

Tratamiento de efluentes industriales de naturaleza recalcitrante usando ozono, peróxido de hidrógeno y radiación ultravioleta

Treatment of industrial effluents of recalcitrant nature using ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation

Tatiana Rodriguez^{1,2} Diego Botelho², Eduardo Cleto²*

¹Programa de Ingeniería Civil, Facultad de Ingeniería, Universidad Militar Nueva Granada. Carrera 11 N.º 101-80, Bogotá, Colombia

²Departamento de Hidráulica e Saneamento, Escola de Engenharia de São Carlos (EESC) / São Carlos –SP, Alameda das hortênsias, 800. Código Postal 13566-533. Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, Brasil.

(Recibido el 5 de diciembre de 2007. Aceptado el 9 de mayo de 2008)

Resumen

En la actualidad diversas industrias presentan elevado potencial contaminante debido a que sus procesos productivos generan grandes volúmenes de efluentes de naturaleza refractaria. Estos efluentes son problemáticos, principalmente, por la presencia de compuestos recalcitrantes que son perjudiciales en plantas de tratamiento de aguas residuales (PTARs) que solo utilizan sistemas biológicos. Los procesos biológicos, generalmente, no remueven compuestos refractarios. Inclusive, en la mayoría de los casos, altas concentraciones de estos pueden inhibir el rendimiento o ser tóxicos para la biota que es responsable de la remoción de los contaminantes. Los Procesos Oxidativos Avanzados (POA) representan una alternativa tecnológica con un gran potencial para el tratamiento de efluentes de naturaleza recalcitrante. En este artículo se hace una revisión bibliográfica sobre la aplicación de procesos oxidativos avanzados: Ozono (O₃), peróxido de hidrogeno (H₂O₂) y radiación ultravioleta (UV) para el tratamiento de efluentes industriales de naturaleza recalcitrante.

----- *Palabras clave:* POA, ozono, peróxido de hidrogeno, radiación ultravioleta, efluente recalcitrante.

* Autor de correspondencia: teléfono: + 551 + 63 + 306 95 39, fax: + 551 + 6 3 + 373 95 50, correo electrónico: trodri@umng.edu.co (T. Chaparro).

Abstract

Currently diverse industries have high pollution potential because their productive processes generate great volumes of refractory effluents. These effluents are problematic, mainly due to the presence of recalcitrant compounds that are detrimental in wastewater treatment plants using biological systems in their processes. In general, biological treatments do not remove refractory elements. Also, in most cases these compounds can inhibit the yield or are toxic for biota responsible to remove the polluting agents. The Advanced Oxidative Processes (AOPs) represent a technological alternative with a great potential for treatment of no biodegradable effluents. In this paper a review of the use of advanced oxidatives processes: Ozone (O_3), peroxide of hydrogen (H_2O_2) and ultraviolet radiation (UV) is presented applied to the treatment of recalcitrant effluents.

----- *Keywords:* AOP, ozone, hydrogen peroxide, ultraviolet radiation, recalcitrant effluent.

Introducción

A pesar de la indiscutible importancia económica las industrias presentan problemas significativos de contaminación al ambiente. Algunas tipologías industriales, tales como: textil, papel y celulosa, química, farmacéutica, entre otras, generan grandes volúmenes de efluentes de naturaleza principalmente refractaria. Además de que estos efluentes se reconocen por la capacidad de aumentar la cantidad de sustancias tóxicas lanzadas en los cuerpos de agua, afectando los ecosistemas acuáticos, [1-4]. Algunos efluentes industriales son ricos en materia orgánica disuelta, de la cual una parte es de difícil degradación y permanece reminescente después del tratamiento por procesos biológicos. Por ejemplo, en industrias de celulosa los efluentes son altamente coloridos, debido principalmente a la presencia de lignina residual y compuestos organoclorados (reconocidos recalcitrantes) [5]. Un estudio reciente confirma que diferentes compuestos organoclorados están presentes en la composición de los efluentes de blanqueamiento de la pasta celulósica, entre los cuales se pueden citar: clorofenol, clorobenceno, cloroguaicol, dibenzofurano y dibenzodioxinas [6]. Según los mismos autores, los organoclorados se dividen en: alto peso molecular

(HMW) y bajo peso molecular (LMW). Los compuestos de bajo peso molecular son los principales responsables por los efectos de mutagenicidad y bioacumulación, debido a su característica hidrofóbica y por la facilidad de penetrar en las membranas celulares de los seres vivos. Sin embargo, los componentes de HMW son, generalmente inactivos biológicamente y tienen poca contribución en la toxicidad y mutagenicidad. De esta forma, la presencia de organoclorados en los efluentes es preocupante debido a los grandes riesgos en términos de mutagénicos, cancerígenos y tóxicos provocados al ecosistema acuático. En función de este panorama, el vertimiento de efluentes industriales que contienen compuestos biorefractarios y organoclorados se ha convertido en un asunto de relevancia actual, debido principalmente a: recalcitrancia para la degradación biológica, toxicidad para las especies acuáticas, genotoxicidad y potencialidad de acumularse en los organismos [7]. Ciertos estudios, indicaron correlación positiva entre materia orgánica disuelta reminescente en los efluentes de la industria de celulosa y la toxicidad ejercida sobre los organismos acuáticos [4, 6]. La figura 1 ilustra, de forma general, los principales métodos de tratamiento de efluentes utilizados por las industrias [7].

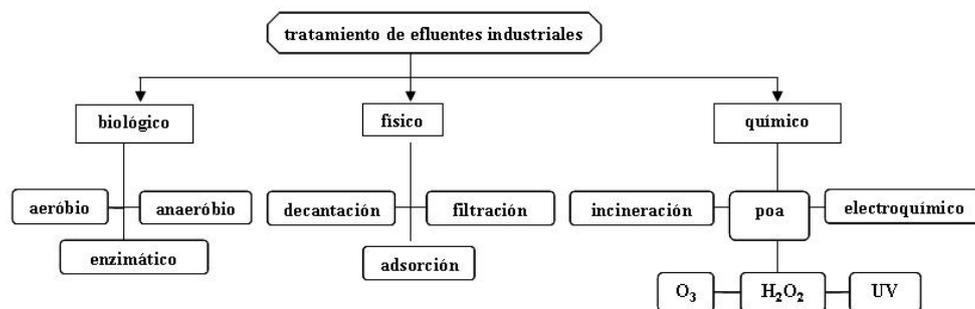


Figura 1 Clases de tratamiento de efluentes industriales [7]

