

# TRATAMIENTOS CON OZONO



Informe emitido en  
Julio, 2015

# Índice

<b>1. INTRODUCCIÓN.</b>	<b>2</b>
<b>2. QUÉ ES EL OZONO. EQUIPOS INDUSTRIALES</b>	<b>3</b>
2.1. Ficha descriptiva .....	3
2.2. Caracterización .....	4
2.3. Mecanismo de acción .....	5
2.4. Espectro de acción .....	7
<b>3. EL OZONO COMO AGENTE BLANQUEANTE</b>	<b>8</b>
<b>4. NORMATIVA REFERENTE AL OZONO</b>	<b>9</b>
<b>5. DATOS TOXICOLÓGICOS</b>	<b>10</b>
<b>6.- BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>12</b>

# 1. Introducción

Los procesos que conlleva el **refino de azúcar** a fin de conseguir un producto de alta calidad, pasan por la decoloración del azúcar bruto, de color parduzco, normalmente mediante **dióxido de azufre**. El último jarabe debe asimismo clarificarse, para lo que se viene utilizando simplemente adsorbentes como carbón activado, de origen animal o vegetal. Sin embargo, no se consigue con esta técnica los **resultados deseados**.

La tecnología del **ozono**, poderoso agente oxidante, **resuelve** eficazmente los inconvenientes de **coloraciones indeseadas** en productos específicos. Los criterios de definición de **Puntos Críticos** y la metodología aplicada en cada caso a la solución del problema, pertenecen al “know-how” de **Cosemar Ozono**, y permiten resolver las dificultades inherentes a los procesos de blanqueamiento.

Este criterio industrial de venta de soluciones y aplicaciones, con seguimiento integral de la eficacia de la tecnología propuesta, es una característica diferencial de la División Industrial de Cosemar Ozono, dedicada al diseño, ejecución y supervisión de soluciones industriales, con el fin de obtener un producto final de calidad óptima.

## Riesgos

### 1. Contaminación biológica

Contaminación de materia prima en el procesado: incorporación al suelo, cinta y maquinaria de hongos y bacterias Contaminación cruzada , Coliformes, etc.

### 2. Contaminación química

Debida a compuestos procedentes de la materia prima, así como moléculas aromáticas que pueden interferir con los caracteres organolépticos del producto final.



## Consecuencias

### 1. Acortamiento de la vida media del producto

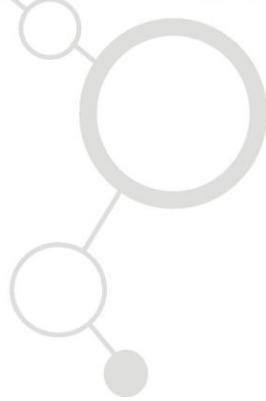
Debido a la presencia de microorganismos responsables de la putrefacción y enmohecimiento que, desde la superficie del producto, descomponen los alimentos.

### 2. Toxiinfecciones alimentarias

Entre las consecuencias más graves de la contaminación química o biológica de los alimentos, se encuentran las toxiinfecciones alimentarias.

### 3. Devaluación de imagen de marca

Además de los problemas humanos que acarrean las toxiinfecciones alimentarias, una vez determinado el foco de la intoxicación, las consecuencias económicas y de imagen son irreparables.



## 2. Qué es el Ozono. Equipos industriales

El ozono es un potente desinfectante utilizado desde hace décadas en muy diversos campos, tanto en agua como en aire.

La **eficacia del ozono** como biocida está de sobra probada, eliminando o impidiendo la multiplicación de los microorganismos responsables de la descomposición de alimentos; asimismo se utiliza ampliamente como degradante de efluentes de Industria Textil, debido a su gran capacidad **clarificante** del agua, incluso en los casos de tintes recalcitrantes. Su uso está regulado, hace ya tiempo en Europa y Estados Unidos, tanto en agua como en aire.

