

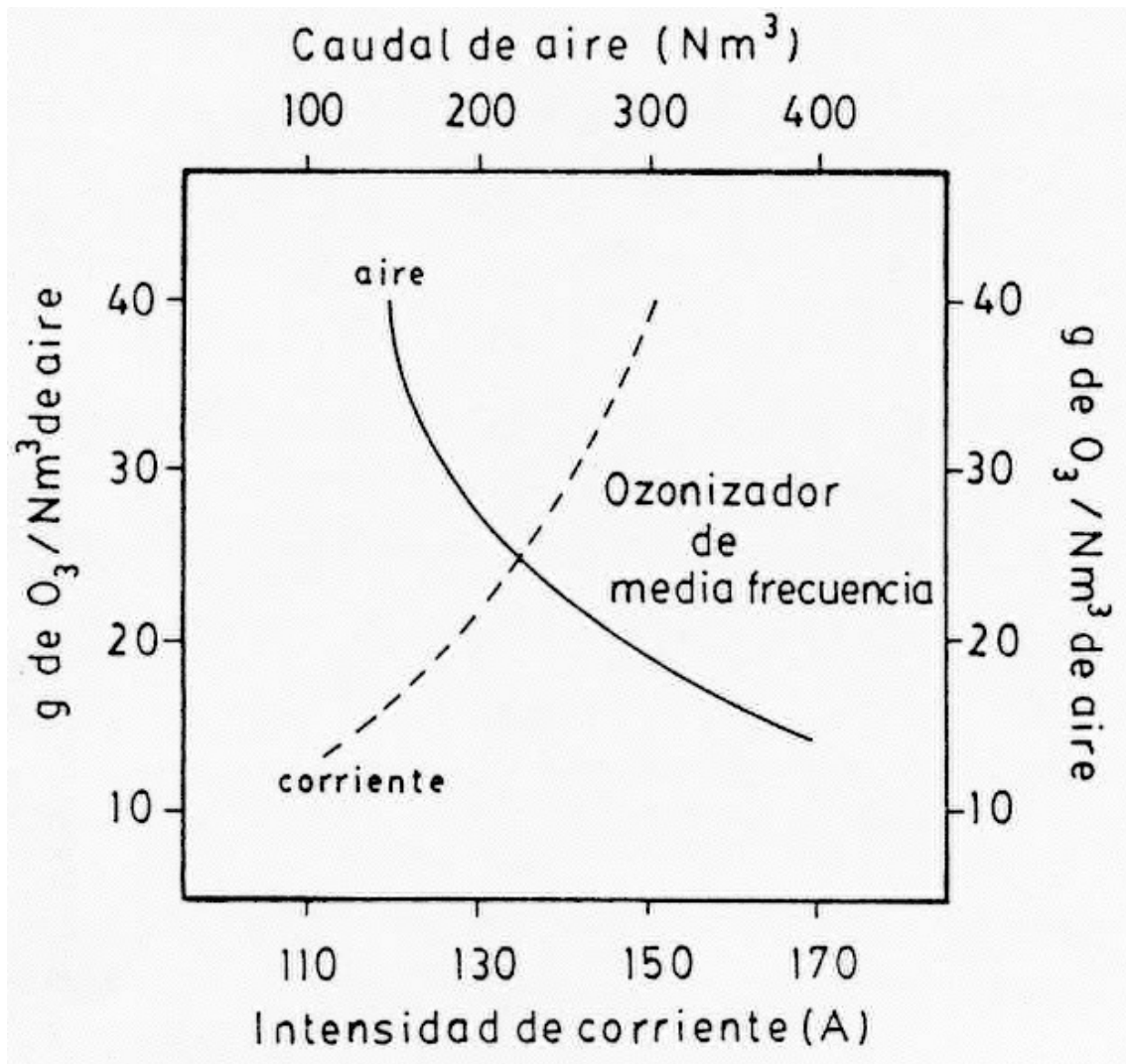
**16.5.4. Ensayos con ozono ( De "Análisis de Aguas y Ensayos de Tratamiento" - R.Marin Galvín)**

La ozonización es un método de tratamiento de aguas que está siendo cada vez más utilizado. debido al gran poder oxidante del reactivo tanto frente a sustancias inorgánicas presentes en un agua y no convenientemente eliminadas con cloro, como compuestos orgánicos susceptibles de provocar problemas de olor/sabor y THM en aguas tratadas con cloro, como finalmente por su elevado poder germicida frente a la flora microbiana de un agua. En este aspecto, la acción del ozono frente a virus y microorganismos con capacidad de formar esporas es superior a la del cloro (8. 9, 392, 393).