En el tratamiento físico-químico (coagulación, floculación, adsorción en carbón activado y membranas, entre otros), utilizado usualmente en las industrias textiles para remoción de color de los efluentes, existe solamente transferencia de fases de los poluentes y colorantes, sin resolver esencialmente el problema, [8]. En las plantas de tra-

tamiento de aguas residuales (PTARs) que utilizan sistemas biológicos, la presencia de compuestos recalcitrantes se convierte en un factor perjudicial. De manera general, las plantas de tratamiento de efluentes operadas en las industrias consiguen atender los valores de vertimientos correspondientes a la materia orgánica biodegradable medida

como DBO_5 ; sin embargo, los valores relativos a DQO (demanda química de oxígeno) y color resultan más difíciles de cumplir. Los procesos biológicos generalmente no remueven elementos recalcitrantes y consiguen bajas reducciones de DQO y/o CO_d (carbono orgánico disuelto). Inclusive, en la mayoría de los casos, concentraciones altas de estos compuestos biorefractarios pueden inhibir el rendimiento y ser tóxicos para la biota responsable por la remoción de los contaminantes, con diversas consecuencias y efectos negativos a los ecosistemas acuáticos, [9, 1]. De esta forma, los efluentes industriales que poseen compuestos recalcitrantes presentan un desafío para los sistemas de tratamiento biológico. Por los costos relativamente más bajos, muchas industrias, aún optan por el tratamiento de los efluentes basado en procesos biológicos que permiten obtener eficiencias razonables [7]. El costo unitario para implementar tratamientos biológicos es menor de 5 dólares por m^3 de efluente, mientras que para los procesos oxidativos avanzados (tratamiento químico), el costo es mayor a 10 dólares por m^3 de efluente, [9]. Por esta razón, surge la necesidad de combinar procesos químicos y biológicos para un adecuado tratamiento de los efluentes. La integración entre tratamiento biológico y químico se presenta con

especial importancia en la práctica de la ingeniería química-sanitaria, principalmente desde el punto de vista económico para incrementar la tratabilidad de los efluentes biorefractarios. Debido a la necesidad de tratamientos más eficientes de los efluentes industriales, con el fin de cumplir con los valores límites exigidos por la legislación ambiental cada vez más exigente, se han desarrollado nuevas tecnologías durante las últimas décadas. Entre las tecnologías más promisorias se encuentran los denominados procesos oxidativos avanzados (POA). Los POA se basan en la generación de radicales hidroxilos (OH^\bullet). Esta especie es altamente oxidante y no selectiva que puede promover la degradación de varios compuestos contaminantes en pocos minutos [10]. Incluso, los radicales OH^\bullet pueden modificar la estructura química de compuestos orgánicos recalcitrantes convirtiéndolos en compuestos más simples, de menor masa molecular, menos tóxicos a los microorganismos y, consecuentemente, más biodegradables [11, 12]. Después del flúor, el radical libre OH^\bullet es el oxidante con mayor potencial de oxidación [10]. Los principales aspectos positivos y negativos del uso de los procesos oxidativos avanzados en el tratamiento de efluentes se presentan en la Tabla 1 [13].

Tabla 1 Principales aspectos positivos y negativos en la utilización de los procesos oxidativos avanzados para el tratamiento de efluentes [13]

<i>Aspectos positivos</i>	<i>Aspectos negativos</i>
No transfieren de fase los contaminantes (como ocurre en las técnicas de membranas, carbón activado, entre otras), pero si transforman químicamente los compuestos.	Pueden formar subproductos de reacciones indeseables en algunos casos.
Poseen potencial para transformar productos refractarios en compuestos biodegradables.	Necesitan, en algunos procesos, de tiempos de reacción grandes.
Usualmente no hay generación de lodo.	Los costos de inversión y operación pueden ser elevados.
Pueden proporcionar mineralización completa de algunos contaminantes.	Es necesario mando de obra especializada.
En algunos casos, consumen menos energía que otros métodos (por ejemplo, en comparación con la incineración).	

Los procesos oxidativos avanzados se presentan como una excelente opción para el tratamiento de efluentes industriales, pues permiten la remoción y/o modificación de los compuestos recalcitrantes en constituyentes más biodegradables [14]. La remoción de color, parámetro de difícil reducción por tratamientos convencionales, se consigue aplicando esta tecnología. Las macromoléculas orgánicas, tales como los polímeros solubles, poseen grandes dimensiones para penetrar en las paredes de las células, razón que impide la oxidación biológica de estos compuestos [14]. Mientras que, el tratamiento químico puede oxidar y quebrar estas grandes moléculas orgánicas, convirtiéndolas en compuestos intermediarios menores, esto es, (cadenas pequeñas de ácidos orgánicos) que son capaces de penetrar en las células y ser fáciles de biodegradar. La velocidad de oxidación biológica generalmente se aumenta en función de la disminución del tamaño molecular de los compuestos. Algunos trabajos han mostrado que diferentes POAs pueden oxidar parcialmente varios tipos de compuestos refractarios, aumentando la relación DBO_5/DQO y/o la tasa de utilización de oxígeno propiciando, consecuentemente, una mejor tratabilidad biológica de los efluentes [9, 15-18]. Los POA se clasifican como: homogéneos (catalizador - sustrato formando una única fase), y heterogéneos (catalizador - sustrato en estado líquido y sólido, formando un sistema de dos fases) [19]. En este artículo se abordarán algunos POAs homogéneos: ozono, peróxido de hidrógeno y la combinación de estos procesos con radiación ultravioleta.

Ozono

El ozono es un gas incoloro, de olor fuerte, con alto poder oxidante ($E_0=2,08V$), es la forma triatómica del oxígeno y en fase acuosa se descompone rápidamente a oxígeno y especies radicales. [20]. El primer trabajo utilizando ozono como desinfectante fue hecho por De Mertens en 1886; sin embargo, solamente hasta 1973, durante el primer Simposio Internacional en Ozono realizado en Washington, se usó la terminología "Tecnologías de Oxidación Avanzadas". En este trabajo se utilizó la combinación de ozono y ra-

diación ultravioleta para oxidar complejos de cianeto [19]. El ozono ha sido estudiado varios años atrás principalmente en tratamiento de agua para abastecimiento; sin embargo, dada su reconocida capacidad de oxidar compuestos de difícil tratabilidad, su utilización en diferentes efluentes industriales esta siendo cada vez más citada en la literatura. En varios trabajos [19-23] reportan por ejemplo, su aplicación en el tratamiento de los efluentes industriales de la industria de papel y celulosa. Azbar *et. al* [24] trabajaron en la degradación de algunos compuestos presentes en efluentes de la industria textil. Además, también se ha utilizado para remoción de algunos pesticidas y compuestos fenólicos presentes en trazas [25-27]. Los mecanismos que influyen durante la oxidación con ozono dependen en la mayoría de los casos del pH de la solución, así, para condiciones ácidas la oxidación directa se presenta con ozono molecular, mientras que, para condiciones básicas o combinación con UV y/o peróxido de hidrógeno predomina la oxidación debida al radical hidroxilo $OH\cdot$ (mecanismo fundamental cuando el propósito de la utilización del ozono es la oxidación o la conversión de compuestos recalcitrantes). En la figura 2 se observan los mecanismos descritos.

