

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA PROFESIONAL DE QUÍMICA



INFORME DE SUFICIENCIA PARA OPTAR EL TÍTULO  
PROFESIONAL DE:  
LICENCIADO EN QUÍMICA  
TITULADO:  
GENERALIDAD Y GENERACIÓN ELECTROQUÍMICA DE  
OZONO  
PRESENTADO POR:  
LIU JINGQUAN  
ASESOR:  
DR. ADOLFO LA ROSA TORO GÓMEZ  
LIMA – PERÚ  
2014

## **AGRADECIMIENTOS**

En primer lugar agradezco a mi asesor Dr. Adolfo La Rosa Toro y todos mis compañeros del curso de titulación 2013, deseándoles a todos muchos éxitos en sus vidas personales y profesionales.

## INDICE

GLOSARIO DE TERMINOS Y ABREVIATURAS	4
RESUMEN	6
OBJETIVOS	7
CATITULO I : INTRODUCCION	9
I.1 GENERALIDADES DEL OZONO	10
I.2 QUÍMICA DEL OZONO	12
I.3 MÉTODOS DE MEDICIÓN DE OZONO	15
I.4 TOXICIDAD Y NORMATIVA DEL OZONO	19
I.5 IMPORTANCIA DEL OZONO EN LA DESCONTAMINACIÓN AMBIENTAL	21
CAPITULO II : TECNICAS COMERCIALES PARA LA PRODUCCIÓN DE OZONO	23
II.1 INTRODUCCIÓN AL MÉTODO DEL EFECTO CORONA PARA GENERACIÓN DE OZONO	24
II.2 INTRODUCCIÓN AL MÉTODO FOTOQUÍMICO PARA GENERACIÓN DE OZONO	29
II.3 INTRODUCCIÓN AL MÉTODO DE GENERACIÓN DE OZONO POR ELECTRÓLISIS DEL AGUA	30
CAPITULO III: TECNICA ELECTROQUIMICA PARA LA PRODUCCION DE OZONO	31
III.1 INTRODUCCIÓN	32
III.2 ESTUDIO DE ELECTRODOS PARA GENERACIÓN DE OZONO	33
III.3 DISEÑO DEL SISTEMA GENERADOR ELECTROQUÍMICO DE OZONO	39
III.4 RESUMEN DE LAS TÉCNICAS Y ELECTRODOS ELECTROQUÍMICOS PARA GENERACIÓN DE OZONO	44
CAPITULO IV: APLICACIÓN DE OZONO EN REMEDIACIÓN AMBIENTAL	46
IV.1 APLICACIÓN DE OZONO EN DESINFECCIÓN DE AGUA	47
IV.2 APLICACIÓN DE OZONO EN DECOLORACIÓN	52
IV.3 APLICACIÓN EN SISTEMA DE AGUA PURA	58
CAPITULO V: CONCLUSIONES	64
CAPITULO VI: REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	66
CAPITULO VII: ANEXOS	70

## GLOSARIO

**DPD:** Indicador con nombre químico N'N-Dietil-p-fenilendiamina

**Índigo Carmín:** Indicador, formula química  $C_{16}N_8Na_2O_8S_2$

**OSHA:** Administración de seguridad y salud ocupacional

**DSA:** Ánodos dimensionalmente estables

**PEM:** Membrana de intercambio protónico

**NATO:** Óxido de estañado dopado con níquel y antimonio

**GAC:** Carbón activado vítreo

**THM:** Trihalometanos

**FDA:** Agencia de drogas y alimentos

**EPA:** Agencia de protección ambiental

**DQO:** Demanda químico de oxígeno

**DBO:** Demanda biológico de oxígeno

**NAFION:** Tetrafluoroetilenosulfonado

**pH:** Potencial de hidrógeno

**UV:** Radiación ultravioleta

**pm :** Picómetro

**UFC:** Unidad de formación de colonia

GENERALIDAD Y GENERACIÓN  
ELECTROQUÍMICA DE OZONO

## RESUMEN

El presente trabajo trata acerca del estudio de las generalidades y química del ozono tanto en la estratosfera, troposfera así como en el agua. Se hará una revisión de las normas legales, límites permisibles en el medio ambiente y también los efectos en la salud de las personas. El ozono por su alto poder oxidante resulta muy atractivo para la descontaminación ambiental ya que, debido a su corta vida media oxida rápidamente los contaminantes y no deja residuos peligrosos. Se estudiarán las ventajas y desventajas que tiene el ozono en la descontaminación de aire y agua; desde contaminantes inorgánicos hasta microorganismos.

