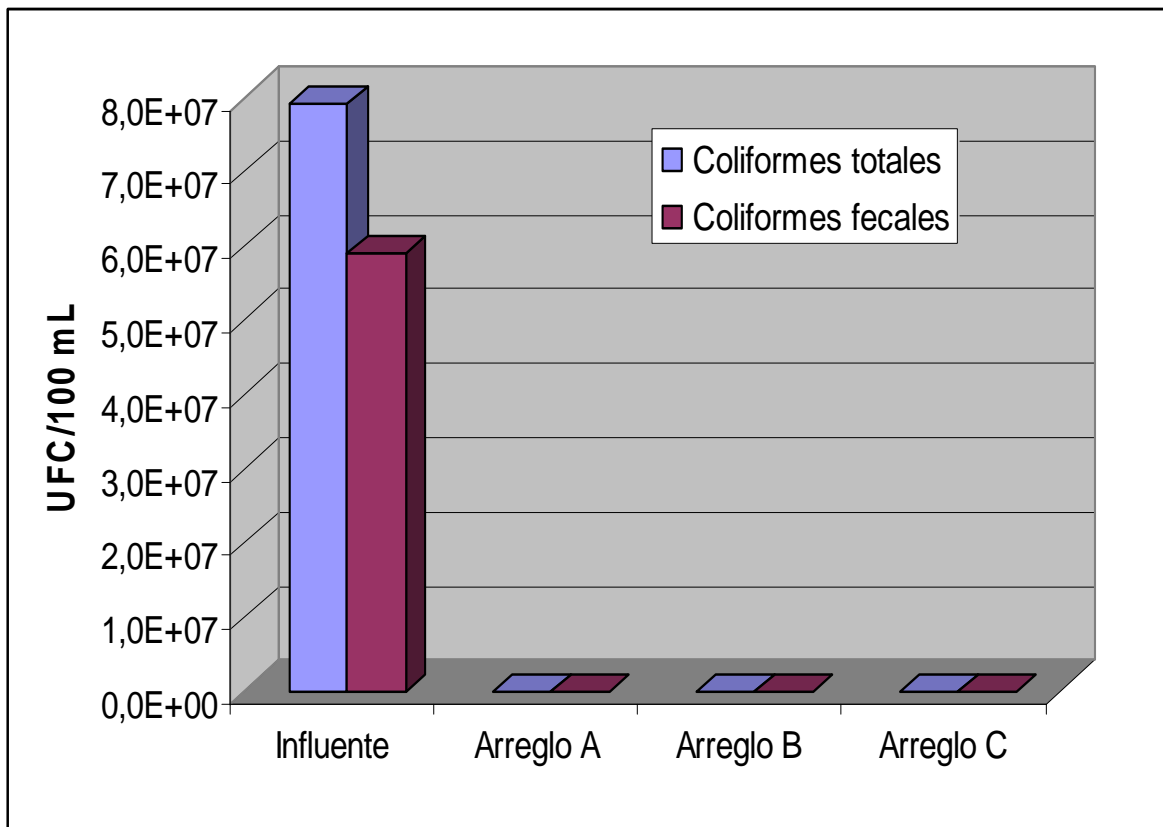


Figura 7.1 Indicadores microbiológicos (coliformes totales y coliformes fecales), obtenidos con los tres arreglos experimentales.

Los resultados de los parámetros de calidad tales como la turbiedad y los indicadores microbiológicos monitoreados en el presente estudio concuerdan con los ya reportados en estudios previos (Campos *et al.*, 2007), las pequeñas diferencia que hay en la turbiedad se atribuye a la diferente época en que se llevo acabo el muestreo de agua para el estudio.



En lo que respecta a los Trihalometanos totales (TMHT), se puede apreciar en la tabla 7.3, que el influente presenta una concentración inicial de THMT de 19.3 $\mu\text{g/L}$  los cuales el más abundante fue el cloroformo con un 94%. Esta misma proporción se presentó después de la etapa de cloración en los tres arreglos experimentales estudiados. Este comportamiento coincide con lo reportado por (Koukouraki *et al.*, 2003; Yang *et al.*, 2005) para agua residual desinfectada con cloro. La cloración del agua residual es un factor importante de la concentración de cloroformo.

## 7.2 Formación de trihalometanos después de la cloración

En la Tabla 7.3 se observa que la cantidad de THMT presente en el agua, aumenta ligeramente después de la cloración, en los tres arreglos experimentales, aunque las concentraciones en general no alcanzan a exceder los límites permisibles por la norma NOM-127-SSA1-1994 sobre agua para consumo humano la cual establece un límite máximo de 200  $\mu\text{g/L}$ . La mayor concentración de THMT fue de 19.5  $\mu\text{g/L}$  y se presenta cuando se emplea una dosis de 10  $\text{mg/L}$  de NaOCl, sin embargo cabe señalar que el influente trae una concentración inicial de THMT de 19.3  $\mu\text{g/L}$ . Después del tratamiento primario avanzado la concentración disminuye a 12.8  $\mu\text{g/L}$ , finalmente después del proceso de cloración esta aumenta a un valor de 19.5  $\mu\text{g/L}$  similar al que presenta el influente.

Tabla 7.3 Trihalometanos en los diferentes arreglos experimentales

Arreglo experimental	$\text{CHCl}_3$ ( $\mu\text{g/L}$ )	$\text{CHBrCl}_2$ ( $\mu\text{g/L}$ )	$\text{CHBr}_2\text{Cl}$ ( $\mu\text{g/L}$ )	$\text{CHBr}_3$ ( $\mu\text{g/L}$ )	THMT ( $\mu\text{g/L}$ )
Influente	18.1	>0.1	0.43	0.70	19.3
TPA	11.8	>0.1	0.38	0.63	12.8
Arreglo A	18.4	>0.1	0.32	0.81	19.5
Arreglo B	11.9	>0.1	>0.1	0.30	12.2
Arreglo C	11.2	>0.1	>0.1	0.27	11.5

La determinación de THMT en agua residual desinfectada con NaOCl considera la cuantificación de cloroformo, bromodiclorometano, dibromoclorometano y bromoformo. La tabla 7.3 muestra que el bromodiclorometano en todos los arreglos, y el dibromoclorometano en los arreglos B y C están presentes siempre por debajo del límite de detección (>0.1). La concentración de THMT promedio en los tres arreglos experimentales fue de 14.4  $\mu\text{g/L}$ , valor que como ya se mencionó, se encuentra por debajo de los límites de calidad del agua para consumo humano.