### 2.1. Ficha descriptiva del ozono

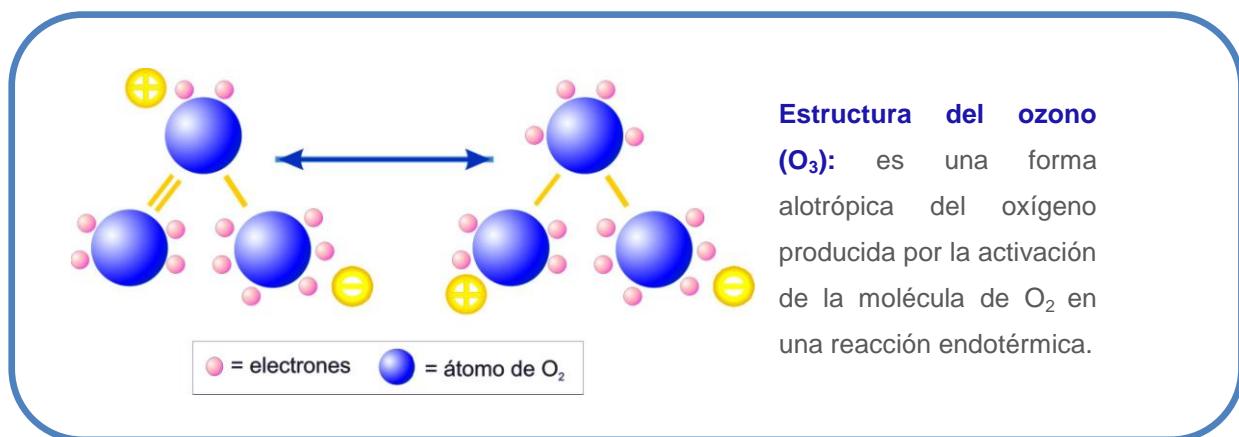
<b>Identificación</b>	
Nombre químico	ozono
Masa molecular relativa	48 g/L
Volumen molar	22,4 m <sup>3</sup> PTN/Kmol
Fórmula empírica	O <sub>3</sub>
Número de registro CAS	10028-15-6
Referencia EINECS	233-069-2
Densidad (gas)	2,144 g/L a 0°C
Densidad (líquido)	1,574 g/cm <sup>3</sup> a - 183°C
Temperatura de condensación a 100kPa	-112°C
Temperatura de fusión	-196°C
Punto de ebullición	-110,5°C
Punto de fusión	-251,4°C
Temperatura crítica	-12°C
Presión crítica	54 atms.
Densidad relativa frente al aire	1,3 veces más pesado que el aire
Inestable y susceptible de explosionar fácilmente	Líquido -112°C Sólido -192°C
Equivalencia	1 ppm = 2 mg/m <sup>3</sup>

## 2.2. Caracterización

El ozono es un compuesto formado por tres átomos de oxígeno, 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 aguas.

Se trata de un gas azul pálido e inestable, que a temperatura ambiente se caracteriza por un olor picante, perceptible a menudo durante las tormentas eléctricas, así como en la proximidad de equipos eléctricos, según evidenció el filósofo holandés Van Marun en el año 1785. A una temperatura de  $-112^{\circ}\text{C}$  condensa a un líquido azul intenso. En condiciones normales de presión y temperatura, el ozono es trece veces más soluble en agua que el oxígeno, pero debido a la mayor concentración de oxígeno en aire, éste se encuentra disuelto en el agua en mayor medida que el ozono.

La molécula presenta una estructura angular, con una longitud de enlace oxígeno-oxígeno de 1,28 Å; se puede representar de la siguiente manera:



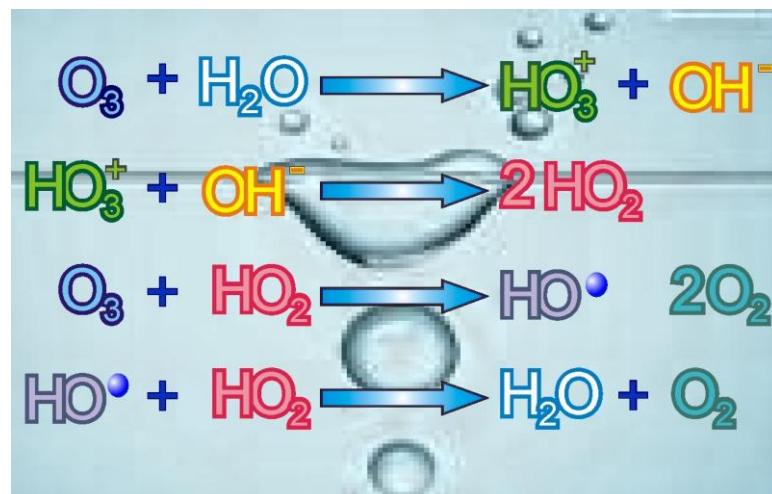
Debido a la inestabilidad del compuesto, en este tipo de aplicaciones, éste debe ser producido en el sitio de aplicación mediante unos generadores. El funcionamiento de estos aparatos es sencillo: pasan una corriente de oxígeno a través de dos electrodos. De esta manera, al aplicar un voltaje determinado, se provoca una corriente de electrones en el espacio delimitado por los electrodos, que es por el cual circula el gas. Estos electrones provocarán la disociación de las moléculas de oxígeno que posteriormente formarán el ozono.