Actualmente se tienen técnicas comerciales de generación de ozono como es la técnica de efecto CORONA, FOTOQUÍMICA y ELECTROLISIS; pero debido a su alto costo de generación sumado a que no se pueden generar en el agua *in-situ*, es que surge el método ELECTROQUÍMICO para la generación de ozono y sus aplicaciones de descontaminación ambiental, ozonoterapia, desinfección de microbios, etc. Teniendo como principal ventaja la generación y ataque de contaminantes y microorganismos en la misma celda o ambiente de trabajo. También se estudiarán los materiales catalíticos de los electrodos de trabajo tales como Pt, PbO<sub>2</sub>, NATO, DSA. Para generar el agua ozonizada es necesario tener el electrodo en una celda, el tipo de celda elegido para el estudio es uno de tipo PEM con membrana de intercambio protónico. En el último capítulo se citan algunas investigaciones de decoloración de un colorante y desinfección de microorganismos a base de ozono.

Palabras claves: ozono, descontaminación, técnica corona, método electroquímico, PEM.

# OBJETIVOS

- Revisar los fundamentos químicos del ozono en los procesos de oxidación.
- Estudiar el sistema electroquímico para la generación de ozono.
- Evaluar las ventajas del ozono en la descontaminación ambiental como tecnología limpia.



# CAPITULO I: INTRODUCCION

## 1.1. GENERALIDADES DEL OZONO

A temperatura y presión ambientales el ozono ( $O_3$ ) es un gas de olor acre y generalmente incoloro, pero en grandes concentraciones puede volverse ligeramente azulado. Si se respira en grandes cantidades, puede provocar una irritación en los ojos y/o garganta, la cual suele pasar después de respirar aire fresco por algunos minutos. El ozono (proviene del griego tener olor) es la forma alotrópica del oxígeno constituida por moléculas triatómicas del elemento del mismo nombre ( $O_3$ ). Si se le enfría a  $-112^\circ C$  se convierte en un líquido azulado, capaz de solidificar a  $-193^\circ C$  en una sustancia de color azul-violáceo oscuro, casi negro.

El ozono es conocido por la función protectora que ejerce sobre nuestro planeta actuando como un escudo protector frente a las fracciones peligrosas de las radiaciones ultravioleta solares. Se ubica en la parte alta de la atmósfera (estratosfera) constituyendo lo que se ha venido llamado capa de ozono (ubicado a 25-30Km de la superficie terrestre).

El ozono, que apareció sobre nuestro planeta hace aproximadamente 1500 millones de años, permitió que la vida evolucionara desde el agua hacia tierra firme. La función que tiene el ozono estratosférico es básicamente de protección frente a las radiaciones ultravioletas de corta longitud de onda comprendida entre 260-280nm, llamamos radiaciones ultravioletas (UV) al conjunto de radiaciones del espectro electromagnético con longitud de onda menores que la radiación visible, desde los 150-400nm. Asimismo absorbe las radiaciones infrarrojas procedentes de la tierra, y por ende protege a la tierra del calentamiento global. La capa de ozono no supera los 2-3mm y la concentración de ozono encontrada es de  $1\text{mg}/\text{m}^3$ . La otra función que tiene la capa de ozono es de mantener el equilibrio térmico de la atmósfera.

Se suelen diferenciar 3 franjas de radiación UV y son:

i) UV-A (longitud de onda entre 320-400nm) que no es absorbida por el ozono y es la responsable del bronceado de la piel.

ii) UV-B (longitud de onda entre 280-320nm) absorbido casi en su totalidad por el ozono es la que causa mutación del ADN (ácido desoxirribonucleico) y cáncer a la piel.

iii) UV-C (longitud de ondas menores a 280nm), que es extremadamente peligroso, pero es absorbido completamente por el ozono y el oxígeno.