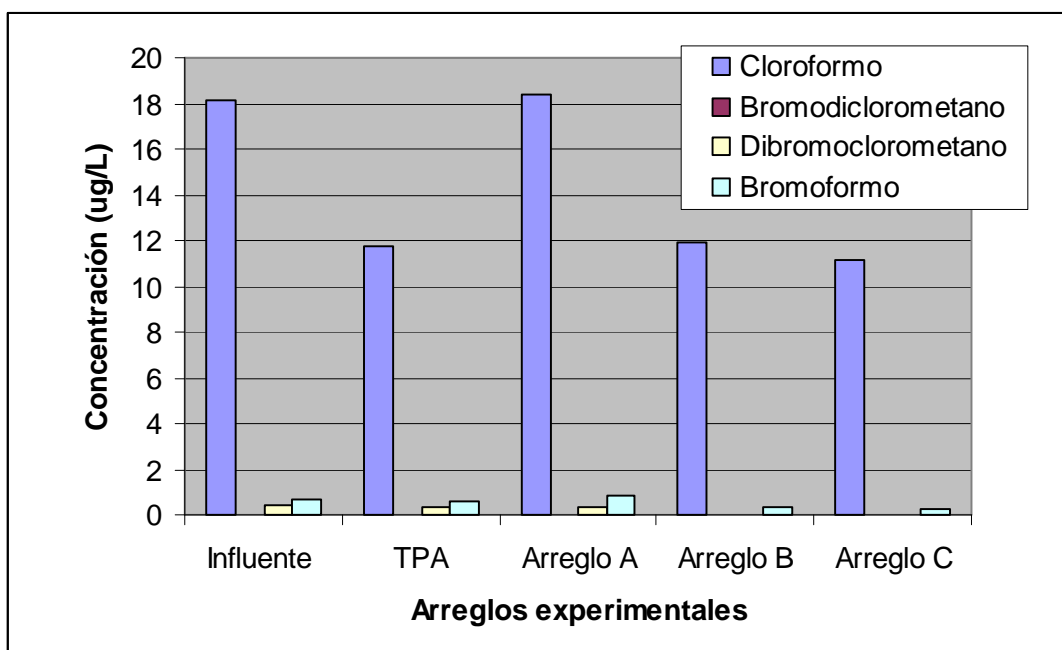


Figura 7.2 Tendencia de THMT en los diferentes arreglos experimentales.

En la figura 7.2 se muestra el relativo incremento de THMT después del paso de cloración, el mayor aumento de concentración de estos compuestos se observó en el arreglo experimental A, donde se adicionó dosis de 10 mg NaOCl/L. Las concentraciones cuantificadas fueron mayores a las observadas cuando se empleó dosis bajas de cloro (5 mg NaOCl/L). Las concentraciones de THMT fueron generalmente bajas, esto se puede atribuir a que las dosis de cloro empleadas estaban por debajo del punto de quiebre como, fueron reportadas en efluentes similares con alta concentración de nitrógeno amoniacal (Yang *et al.*, 2005). En la literatura se reporta que para alcanzar el punto de quiebre de cloración con

una dosis de cloro de 10 mg/L como cloro activo ( $\text{Cl}_2$ ) normalmente se requiere 1.0 mg/L de  $\text{N-NH}_3$  (White, 1999).

Todos estos resultados coinciden con estudios previos los cuales reportan que en efluentes nitrificados resulta una alta concentración de THMT y los efluentes pobremente nitrificados generalmente inhiben la formación de THMT (Leer *et al.*, 1990), lo cual esta relacionado con la presencia o ausencia de  $\text{N-NH}_4$ .

De acuerdo a los resultados obtenidos se puede decir que no hay formación significativa de trihalometanos durante el proceso de cloración en los diferentes arreglos experimentales, que afecte el reuso de agua. Los niveles de trihalometanos totales detectados en las aguas residuales desinfectadas son inferiores a  $20\mu\text{g/L}$ , diez veces menos que los límites establecidos por la normatividad mexicana actual (200 microgramos de trihalometanos por litro).

### **7.3 Efecto de la concentración de nitrógeno amoniacal**

La competencia por el cloro, entre el nitrógeno amoniacal y la materia orgánica también resulta apreciable. A bajas relaciones de  $\text{Cl}_2/\text{N-NH}_3$ , el cloro es consumido por nitrógeno amoniacal y sólo pequeñas concentraciones de THMs se formarán, es decir, una alta concentración de nitrógeno amoniacal presente en el agua da como resultado un decrecimiento en la formación de THMs (Koukouraki *et al.*, 2003), debido a la formación de cloraminas (Fayyad *et al.*, 2001). Como se puede ver en la figura 7.3 la mayor formación de THMs se presentó en el arreglo A, en el cual se empleo la dosis más alta de  $\text{NaClO}$  y por lo tanto la relación de  $\text{Cl}_2/\text{N-NH}_3$  es mayor. Cuando se alcanza el punto de quiebre, los residuales se incrementan por que se tiene mayor cantidad de cloro disponible para la síntesis de subproductos, es decir concentraciones altas de oxidante ( $\text{NaClO}$ ) en agua y en presencia de materia orgánica favorecen la formación de THMs (Jiménez *et al.*, 1993).

De hecho la formación de cloraminas durante la cloración de las aguas que contiene nitrógeno amoniacal y materia orgánica es más rápida que la formación de THMs. En la medida en que la formación de cloraminas se completa, es posible la formación de haloformo (Luong *et al.*, 1982).