El ozono es un reactivo químico no convencional, en el sentido de que se ha de generar *in situ* durante el proceso de tratamiento del agua. La producción de ozono se basa en la reacción química global (392, 417):



En este proceso debe operarse bien con aire extremadamente seco y razonablemente exento de impurezas o bien con oxígeno puro, con lo cual el rendimiento de producción se incrementaría notablemente.



**Figura 16.5: Producción de  $O_3$  en un ozonizador convencional (231)**

El aire o el oxígeno puros se introducen en el interior de tubos de descarga eléctrica, en el interior de los cuales se aplican diferencias de potencial del orden de 15-25 KV que suministran la energía requerida para la rotura de las moléculas de oxígeno en átomos reactivos de oxígeno que se combinarían con nuevas moléculas de oxígeno para formar moléculas de ozono.

Los ozonizadores industriales disponibles en la actualidad operan con corriente alterna de frecuencias comprendidas entre 500-1.000 Hz y densidades de corriente del orden de 150-200 amperios (392,416). Así se logran producciones del orden de 40 g de  $O_3$  por  $m^3$  de aire suministrado, con una riqueza de hasta el 3%. Caso de usarse oxígeno puro, la riqueza puede incrementarse hasta el 7%.

La producción de ozono es función de la diferencia de potencial aplicada y de la intensidad de corriente suministrada, así como del aporte de aire al sistema ozonizador (ver fig 16.5).

La dosificación del aire u oxígeno ozonizados al agua a tratar se realiza mediante difusores de gas instalados en el fondo de cámaras cerradas llenas (total o parcialmente) del agua a ozonizar. El empleo de difusores de burbuja fina es más adecuado ya que de este modo el coeficiente de transferencia "ozono-agua" es más alto que cuando se utilizan difusores de burbuja gruesa (417).

Los ensayos de ozonización a escala de laboratorio pueden abordarse según dos ópticas: (a) utilizar ozonizadores de laboratorio como producciones modestas de  $O_3$  o (b) usar una derivación proveniente de un ozonizador industrial. En los dos casos podría operarse en continuo o discontinuo, si bien es indispensable el conocer exactamente la riqueza en ozono del fluido gaseoso disponible.

La dosificación efectiva del ozono al agua a ensayar se puede realizar de forma similar a la seguida en la *ETAP*: en recipientes adecuados se burbujea el gas durante un tiempo exactamente medido en función de dosis deseada y riqueza en ozono del fluido gaseoso. Según esto, el primer paso a llevar a cabo en un ensayo de dosificación de  $O_3$  es el de calcular la riqueza del gas (aire u oxígeno) en ozono.

### **Cálculo de la riqueza en ozono del aire ozonizado**

#### *(a) Principio*

Los ozonizadores industriales van equipados con un sistema de espectrofotometría *UV* que opera en continuo e indica la riqueza del aire en ozono. Este dato (de comprobada precisión) se podría utilizar para los ensayos posteriores.

Caso contrario, se puede calcular la riqueza en ozono del aire ozonizado burbujeando un caudal conocido de aire en un volumen de agua con KI en exceso. Se produce la fijación del  $O_3$  mediante reacción química con el  $I^-$  presente, formando  $I_2$ , que a su vez se valoraría por retroceso con tiosulfato sódico en medio ácido.

#### *(b) Materiales v Reactivos*

- Yoduro potásico sólido.

- Acido sulfúrico concentrado.

Agua destilada.

- Disolución patrón de tiosulfato sódico 0,005 N.

- Indicador de engrudo de almidón (preparado como se indicó en el *método* 12.12.2).

- Caudalímetro adecuado para medir caudales de aire ozonizado.

#### *a. (c) Procedimiento*

- Preparar un recipiente de 1 l de capacidad, preferentemente de forma cilíndrica (por ejemplo, una probeta graduada) y llenar con 1 l de agua destilada.