Para obtener resultados satisfactorios en el tratamiento, es necesario que el ozono se produzca continuamente en el lugar de la aplicación; sin embargo, esta recomendación representa la mayor desventaja del proceso debido a los altos costos que esto genera [29]. La aplicación de ozono favorece la remoción del color con eficiencias de remoción entre 95% y 97% tratando efluentes de la industria de pulpa y papel [1]; sin embargo, en lo que se refiere a la reducción de demanda química de oxígeno (DQO) o carbono orgánico total (COT), las eficiencias no exceden usualmente 50 a 40%, respectivamente [30]. Por tanto, este comportamiento indica la importancia de aplicar ozono cuando el propósito es aumentar la biodegradabilidad de efluentes que contienen compuestos recalcitrantes, facilitando el tratamiento posterior con procesos biológicos, es decir, el ozono como oxidante parcial.

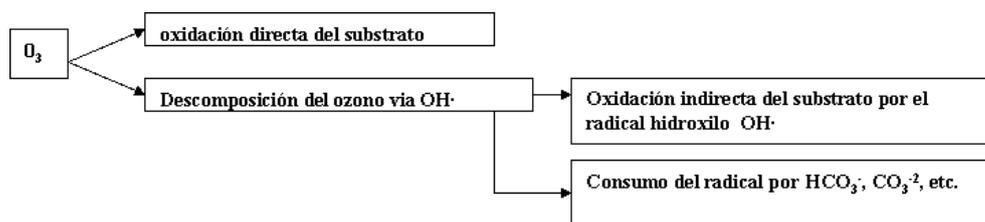
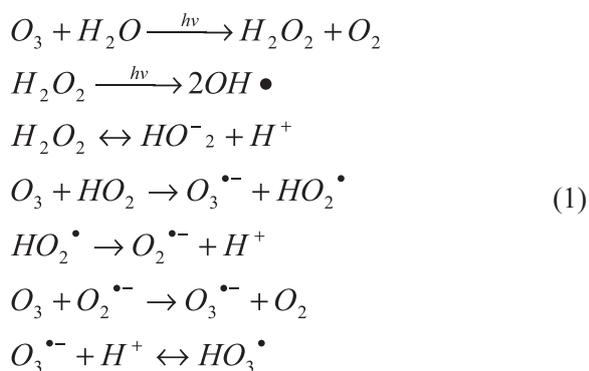


Figura 2 Mecanismos de descomposición del ozono [28]

Combinación O_3/UV

La combinación ozono/radiación ultravioleta al igual que el ozono, busca en la mayoría de los casos para este tipo de industrias contribuir con el aumento de la capacidad del efluente para ser tratado por procesos biológicos. En particular, la combinación O_3/UV es de especial interés por los diferentes procesos de degradación que coexisten: fotólisis directa, ozonización directa y oxidación por radicales hidroxilo que, generan reacciones rápidas y no selectivas. Las reacciones que involucran la producción del radical hidroxilo aplicando O_3/UV se presentan a continuación [30].



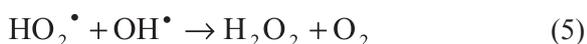
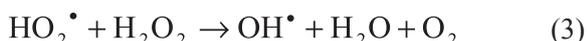
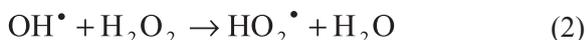
Se observa que la combinación ozono/ UV aumenta la producción del radical hidroxilo, comportamiento que puede favorecer la degradación no sólo de la materia orgánica biodegradable, sino también, de los compuestos recalcitrantes en comparación con los resultados que se obtienen cuando se aplica ozono o UV separadamente. Estudios recientes [31] afirman que debido a que el coeficiente de extinción del ozono ($3300 M^{-1} cm^{-1}$) en presencia de radiación de $253.7nm$ es supe-

rior a la del peróxido de hidrógeno en la mismas condiciones, en particular para degradar clorofenoles presentes en efluentes de la industria textil los resultados son satisfactorios; sin embargo, los mismos autores citando estudios realizados por Leitus *et. al*, reportan que esta efectividad sólo se presenta para casos particulares. Estudios realizados con efluentes de una PTAR de una industria textil que contiene principalmente compuestos polares no-biodegradables, encontraron que la aplicación de O_3 y O_3/UV influye en la generación de nuevos compuestos de mayor polaridad; sin embargo, se verificó que el aumento de la biodegradabilidad fue más significativa aplicando ozono que ozono en combinación con UV [32].

Peróxido de hidrógeno

El peróxido de hidrógeno se ha utilizado durante varios años para el tratamiento de efluentes industriales y de aguas potables, principalmente con el objetivo de remover materia orgánica [33]. El H_2O_2 es un oxidante versátil, superior al cloro, dióxido de cloro y permanganato de potasio. Tiene la capacidad de producir radicales hidroxilo via catálisis, bien sea en presencia o ausencia de radiación [34]. Tal como se menciono anteriormente, los radicales hidroxilo se consideran especies con mayor energía para degradar compuestos recalcitrantes. La característica selectiva del peróxido de hidrógeno favorece su uso en diferentes aplicaciones. Simplemente ajustando factores como el pH, temperatura, dosis, tiempo de reacción, adición de catalizadores, el H_2O_2 puede oxidar compuestos orgánicos complejos en compuestos menores, menos tóxicos y mas biodegradables, razones para convertir esta aplicación en una solución atractiva para tratamiento

de efluentes industriales. Es importante resaltar que el exceso en la aplicación del peróxido de hidrogeno y altas concentraciones de radicales $\text{OH}\cdot$ origina reacciones competitivas que producen efectos inhibitorios en la degradación de los compuestos. Estos efectos se pueden verificar en trabajos reportados en la literatura [35, 36] cuando el peróxido de hidrogeno esta en exceso, actúa capturando los radicales hidroxilo. Las siguientes ecuaciones presentan la posibilidad de recombinación de los radicales [37].