La función que tiene el ozono estratosférico es básicamente de protección frente a las radiaciones ultravioletas de corta longitud de onda comprendida entre 260-280nm. Asimismo absorbe las radiaciones infrarrojas procedentes de la tierra, y por ende protege a la tierra del calentamiento global. La capa de ozono no supera los 2-3mm y la concentración de ozono encontrada es de  $1\text{mg}/\text{m}^3$ . La otra función que tiene la capa de ozono es de mantener el equilibrio térmico de la atmósfera.

La absorción de la energía por estas moléculas de la capa de ozono trae 3 consecuencias:

- i) La radiación UV no alcanza las partes bajas de la atmósfera, y por lo tanto la superficie de la Tierra está protegida. En la figura N° 1, podemos ver la capacidad de absorción de la radiación de los diferentes tipos de gases ( $\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  y  $\text{O}_2$ ) presente en la atmósfera, donde el ozono absorbe la radiación en un rango más amplio y mayor intensidad.
- ii) La cantidad de ozono que se puede acumular es limitada. Cuando aumenta la concentración de ozono, la probabilidad de descomposición aumenta también. Esto lleva a un equilibrio entre el ozono y oxígeno.
- iii) La energía de la radiación UV se transforma en radiación calorífica y produce el calentamiento de la estratosfera. Esta distribución origina una inversión térmica, que es una derivación del cambio normal de las propiedades de la atmósfera con el aumento de la altitud.

Al mismo tiempo que se forma el ozono, otro sistema lo destruye. Si esta fuerza destructiva predomina sobre la formadora, entonces se forma lo que llamamos el agujero en la capa de ozono.

En realidad no es que exista un agujero en la capa de ozono como tal, lo que sucede es que la cantidad de ozono en la capa es mucho menor que la cantidad promedio en la estratosfera, el tamaño promedio del espesor de la capa de ozono en la estratosfera es igual a 1,4mm. En contraste el agujero de ozono de la Antártida alcanza apenas a 1mm. [4]

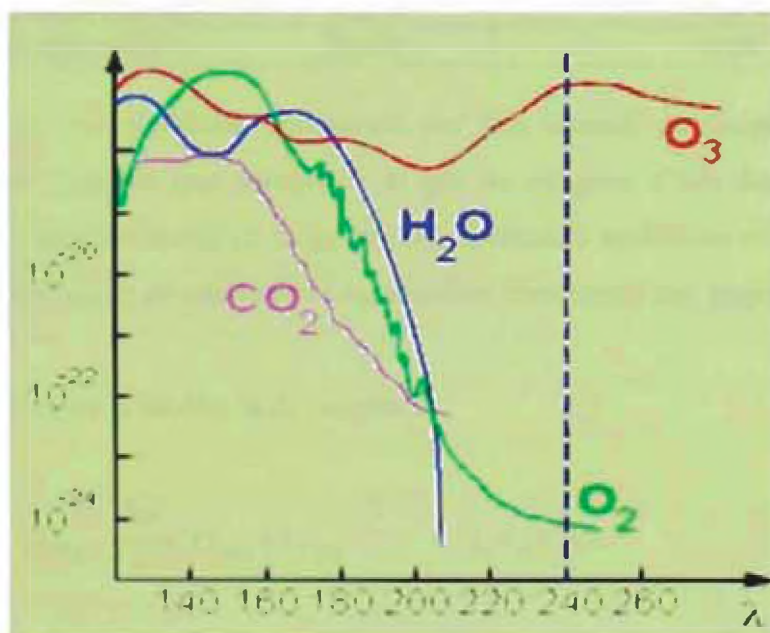


Figura N° 1: Absorción de ozono comparada con la absorción de otros compuestos atmosféricos en el rango UV de la radiación solar. [4]

## 1.2. QUIMICA DEL OZONO

En la figura N° 2 se observa la estructura de la molécula de ozono descrito por Bailey como híbrido de resonancia de las cuatro formas canónicas.

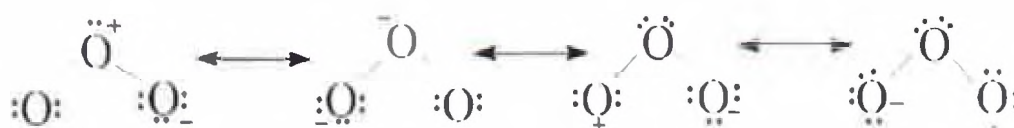


Figura N°2: estructuras resonantes de la molécula de ozono. [11]

En la Tabla N° 1, se presenta la comparación de las propiedades del ozono (O<sub>3</sub>) y del oxígeno molecular (O<sub>2</sub>).

