

## La medición del ozono disuelto

El ozono se ha convertido en una herramienta importante para el ingeniero de calidad del agua. A medida que se debe cumplir con requerimientos más estrictos por parte de organismos reguladores y clientes, el ozono es a menudo el oxidante y desinfectante de elección para una amplia gama de aplicaciones de proceso. Estos incluyen desinfección viral, bacteriana y parasitaria, la eliminación de compuestos que causan sabores y olores, la destrucción de materia orgánica refractaria/tóxica y la coagulación u oxidación de las impurezas inorgánicas como el hierro, el manganeso y los sulfuros<sup>1</sup>.

Con la creciente popularidad del ozono en el tratamiento del agua, surge la necesidad de un método analítico versátil y rutinario para la medición del ozono disuelto en una amplia variedad de matrices de solución. El método debe ser exacto y preciso abarcando una amplia gama de concentraciones, insensible a interferencias y fácil de usar y de eliminar. El método de trisulfonato índigo cumple con estos requisitos. Utiliza un tinte azul no tóxico que se decolora instantáneamente por acción del ozono. La interferencia del oxidante más común, el cloro, puede ser enmascarada con ácido malónico. El método está descrito en Métodos estándar para el análisis de agua y aguas residuales (Método 4500-O3B)<sup>2</sup> y diferentes empresas lo ofrecen como un producto en diversas presentaciones.

Los estándares de salud pública respecto al agua potable han contribuido a la expansión de la aplicación de ozono para el tratamiento del agua. Las normas relativas a los agentes patógenos más resistentes como ooquistes de *Cryptosporidium* y algunos virus, así como el descenso de las concentraciones permitidas de subproductos de desinfección (SPD) como los trihalometanos (THM) y los ácidos haloacéticos (HAA), son ejemplos de dichas normas. Para que el cloro sea eficaz en la desinfección de los patógenos más resistentes, la concentración y/o tiempo de contacto debe incrementarse más allá de lo que sería necesario para otras circunstancias. Sin embargo, esto tiende a aumentar las concentraciones de THM y HAA. Por lo tanto algunas plantas de tratamiento tienen instalados contactores de ozono para aumentar el potencial de desinfección sin la producción de SPD. Algunas condiciones pueden limitar la idoneidad de la opción del ozono. Cuando el bromo ( $\text{Br}^-$ ) está presente en la fuente de agua su oxidación por ozono puede provocar la producción de bromato ( $\text{HNO}_3$ ), un SPD con un límite de agua potable EPA 10 ppb<sup>3</sup>.

Las plantas de tratamiento que eligen esta opción de ozono tienden a tener una mayor satisfacción del cliente debido a una mejora en otros parámetros de calidad del agua, como el color, el sabor, el olor y la claridad. El ozono también elimina impurezas inorgánicas disueltas como hierro, manganeso y sulfuro por coagulación y la oxidación de forma más eficiente que un sistema convencional de sifón. Esto permite la reducción de la dosificación de coagulante y del tiempo de contacto. La oxidación de materia orgánica refractaria o tóxicos, como ácidos húmicos y plaguicidas que pueden no ser degradables con el uso del cloro, oxidación biológica u ozono solos, a menudo puede mejorarse con ozono con complemento de peróxido de hidrógeno o radiación UV. A esto se le denomina oxidación avanzada. El peróxido de hidrógeno o la radiación UV degradan rápidamente el ozono, liberando un pulso de radicales libres extremadamente reactivos.

## Aplicaciones industriales y comerciales del ozono

EN 1997 se abrieron nuevos caminos para la aplicación del ozono en la industria alimentaria, cuando la Administración de Fármacos y Alimentos de Estados Unidos concedió el estado de "generalmente reconocido como seguro" (GRAS) al ozono. La limpieza de las frutas y hortalizas mediante el lavado y rociado con agua ozonizada disminuye la concentración y el volumen de residuos de DBO, el consumo total de agua y la contaminación por bacterias y hongos<sup>4</sup>. Para las carnes, aves y mariscos, el ozono puede extender la vida útil y reducir los costos de procesamiento. Generalmente, los productos son rociados con agua ozonizada, y posteriormente pueden mantenerse en una atmósfera ozonizada para disminuir aún más el deterioro y el olor.