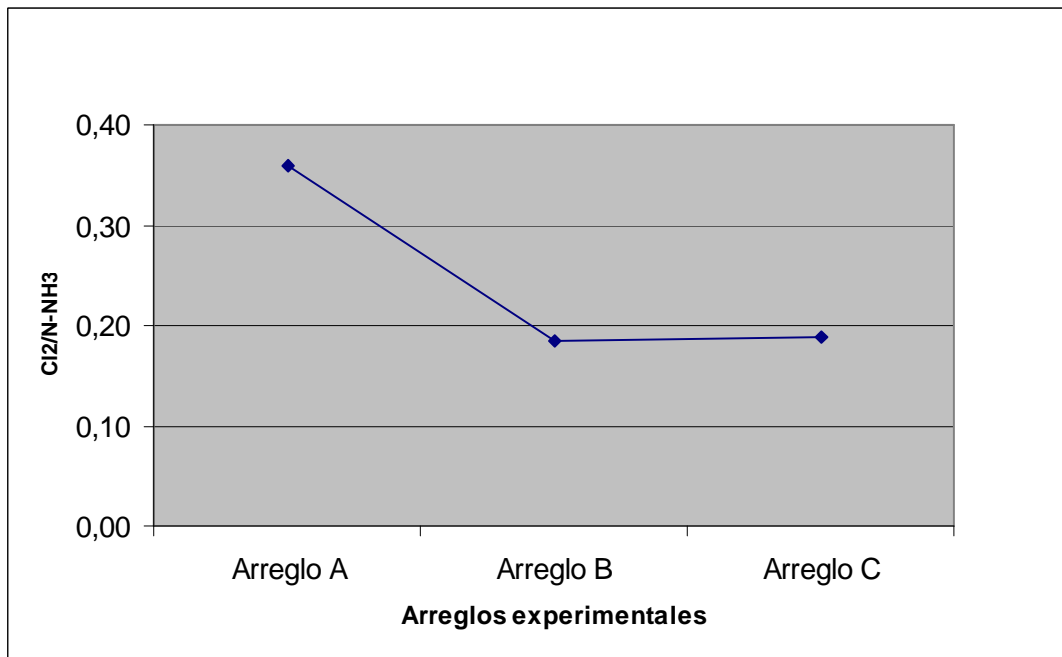


Figura 7.3 Relación cloro – nitrógeno amoniacal en los diferentes arreglos experimentales.

Otro factor importante es la presencia de bromuro por que promueve el incremento la formación de THMT, la presencia del ion bromuro reduce la formación de cloroformo, al tiempo que incrementa toda la serie de trihalometanos bromados y los trihalometanos totales (Nikolaou *et al.*, 2001). En el presente estudio no se obtuvieron datos de ese parámetro, pero de acuerdo a nuestros resultados podemos inferir que la cantidad de bromuros presentes en la matriz de agua es un valor bajo.

#### 7.4 Efecto del carbono orgánico

Otro de los aspectos de mayor interés, son las sustancias precursora o material orgánico (carbono orgánico total y carbono orgánico disuelto), se sabe que dependiendo del tipo de agua se tienen diferentes tendencias para la formación de subproductos con el cloro. En la figura 7.4 se muestra que en el arreglo experimental A, donde se presentó mayor formación de THMs corresponde al contenido más alto de carbono orgánico total y disuelto como lo reportan los estudios sobre agua para consumo humano, más contenido de material orgánico mayor formación de THMs siempre que el cloro residual este disponible (Uyack *et al.*, 2005).

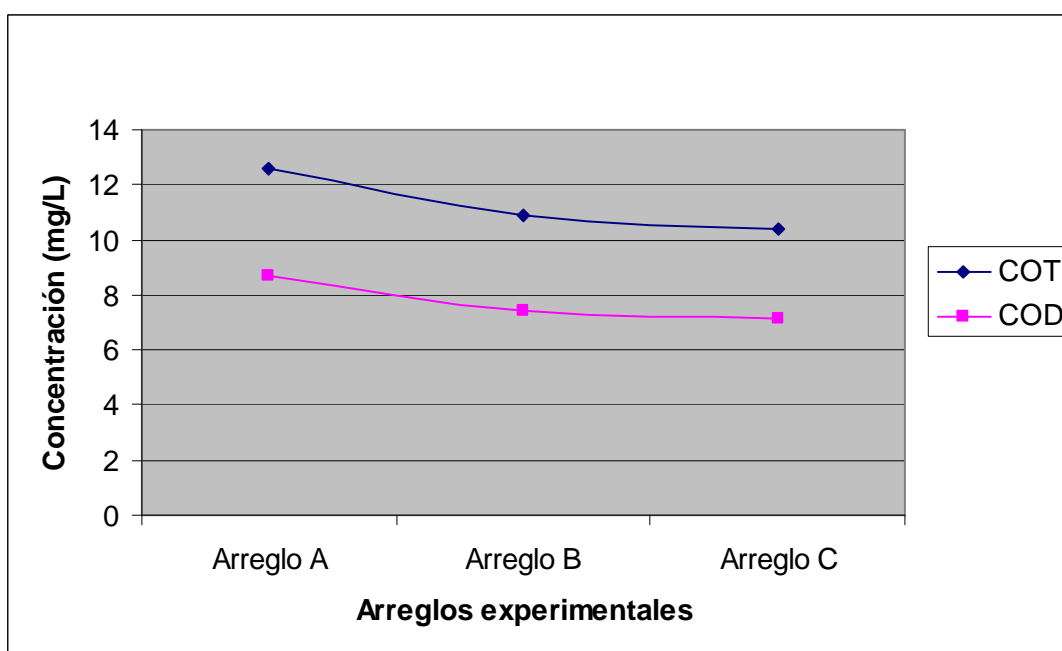


Figura 7.4 Efecto del material orgánico en los diferentes arreglos experimentales.

Aunque numerosos factores pueden tomarse en cuenta para los diferentes efectos de COT en la formación de THMs, las aguas cuya composición es compleja, como es el caso del agua residual, el ozono tiende a reaccionar de diferente manera y bajo diferentes regímenes de reacción dependiendo de la reactividad que exista entre los constituyentes del agua.

De igual manera en la figura 7.4 se puede observar que gran parte de la materia orgánica del efluente está presente en forma disuelta (COD).