Tabla N° 1: Comparación de las propiedades del ozono y el oxígeno molecular [1]

PROPIEDADES	OXIGENO (O <sub>2</sub> )	OZONO (O <sub>3</sub> )
Color	Sin color	Azul claro a altas concentraciones
Olor	Sin olor	Picante y penetrante
Peso Específicos	1,429	2,144
Peso molecular	32	48
Potencial de oxidación	1,23V	2,07V
Punto de ebullición a 100KPa	-183°C	-112°C
Solubilidad en agua a 0°C	0,049	0,64

El ozono (O<sub>3</sub>) es una molécula compuesta por tres átomos de oxígeno, formada al disociarse los dos átomos que componen el gas de oxígeno. Cada átomo de oxígeno liberado se une a otra molécula de oxígeno (O<sub>2</sub>), formando moléculas de Ozono (O<sub>3</sub>). El mecanismo de formación de ozono en la estratosfera comprende dos etapas:

a. Descomposición de la molécula de oxígeno:



La ruptura de la molécula de oxígeno necesita de gran cantidad de energía solar y así se produce la absorción de radiaciones solares de alta energía ( $\lambda=242\text{nm}$ ) que no llega la superficie terrestre.

b. Reacción de los átomos de oxígeno con las moléculas de oxígeno:



Este proceso se realiza con la presencia de otras moléculas M (generalmente nitrógeno u oxígeno) para disipar la energía producida en la reacción.

En la naturaleza se le suele encontrar como resultado de las descargas eléctricas producidas en las tormentas y en las capas altas de la atmósfera, particularmente en la troposfera, como consecuencia de la acción de los rayos ultravioleta sobre las moléculas de oxígeno (O<sub>2</sub>). Pero también se puede concentrar en las capas bajas de la atmósfera (ozono troposférico) donde se ha convertido en uno de los contaminantes más habituales de las zonas urbanas, con efectos claramente perjudiciales para la salud. El ozono se descompone fácilmente para formar la molécula de oxígeno (O<sub>2</sub>), en un proceso claramente exoenergético, de acuerdo con la siguiente reacción:



El ozono es la segunda molécula con más poder oxidante, superado solo por el flúor. Puesto que el ozono es un oxidante no contaminante (el ozono se reduce a oxígeno durante la oxidación de compuestos orgánicos), su uso es muy superior a la del flúor. Desde mediados de los años 70, el ozono ha recibido una considerable atención luego de que se demostró que los radicales hidroxilos se forman en el agua ozonizada en la presencia de la luz ultravioleta (UV), o peróxido hidrógeno. Estos radicales hidroxilos son agentes oxidantes mucho más fuertes que el ozono en sí. [1]

El ozono es una sustancia bastante inestable y muy oxidante, la razón de sus particularidades radica en el hecho, de que la longitud de enlace entre los átomos es muy corta, lo cual hace que la repulsión entre los oxígenos sea grande conllevando a que el ozono sea inestable. Dicha inestabilidad aumenta con el incremento de la temperatura y presión, llegando a su inestabilidad total por encima de 200°C. Esta es la razón por la cual el ozono no puede ser almacenado y debe ser generado en el lugar de aplicación. Por otro lado, la inestabilidad del ozono le ofrece la característica de ser muy oxidante, ya que fácilmente cede uno de sus átomos a otros compuestos oxidándolos, razón por la cual es empleado como desinfectante y germicida. [11]

En la Tabla N° 2, se presenta el tiempo de vida media del ozono en fase gas y residual en el agua debido al efecto de la temperatura. Estos datos fueron obtenidos sin considerar efectos de agentes catalizadores.