Se verifica que en las ecuaciones 2 y 5 hay consumo del radical hidroxilo, lo que conduce a una disminución del poder oxidativo del proceso. El H_2O_2 captura los radicales reactivos hidroxilo formando un radical menos reactivo, el $\text{HO}_2\cdot$. Así, debe tenerse en cuenta la necesidad de determinar correctamente las dosis óptimas aplicadas de H_2O_2 para que no se presenten efectos negativos en la eficiencia de degradación de los contaminantes [38]. Otro problema en la aplicación del peróxido de hidrógeno en el tratamiento de efluentes se refiere a la baja velocidad de degradación frente a algunas sustancias complejas [39]. Por esta razón, se recomienda combinar el H_2O_2 con otros oxidantes (tratamiento híbrido con O_3 y/o UV), de esta forma favorecer el aumento en la eficiencia de degradación de los compuestos.

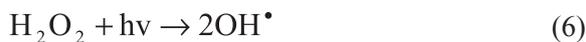
Radiación Ultravioleta

El espectro ultravioleta se puede dividir en cuatro bandas: UV-A (315 a 400 nm); UV-B (280 a 315 nm), UV-C (200 a 280 nm) y UV-vacío (40 a 200 nm). Las más utilizadas con fines ambientales son UV-A y UV-C [40]. La luz ultravioleta actúa mediante la interacción con las moléculas presentes en el medio líquido provocando en la mayoría de los casos, una ruptura de los enlaces

químicos. Para que la fotólisis ocurra (disociación) es necesario la absorción de un fotón por la molécula y además que la energía del fotón exceda la energía del enlace que se quiere destruir. Debido a la propiedad intrínseca de promover disociación entre las moléculas, la aplicación de la radiación UV individualmente se prueba en algunos trabajos. Sin embargo, hay poca mineralización de los compuestos químicos estudiados, incluso cuando se tienen tiempos de aplicación de radiación relativamente largos [41]. De esta forma, se están estudiando combinaciones entre agentes oxidantes químicos y radiación UV, debido a que algunos procesos oxidativos se consideran lentos en la generación de radicales $\text{OH}\cdot$. Con estas combinaciones, generalmente, se obtienen mejores eficiencias de reducción cuando se comparan con tratamientos individuales, esto se verifica en diferentes trabajos citados en la literatura [36, 38, 39].

Combinación $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$

El proceso combinado $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ tiene la capacidad de acelerar la generación de radicales $\text{OH}\cdot$ que son capaces de transformar diversos compuestos orgánicos tóxicos/recalcitrantes en productos más biodegradables y menos peligrosos, proporcionando, de esta forma, mejoras para la tratabilidad de los efluentes industriales [12]. El mecanismo ocurre por la acción de la radiación emitida por las lámparas UV (con longitudes de onda menores de 400 nm) que son capaces de fotolizar las moléculas de H_2O_2 [8]. El Fotoclivaje (rompimiento) del peróxido de hidrogeno puede en algunas situaciones, llevar a la oxidación parcial de compuestos recalcitrantes en elementos más biodegradables, mejorando la eficiencia en un posterior tratamiento biológico. El mecanismo propuesto para la fotólisis del H_2O_2 es el rompimiento de la molécula por fotones produciendo dos radicales $\text{OH}\cdot$, tal como se observa en la Ec.(6).



Generalmente, se utilizan para la disociación del peróxido de hidrogeno lámparas UV con emisión

máxima de 254 nm, debido a que la absorción del H_2O_2 alcanza su máximo a los 220 nm. Debe tomarse en consideración que las diferentes condiciones del medio tales como: pH, dosis de H_2O_2 , características del efluente, tiempo de exposición a la radiación UV, entre otras, pueden interferir durante la aplicación del H_2O_2/UV en el tratamiento de los efluentes [42]. Por ejemplo, en relación con el pH, en algunas aplicaciones con H_2O_2/UV , se recomienda adicionar ácido para disminuirlo y trabajar en la franja de 2,5 a 3,5. De esta forma, se tendrían alteraciones en el equilibrio ácido carbónico – bicarbonato-carbonato, desfavoreciendo la formación más ácida, H_2CO_3 . Este equilibrio es

importante, porque los iones carbonato y bicarbonato son conocidos secuestradores de $OH\bullet$. Por otra parte, [41] afirman que la eficiencia del proceso H_2O_2/UV no varía significativamente para valores de pH inferiores a 8,0. El pH neutro corresponde a la franja efectiva de oxidación, contrario con lo expuesto en diferentes trabajos [42, 9] donde se indica que el aumento del pH puede incluso mejorar la reducción de algunos parámetros químicos, tales como, color, y COT.

En las tablas 2-4 se presentan los resultados de diferentes trabajos reportados en la literatura sobre aplicación de H_2O_2/UV , O_3 y O_3/UV en efluentes recalcitrantes.

Tabla 2 Diferentes trabajos relacionados con la aplicación de H_2O_2/UV en efluentes recalcitrantes

<i>Referencia</i>	<i>Efluente estudiado</i>	<i>Condiciones experimentales</i>	<i>Principales resultados</i>
[41]	Efluentes del proceso de blanqueamiento de una industria de celulosa y papel.	$H_2O_2 = 2584, 8126$ y 11526 mg L^{-1} pH = 2,18 a 11,15 UV = 0 a 180 min Lamp. Hg media presión	En las mismas condiciones operacionales, el aumento del pH influyó más que la radiación UV en la remoción del color de los efluentes. Esto se explica por la mayor presencia de compuestos cromóforos de fácil degradación a pH básicos. Se verificó que la constante de decoloración aumento en función del pH, contribuyendo favorablemente en el aumento de la velocidad de reacción.
[42]	Efluentes industriales de destilería [DQO entre $750-3000 \text{ mg L}^{-1}$] y procesamiento de tomates [DQO entre $250-960 \text{ mg L}^{-1}$]	$H_2O_2 = 0$ a 34000 mg L^{-1} pH = 3,0-5,0 (destilería); 6,0-7,5 (tomates) UV = 0 a 120 min Lamp. Hg baja presión (254 nm)	Considerando los efluentes de destilería se verificó: (a) Solamente la acción de la UV no fue efectiva para la remoción de DQO: (b) El H_2O_2/UV no fue eficiente para valores altos de DQO (3000 mg/L), presentando cierta degradación solamente en efluentes diluidos (DQO = 850 mg L^{-1} / Reducción = 38% aplicando $3400 \text{ mg H}_2O_2 \text{ L}^{-1}$). En los efluentes de procesamiento de tomates, se verificó: (a) La aplicación de UV mostró alguna degradación, una vez que a mayor concentración inicial de DQO mayor la velocidad de degradación (DQO = 927 mg L^{-1} / reducción=18%; DQO = 105 mg L^{-1} / reducción=4%); (b) Con H_2O_2/UV se obtuvo una reducción de DQO de 23% después de 120 minutos aplicando $3400 \text{ mg H}_2O_2 \text{ L}^{-1}$.