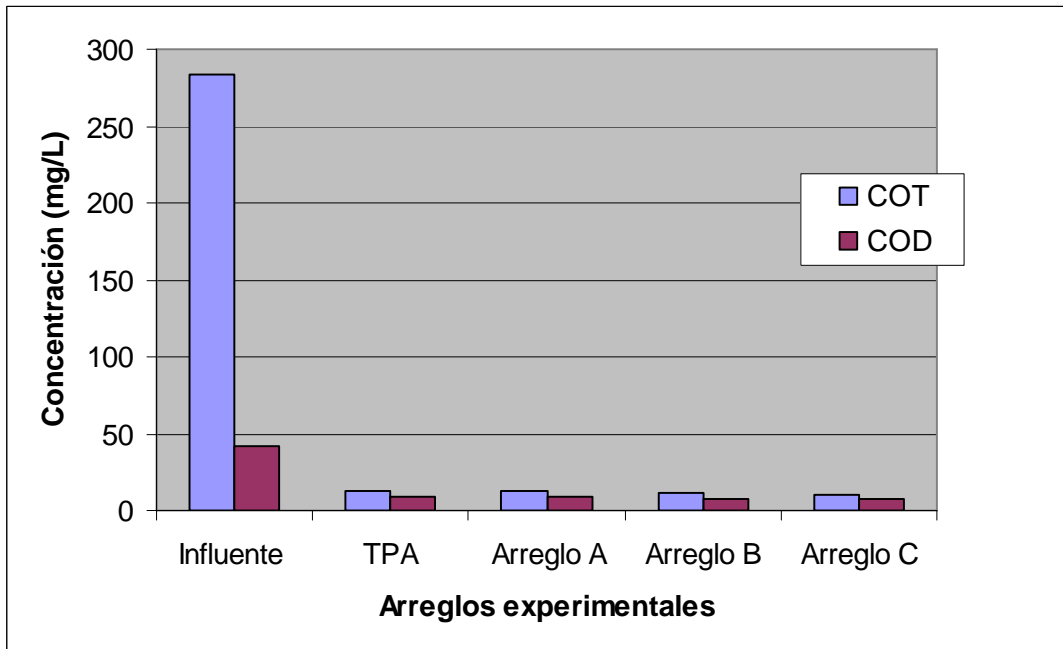


Figura 7.5 Remoción del material orgánico en las diferentes tratamientos aplicados.

Como lo muestra la figura 7.5 no hay cambios significativos en la remoción de material orgánico en los diferentes arreglos experimentales de tratamiento aplicados. En arreglo A, donde no se adiciona ozono, el material orgánico es el mismo que resulta del TPA y en los dos arreglos donde tiene participación del ozono la cantidad de COT y de COD disminuye ligeramente. Esto se atribuye de acuerdo a la literatura a que el ozono con bajas dosis y tiempos cortos de contacto, solo modifica la estructura de la materia orgánica. Por otra parte con dosis altas ( $47\text{mg O}_3/\text{L}$ ) y tiempos de contacto altos (30 min), el ozono puede oxidar la materia orgánica hasta  $\text{CO}_2$  y disminuir el contenido de esta en el agua (Mohammad *et al.*, 2007; Selcuk *et al.*, 2007).

### 7.5 Efecto de ozono en la formación de trihalometanos

El carbono orgánico total (COT) y el carbono orgánico disuelto (COD) como ya se menciono con anterioridad fueron utilizados para estimar en forma general el contenido o la concentración de materia orgánica durante el tratamiento de ozono. En la figura 7.6 se muestra que en el arreglo A se produjo la mayor formación de THMT, asimismo se muestra que los arreglos B y C los cuales tienen las mismas condiciones de operación solo se diferencian por la dosis de ozono previas a la desinfección con NaClO, en el arreglo B se emplea una dosis de 5 mgO<sub>3</sub>/L y en el arreglo C una dosis de 10 mgO<sub>3</sub>/L. Como se puede notar al aumentar la dosis de ozono, la formación de THMT disminuye esto concuerda con lo descrito para agua superficial (Hua *et al.*, 2007). La ozonación de sustancias húmicas originan la disminución de formación de subproductos, y en particular la de trihalometanos (Reckhow *et al.*,1984). Tal efecto se debe a que el ozono reacciona con los mismos centros activos que sufren el ataque del cloro, inactivando por tanto dichos centros reactivos frente a la cloración.

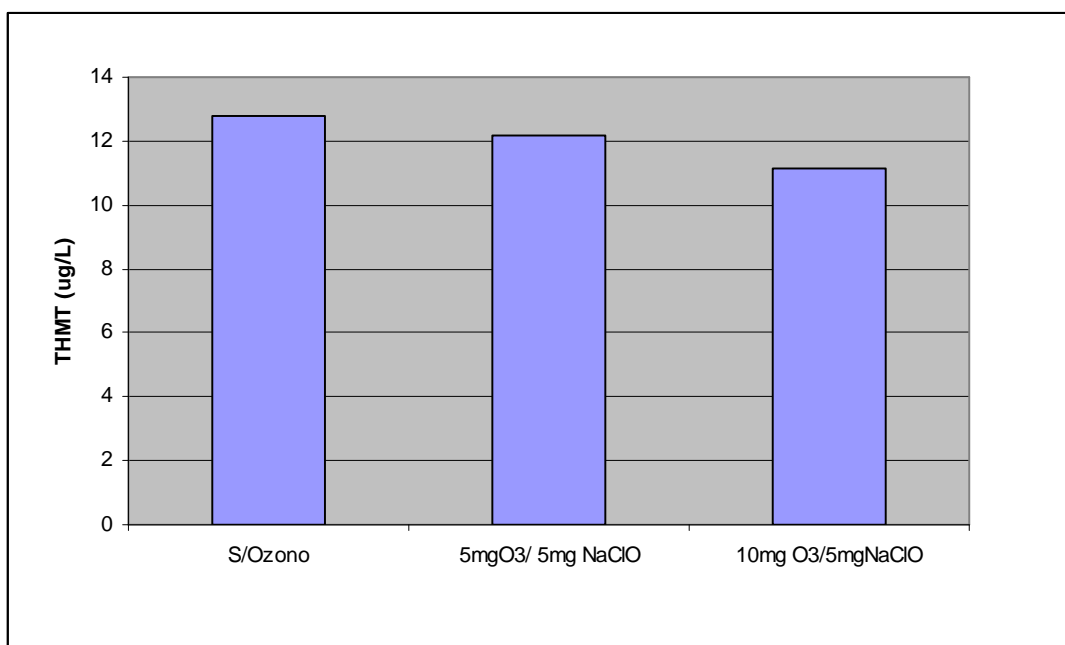


Figura 7.6 Efecto oxidante del ozono en la formación de THMT.