Tabla N° 2: Tiempo de vida media del ozono por la variación de la temperatura [1]

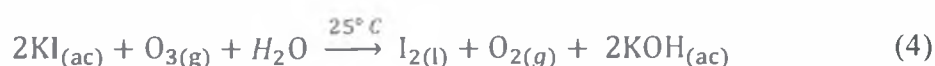
OZONO EN FASE GAS		OZONO RESIDUAL EN EL AGUA (pH = 7)	
Temperatura °C	Tiempo de vida media	Temperatura °C	Tiempo de vida media
-50	3 meses	15	30 min
-35	18 días	20	20 min
-25	8 días	25	15 min
20	3 días	30	12 min
120	1.5 días	35	8 min
250	1.5 seg.		

### I.3. METODOS DE MEDICION DEL OZONO

Existen varias técnicas analíticas para la determinación de la concentración de ozono, tanto para la dilución en fase acuosa como para la fase gaseosa. Las unidades de la concentración del ozono serán en mg/l o g/m<sup>3</sup>. A continuación se presentan algunos métodos para la medición de ozono.

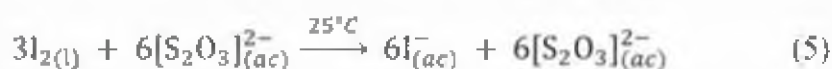
#### A. Método Yodométrico

Este método, consiste en el burbujear el gas que contiene ozono (O<sub>3</sub>) en una solución de yoduro de potasio (KI). La reacción empleada para estimar el flujo másico de ozono, consiste en la liberación de yodo de la solución de yoduro de potasio. En esa reacción el elemento activo es la molécula de O<sub>2</sub> liberado de la molécula de O<sub>3</sub>. La reacción de oxidación del yoduro de potasio por el ozono es representada por:



Para analizar la mezcla gaseosa rica en ozono, se utilizó tres probetas graduadas de 1000ml, colocadas en serie, cada una con 500 ml de solución de yoduro de potasio.

La corriente gaseosa fue burbujada en el fondo de cada probeta con el auxilio de un tubo de vidrio de 3mm de diámetro interno. Cuando la corriente gaseosa dejaba la tercera probeta, está ya no contenía ozono. Sin embargo, por seguridad, la corriente gaseosa fue transportada hasta el eliminador de ozono. La reacción producirá yodo (1:1), el cual debe ser titulado inmediatamente con tiosulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) hasta la aparición de una coloración amarillo pálido. La concentración de ozono puede ser calculada por el consumo de tiosulfato de sodio. [22]



### B. Absorción de luz UV

El método de absorción de luz UV también conocido como el método de fotometría UV, puede ser utilizado para medir la concentración de ozono presente en un gas o en solución acuosa. Esta técnica consiste en la medición de la atenuación de un haz de luz UV ( $\lambda = 254\text{nm}$ ,  $1\text{nm} = 10^{-9}\text{m}$ ) al atravesar una celda de absorción, que contiene una muestra del gas o líquido que se desea analizar. La atenuación de haz de luz se determina mediante la comparación de la señal proveniente del sensor de muestra y la proveniente del sensor de referencia; el esquema del funcionamiento se muestra en la figura N° 3.

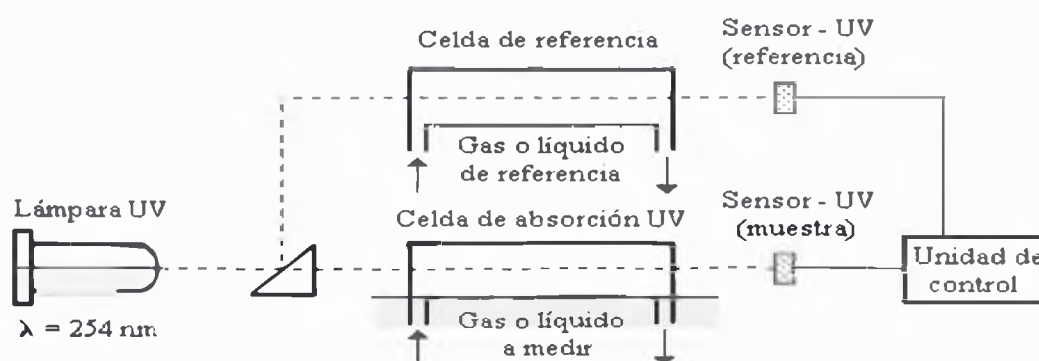


Figura N° 3: Principio de funcionamiento de un equipo para detección de ozono por absorción de luz UV. [1]