## 2.3. Mecanismo de acción

Cuando este gas es inyectado en el **agua**, puede ejercer su poder oxidante mediante dos mecanismos de acción:

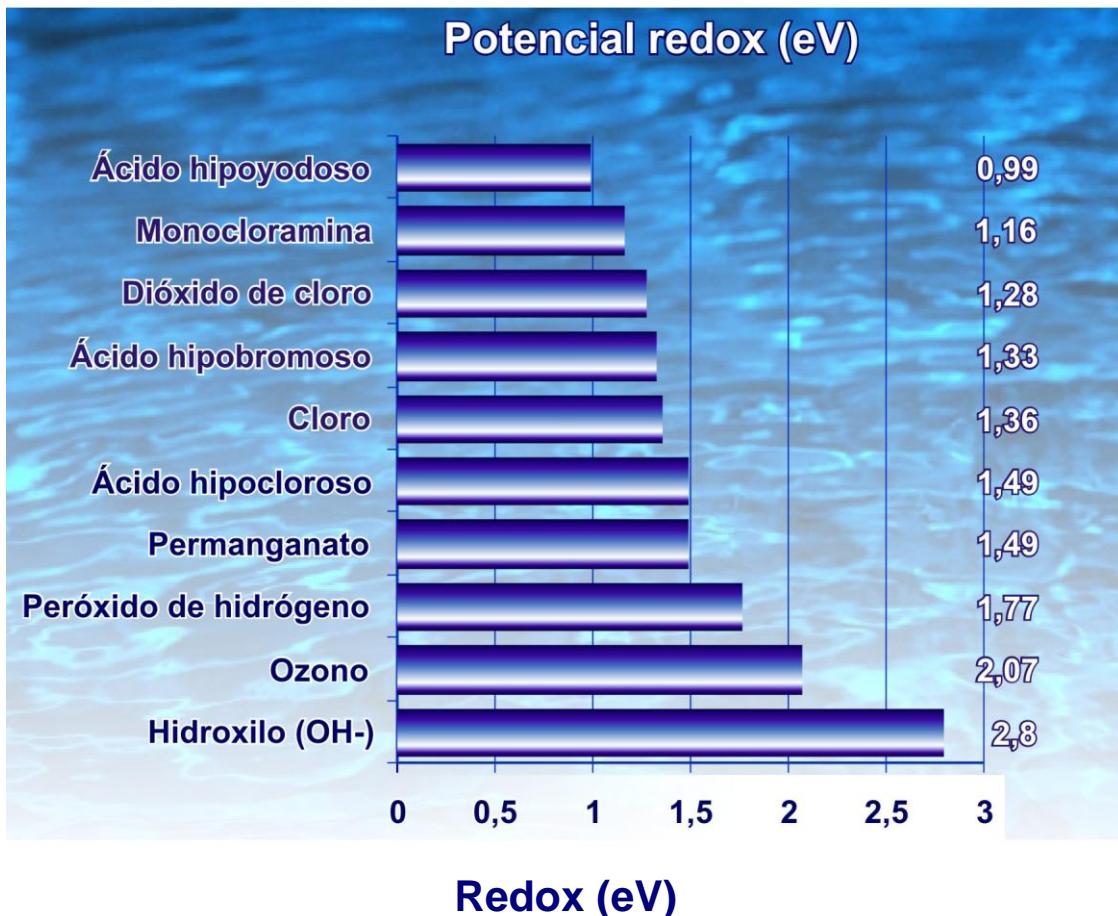
1. Oxidación directa de los compuestos mediante el ozono molecular.
2. Oxidación por radicales libres hidroxilo.

Los radicales libres hidroxilo, ( $\text{OH}^-$ ), se generan en el agua como a continuación se expone:



Los radicales libres así generados, constituyen uno de los más potentes oxidantes en agua, con un potencial de 2,80 V. No obstante, presentan el inconveniente de que su vida media es del orden de microsegundos, aunque la oxidación que llevan a cabo es mucho más rápida que la oxidación directa por moléculas de ozono.

De los oxidantes más utilizados en el tratamiento de aguas, los radicales libres de hidroxilo y el ozono tienen el potencial más alto, como se puede observar en la siguiente tabla:



Así, dependiendo de las condiciones del medio, puede predominar una u otra vía de oxidación:

- En condiciones de bajo pH, predomina la oxidación molecular.
- Bajo condiciones que favorecen la producción de radicales hidroxilos, como es el caso de un elevado pH, exposición a radiación ultra-violeta, o por adición de peróxido de hidrógeno, empieza a dominar la oxidación mediante hidroxilos. (EPA Guidance Manual, 1999).

### 2.4. Espectro de acción

Se puede decir que el ozono no tiene límites en el número y especies de microorganismos que puede eliminar, dado que actúa sobre estos a varios niveles.

La **oxidación directa de la pared celular** constituye su principal modo de acción. Esta oxidación provoca la rotura de dicha pared, propiciando así que los constituyentes celulares salgan al exterior de la célula. Asimismo, la producción de radicales hidroxilo como consecuencia de la desintegración del ozono en el agua, provoca un efecto similar al expuesto.