- Añadir 2 g de KI y 1 ml de ácido sulfúrico concentrado. Disolver totalmente.
- Preparar un tubo flexible (PVC o similar) a cuyo final se conectará un difusor poroso. El caudal de aire vehiculado por este tubo debe poder medirse con exactitud mediante un rotámetro o similar.
- Conectar el sistema de producción de ozono. Burbujear el aire ozonizado dentro de un recipiente de agua alterno para evitar su salida directa al aire ( el ozono, como el cloro o el dióxido de cloro son gases tóxicos por inhalación).
- Cuando se establezca la producción del ozonizador y se halla medido el caudal vehiculado a través del tubo flexible, introducir el tubo con el difusor en la probeta con KI y sulfúrico durante un tiempo exactamente medido, a fin de conocer con precisión el volumen de aire introducido en la probeta. Sacar el difusor.
- Tomar una alícuota de agua ozonizada. por ejemplo, 100 ml y trasvasar a un erlenmeyer de 250 ml. Añadir 5 gotas de disolución indicadora de almidón.
- Valorar con tiosulfato sódico hasta decoloración de la disolución. Se habrán gastado "A" ml de tiosulfato.

*(d) Expresión de Resultados*

La cantidad de ozono presente en los 1.000 ml de agua existentes en la probeta se obtiene de la expresión:

$$\text{mg de O}_3 = A \cdot 0,008 \cdot 24 \frac{100}{1000} \quad (16.10)$$

Estos mg de ozono se habrán dosificado en "t" segundos. En 1 hora se producirán "3.600/t" veces más de ozono. Conocido el caudal de aire vehiculado por el sistema. en general. " l/h" litros por hora, se podría calcular los g de O<sub>3</sub> producidos por m<sup>3</sup> de aire usando la expresión:

$$\text{g de O}_3 / \text{M}^3 \text{ de aire} = \frac{(3.600/t) \text{ mg de O}_3}{(l/h)} \quad (16.11)$$

Dependiendo del tiempo de burbujeo se obtendrá una determinada cantidad de ozono dosificada.

Por ejemplo, una producción de 10 mg de O<sub>3</sub> en un tiempo de 20 segundos, significaría que cada 2 segundos se dosificaría 1 mg de O<sub>3</sub>. A este respecto, y como medida de utilidad práctica, es conveniente el representar gráficamente tiempos de burbujeo frente a mg de ozono.

**Ensayos de ozonización**

*Método directo*

### *(a) Principio*

Conocida la producción de ozono disponible se puede pasar a la elaboración de los ensayos de laboratorio. Evidentemente, dependiendo del tipo de problema que se desee eliminar del agua bruta, los ensayos posteriores a la dosificación podrán ser variados. Si se trata de eliminar  $Mn^{2+}$  se trataría de determinar el Mn residual existente en el agua después de la adición de cada dosis de oxidante. También se podría operar obteniendo la dosis que proporciona un determinado valor residual de  $O_3$ .

### *(b) Materiales Y Reactivos*

- Ozonizador industrial o de laboratorio, de producción conocida.
- Recipientes de 10 l de capacidad. Se pueden utilizar de otra capacidad, pero habida cuenta de que entonces los tiempos de dosificación del gas ozonizado serían menores, y por tanto, también menor la precisión del método, se recomiendan recipientes de esta capacidad.
- Dependiendo del análisis posterior a realizar, se usarán los *Materiales y Reactivos* correspondientes.

### *(c) Procedimiento*

- Proceder a dosificar ozono durante tiempos controlados que equivaldrían a dosis en "mg/l" o "g/m<sup>3</sup>" determinadas. Para ello utilizar la gráfica de "tiempos vs. mg de  $O_3$ " construida previamente. Por ejemplo, si el sistema produce 1 mg de ozono cada 2 segundos, el burbujeo durante 20 segundos en un volumen de agua bruta de 10 litros implicaría el aporte de una dosis equivalente a 1 mg/l o 1 g/m<sup>3</sup> de ozono.
- Esperar 5 minutos tras cada burbujeo.
- Proceder a medir ozono residual en el agua o aquellos parámetros para cuya reducción se use el oxidante.