Referencia	Efluente estudiado	Condiciones experimentales	Principales resultados
[35]	Colorante (Remazol Negro-B) [36 mg L ⁻¹]	H ₂ O ₂ = 0 a 1326 mg L ⁻¹ UV = 0 a 20 min Lamp. presión (200 a 300 mm Hg)	La degradación del colorante aumentó, hasta cierto punto, tanto por el aumento en la concentración del H ₂ O ₂ como por el aumento de la tasa de fotólisis. Después de este punto, la eficiencia de degradación disminuyó. Una relación de 14 mg H ₂ O ₂ L ⁻¹ /mg colorante L ⁻¹ fue la más efectiva en la degradación del compuesto.
[43]	Dos mezclas de surfactantes: Barquat y Bardac [1000 mg DQO L ⁻¹]	H ₂ O ₂ = 1000 mg L ⁻¹ pH = 8,0 UV = 0, 30 y 120 min Lamp. Hg baja presión (254 mm Hg)	La aplicación de H ₂ O ₂ /UV provocó modificaciones positivas en la estructura química de la mezcla con Barquat, se aumentó la biodegradabilidad. Este comportamiento se verificó por la remoción de DQO(entre 20 e 30%) y por el mejor desempeño que se presentó en un posterior tratamiento biológico utilizando efluentes sintéticos pre-tratados químicamente. Los tiempos de radiación probados (30 e 120 min) presentaron resultados. En relación a la solución Bardac, el proceso combinado H ₂ O ₂ /UV no fue eficiente para aumentar la biodegradabilidad.
[36]	Solución de fenol [40 a 500 mg L ⁻¹]	0 a 500 moles de H ₂ O ₂ / moles de fenol pH = 6 a 7 UV = 0 a 20 min baja presión (90% con 254 mm Hg)	La combinación H ₂ O ₂ /UV aumentó significativamente la degradación del fenol con relación a la fotólisis directa. Para una degradación efectiva del compuesto se encontró que la franja óptima corresponde a: 100 - 250 H ₂ O ₂ /fenol. Sin embargo, cuando se probaron valores fuera de la franja, se verificó una disminución en la eficiencia. Se observó que la reacción del H ₂ O ₂ /UV con fenol no sigue una reacción de pseudo-primer orden como lo aseguraban algunos investigadores, pues el aumento de la concentración inicial de fenol también afectó la constante de velocidad.
[44]	Efluente secundario de industria textil. [DQO = 168 mg L ⁻¹ ; Cor = 420 ADMI units]	H ₂ O ₂ = 0 a 748 mg L ⁻¹ pH = 7,2 UV = 0 a 40,8 min baja presión (254 mm Hg)	Se obtuvieron eficiencias de remoción de DQO de aproximadamente 90% aplicando 561 mg L ⁻¹ de H ₂ O ₂ con 40,8 minutos de exposición a la radiación UV. El color se removió con mayor rapidez en comparación con la DQO, mientras que con 6,8 y 20,4 minutos se obtuvo 90% y total remoción (aprox. 100%) de color, respectivamente, aplicando 561 mg H ₂ O ₂ L ⁻¹ . No hubo diferencia representativa aplicando 374 e 561 mg H ₂ O ₂ L ⁻¹ en la remoción del color, considerando de esta forma, la primera dosis como óptima. Se evidenció mejor eficiencia del tratamiento químico cuando todo el H ₂ O ₂ era adicionado al inicio del experimento en relación a la adición del H ₂ O ₂ en cuatro etapas.

<i>Referencia</i>	<i>Efluente estudiado</i>	<i>Condiciones experimentales</i>	<i>Principales resultados</i>
[8]	Colorante azul reactivo 19 (R 19) [100 mg L ⁻¹]	H ₂ O ₂ = 0 a 816 mg L ⁻¹ pH = neutro UV = 0 a 47 min / Tiempo de reacción = 0 a 3 horas Lamp. Hg 65W (254 mm Hg)	La utilización de los procesos H ₂ O ₂ y UV individualmente no fue eficiente para degradar el colorante R19. El proceso combinado H ₂ O ₂ /UV mostró ser eficaz, presentando degradación total del colorante junto con la reducción del 91% de la DQO aplicándose una dosis de 500 mg H ₂ O ₂ L ⁻¹ . Sin embargo, el tratamiento alcanzó esta eficiencia solamente después de 3 horas de reacción.
[9]	Compuesto recalcitrante tetrahidrofurano (THF). [100 mg L ⁻¹]	1, 2, 4 y 5 moles H ₂ O ₂ / moles TOC pH = 4,0 a 11,0 UV = 0 a 60 min baja presión	Se concluye que el H ₂ O ₂ /UV utilizado como pretratamiento de un reactor biológico con bajas dosis de H ₂ O ₂ (1 mol/mol COT), provoca aumentos significativos en la biodegradabilidad del efluente. Una vez que el POA se propone para tratamiento terciario, la dosis óptima del peróxido aumenta a 4 moles de H ₂ O ₂ por mol de COT. En general el aumento de pH favoreció la reducción del COT.
[29]	Efluentes del tratamiento biológico de una industria de celulosa y papel. [DQO = 400 mg L ⁻¹ ; COT = 110 mg L ⁻¹ ; AOX=1,94 mg L ⁻¹]	H ₂ O ₂ = 170 a 3400 mg L ⁻¹ pH = 3,0; 7,0 y 11,0 UV = 30 min presión (254 mm Hg)	Con una dosis constante de H ₂ O ₂ de 1700 mg L ⁻¹ y variando el pH, se verificó el aumento porcentual en la remoción del color (de 12 para 41%) junto al aumento del pH. Sin embargo, las remociones de COT y AOX no se afectaron. En un segundo estudio, con pH fijo de 11,0 y variando la dosis de H ₂ O ₂ , el porcentaje de remoción de COT aumentó hasta una dosis óptima de 1700 mg H ₂ O ₂ L ⁻¹ (remociones obtenidas: 11% de COT y 18,5% AOX), la eficiencia de remoción decreció cuando se aumentó la dosis H ₂ O ₂ por encima del valor óptimo.