La concentración de ozono se calcula empleando la relación de Lamber-Beer:

$$I_m = I_r e^{-\alpha LC} \quad (6)$$

Dónde:

$I_m$  = atenuación de haz de luz en la celda de absorción

$I_r$  = intensidad de luz de referencia

$\alpha$  = coeficiente de absorción molar del ozono a 0°C y 760 mm de Hg

$L$  = longitud de la celda de absorción

$C$  = concentración de ozono

Con esta técnica se puede medir concentraciones de ozono en fase gas de hasta 600g/m<sup>3</sup> y hasta 150g/m<sup>3</sup> de ozono residual en el agua. Este método presenta interferencia positiva con cualquier contaminante en la muestra que absorbe luz a 254nm, por ejemplos los hidrocarburos aromáticos, el vapor de Hg y el dióxido de azufre. [22]

### C. Método Amperométrico

Es un método que puede ser empleado para mediciones continuas y automatizadas de ozono residual en agua. El sistema de medición está compuesto de un cátodo de oro, un ánodo de plata, un electrolito (AgBr, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> o KBr) y una membrana de teflón como membrana selectiva. El rango de aplicación y la exactitud varían dependiendo del tipo de electrodos empleado. El principio de operación de este tipo de dispositivo puede ser resumido de la siguiente manera: El ozono disuelto en agua atraviesa la membrana y el electrolito hasta colocarse en la superficie del cátodo. Al aplicarle una diferencia de potencial eléctrico a las terminales del cátodo y ánodo, el ánodo liberará electrones al electrolito, dichos electrones atravesarán el electrolito hasta el cátodo en donde al encontrar una molécula de ozono la reducirán a oxígeno. El resultado es una conducción de corriente eléctrica la cual será proporcional a la concentración del ozono disuelto en el agua. [21]

## D. Colorimetría

Aplicando este método hay dos formas de medir el ozono residual en agua, este depende del tipo de indicador a usar que es:

### i) N´N-Dietil-p-fenilendiamina

Consiste en hacer reaccionar la muestra de agua ozonificada con el compuesto N´N-Dietil-p-fenilendiamina (DPD). Al reaccionar el DPD con el ozono, el agua tomará una coloración rosa. La tonalidad adquirida será proporcional a la concentración de ozono residual en la muestra. La muestra debe ser comparada contra una escala de ozono residual, que está graduada a distintas tonalidades de rosa.

### ii) Índigo carmín

El índigo carmín ( $C_{16}H_8N_2Na_2O_8S_2$ ) es un colorante ampliamente usado. El método de medición consiste en titular la muestra del agua ozonificada con una solución de índigo carmín hasta que el agua tome la coloración azul de la solución. El agua tomará color azul hasta que todo el ozono contenido en el agua sea consumido al oxidar el colorante, es decir, la concentración de ozono será proporcional a la cantidad de índigo carmín oxidado.

Según el manual de procedimientos [22], la solución de índigo carmín se prepara agregando 1.6 gramos de índigo carmín a 400 ml de agua destilada, se mezcla y se filtra. La solución preparada debe mantenerse en refrigeración. Cada 0.05 mililitros de esta solución que sea oxidada por el ozono contenido en 200 ml de muestra de agua ozonificada, equivaldrá a 0.06 mg/l de concentración de ozono residual. [22,1]

## **I.4. TOXICIDAD Y NORMATIVA DEL OZONO**

El ozono es un gas altamente tóxico y oxidante. El conocimiento acerca de los efectos que produce en el ser humano y la normatividad relacionada con los niveles máximos permitidos se presentan a continuación.

### **A. Inhalación**

El ozono es un gas tóxico que a concentraciones elevadas puede tener efectos en la salud humana, afectando principalmente al aparato respiratorio e irritando las mucosas, pudiendo llegar a producir afecciones pulmonares. El aparato respiratorio es el principal perjudicado por la acción del ozono, siendo los primeros síntomas que se detectan tos, dolor de cabeza, náuseas, dolores pectorales y acortamiento de la respiración. Estos síntomas se han observado para concentraciones de  $240 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (umbral de alerta). Si los niveles de ozono superan este nivel puede producirse también inflamaciones pulmonares, hiper-reactividad de las vías respiratorias y un grave deterioro de la actividad pulmonar.