Los daños producidos sobre los microorganismos no se limitan a la oxidación de su pared: el ozono también causa daños a los constituyentes de los ácidos nucleicos (ADN y ARN), provocando la ruptura de enlaces carbono-nitrógeno, lo que da lugar a una **despolimerización**. Los microorganismos, por tanto, no son capaces de desarrollar inmunidad al ozono como hacen frente a otros compuestos.

El ozono es eficaz, pues, en la **eliminación de bacterias, virus, protozoos, nemátodos, hongos, agregados celulares, esporas y quistes** (Rice, 1984; Owens, 2000; Lezcano, 1999).

Por otra parte, **actúa a menor concentración y con menor tiempo de contacto** que otros desinfectantes como el cloro, dióxido de cloro y monocloraminas.

Además el ozono, como indicábamos previamente, **oxida sustancias citoplasmáticas**, mientras que el cloro únicamente produce una destrucción de centros vitales de la célula, que en ocasiones no llega a ser efectiva por lo que los microorganismos logran recuperarse (Bitton, 1994).

### 3. El ozono como agente blanqueante

El blanqueo constituye el proceso de eliminación del color natural de fibras textiles, hilos y tejidos, pasta de madera, papel y otros productos, como alimentos, mediante tratamiento químico o exposición al sol, el calor o el agua. Muchos pigmentos y tintes se convierten en sustancias sin apenas color o incoloras al aplicarles un agente oxidante.

Como ya se ha demostrado, el ozono es uno de los más potentes oxidantes de los que se dispone hoy en día, por lo que su efectividad en el blanqueo de diversos productos queda fuera de toda duda. De hecho, el ozono es utilizado cada vez más con este fin en plantas de procesado de papel e industria textil, en las que consigue mejorar de manera sustancial los efluentes al eliminar eficazmente los tintes residuales.

A modo de ejemplo, se facilita a continuación una serie de estudios al respecto, que ampliamos en el Apartado 6, “Bibliografía”, página 12:

#### BIBLIOGRAFÍA

- Turan-Ertas,T., “Tratamiento biológico y físico - químico del agua residual procedente del teñido de textiles para la eliminación de color y COD”, Ozone Science and Engineering. Vol 23, pp 199-206
- Tosik, R., Wiktowski,S., “Eliminación de color y mejora de la biodegradabilidad de agua residual procedente de la producción de tintes, utilizando ozono peróxido de hidrógeno”, Ozone Science and Engineering. Vol 23, pp 295-302
- Ledakowicz,S. and Solecka,M, “Influencia de ozono en procesos de oxidación avanzada de tratamiento biológico de agua residual procedente de la industria textil”. Ozone Science and Engineering. Vol 23, pp 327-332
- Perincek, Seher D., Duran, Kerim, Korlu, Aysegul E. & Bahtiyari, İbrahim M. (2007). An Investigation in the Use of Ozone Gas in the Bleaching of Cotton Fabrics. Ozone: Science & Engineering, 29 (5), 325-333. Retrieved October 28, 2008

- Torres, A. L., Roncero, M. B., Colom, J. F., Martínez, J. A. & Vidal, T. (2004). Application of an Experimental Design to Modeling of Ozone Bleaching Stage in TCF Processes. *Ozone: Science & Engineering*, 26 (5), 443-451. Retrieved October 28, 2008
- Risén, Jeanette; Hultén, Anette Heijnesson; Paulsson, Magnus. "Surface Characterization of Softwood and Hardwood Kraft Pulp Fibers from Different Stages in a Bleaching Sequence" *Journal of Wood Chemistry and Technology* 24.4 (2004). 28 Oct. 2008
- Korhonen, M. Susanna; Metsärinne, Sirpa E.; Tuukkanen, Tuula A.. "Removal of Ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) from Pulp Mill Effluents by Ozonation" *Ozone: Science & Engineering* 22.3 (2000). 28 Oct. 2008
- Robert, Sylvain; Lamothe, Jean-Patrice; Daneault, Claude. "Brightness Optimization of Ozone Pre-Treatment Followed by Peroxide Bleaching of TMP Pulp from Tamarack (*Larix laricina*)" *Journal of Wood Chemistry and Technology* 10.2 (1990). 28 Oct. 2008
- Fernández, L. A.; Bataller, M.; Rey, R. Pérez; Véliz, E.; Hernández, C.; Alvarez, C.. "Use of Ozone in the Decolorization of Sugar Industry Liquors" *Ozone: Science & Engineering* 28.4 (2006). 28 Oct. 2008.