## 7.6 Efecto del cloro residual en agua residual

La dosis de cloro empleada en aguas residuales es otro de los factores que influyen en la formación de THMT, ya que se debe de contar con una dosis que asegure los valores normados para coliformes fecales y tener en cuenta el cloro residual para evitar recontaminación.

Como ya hemos mencionado en México no existen normas que recomienden límites para este parámetro. La NOM-127-SSA1-1994, la cual establece valores de cloro residual entre 0.2 y 1.5 mg/L. Como se puede observar en la tabla 7.4 aparecen valores de cloro libre residual tras el periodo de cloración en los tres arreglos y además de que los valores están dentro de los límites que marca la norma antes mencionada.

En la tabla 7.4 puede notarse que un incremento en las dosis de cloro favorece la formación de THMT, particularmente la de cloroformo.

Tabla 7.4 Influencia de la dosis de cloro (mg/L) en la formación de Trihalometanos ( $\mu\text{g/L}$ ).

Arreglo experimental	Dosis de cloro(mg/L)	$\text{CHCl}_3$	$\text{CHBrCl}_2$	$\text{CHBr}_2\text{Cl}$	$\text{CHBr}_3$	THMT	Cloro libre residual
Arreglo A	10	18.4	>0.1	0.32	0.81	19.5	0.8
Arreglo B	5	11.9	>0.1	>0.1	0.30	12.2	0.26
Arreglo C	5	11.2	>0.1	>0.1	0.27	11.5	0.20



### 7.7 Efecto del tiempo de reacción en agua residual

La mayoría de los principales subproductos se forman rápidamente durante tiempos de contacto cortos, sin embargo, estos siguen formándose a menor velocidad en tiempos prolongados en tanto exista cloro residual disponible. La figura 7.7 muestra la influencia del tiempo de contacto (cloro- agua) sobre la generación de THMT. En dicha figura se observa que la formación de THMT disminuye en promedio 20% en los diferentes arreglos experimentales a medida que pasa el tiempo de reacción. Esto se puede atribuir a que su formación es baja ó que se pueden estar perdiendo por volatilización debido a su bajo peso molecular, contrario a lo que pasa en efluentes de agua residual con bajo contenido de nitrógeno amoniacal (0.17-0.62) mg/L, con tiempos de reacción de 120 minutos y dosis de cloro de 10 mg/L, donde la formación aumenta aproximadamente el 60 % (Koukouraki *et al.*, 2003). Otros estudios en agua para consumo humano reportan que la formación de THMs es muy rápida durante las primeras 24 horas de reacción, y luego disminuyen progresivamente hasta alcanzar un valor asintótico debido a la baja concentración de iones bromuro (Rodríguez *et al.*, 2003). Es importante mencionar que estos diferentes comportamientos de formación de THMs en función del tiempo, depende fundamentalmente de la naturaleza de la materia orgánica precursora y de las condiciones de cloración.

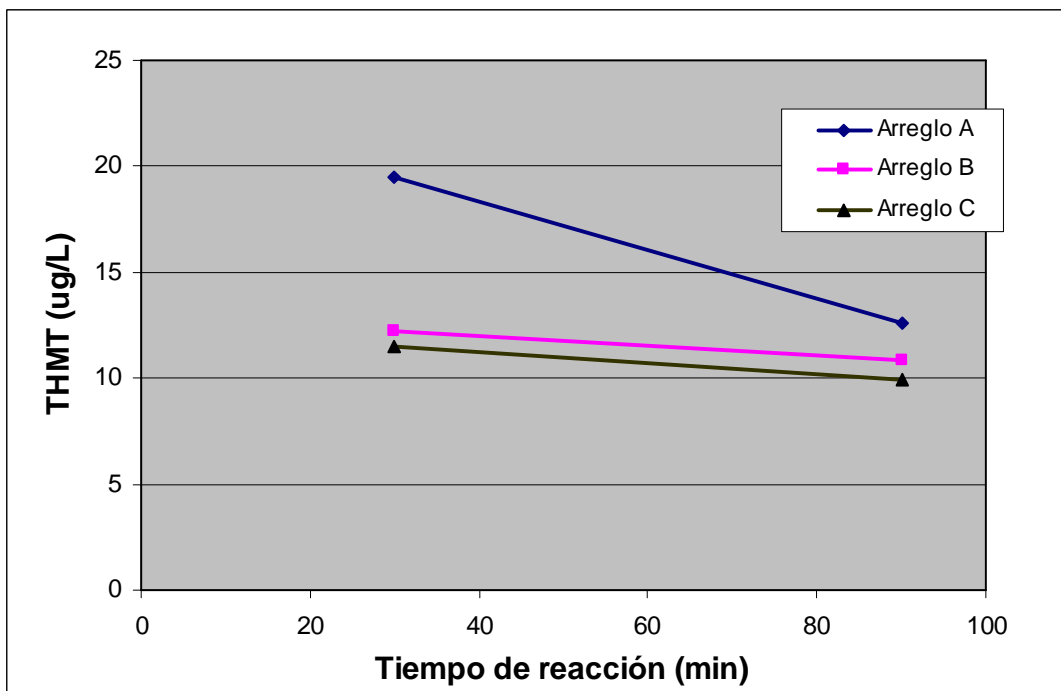


Figura 7.7 Efecto la formación de THMT con el tiempo de reacción.