Estos efectos dependen de distintas variables: la concentración de ozono, la ventilación durante la exposición y la duración de ésta. El ejercicio físico al aire libre es uno de los principales factores que influyen negativamente, ya que conlleva un aumento en la cantidad del ozono inhalado y una mayor penetración en los pulmones. Los niños, ancianos y quienes padecen enfermedades respiratorias son grupos con mayor riesgo.

Todos los datos existentes sobre los efectos del ozono en la salud, conjuntamente con su nivel de fondo, han llevado a la Organización Mundial de la Salud (OMS) a recomendar unos valores guía por encima de los cuales no existe peligro para la salud humana. Estos valores son los comprendidos en el intervalo  $150\text{-}200 \mu\text{g}/\text{m}^3$  durante una hora (umbral de información). Sin embargo la Organización Mundial de la Salud considera que los efectos respiratorios están más relacionados con la exposición prolongada a niveles moderadamente altos de ozono que con valores puntuales muy altos. Por ello, este Organismo recalca la importancia de controlar las concentraciones referidas a periodos de tiempo largos, como pueden ser los valores de 8 horas. Por ello con el fin de disminuir

los efectos potencialmente adversos y agudos y proporcionar un margen adicional de protección, también ha recomendado un valor guía de exposición al ozono entre 100-120  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  para 8 horas (valor objetivo a largo plazo para la protección de la salud).

El ozono se encuentra bajo sospecha de tener potencial cancerígeno (clasificados dentro del grupo B). [20]

## **B. Contacto con la piel y ojos**

El ozono en contacto con la piel puede causar irritación y quemaduras. En concentraciones mayores a 0.1 ppm de ozono puede causar irritación de los ojos.

## **C. Límites permitidos**

Son recomendados para áreas de trabajo los siguientes niveles máximos de ozono en el ambiente:

- i) 0.05 ppm, trabajo pesado.
- ii) 0.08 ppm, trabajo moderado.
- iii) 0.1 ppm, trabajo ligero.

En la tabla N° 3, se observa los distintos tiempos de exposición del ozono y los límites permitidos.

Tabla N° 3: Exposición del ozono [1]

<b>Exposición</b>	<b>Límites</b>
Olor detectable tos/irritación	0.01-0.05ppm
8 min	1 ppm
1 min	10 ppm
Limites OSHA 8h	0.1 ppm
Limites OSHA 15 min	0.3 ppm
Concentración mortal en < 1 min	10 000 ppm

in embargo si el trabajo se desempeña en periodos menores a 2 horas (para trabajos pe ado moderados y ligeros) se permite de hasta 0.2 ppm. [13]

## **I.5. IMPORTANCIA DEL OZONO EN LA DESCONTAMINACION AMBIENTAL**

Tras el descubrimiento de la capacidad oxidante del ozono como desinfectante en 1886, diferentes grupos de investigación han puesto sus esfuerzos en investigar y probar el ozono en aplicaciones de desinfección de agua, descontaminación de agua servidas, desodorización del aire, tratamientos terapéuticos, etc.

La primera experiencia de desinfección de agua con ozono fue en 1886 por la empresa Siemens & Halske, las pruebas en planta piloto han demostrado eficacia del ozono en matar bacterias. Años más tarde, en 1893, en Holanda se instaló la primera planta de tratamiento de agua potable a gran escala.

El ozono por las peculiaridades que presenta tiene amplia gama de aplicaciones tanto en la industria, tratamientos terapéuticos y lo más importante en la descontaminación del medio ambiente. Se han demostrados numerosas ventajas del ozono en la aplicación ambientales tales como:

- i) *Acción bactericida*: En la tabla N° 4 se presenta la acción bactericida del ozono y se muestra los microorganismo que se elimina y la dosis letal con que los mata.