## 4. Normativa referente al ozono

- **Real Decreto 865/2003**, por el que se establecen los criterios higiénico-sanitarios para la prevención y control de la legionelosis.
- **NTP 538 del INSHT**. Legionelosis: medidas de prevención y control en instalaciones de suministro de agua.
- **Norma española UNE 400-201-94**, recomendaciones de seguridad en generadores de ozono para tratamiento de aire.
- **Norma española UNE-EN 1278:1999** de productos químicos utilizados en el tratamiento del agua destinada a consumo humano: Ozono, transposición de la Norma Europea EN 1278 de Septiembre de 1998.
- **Real Decreto 140/2003**, de 7 de Febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano.

- Real Decreto 168/1985, de 6 de febrero, por el que se aprueba la reglamentación técnico-sanitaria sobre condiciones generales de almacenamiento frigorífico de alimentos y productos alimentarios.

## 5. Datos toxicológicos

En cuanto a su ficha toxicológica, el ozono está clasificado únicamente como AGENTE IRRITANTE X<sub>i</sub> en aire, no estando clasificado como carcinogénico.

Esta clasificación como agente irritante se refiere **exclusivamente a sus concentraciones en aire**, es decir, a los problemas derivados de su inhalación, que dependen de la concentración a la cual las personas están expuestas, así como del tiempo de dicha exposición.

La normativa emitida por la OMS recomienda una concentración máxima de ozono en aire, para el público en general, de 0,05 ppm (0,1 mg/m<sup>3</sup>).

### Datos de toxicidad por inhalación

- 
- TLV: 0,1 ppm
  - Recomendaciones de seguridad de la norma UNE 400-201-94: <100 µg/m<sup>3</sup>
  - Los Valores Límite Ambientales (VLA) (año 2000), establecen para el ozono límites de exposición en función de la actividad realizada, siendo el valor más restrictivo 0,05 ppm (exposiciones de 8 horas) y 0,2 ppm para períodos inferiores a 2 horas. La EPA establece un estándar de 0,12 ppm para 1 hora de exposición y la OMS propone un valor de referencia de 120 µg/m<sup>3</sup> ó 0,06 ppm para un periodo máximo de 8 horas
- 

Por otra parte, salvo que se almacene líquido a altas presiones, el ozono es generado *in situ*, no pudiendo existir escapes superiores a la producción programada en los generadores, ya que estos únicamente producen el gas, no lo acumulan. Los valores para producir efectos agudos letales son muy altos, de 15 ppm, concentraciones prácticamente inalcanzables en tratamientos convencionales.

Disuelto **en agua, el ozono resulta completamente inocuo**, dado que su acción sobre la materia orgánica provoca su rápida descomposición. De hecho, **el ozono se encuentra**

**autorizado como coadyuvante en el tratamiento de aguas potables** según la resolución de 23 de Abril de 1984 del Ministerio de Sanidad y Consumo (BOE Núm. 111 de 9 de Mayo del mismo año), estando asimismo reconocido como desinfectante en la potabilización de aguas por la norma UNE-EN 1278:1999.

En palabras textuales de la norma española:

***El ozono se auto-descompone en el agua. Por tanto, a las dosis habitualmente aplicadas, no se requiere generalmente ningún proceso de eliminación. [...]***

Asimismo, el real decreto 140/2003, de 7 de febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano, incluye el ozono como *sustancia para el tratamiento del agua*, ya que cumple con la norma UNE-EN correspondiente y en vigencia (incluida en el Anexo II del RD, *normas UNE-EN de sustancias utilizadas en el tratamiento del agua de consumo humano: UNE-EN 1278:1999- Ozono*).

En el *Codex Alimentarius*, el ozono viene definido por tener un uso funcional en alimentos como agente antimicrobiano y desinfectante, tanto del agua destinada a consumo directo, del hielo, o de sustancias de consumo indirecto, como es el caso del agua utilizada en el tratamiento o presentación del pescado, productos agrícolas y otros alimentos perecederos.

## 6. Bibliografía

### 1. Development of a Process to Measure Ozone Concentration in Processing Water at the Point of Product Application

Amrish Chawla, Jon W. Bell, Marlene E. Janes, Christine Pollet . *Ozone: Science & Engineering* , Vol. 28, Iss. 3, 2007

#### Abstract

Ozone is an effective sanitizing agent against a broad spectrum of pathogenic and spoilage organisms. Optimization of treatment applications of ozonated water is needed for increased use in the food industry. An experimental apparatus and process has been developed to digitally measure ozone concentrations in processing water at the point of product application. Two application methods were evaluated. Effects of locally available water quality and water temperature on the ozone concentrations produced were determined. Rapid measurement of ozone concentration at the product application will facilitate the investigation of improved product quality in shrimp.