### 7.8 Relación de material orgánico y dosis de ozono

Uno de los objetivos planteados fue determinar la relación entre el contenido de materia orgánica medida como COT y COD y, la dosis de ozono requerida para el control de la formación de THMs. Como se puede observar en la tabla 7.5 de acuerdo a nuestros resultados no hay relación entre el contenido de materia orgánica (COT y COD) y las dosis de ozono empleadas para cada uno de los experimentos estudiados en la formación de THMT.

Tabla 7.5 Relación entre el contenido de materia orgánica y la dosis de ozono.

Arreglo dosis de ozono	Dosis de O <sub>3</sub> mg/L	Relación O <sub>3</sub> /COD	Relación O <sub>3</sub> /COD	THMT (μg/L)
(TPAO <sub>3</sub> )+O <sub>3</sub> +NaClO	5	0.4	0.6	12.2
(TPAO <sub>3</sub> )+O <sub>3</sub> +NaClO	10	0.8	1	11.5

## 7.9 Resumen de resultados

El objetivo de este estudio, tiene como finalidad determinar las dosis óptimas para la mejorar el proceso tratamiento primario avanzado más cloro mediante la aplicación de ozono en la formación de compuestos orgánicos halogenados para su reuso agrícola.

Partiendo de un reciente estudio (Campos *et al.*, 2007), sobre tratamiento primario avanzado pre-ozonado con un alto grado de eficiencia, se probaron en el laboratorio los tres arreglos experimentales (antes descritos), para analizar esencialmente el efecto del ozono en la formación de compuestos orgánicos halogenados principalmente los Trihalometanos y así establecer la mejora del tratamiento primario avanzado para uso agrícola.

Los niveles de trihalometanos detectados en las aguas residuales desinfectadas (11.5-19.5), se encontraron por debajo de los límites establecidos por la legislación mexicana actual de (200  $\mu\text{m/L}$ ), para el agua potable de consumo público NOM-127-SSA1-1994.

De acuerdo a los resultados obtenidos, se puede concluir que la ausencia de trihalometanos después del proceso de cloración, con 30 y 90 minutos de tiempo de contacto en los diferentes arreglos experimentales, a pesar de el elevado contenido en materia orgánica, radica en que el agua residual contiene un alto valor de Nitrógeno amoniacal (17.55-28.96mg/L) (Matamoros *et al.*, 2007), el cual reacciona con el cloro promoviendo la formación de cloraminas, a diferencia de agua potable con valores bajos de nitrógeno amoniacal de (0.11-0.24 mg/L) (Chen *et al.*, 2008).

Para los tres esquemas experimentales, el que mejor resultado en la disminución de la formación de THMT fue el Arreglo C que empleó una dosis de 10 mg/L de ozono y 5 mg/L de NaOCl como desinfectante, se puede decir entonces que la disminución se debe al efecto de la dosis de ozono ya que el Arreglo B se analizo bajo las mismas condiciones solo que con 5 mg/L ozono.

## 8. CONCLUSIONES

- La cloración de agua residual para fines de reúso agrícola, bajo condiciones de tratamiento evaluadas, resultaron con baja formación de THMT, el cloroformo fue el compuesto más abundante de los cuatro subproductos en los todos los arreglos ensayados. La concentración de THMT observadas no se excedió de los límites de calidad establecidos para agua potable. Esto coincide con otros estudios reportados sobre efluentes similares donde obtienen concentraciones bajas de THMs.
- La concentración de THMs totales cuantificada en el efluente de tratamiento (19.5mg/L) no excede los límites de calidad que reporta la normatividad mexicana para agua potable (200mg/L).
- El nitrógeno amoniacal presente en el influente es un factor que puede estar condicionando la baja concentración de THM totales.
- Se puede concluir que el ozono aplicado en el tratamiento de agua residual puede disminuir la formación de sustancias precursoras que dan origen a la formación de THMs.
- Con dosis de 5 y 10 mg O<sub>3</sub>/L, se disminuyó en 3 y 7% la formación de THMs totales respectivamente, obteniéndose valores en efluente de 12.2 y 11.5 mg/L.
- Con la aplicación de ozono se puede lograr una disminución del 7% en la formación de estos compuestos, esto porque se está adicionando dosis de cloro bajas y la formación de THMs en agua residual depende principalmente de cloro residual libre, sin olvidar la materia orgánica y nitrógeno amoniacal entre otros factores.
- Los resultados indican que el efluente que se obtiene del tratamiento primario avanzado disminuyó un 35% la cantidad de THMT que contenía originalmente el influente. También se observa que el tipo de influente de la planta de tratamiento cerro de la estrella es capaz de formar THMs, compuestos que tienen un efecto perjudicial en la salud humana.
- El ozono en dosis bajas ayuda a mejoras los parámetros fisicoquímicos, importantes en el tratamiento de agua residual como turbiedad, COT, COD dando lugar a aguas tratadas de mayor calidad.

- Este estudio soporta que la desinfección de agua tratada usada para la agricultura resulta baja en concentración de THMs. El uso del ozono en el tratamiento puede ser utilizado para controlar la formación de THMs. La presencia significativa de concentraciones de nitrógeno amoniacal garantiza la prevención de la formación de THM totales.
- Finalmente debido a que el agua es una mezcla compleja de materia orgánica y compuestos en general, dará origen a la formación de diversos subproductos durante la cloración es por ello que resulta necesario profundizar en la formación de otros subproductos de desinfección y otros contaminantes que se forman en mayor proporción que los THMs durante el proceso de desinfección.

## 9. BIBLIOGRAFIA

Bosé P., Reckhow A. D., (2007). The effect of ozonation on natural organic matter removal by alim coagulation. *Water Research*. 41, 1516-1524

Bader H, Hoiné J. (1981) Determination de ozone in water by of indigo method . *Water Research* 15, 89-112.

Cáceres, L.O. (1990) Desinfección del agua. *Ministerio de salud*. 1, 147-325

Campos R.A.E., Orta de Velásquez y Valencia R.M.N. (2007). The use of ozone during ATP of wastewater for its reuse in agriculture: an approach to enhance coagulation, disinfection and crop productivities.

Cantor KP, Hoover R, Hartge P, Mason TJ Silverman DT, Bladder Cancer, Drinking Water Source, and Tap Water Consumption: A Case-Control Study. *J Natl Cancer Inst* 1987; 79: 1269-1279.