Los métodos de producción de agua embotellada varían dependiendo del tamaño de la operación y la calidad de la fuente de agua. Sin embargo, todos los métodos para el mercado de EE.UU. deben elaborar un producto que puede pasar las normas de la FDA de EE.UU. que se requieren sean por lo menos tan estrictas como las de salud pública requeridas por la EPA para el agua potable. Debido a la utilización de la filtración, ósmosis inversa y absorción con carbón activado para eliminar sustancias contaminantes y naturales, y el tratamiento de ozono para la desinfección, no había habido grandes brotes de enfermedades asociadas con el agua embotellada en la última década en los Estados Unidos<sup>5</sup>.

En una planta de agua embotellada, el ozono se agrega al agua en la operación final justo antes del llenado de la botella. Generalmente, el gas ozono es inyectado en un gran depósito de agua hasta que alcance una concentración deseada después de que el agua es transferida a la botella. La concentración de ozono debe ser lo suficientemente alta como para matar cualquier organismo, pero lo suficientemente baja para que no ataque la botella o y que no dure el tiempo suficiente como para que lo ingieran los consumidores. Esto es aproximadamente 0.4 ppm (mg/L) de ozono.<sup>6</sup> Al igual que el agua potable de suministro público, el ozono puede introducir el subproducto de desinfectante bromato si la fuente de agua contiene una cantidad importante de bromuro.

El ozono se usa también como desinfectante y oxidante en estas aplicaciones: acuicultura (oxidación de nitrito), piscinas y spas, restauración de suelos/agua subterránea (contaminantes en el tanque de almacenamiento subterráneo), agricultura, desinfección de bodegas de vinos (limpieza de tanques/barriles), electrónica (limpiador de superficies), torres enfriamiento de agua de refrigeración, lavandería (deodorización), contaminación del aire en interiores (eliminación de partículas) y aguas residuales industriales en general.

## Métodos de análisis instrumental

Las técnicas para la medición del ozono disuelto se pueden dividir dos métodos: instrumental y colorimétrico. Los tres principales métodos instrumentales son: 1) potencial de oxidación/reducción (POR), 2) sonda con membrana y absorción UV. Estos métodos tienen la ventaja de dar lecturas continuas, y se evita el desgaseado de ozono durante el muestreo cuando se utiliza en línea. Los instrumentos generalmente se calibran utilizando métodos colorimétricos, excepto por el método de absorbancia UV.

### 1) Potencial de oxidación/reducción

El método POR mide la tensión generada por el ozono en la solución en un electrodo de platino relativo a un electrodo de referencia estándar. Se requiere agua muy limpia con la mayor moderación en la turbiedad.

### 2) Sonda de membrana

La sonda de membrana es similar al método POR pero tiene una membrana permeable al gas sobre el electrodo de platino. El ozono deberá difundirse a través de la membrana para llegar al electrodo de platino, donde se genera una tensión. La sonda de membrana puede utilizarse en agua bastante sucia, pero es muy posible que la membrana requiera recambio y limpieza frecuente.

### 3) Absorbancia UV

El ozono tiene un pico de absorbancia en el agua de aproximadamente 258 nm, que es la región ultravioleta del espectro de la luz. El método de medición de absorbancia UV es comúnmente utilizado para el análisis de gases, pero también puede ser aplicado al agua potable limpia libre de impurezas que absorben UV.

## Métodos de análisis colorimétrico

Los tres principales métodos colorimétricos de medición de ozono en agua son: 1) titulación yodométrica, 2) N, N-dietil-p-fenilenediamina (DPD) y 3) trisulfonato índigo.