### *(d) Expresión de Resultados*

En función del fin perseguido. No obstante y en general, cuando el  $O_3$  no se utiliza para eliminar sustancias concretas sino como sistema de mejora integral de la calidad del agua tratada, se suelen usar aquellas dosis que al cabo de 5 minutos presenten un residual de  $O_3$ , menor o igual a 0,05 mg/l en el agua tratada.

La dosis máxima de ozono que se puede dosificar a un agua destinada a consumo público según la normativa de nuestro país es de 10 mg/l.

*Métodos aconsejados por la International Ozone Association.*

Estas técnicas de reciente publicación pueden rendir buenos resultados. No obstante, en cualquier ensayo de demanda de ozono, conviene tener en cuenta que la interpretación del resultado obtenido tiene el inconveniente de su no aplicabilidad inmediata a la

explotación de tratamiento, debido a la propia dificultad de la dilución del ozono en el agua y de la reacción de éste dentro del seno de aquella y del pequeño volumen de agua bruta utilizado.

Estos dos tests se basan en el hecho de que cuando se dosifica ozono a un agua pueden observarse dos períodos típicos: el primero de un consumo rápido de ozono, denominado *demanda inicial de ozono*, al final del cual se obtiene una concentración de ozono residual dada. Este tiempo se estandariza bien a 30 s (modificación de HOIGNE y BADER [524]) o bien a 2 min (modificación de ROCHE y col. [525]). El segundo período viene caracterizado por una suave disminución del ozono residual del agua con el tiempo.

El tiempo necesario para que la concentración de ozono residual tras la *demanda inicial*, se haga la mitad se denomina *tiempo de vida media de la concentración residual de ozono*, " $t_{\text{ozono}}$ " y caracteriza a un agua [523-525]. Puede ser útil para el ajuste de la dosis de ozono a dosificar a un agua en una *ETAP*.

En la metodología de HOIGNE y BADER [524] (consultar al respecto la referencia [523] para una descripción pormenorizada) se inyecta una disolución concentrada de ozono diluida en agua destilada, en volúmenes fijos del agua a ensayar, haciéndolo a través de un tubo de teflón de pequeño diámetro que se inserta en frascos cerrados con puesta a la atmósfera, y provistos de sistema de agitación magnética (agitador e imán de teflón). Este método plantea el inconveniente de la dilución de la disolución madre de ozono y sólo es útil para bajas demandas de éste [524].

En la variación de ROCHE y col. [525] un volumen predeterminado de gas

conteniendo ozono se mezcla con un cierto volumen de agua a tratar mediante burbujeo. Este método tiene la desventaja de la transferencia del ozono gaseoso al agua bruta.

Una vez dosificado el ozono al agua, se procede a la medida de la *demanda inicial de ozono*, bien al cabo de 30 s o bien al cabo de 2 minutos, según la modalidad que se aplique. Conocido este dato, se calculará " $t_{\text{ozono}}$ ".

Posteriormente se van tomando medidas de ozono residual al cabo de diferentes tiempos (por ejemplo, 45 s, 1 min, 90 s, 2 min, 3 min, 4 min, 5 min, 6 min...).

Con estos datos de dosificación de ozono y ozono residual al cabo de un tiempo se construye una tabla y su correspondiente gráfica que servirá para extraer datos útiles sobre la evolución aproximada del ozono dosificado al agua concreta que se estudia.

De cualquier forma, según los propios autores, estas técnicas plantean inconvenientes y sus resultados sólo han de ser tomados como *herramientas* de trabajo y no como datos de dosis totalmente reales.

### **Determinación de ozono en aguas**

El ozono residual de un agua, exenta de otro oxidante, podría determinarse mediante valoración con tiosulfato sódico del yodo formado por reacción entre el ozono y yoduro añadido al medio, tal como se indicó para la determinación de la producción de ozono

de un ozonizador. En este caso, se podría operar con tiosulfato sódico de menor concentración, y la concentración de  $O_3$  respondería a la expresión general:

$$\text{mg/l de } O_3 = \frac{\text{ml gastados de tiosulfato} \cdot \text{normalidad} \cdot 24}{\text{ml de agua usados en la valoración}} \quad (16.12)$$

Además puede utilizarse otro método alternativo, como es el del azul de índigo que se recoge a continuación.