CONAGUA. Inventario nacional de plantas municipales de potabilización y de tratamiento de aguas residuales en operación. Diciembre de 2007

Cho, D.H., Kong, S.H., Oh, S.G. (2003) Analysis of trihalomethanes in drinking water using headspace-SPME technique with gas chromatography. *Water Res*. 37, 402-408.

Cragle DL, Shy CM, Struba RJ, Siff EJ, A casecontrol study of colon cancer and water chlorination in North Carolina. In: Jolley RL, ed. *Water chlorination chemistry, environmental impact and health effects*. Chelsea (MI): Lewis Publishers, 1985:153-9

Dytczak A.M., Londry L. Kathleen., Siegrist H., Oleszkiewicz A., Jan A. O. (2007) Ozonation reduces sludge production and improves denitrification. *Wat. Res*. 41:543-550.

Environmental Protection Agency (EPA). Folleto informativo de tecnología de aguas residuales. (1999a) “Desinfección con cloro”. Septiembre.

Environmental Protection Agency (EPA). Folleto informativo de tecnología de aguas residuales. (1999b) “Desinfección con luz ultravioleta”. Septiembre.

Environmental Protection Agency (EPA). Folleto informativo de tecnología de aguas residuales. (1999c) “Desinfección con ozono”. Septiembre.

Environmental Protection Agency (EPA 1999) *Wastewater Technology Fact Sheet, Ozone Disinfection*. Office of Water Washington. D.C. EPA 832-F-99-063.

Fantuzzi, G., Righi, E., Predieri, G., Ceppelli, G., Gobba, F., Aggazzotti, G. (2001) Occupational exposure to trihalomethanes in indoor swimming pools. *Sci. Total Environ.* 264, 257-265.

Fayyad, M.K., Al-Sheikh, A.M., (2001) Determination of N-chloramines in Aas-samra chlorinated wastewater and their effect on the disinfection process. *Water Res.* 35 (5), 1304–1310.

Harleman, R. (1992) Chemically Enhanced Primary Treatment for Municipal Wastewater, Flocculants, Coagulants and Precipitants for Drinking Water and Wastewater Treatment. Intertech Conference October 29-30. pp 1-18.

Hu, J.Y., Wang, Z.S., Ng, W.J., Ong, S.L. (1999). Disinfection by-products in water produced by ozonation and chlorination. *Environmental Monitoring and Assessment.* 59, 81-93.

Hua, G., David A. Reckhow., (2007). Comparison of disinfection byproduct formation from chlorine and alternative disinfectants. *Water Reseach.* 41, 1667-1678.

IARC, 1999. (<http://monographs.iarc.fr/htdocs/indexes/vol52index.html>), accessed at March 2006.

Jiménez, B. (2001) La Contaminación Ambiental en México: causas efectos y tecnología apropiada. Limusa, Colegio de Ingenieros Ambientales de México, A.C., Instituto de Ingeniería de la UNAM y FEMISCA, México, 204-282

Jiménez, B., Martínez, M., Vaca, M. (1993) Alum recovery and wastewater sludge stabilization with sulfuric acid. *Water Res.* 56(8), 133-141.

Keime, M.P. (2002) Esquema innovador para el tratamiento de aguas negras y su reuso en México XXVIII Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental Cancun. México, 27 al 31 de octubre pp. 1-7 (In Spanish)

Kim, H.C., Yu, M.J., (2005) Characterization of natural organic matter in conventional water treatment processes for selection of treatment processes focused on DBPs control. *Water Res.*, 39, 4779-4789.

Kleiser G. Frimmel F. H. (2000) Removal of precursors for disinfection by-products (DBPs)-differences between ozone- and OH radical-induced oxidation. *Sci. Total Environ.* 256, 1-9.

Koukouraki, E., Diamadopoulou, E., (2003). Modelling the formation of THM (trihalomethanes) during chlorination of treated municipal wastewater. *Water Sci. Technol. Water Supply* 3 (4), 277–284.

- Lara, G. A., Sánchez, U. J. E., Segovia, G. E., Sanz, M. A., (2008) Critical comparison of automated purge and trap and solid-phase microextraction for routine determination of volatile organic compounds in drinking waters by GC-MS. *Talanta* 74, 1455-1462.
- Langlais, B., Reckhow, D.A., Brink, D.R. (1991) *Ozone in water treatment. Application and Engineering*, (Chelsea, MI: Lewis Publisher Inc. USA). 1-569
- Lee, J. E., Jin, B.S., Cho, S.H., Han, S.H., Joo, O.S., Jung, K.D. (2005) Catalytic Ozonation of Humic Acids with Fe/MgO. *Hangdang-dong. Korean J. Chem. Eng.* 22 (4), 536-540.
- Leer de, E.W.B., Erkelens, C., de Galan, L., 1990. The influence of organic nitrogen compounds on the production of organochlorine compounds in the chlorination of humic materials. In: Jolley, R.L., Condie, L.W., Johnson, J.D., Katz, S., Minear, R.A., Mattice,
- Levine, A., Asano, T., (2004) Recovering sustainable water from wastewater. *Environ. Sci. Technol.* 38, 201A-208A.
- Luong, T.V., Peters, C.J., Perry, R., (1982) Influence of bromide and ammonium of trihalomethanes under water-treatment conditions. *Environ. Sci. Technol.* 16, 473-479.
- Manitoba, W.S., 2005. *Chlorine and Alternative Disinfectants Guidance Manual*. Winnipeg Man, (3-1) – (3-9).
- Matamoros, V., Mujeriego, R., Bayona, M.P. (2007). Trihalomethane occurrence in chlorinated reclaimed water at full-scale wastewater treatment plants in NE Spain. *Water Res.* 41, 3337-3344.
- Mohammad A. Alsheyab, Aurelio H. Muñoz. (2007) Comparative study of ozone and  $MnO_2/O_3$  effects on the elimination of TOC and COD of raw water at the Valmayor station. *Desalination* 207, 179-189
- Navalon S. Mercedes A. García H.(2008). Carbohydrates as trihalomethanes precursors. Influence of pH and the presence of CIL and BrL on trihalomethane formation potential. *Science & Engineering*. 1-11
- NOM-001-SEMARNAT-1996. Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales (Official Mexican Standard NOM-001-SEMARNAT-1997. This establishes the maximum limits permissible for contaminants in wastewater discharges to water and national resources). January 6<sup>th</sup>, 1997. México. *Diario Oficial de la Federación*, DOF, 67-81.
- NOM-127-SSA1-1994, Establece los límites máximos permisibles para uso y consumo humano-límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización".
- Nikolaou, A.D., Lekkas, T.D. (2001) The role of natural organic matter during formation of chlorination by-products: a review. *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* 29, 63-77.