Tabla 3 Diferentes trabajos relacionados con la aplicación de O₃ en efluentes recalcitrantes

<i>Referencia</i>	<i>Efluente estudiado</i>	<i>Condiciones experimentales</i>	<i>Principales resultados</i>
[23]	Efluentes del proceso de blanqueamiento de una industria de celulosa y papel.	Dosis O ₃ = 50 – 250 mgL ⁻¹ Producción de O ₃ = 3 – 20 mg.min ⁻¹ pH= 7	Se comprobó que el empleo de ozono como pretratamiento de un reactor biológico es efectivo, principalmente debido al aumento de la biodegradabilidad del efluente, comprobada mediante el aumento de la DBO junto con la disminución de la DQO. Se observa la posibilidad de toxicidad en el efluente después de la aplicación de ozono, esto aun es asunto de discusión.

<i>Referencia</i>	<i>Efluente estudiado</i>	<i>Condiciones experimentales</i>	<i>Principales resultados</i>
[21]	Efluentes de la industria de pulpa (efluente alcalino). [DQO = 1586.3 ±48.0 mg L ⁻¹ ; COT = 700.5±9.5 mg L ⁻¹ ; Cor=1542.3 C.U, DBO= 282.2 ± 2.2 mg L ⁻¹]	Dosis O ₃ = 0,7 – 0,8 mg.ml ⁻¹ pH= 11 Caudal de O ₃ = 185-280 ml.min ⁻¹ Tiempo de reacción= 120 min	Se escogió el efluente alcalino para realizar los experimentos debido a la contribución significativa de compuestos de alto peso molecular (HMW). Los HMW son los mayores contribuyentes de los compuestos refractarios. La aplicación del ozono influye satisfactoriamente aumentando la biodegradabilidad del efluente. Hubo transformación de HWM a LWM.
[29]	Efluentes secundarios de una industria de pulpa y papel. [DQO = 400 mg L ⁻¹ ; COT = 110 mg L ⁻¹ ; AOX=1,94 mg L ⁻¹]	Producción de O ₃ = 4,7 – 11,9 g.h ⁻¹ pH= 3 – 11 Tiempo de reacción = 30 min	Se obtuvieron eficiencias de reducción de COT y color de 29 y 91% respectivamente a pH=7, sobre los AOX la ozonización incrementó la reducción de 62% hasta 82% cuando la producción se aumentó de 4,7 para 11,9 g.h ⁻¹ .
[22]	Derivados de la lignina presentes en efluentes de la industria de papel y celulosa. (n-alcanos, ácidos grasos, ester)	Caudal de O ₃ =1,0 – 4,0 L.min ⁻¹ Producción de O ₃ = 20 – 150 mg.min ⁻¹	Se observan resultados similares a los estudios ya citados, la remoción de color fue superior a 90%, y la biodegradabilidad medida como DBO/DQO, aumentó de 0,10 a 0,32 cuando el caudal de ozono fue de 4,0 L.min ⁻¹ .

Tabla 4 Diferentes trabajos relacionados con la aplicación de O₃/UV en efluentes recalcitrantes

<i>Referencia</i>	<i>Efluente estudiado</i>	<i>Condiciones experimentales</i>	<i>Principales resultados</i>
[3]	Agua residual sintética simulando efluentes de industria de papel y celulosa. [Cor= 165 UP, DQO= 2154mgO ₂ .L ⁻¹ , DBO=1050 mgO ₂ .L ⁻¹ , COT= 442 mgC.L ⁻¹ , COD= 392 mgC.L ⁻¹]	Dosis de O ₃ = 100 mg. L ⁻¹ pH = 7,38	Se comprobó que la aplicación de la combinación ozono + UV favorece el aumento de la biodegradabilidad. La aplicación solamente con ozono alcanzó completa decolorización del efluente en la dosis escogida.

Referencia	Efluente estudiado	Condiciones experimentales	Principales resultados
[2]	[Fenol= 0,1 g.L ⁻¹ , COT= 8,01. 10 ⁻² gC.L ⁻¹]	Producción de O ₃ = 7,86. 10 ⁻³ g. min ⁻¹ pH = 3 - 12	Se observó que la aplicación del ozono +UV provocó completa desmineralización del fenol en una franja de pH de 3-12, con mejores resultados para la condición alcalina, este comportamiento es similar al que se obtuvo cuando se aplicó ozono. La combinación O ₃ /UV favorece además la reducción del fenol y la reducción de COT en 44,3%.
[45]	Precusores de la formación de THMs presentes en el efluente de una PTAR (lodos activados) [THMFP= 110 - 210 ug.L ⁻¹ , DOC= 4.5-7.8 mg.L ⁻¹ , NH ₄ -N=13 - 28 mg.L ⁻¹]	Caudal de O ₃ = 100 ml.min ⁻¹ Dosis de O ₃ = 3.4 mg O ₃ .L ⁻¹ Tiempo de reacción = 30 min pH= 6,5 - 7,6	Fue posible observar que la aplicación de ozono no fue efectiva para mineralizar precursores de THMs, sin embargo, los resultados indicaron que se favorece la formación de compuestos biodegradables durante el tiempo de reacción escogido. Con la aplicación de ozono + UV los resultados fueron positivos en la franja de pH propuesta, tanto para mineralización de precursores de THMs como para formación de compuestos biodegradables.

Con base en estos resultados, se resalta que la integración de POA con otros tratamientos (físicos y/o biológicos), parece ser una alternativa interesante desde el punto de vista técnico y económico. Varios autores [46, 47] resaltan la importancia de utilizar POA como pretratamiento y/o postratamiento en sistemas que utilizan lodos activados. Gommers *et. al* [48] proponen integrar ozono con un bioreactor de membrana tratando efluentes de la industria de papel y celulosa. Concluyen que, el tratamiento biológico anaerobio que existe en la fábrica no es suficiente para alcanzar los valores de DQO exigidos por la normatividad; mientras que, el bioreactor con membrana integrado a una columna de ozonización presenta reducciones considerables y favorables de este parámetro. Mobius *et. al* [49] en estudios realizados con efluentes de la industria de papel, reportan reducciones de 60% de DQO utilizando 0,4 -1,0 g O₃/ DQO_{eliminada}, integrando lodos activados + ozono + biofiltro. Resaltan además que los costos de operación en función del tamaño de la planta y del tipo de agua residual tratada están entre €

0,05 a 0,2 €/m³ de efluente tratado. A pesar de los progresos, el uso de los POA continúa siendo más aplicado en proyectos piloto y/o escala de laboratorio. Aplicaciones en diferentes industrias aún no exploradas junto al estudio de los costos para su implementación en escala real, decidirán el futuro de estos procesos [50].