### 1) Titulación yodométrica

En el método yodométrico, el ozono reacciona con yoduro de potasio (KI) para formar yodo ( $I_2$ ), que luego es titulado con tiosulfato a un criterio de valoración de indicador de almidón con la muestra tamponada a pH 2. Sin embargo, la estequiometría de la reacción es sensible al pH, la composición del tampón, concentración de tampón, concentración de iones de yoduro, técnicas de muestreo y tiempo de reacción<sup>7</sup>.

### 2) DPD

En el método DPD, el ozono reacciona con yoduro de potasio a yodo que luego reacciona con DPD para producir un compuesto color rosa. La intensidad del compuesto rosa es proporcional a la concentración de ozono. La intensidad se mide aproximadamente a 515 nm en un espectrofotómetro o colorímetro. Y los métodos DPD y yodométrico tienen el inconveniente de que no se puede distinguir entre el ozono y otros oxidantes comunes. Algunos proveedores fabrican kits de pruebas colorimétricos que utilizan DPD/KI ya sea en polvo o en tabletas. Sin embargo, la manipulación de la muestra necesaria para disolver las tabletas o el polvo puede causar una pérdida en la concentración de ozono medido. Esta desventaja es minimizada con un kit de prueba de ozono con un líquido reactivo KI que se añade a la muestra con una botella-gotero. Este método, fabricado únicamente por CHEMetrics, Inc. también utiliza un líquido reactivo DPD empaçado en una ampollita de vidrio de dosis unitaria sellada al vacío. La reacción tiene lugar en el interior de la ampollita lo que aumenta la exactitud y precisión total del método. El método es aplicable a muestras que no contienen cloro.

### 3) Trisulfonato índigo

El método de trisulfonato índigo método tiene varias ventajas sobre las otras dos técnicas. De acuerdo con los métodos estándar, “El método de colorimétrico índigo es cuantitativo, selectivo y simple. El método es aplicable al agua de lago, infiltrado de río, aguas subterráneas que contienen manganeso, aguas subterráneas extremadamente duras e incluso aguas de desecho doméstico tratadas biológicamente”. El trisulfonato índigo se vende normalmente como la sal de potasio. La pureza del trisulfonato índigo puede variar de proveedor a proveedor e incluso de lote a lote del mismo proveedor. Se ha demostrado que tanto la pureza como la edad de la trisulfonato índigo afectan la estequiometría de la reacción con el ozono<sup>8</sup>. Trisulfonato índigo de alta pureza (>80%) tiene un absortividad molar de unos 20000  $m^{-1}cm^{-1}$  a 600 nm.

El método se basa en la decoloración de la tintura por ozono, donde la pérdida de color es directamente proporcional a la concentración de ozono. La muestra es generalmente ajustada a cerca de pH 2 para minimizar la destrucción del ozono por reacción con los iones de hidróxido. El procedimiento analítico más común resta la absorbancia de trisulfonato índigo después de reacción con una muestra de la de un blanco libre de ozono. El cloro decolora el trisulfonato índigo a una velocidad moderada, pero esto puede demorarse considerablemente mediante la adición de ácido malónico.

Los productos de oxidación de la reacción del ion de manganeso ( $Mn^{+2}$ ) con el ozono pueden destruir el trisulfonato índigo. A fin de medir el ozono en presencia de iones de manganeso, primero se agrega glicina a una muestra para destruir selectivamente el ozono, entonces se agrega trisulfonato índigo para medir la evidente concentración de ozono debido a la reacción con los productos de la oxidación de los iones de manganeso. Este valor se resta del valor obtenido a partir de una muestra sin glicina añadida.