## 2. Use of Ozone in the Decolorization of Sugar Industry Liquors

L. A. Fernández, M. Bataller, R. Pérez Rey, E. Véliz, C. Hernández, C. Alvarez. *Ozone: Science & Engineering*, Vol. 28, Iss. 4, 2007

### Abstract

A method that uses ozone for the decolorization step in cane sugar refining is presented. It concerns an important and new application of ozone in the field in the cane sugar industry. Very efficient decolorization of clarified liquors was obtained at different scales. To obtain satisfactory decolorization, suitable treatment operation conditions were established. In the pilot plant study, refined sugar of high purity was obtained, which fulfilled the international quality requirements. At the laboratory scale, a kinetic study for the process has been developed in a continuous system with the use of Danckwert's model. The effective kinetic coefficient ( $\beta\text{O}_3$ ) values were between  $10^5$  and  $10^6 \text{ L/mol}\cdot\text{s}$ .

## 3. Ozone Processing for Food Preservation: An Overview on Fruit Juice Treatments

P.J. Cullen, V.P. Valdramidis, B.K. Tiwari, S. Patil, P. Bourke, C.P. O'Donnell. *Ozone: Science & Engineering*, Vol. 32, Iss. 3, 2010

### Abstract

This paper reviews the efficacy of ozone an emerging non-thermal food preservation technique for fruit juices and highlights changes in key microbial, quality and nutritional parameters. Ozonation of fruit juices has been identified as a potential technology to meet the United States Food and Drug Administration's requirement of a 5 log reduction in pertinent microorganisms found in juices. This review suggests that it is important to identify the critical extrinsic and intrinsic control parameters governing both the efficacy and quality effects during ozonation of fruit juices.

## 4. Ozone Contribution in Food Industry in Japan

Shigezo Naito, Hirofumi Takahara. *Ozone: Science & Engineering*, Vol. 28, Iss. 6, 2007

### Abstract

Ozone has the strongest oxidization effect after fluorine, and this property has been used in sterilization for food and processing plants in Japan. Moreover, there is no fear of toxic residues as with chlorine-based sterilizers and no hazardous trihalomethanes are formed. Based on these advantages, ozone has been used in water and air treatment for food products food materials and food processing plants. Use in the food processing is now increasing in Japan. This paper describes ozone sterilization, introducing sterilization systems and equipment applied to food in Japan.

## 5. Ozone Applications in Catfish Processing

Charles D. Sopher, George T. Battles, Edward A. Knueve. *Ozone: Science & Engineering*, Vol. 29, Iss. 3, 2007

### Abstract

TVA, EPRI, Global Energy Partners, LLC, ClearWater Tech, LLC and Superior Catfish Products (Macon, Mississippi) partnered to conduct research and demonstrate beneficial effects of applying gaseous and aqueous ozone in catfish processing. Utilizing an HDO3-III skid mounted ozone unit manufactured by ClearWater Tech, LLC, various processing areas in the Superior Fish Products catfish processing plant were evaluated in August 2005 to determine if aqueous ozone could reduce the microbial load in the processing line and on finished product. In the offal room, gaseous ozone was introduced to determine if odors could be reduced while catfish by-products were being loaded into trucks also located in the offal room. The utilization of aqueous ozone as a final rinse for processing equipment was also tested. All tests were replicated five times and a completely randomized design was used to statistically analyze resulting data. Standard Laboratories, Inc. of Starkville, MS was contracted to conduct all microbial analyses. It was found that aqueous ozone was very effective in significantly reducing microbial loads on live catfish entering the plant. Finished catfish fillets washed in ozonated water showed significant reductions in total plate counts. Ozonation at the fillet machine could be beneficial. Utilizing aqueous ozone as a final wash after using soap and a chlorine sanitizer was of no benefit and actually removed the residual chlorine and led to increased plate counts. Gaseous ozone reduced odors in the offal room rapidly and effectively. Utilization of ozone for odor reductions will require ozone monitoring equipment that ensures employee safety.

## 6. Inactivation of Vegetative and Sporulated Bacteria by Dry Gaseous Ozone

Ahlem Mahfoudh, Michel Moisan, Jacynthe Séguin, Jean Barbeau, Yassine Kabouzi, Danielle Kéroack. *Ozone: Science & Engineering*, Vol. 32, Iss. 3, 2010.

### Abstract

Inactivation by gaseous ozone of different types of microorganisms is successfully achieved provided, as is well known, the gaseous phase is strongly humidified. The inactivation mechanisms and species involved in this process are, however, not yet clearly identified. To gain insight, we considered exposure of bacterial spores to dry rather than humidified ozone, a less complex chemical environment. In contrast to most of the published literature, it is shown that, under strict dry ozone conditions, bacterial spores can be inactivated, but to a degree that is largely dependent on the spore type and substrate material. In this case, the O<sub>3</sub> molecule is determined to be responsible for the inactivation process through its diffusion into and oxidative action within the spore, as no outer erosion of the spore is detected. With humidified ozone, a higher inactivation efficiency is observed that is most probably related, in part, to the swelling of the spore, which facilitates the diffusion of oxidative species within it and up to the core; besides O<sub>3</sub>, these oxidative agents stem from the interaction of O<sub>3</sub> with H<sub>2</sub>O, which in the end leads to a heavily damaged spore structure, in contrast to dry-ozone exposure where the spore integrity is maintained.