Conclusiones

La utilización de procesos oxidativos avanzados con ozono, peróxido de hidrógeno y radiación ultravioleta para el tratamiento de efluentes industriales que contienen compuestos recalcitrantes representa una oportunidad para aumentar el grado de biodegradabilidad y alcanzar reducciones significativas de color. El uso de procesos biológicos en serie resultaría beneficioso para completar y/o mejorar la degradación de los compuestos remanentes, además de permitir cumplir con los estándares de calidad de la legislación ambiental cada vez más exigentes. Sin embargo, el alto consumo de energía y la posibilidad de ge-

nerar intermediarios que sean más agresivos al medio ambiente que los compuestos originales, continúa siendo su mayor desventaja, así como también el mayor reto a superar. De esta forma se deben realizar más estudios para determinar las implicaciones de la aplicación de procesos oxidativos en aspectos tales como, toxicidad, mutagenicidad, genotoxicidad, carcinogenicidad generada en los efluentes tratados. Igualmente, se requieren estudios económicos para analizar la relación beneficio /costo y consecuentemente la viabilidad económica para su aplicación a escala práctica.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Fundação de Amparo à pesquisa do Estrado de São Paulo (FADESP) por el apoyo financiero.

Referencias

1. D. Pokhrel, T. Viraraghavan. "Treatment of Pulp and Paper Mill Wastewater—A Review". *Science of the Total Environment*. Vol. 333. 2004. pp. 37-58.
2. N. Koprivanac, H. Kusic, A. Bozic. "Minimization of Organic Pollutant Content in Aqueous Solution by means of AOPs: UV- and Ozone-Based Technologies". *Chemical Engineering Journal*. Vol.123. 2006. pp.127-137.
3. S. Ledakowicz, M Soleck, R. Zylla. "Biodegradation, Decolourisation and Detoxification of Textile wastewater enhanced by Advanced Oxidation Processes". *Journal of Biotechnology*. Vol. 89. 2001. pp. 175-184.
4. D. T. Sponza. "Application of Toxicity Tests Into Discharges of the Pulp-Paper Industry in Turkey". *Ecotoxicology and Environmental Safety*. Vol. 54. 2003. pp. 74-86.
5. E. Almeida, M. R. Assaline, M. A.Rosa. "Tratamento de Efluentes Industriais por Processos Oxidativos na presença de ozônio". *Química Nova*. Vol. 27. 2004. pp. 818-824.
6. D. V. Savant, R. L. Abdul-Rahman, D. R. Ranade. "Anaerobic Degradation of Adsorbable Organic Halides (AOX) from Pulp and Paper Industry Wastewater". *Bioresource Technology*. Vol. 97. 2006. pp. 1092-1104.
7. R. S. Freire, R. Pelegriane, L. F. Kubota, N. Duran. "Novas Tendências para o Tratamento de Resíduos Industriais Contendo Espécies Organocloradas". *Química Nova*. Vol. 23. 2000. pp. 504-511.
8. R. N. Araújo. *Degradação do Corante Azul Reativo 19 usando UV, H₂O₂, UV/H₂O₂, Fenton e Foto-fenton. Aplicação em Efluentes Têxteis*. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Campinas. Campinas. Setembro. 2002. pp. 14 -121.
9. C. B. C. Raj, H. L. Quen. "Advanced Oxidation Process for Wastewater Treatment: Optimization of UV/H₂O₂ process through statistical technique". *Chemical Engineering Science*. Vol. 60. 2005. pp. 5305-5311.
10. C. P. Huang, C. Dong, Z. Tang. "Advanced Chemical Oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment". *Waste Management*. Vol.13. 1993. pp.361-377.
11. A. Marco, S. Esplugas, G. Saum. "How and Why Combine Chemical and Biological Process for Wastewater Treatment". *Water Science and Technology*. Vol. 35. 1997. pp. 321-327.
12. P. R. Gogate, A. B. Pandit. "A Review of Imperative Technologies for Wastewater Treatment II: Hybrid Methods". *Advances in Environment Research*. Vol. 8. 2004. pp. 553-597.
13. M. Polezi. *Aplicação de Processo Oxidativo Avançado (H₂O₂/UV) no Efluente de uma ETE para fins de reuso*. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Campinas. Campinas. SP. 2003. pp.13-27.
14. A. Mantzavinos, E. Psillakis. "Review Enhancement of Biodegradability of Industrial Wastewaters by Chemical Oxidation pre-treatment". *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. Vol. 79. 2004. pp. 431-454.
15. A. R. Bowers, P. Gaddipati, P. W. J. Eckenfelder, R. M. Monsen. "Treatment of Toxic or Refractory Wastewaters with Hydrogen Peroxide". *Water Science and Technology*. Vol. 21. 1989. pp. 477-486.
16. J. Bandara, C. Pulgarin, P. Peringer, J. Kiwi. "Chemical (photo-activated) Coupled Biological Homogeneous Degradation of p-nitro-o-toluene-sulfonic acid in flow reactor". *Journal of Photochemistry and Photobiology A. Chemistry*. Vol. 111. 1997. pp. 253-263.
17. M. C. Yeber, J. Rodríguez, J. Freer, J. Baeza, N. Durán, H. D. Mansilla. "Advanced Oxidation of Pulp Mill Bleaching Wastewater". *Chemosphere*. Vol. 39. 1999. pp.1679-1688.