## Prueba de trisulfonato índigo

Dos de los principales fabricantes de la prueba de trisulfonato índigo son CHEMetrics, Inc. y Hach Company. Ambos ofrecen kits que incluyen ampollas de reactivo autollenable. Los ingredientes activos de ambos productos son trisulfonato de potasio índigo y ácido malónico. El ácido malónico en el reactivo de CHEMetrics evita interferencias de hasta 10 ppm con cloro. Hach no publica un límite de interferencia con cloro. En la ampolla Hach el colorante índigo se seca en la superficie de la ampolla y ácido malónico está en forma de polvo. La ampolla de CHEMetrics contiene un reactivo líquido, que ventajosamente permite que el trisulfonato índigo disuelto reaccione al instante con el ozono en la muestra si se vierte en la ampolla. Esto evita el problema de la pérdida de ozono a través de las reacciones colaterales mientras se disuelven el trisulfonato índigo y el polvo.

Hach ofrece productos en una amplia variedad de rangos de concentración de ozono: 0.1-0.5 ppm, 0.01-0.75 ppm y 0.01-1.5 ppm de ozono. Las ampollas son de una pulgada (25.4 mm) de diámetro y están diseñadas para su uso en instrumentos Hach. El producto de ozono índigo de CHEMetrics ofrece un producto con un solo rango de concentración de ozono de 0-0.75 ppm. Las ampollas tienen 13 mm de diámetro y son compatibles con la mayoría de espectrofotómetros.

Dado que la concentración de ozono se mide por la pérdida de trisulfonato índigo, se requiere la medición de la absorbancia tanto inicial como final. Para lograr esto, los productos Hach requieren la medición de una ampolla de agua libre de ozono (la absorbancia de trisulfonato índigo inicial) y uno en la muestra (la absorbancia de trisulfonato índigo final). La diferencia de absorbancia se convierte en la concentración de ozono. La ampolla utilizada para medir la absorbancia de trisulfonato de índigo inicial puede ser reutilizada con una serie de ampollas de muestra. El producto CHEMetrics evita la necesidad de dos ampollas mediante un método de "auto-puesta a cero", que mide la absorbancia de la misma ampolla antes y después del muestreo, eliminando la necesidad de generar una ampolla de absorbancia de trisulfonato índigo inicial cada vez que se ejecuta una prueba. La medición de la absorbancia inicial, antes de la toma de la muestra, se divide entre un factor que tenga en cuenta la dilución una vez que la ampolla se ha llenado. La diferencia entre la absorbancia inicial dividida entre el factor, y la absorbancia después del muestreo, se convierte en la concentración de ozono. Existe en el mercado un colorímetro de lectura directa, llamado un único medidor de analito, que realiza

automáticamente todos los cálculos adecuados. El uso de una sola ampolleta por prueba hace al método CHEMetrics más eficiente y menos costoso que el método Hach.

## Referencias

1. Rakness, K., (2005) *Ozone in Drinking Water Treatment: Process Design, Operation, and Optimization*. AWWA.
2. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 22nd ed. (2012) 4500-03 B, 4-145 .
3. Haag, W. R., and J. Hoigne (1983) Ozonation of bromide-containing waters: kinetics of formation of hypobromous acid and bromate. *Environ. Sci. Technol.* V17, p 261.
4. Spartan Environmental Technologies, LLC, Tech. Bulletin TA-112064.
5. Edberg, S., *Microbial Health Risks of Regulated Drinking Waters in the United States: A Comparative Microbial Safety Assessment of Public Water Supplies and Bottled Drinking Water* (2013) Drinking Water Research Foundation, 31 p.
6. Bollyky, L. J., *Benefits of Ozone Treatment for Bottled Water* (2001) [http://pacificozone.com/wp-content/uploads/2014/04/app\\_1388591099.pdf](http://pacificozone.com/wp-content/uploads/2014/04/app_1388591099.pdf).
7. Langlais, B., D.A. Reckhow, y D.R. Brink eds. (1991) *Ozone in Water Treatment: Application and Engineering*. Chelsea, Mich.: Lewis Publishers, Inc.
8. Gordon, G., R. Gauw, Y. Miyahra, B. Walters, y B. Bubnis (2000) usando para calcular la absorbancia Indigo Indigo Sensitivity Coefficient. *Jour. AWWA*, V92, pp. 96-100.