## 7. Oxidation of Amino Acids, Peptides and Proteins by Ozone: A Review

Virender K. Sharma, Nigel J.D. Graham. *Ozone: Science & Engineering*, Vol. 32, Iss. 2, 2010.

### Abstract

The kinetics and products of the reaction of ozone with specific amino acids, peptides, and proteins are reviewed based on studies reported in the literature. Ozone reacts mainly with the unprotonated amino group of the acids and the second-order ozone rate constants for these reactions, except for cysteine, methionine, and tryptophan, vary by about two-orders from  $2.6 \times 10^4$  to  $4.4 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ . The site of attack on cysteine and methionine by  $\text{O}_3$  is at the sulfhydryl rather than the amino group to give sequential O-atom addition products. The order of reactivity for the oxidation of amino acids by  $\text{O}_3$  at pH 8 is cysteine > tryptophan  $\approx$  methionine > phenylalanine  $\approx$  histidine > others, with half-lives mostly in the range of milliseconds to tens of seconds (1 mg L<sup>-1</sup>  $\text{O}_3$  dose). Reactions of  $\text{O}_3$  with aliphatic amino acids form nitrate, ammonia, and one or two carbon atom-containing carbonyl and carboxylic byproducts. In the ozonolysis of peptides and proteins, oxidation by  $\text{O}_3$  occurs at the tyrosine, tryptophan, histidine, cysteine, and methionine residues. Oxidation of proteins results in changes in their folding ability and tertiary structures.

## 8. Chemical Oxidation Processes for Decolorization of Brown-Colored Molasses Wastewater

Mónica Coca, Mar Peña, Gerardo González. *Ozone: Science & Engineering*, Vol. 27, Iss. 5, 2006.

### Abstract

A study comparing the efficiency in decolorizing biologically pre-treated molasses wastewater of different oxidation processes using ozone, single hydrogen peroxide, Fenton's reagent and ozone combined with hydrogen peroxide has been performed. Ozone treatment was able to reduce about 76% of color. A combination of ozone with a low concentration of hydrogen peroxide was able to increase the color removal efficiency up to 89%. Gel permeation chromatography corroborated the reduction in the concentration of chromophore groups responsible for wastewater color. Single hydrogen peroxide and Fenton's reagent were not able to reduce color. Bicarbonate ions were found to be strong inhibitors of decolorizing reactions.

## 9. Advanced Oxidation of Biologically Pretreated Baker's Yeast Industry Effluents for High Recalcitrant COD and Color Removal

Mahmut Altinbas, Ali Fuat Aydin, Mehmet Faik Sevimli, Izzet Ozturk. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, Vol. 38, Iss. 10, 2007.

### Abstract

The aim of this study was to investigate the effectiveness of chemical oxidation by applying ozonation, ozonation with hydrogen peroxide and Fenton's processes for decolorization and residual COD removal of biologically pretreated baker's yeast industry (BYI) effluents. Baker's yeast industry effluents characterizing with high COD, TKN, dark color, and non-biodegradable organic pollutants. The batch tests were performed to determine the optimum operating conditions including pH,  $\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , and  $\text{FeSO}_4$  dosages, molar ratio of  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  and reaction time. It was noticed that  $\text{H}_2\text{O}_2$  significantly reduced the reaction times for the same ozone dosages; however, COD and

color removals were not remarkable. In the Fenton's oxidation studies, the removal efficiencies of COD and color for 30 min reaction time for three different types of BYI effluents were found about 86 and 92%, respectively. Experimental results of the presented study have clearly indicated that the Fenton's oxidation technology is capable to fate almost all parts of the organics which consist of both soluble initial and microbial inert fractions of COD for baker's yeast effluents. Effluents from the Fenton's oxidation process can satisfy effluent standards for COD and color in general.

#### **10. Decolorization by ozone of direct dyes in presence of some catalysts**

M.S.E. Abdo, H. Shaban, M.S.H. Bader

*Journal of Environmental Science and Health . Part A: Environmental Science and Engineering*, Vol. 23, Iss. 7, 2008

##### **Abstract**

Decolorization of two direct dyes by ozone in aqueous medium was studied in absence and in presence of some salts at room temperature. It was found that zinc sulfate catalyses the process of decolorization. Equations to describe the process and to allow prediction of ozone requirement were developed. The new findings of this study would have an impact on wastewater treatment techniques using ozone.