18. T. Momenti. *Processo Anaeróbio Conjugado com Processos Oxidativos Avançados (POA) no Tratamento dos Efluentes do Processo Industrial de Branqueamento da Polpa Celulósica*. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP. 2006. pp.110-120.
19. C. P. Teixeira, W. F. Jardim. *Processos Oxidativos Avançados Conceitos Teóricos*. Caderno Temático. Universidade Estadual de Campinas. Campinas. SP. 2004. pp.1-83.
20. C. P. Teixeira, “Estudo Comparativo de Tipos Diferentes de Processos Oxidativos Avançados”. Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia Civil, Unicamp, Campinas, SP. 2002. pp. 7 -33.
21. M. Mohseni, L. Bijan. “Integrated Ozone and Biotreatment of Pulp Mill effluent and Changes in Biodegradability and Molecular Weight Distribution of Organic Compounds”. *Water Research*. Vol. 39. 2005. pp. 3763-3772.
22. T. Kreetachat, M. Damrongsri, V. Punsuwon, P.Vaithanomsat, C. Chiemchaisri, C. Chomsurin. “Effects of Ozonation Process on Lignin-derived Compounds in Pulp and Paper Mill Effluents”. *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 142. 2007. pp.250-257.
23. A. Mounteer, J. Mokfienski, F. Amorim. “Remoção de Matéria Orgânica Recalcitrante de Efluentes de Celulose Kraft de Branqueamento por Ozonólise”. *O Papel*. Vol. 66. 2005. pp. 64-70.
24. N. Azbar, T. Yonar, K. Kestioglu. “Comparison of Various Advanced Oxidation Processes and Chemical Treatment Methods for COD and Color Removal from a Polyester and Acetate Fiber Dyeing Effluent”. *Chemosphere*. Vol. 55. 2004. pp. 35-43.
25. J. Peral, M. I. Maldonado, S. Malato, L. A. Perez-Estrada, W. Gernjckic, I. Oeller, X. Domenech. “Partial Degradation of Five Pesticides and an Industrial Pollutant by Ozonation in a Pilot-Plant Scale Reactor”. *Journal of Hazardous Materials*. Vol. B138. 2006. pp. 363-369.
26. A. Lopez-Lopez, J. S. Pic, H. Debellefontaine. “Ozonation of Azo Dye in a Semi-batch reactor: A Determination of the Molecular and Radical Contributions”. *Chemosphere*. Vol. 66. 2007. pp. 2120-2126.
27. S. Esplugas, J. Gimenez, S. Contreras, E. Pascual, M. Rodríguez. “Comparison of different Advanced Oxidation Processes for Phenol Degradation”. *Water Research*. Vol. 36. 2002. pp. 1034-1042.
28. Environmental Protection Agency. *Alternative Disinfectants and Oxidations Guidance Manual*. 1999. pp. 346.
29. F. Kargi, E. C. Catalkaya. “Color, TOC and AOX removals from Pulp Mill Effluent by Advanced Oxidation Process: A comparative study”. *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 139. 2007. pp.244-253.
30. T. E. Agustina, H. M. Ang, V. K. Vareek. “A Review of Synergistic Effect of Photocatalysis and Ozonation on Wastewater Treatment”. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. Vol. 6. 2005. pp. 264-273.
31. M. Pera-Titus, V. Garcia-Molina, M. Baños, J. Gimenez, S. Esplugas. “Degradation of Chlorophenols by means of Advanced Oxidation Process: A General Review”. *Applied Catalysis B: Environmental*. Vol. 47. 2004. pp. 219-256.
32. H. F. R. Schoreder. “Non-Biodegradable Wastewater Compounds Treated by Ozone or Ozone/UV Conversion Monitoring by Substances Specific Analysis and Biototoxicity Testing”. *Water Science and Technology*. Vol. 33. 1996. pp.331-338.
33. US Peroxide. “Introduction to hydrogen peroxide. URL: <http://h2o2.com>. Consultada el 18 de Julio de 2006.
34. I. L. De Mattos, K. Antonelli, A. D. Braz, J. R. Fernandes. “Peróxido de Hidrogênio: Importância e Determinação”. *Quimica Nova*. Vol. 26. 2003. pp.373-380.
35. N. H. Ince. “Critical effect of Hydrogen Peroxide in Photochemical Dye Degradation”. *Water Research*. Vol. 33. 1999. pp. 1080-1084.
36. R. Alnaizy, A. Akgerman. “Advanced Oxidation of Phenolic Compounds”. *Advances in Environmental Research*. Vol. 4. 2000. pp. 233-244.
37. J. H. Baxendale, J. A. Wilson. “The Photolysis of Hydrogen Peroxide at high light intensities”. *Trans. Faraday Soc*. Vol. 53. 1956. pp.344-356.
38. T. L. Porto Dantas. “ Decomposicao de Peroxido de Hidrogenio em um Catalisador Hibrido e Oxidacao Avancada de Efluente Textil por Reagente Fenton Modificado” Dissertacao (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina, SC.2005.pp. 5-14.
39. F. J. Benitez, J. L. Acero, F. J. Real. “Degradation of Carbofuran by Using Ozone, UV Radiation and Advanced Oxidation Processes”. *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 89. 2002. pp.51-65.

40. J. Sobotka. "The Efficiency of Water Treatment and Disinfections by means of Ultraviolet Radiation". *Water Science and Technology*. Vol. 27. 1993. pp. 343-346.
41. C. Prat, M. Vicente, S. Esplugas. "Treatment of Bleaching Waters in the Paper Industry by Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation". *Water Research*. Vol. 22. 1988. pp. 663-668.
42. F. Beltran, J. M. Encinar, J. F. Gonzalez. "Industrial Wastewater Advanced Oxidation part 2. Ozone combined with Hydrogen Peroxide or UV radiation". *Water Research*. Vol. 31 .pp. 2415-2428.
43. C. D. Adams, J. J. Kuzhikannil. "Effects of H₂O₂/UV Preoxidation on the Aerobic Biodegradability of Quaternary Amine Surfactants". *Water Research*. Vol. 34. 2000. pp.668-672.
44. C. Liao, M. Lu, Y. Yang, L. Lu. "UV-Catalysed Hydrogen Peroxide Treatment of Textile Wasterwater". *Environmental Engineering Science*. Vol. 17. 2000. pp.9-18.
45. I. Kazuaki, W. Jian, W. Nishima. "Comparison of Ozonation and AOPs Combined with Biodegradation for Removal of THM precursors in Treated Sewage Effluents". *Water Science and Technology*. Vol. 38. 1998. pp. 179-186.
46. J. P. Scott, D. F. Ollis. " Integration of Chemical and Biological Oxidation Processes for Water treatment: Review and Recommendations". *Environmental Progress*. Vol. 14. 1995. pp.88-103.
47. F. B. Tabrizi, M. Mehravar. "Integration of Advanced Oxidation Technologies and Biological Processes: Recent Developments, Trends, and Advances". *Journal of Environmental Science and Health, Part A*. Vol. 39. 2004. pp. 3029-3081.
48. K. Gommers, H. De Wever, E. Brauns, K.Peys. "Recalcitrant COD Degradation by an Integrated System of Ozonation and Membrane Bioreactor". *Water Science and Technology*. Vol. 55. 2007. pp. 245-251.
49. C. H. Mobius, A. Helble. "Combined Ozonation and Biofilm Treatment for Reuse of Papermill Wastewaters". *Water Science and Technology*. Vol. 49. 2004. pp. 319-323.
50. A. Vogelpohl. " Applications of AOPs in Wastewater Treatment". *Water Science and Technology*. Vol. 55. 2007. pp. 207 -211.