#### (a) Principio

En un medio ácido, el ozono presente decolora rápidamente una disolución de azul de índigo. Esta decoloración es lineal con el incremento de concentración del oxidante [205, 392]. Interferencias típicas del método son el  $H_2O_2$ , y el  $Mn^{2+}$  que se oxida con el ozono y puede sobrevalorar el resultado. El cloro y/o el  $ClO_2$  también pueden interferir el ensayo, si bien el primero se enmascara con ácido malónico. La mínima concentración detectable se sitúa en unos 0,002 mg/l de  $O_3$ .

#### (b) Materiales y Reactivos

- Espectrofotómetro o colorímetro capaz de medidas a 600 nm y cubetas de 2 cm de paso óptico.
- Material de vidrio de laboratorio.
- Agitador magnético e imanes de teflón.
- $NaH_2PO_4$  sólido.
- Acido fosfórico concentrado.
- *Disolución concentrada de azul de índigo:* poner 500 ml de agua destilada y 1 ml de  $H_3PO_4$  concentrado en un vaso de precipitados de 1 l sobre un agitador magnético. Añadir 0.770 g de trisulfonato potásico de índigo ( $K_3C_{16}H_7N_2O_{11}S_3$ ). Enrasar a 1.000 ml con agua destilada. Esta disolución es estable durante 4 meses guardada en oscuridad.
- *Disolución diluida I de azul de índigo:* a unos 500 ml de agua destilada añadir 20 ml de disolución de colorante concentrada, 10 g de  $NaH_2PO_4$  sólido y 1 ml de fosfórico concentrado. Diluir a un total de 1.000 ml con agua destilada. Esta disolución es estable durante una semana.
- *Disolución diluida II de azul de índigo:* preparar como la anterior pero añadiendo 100 ml de azul de índigo concentrado en lugar de 20 ml.
- Disolución de ácido malónico: disolver 5 g de sólido en agua y diluir a 100 ml.
- Disolución de glicina: disolver 7 g de sólido en agua y diluir a 100 ml.

*(c) Procedimiento*

- Rango de concentración entre 0,01 y 0,1 mg/l de O<sub>3</sub>.

- Poner en un matraz aforado de 100 ml o similar, 10 ml de disolución I de índigo y completar a 100 ml con agua problema. Mezclar hasta que se complete la decoloración del azul de índigo.

- Trasvasar la disolución a una cubeta espectrofotométrica y proceder a la lectura de absorbancia a 600 nm ("A"). Obtener la lectura de absorbancia del azul sin reactivo ("B").

- Rango de concentración entre 0,05 y 0,5 mg/l de O<sub>3</sub>.

Proceder como se ha descrito antes, pero añadiendo 10 ml de disolución II de azul de índigo.

*(d) Expresión de resultados*

La concentración de ozono en el agua problema se obtiene de la diferencia de lecturas de absorbancia del agua con azul de índigo y del agua pura según la expresión:

$$\text{mg/l de O}_3 = \frac{100 \cdot (A - B)}{0,42 \cdot c \cdot V} \quad (16.3)$$

siendo "c" el paso óptico de la cubeta espectrofotométrica en cm y "V" el volumen de muestra añadido a la disolución de índigo (en general, 90 ml). El factor 0,42 está basado en el cambio de absorbancia a 600 nm producido por la adición de 1 mol de O<sub>3</sub> por litro de agua.

Si el agua problema contiene Mn, añadir antes de ningún reactivo glicina para destruir selectivamente el ozono. En este caso, poner 0,1 ml de disolución de glicina en un matraz aforado de 100 ml y en un segundo matraz añadir 10 ml de disolución II de índigo. Posteriormente, añadir igual cantidad de agua problema a los dos matraces hasta que se produzca la decoloración total del índigo.

Producida la decoloración (en menos de 60 segundos) añadir 10 ml de disolución II de índigo al matraz que contenía la glicina y completar a 100 ml ambos matraces con agua problema.

Medir la absorbancia a 600 nm de ambas disoluciones y la diferencia entre ellas restará a la diferencia (A - B) utilizada para el cálculo de la concentración de ozono del agua.