#### **11. Evaluation of Selected Operational Parameters for the Decolorization of Dye-Finishing Wastewater Using UV/Ozone**

B. W. Liu, M. S. Chou, C. M. Kao, B. J. Huang. *Ozone: Science & Engineering*, Vol. 26, Iss. 3, 2010.

##### **ABSTRACT**

To meet the effluent true color regulation of 550 ADMI (American Dye Manufacturers Institute) units in Taiwan, sodium hypochlorite (NaOCl) is currently added to bio- or chemical-treated wastewater for decolorization. This study examined some operating parameters for treating effluent from the biological and chemical coagulation units of a dye-finishing wastewater treatment plant using an ultraviolet (UV)/ ozone technique to achieve effluent regulation of 550 ADMI. Experimental results reveal that effluent ADMI values could be reduced from approximately 4,000 to 200 ADMI in an hour using the UV/ozone technique. The findings of this investigation also indicate that the proposed UV/ozone treatment scheme has potential for development into an environmentally friendly decolorization approach for dye-finishing wastewater treatment.

#### **12. Influence of Ozone Application Methods on Efficacy of Ozone Decolorization of Pulp Mill Effluents**

Huazhong Mao, Daniel W. Smith. *Ozone: Science & Engineering*, Vol. 17, Iss. 2, 2008

##### **Abstract**

This study statistically examined the impacts of ozone application methods on the two representative types of pulp mill effluents. To facilitate statistical evaluation, the experiments were

designed as paired block experimental series, and the pooled experimental errors in each block were used for t-test and ANOVA analysis.

Two different ozone application modes were investigated using two specially designed ozone reactor systems. System I consisted of a two-phased reactor which introduced the total amount of ozone to the wastewater in single instance with proper mixing. System II provided ozone to wastewater at a desired rate by controlling the flow and concentration of the ozone/oxygen gas mixture in a once-through flow mode.

### **13. Decolorization and Modeling of Synthetic Wastewater Using O<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> Processes**

M. Bauman, A. Lobnik, A. Hribernik. *Ozone: Science & Engineering*, Vol. 33, Iss. 1, 2011

#### **Abstract**

This research deals with the decolorization of synthetic wastewater, prepared with the acid 1:2 metal-complex textile dye C.I. Acid Blue 193, using the ozonation (O<sub>3</sub>) and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> processes. To minimize the number of experiments, they were performed using the 2<sup>k</sup> factorial design. Five influential parameters were examined: initial dye concentration, ozone flow rate, initial pH value, decolorization time and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> addition. The decolorization efficiency was 95% in 20 minutes (pH = 7; O<sub>3</sub> flow rate of 2 g/L.h) and a higher increase in the toxicity after the ozonation process (39%) indicates the formation of carcinogenic by-products. According to the variance test analysis, the initial dye concentration, the ozone flow rate, the initial pH value and the decolorization time and their first- and second-order interactions are significant, while the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> addition was not important with respect to the discussed range. With the help of these significant factors a regression model was constructed and the adequacy of the model was checked. The obtained regression polynomial was used to model the relation between the absorbance and the influential parameters by fitting the response surface. This response surface may be used to predict the absorbance result from a set of influential parameters, or it can be rearranged in such a way as to predict the set of process decolorization parameters necessary to reduce the absorbance of wastewater with the given initial dye concentration, below the prescribed limit. It is also shown that the 2<sup>k</sup> factorial design can be suitable for predicting the operating expenses of the ozonation.

### **14. Decolorization of C.I. Reactive Yellow 84 in Aqueous Solution by Electrocoagulation Enhanced with Ozone: Influence of Operating Conditions**

Z.Q. He, S. Song, J.P. Qiu, J. Yao, X.Y. Cao, Y.Q. Hu, J.M. Chen. *Environmental Technology*, Vol. 28, Iss. 11, 2010

#### **Abstract**

We studied the use of a combination of electrocoagulation (EC) and ozonation for the decolorization of the azo dye, C.I. Reactive Yellow 84 (RY84). The effects of initial dye concentration, initial pH, current density, salt concentration, ozone flow rate, temperature and interelectrode distance on the decolorization of RY84 were investigated. The results showed that a synergistic effect was achieved by combining EC with ozone for the decolorization of RY84. Under the experimental conditions, the decolorization rate increased with an increase in current density.

However, the decolorization rate decreased with an increase in initial dye concentration and salt concentration. The interelectrode distance did not substantially affect the decolorization rate. Other operating parameters such as initial pH, ozone flow rate and temperature had both positive and negative effects. Over 97% of the color decay was achieved within 10 min reaction time under reasonable experimental conditions. When the decolorization of RY84 was complete, the efficiency of removal of total organic carbon (TOC) was more than 85%.

**María del Mar Pérez Calvo**  
**Dr. en CC. Biológicas**  
**Director Técnico de Cosemar Ozono**