Organización Mundial de la Salud. (1996) Developing Human Healthrelated Chemical Guidelines for Reclaimed Water and Sewage Sludge Applications in Agriculture.

Orta de Velásquez, M.T., Altamirano Corro, J.M., Monje Ramírez. (1998) Improvement of wastewater coagulation using ozone. *Science & Engineering*. 20, 151-162.

Orta, V.M.N., Rojas, V., Reales, P.A.C. (2006) Evaluation of phytotoxic elements, trace elements and nutrients in s standardized crop plant, irrigated with raw wastewater treated by APT and ozone. *Water Res.*, 54(11-12), 165-173.

Panagiota, P. Nigel, J.D., (2002) Ozonation of Municipal Wastewater Effluents. *Water Res.*, 74, 569-574. *Practical Manual of waster Chemistry*. Haoser, B. A., Lewis Publishers, Inc 1996.

Raub, L., Amrhein C. and Matsumoto M. (2000) The effect of ozonated irrigation water on soil physical and chemical properties. *Ozone Science & Engineering*. 23, 65-76.

Rebhun M, Manka J. (1971) Classification of organics in secondary effluent. *Environmental Science and Technology* 5(7), 606-609.

Rice, G.R., Bollyky, J.L., Lacy, J.W. (1986) Analytical Aspects of Ozone Treatment of Water and Wastewater. 1, 15-50.

Reckhow, D.A., Singer, P.C., 1984. The removal of organic halide precursors by preozonation and alum coagulation. *J. Am. Water Works Assoc.* 76 (4), 151.

Rodríguez Vidal F. J., (2003) Procesos de potabilización del agua e influencia del tratamiento avanzado de ozonación., 65-89

Rojas-Valencia, M. T. Orta de Velasquez, N. Garcia Ramirez; M.Martínez-Zamudio and Víctor Franco. "Removal of microorganisms present in lettuces and soil irrigated with treated wastewaters". *Memorias del International Conference Environmental, Industrial and Applied microbiology*. March 15-18<sup>th</sup> 2005, Badajoz, Spain

Rojas, V.M.N. (2002). Avances en la desinfección de aguas residuales para eliminar huevos de helmintos y otros microorganismos. *Ingeniería Sanitaria y Ambiental*. AIDIS Argentina. Enero / Febrero pp. 67-74.

RRQDW Regulation Respecting the Quality of Drinking Water. Gouvernement du Quebec, (2001). [Publicationsduquebec.gouv.qc.ca/dynamicSearch/telecharge.php?type=3&file=/Q\\_2/Q2RI8\\_1\\_1 A.htm](http://Publicationsduquebec.gouv.qc.ca/dynamicSearch/telecharge.php?type=3&file=/Q_2/Q2RI8_1_1_A.htm)

San Juan, P. M., Carrillo, J.D., Tena, M.T., (2007). Fibre selection based on an overall analytical feature comparison for the solid-phase microextraction of trihalomethanes from drinking water. *Journal of Chromatography A*, 1139 27-35.

Sánchez, Z.A.(2008). Efectos de los trihalometanos sobre la salud. *Higiene y Sanidad Ambiental*, 8: 280-290.

Selcuk, H., Vitosoglu, Y., Ozaydin, S. and Bekbolet, M. (2005) Optimization of ozone and coagulation processes for bromate control in Istanbul drinking waters. *Desalination*, 176, 211–217.

Selcuk H., Rizzob L., Nikolaouc N.A., Meric S., Belgiorno V. and Bekbolet M. (2007) DBPs formation and toxicity monitoring in different origin water treated by ozone and alum/PAC coagulation. *Desalination* 210, 31–43

Singer, C.P., Chang, S.D. (1989) Impact of Ozone on the Removal of Particles, TOC, and THM Precursors. 1, 32-40.

Standar Methods for the Examination of Water and Wastewater (1992). 17th end, American Public Health Association/American Water Works Association/ Water Environment Federation, Washington, DC, USA.

Sydney, M.G., Lance, A.W., Patrick, J. C., Donald, V. K. and Marielle, C B. Effect of Water Temperature on Dermal Exposure to Cloroform. *Environmental Health Perspectives*. Volume 106, Number 6, June 1998.

Tobiason J.E., Reckhow D.A., Edzwald J.K. (1995) Effects of ozonation on optimal coagulant dosing in drinking water treatment, *Aqua*. 44 (3), 142–150.

Uyak, V., Toroz, I., Meric- , S., (2005). Monitoring and modelling of trihalomethanes (THMs) for a water treatment plant in Istanbul. *Desalination* 176, 91–101.

Wigle DT, Mao Y, Semenciw r, Smith MH, Toft P. Contaminants in drinking water and cancer risks in Canadian cities. *Can J Public Health* 1986; 77: 335-342.

White, C.G. Handbook of Chlorination and Alternative Disinfectants. (1999). In: Waster, water and health in hot climates. R.Feachem, M. McGarry and D. Mara.(ed). John Wiley & Sons. New York.

Xu Xu and Clifford, P. Weisel. Dermal uptake of chloroform and haloketones during bathing. *Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology* (2005) 15, 289-296.

Yan, M., Wang, D., Shi, B., Wang, M., Yan, Y. (2007). Effect of pre-ozonation on optimized coagulation of a typical North China source water. *Chemosphere*. 69, 1695-1702.

Yang, X., Shang, Ch., Huang, J.-Ch., (2005). DBP formation in breakpoint chlorination of wastewater. *Water Res*. 39, 4755–4767