Tabla N° 4: Algunos microorganismos patógenos que el ozono elimina (Ver tabla completa en anexos) [13]

Patógeno	Dosis de ozono
Aspergillus Niger	destrucción con 1.5 a 2 mg/l
Bacillus Bacteria	destrucción con 0.2 m/l en 30 segundos
Bacillus cereus	destrucción del 99% después de 5-min con 0.12 mg/l en agua
Bacteriophage f2	destrucción de 99.99% a 0.41 mg/l por 10 s en agua
Botrytis cinerea	3.8 mg/l por 2 minutos
Clavibacter michiganense	destrucción del 99.99% a 1.1 mg/l por 5 minutos
Cladosporium	reducción 90% a 0.10 ppm por 12.1 minutos
Clostridium Bacteria	susceptible al ozono
Streptococcus Bacteria	destrucción con 0.2 mg/l en 30 s
Verticillium dahliae	destrucción del 99.99 % a 1.1 mg/l por 20 minutos
Vesicular Virus	destrucción total en 30 s con 0.1 a 0.8 mg/l
Virbrio Cholera Bacteria	susceptible al ozono

ii) *Acción desodorizante*: la acción desodorizante del ozono, no se debe a un simple efecto de camuflaje del olor, sino que se trata de una verdadera destrucción química de esta los compuestos causantes de los malos olores ver figura N°4.

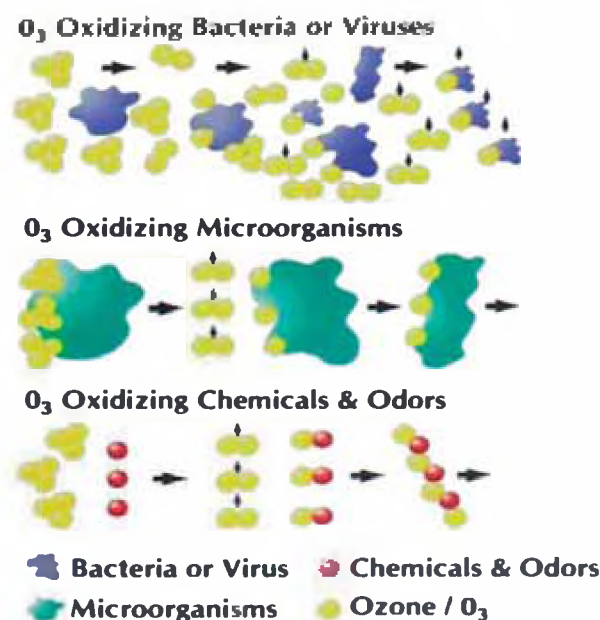


Figura ° 4: Mecanismos de acción del ozono sobre contaminantes (bacterias y virus, microorganismos, contaminantes químicos y olores). [9]

## CAPITULO II: TECNICAS DE GENERACION DE OZONO

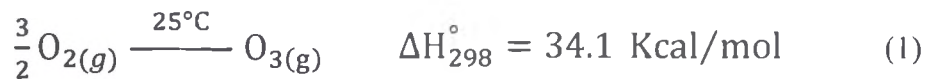
## II.1. INTRODUCCION AL METODO DEL EFECTO CORONA PARA GENERACION DE OZONO

El efecto corona es el fenómeno eléctrico que se produce en los conductores de las líneas de alta tensión y se manifiesta en forma de halo luminoso a sus alrededores. Dado que los conductores suelen ser de sección circular, el halo adopta una forma de corona, de ahí el nombre del fenómeno.

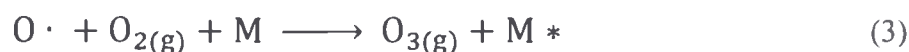
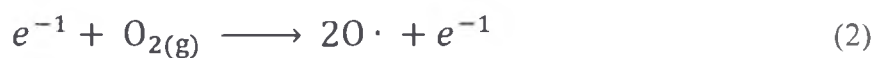
El fenómeno consiste en la ionización del aire que rodea a los conductores de alta tensión y que tiene lugar cuando el gradiente eléctrico supera la rigidez dieléctrica del aire, manifestándose en forma de pequeñas chispas o descargas a escasos centímetros de los cables.

La descarga corona es el mejor método actualmente para generar ozono. Para obtener ozono por medio de la descarga corona, considerada como una descarga parcial en un gas, es necesario tener un arreglo de electrodos que permita manejar campos eléctricos superior a 20 KV/cm, sin que suceda una descarga sostenible. Estos niveles de campos eléctricos proporciona la energía necesaria para disociar las moléculas de oxígeno que formaran, tras su recombinación, el ozono.

La formación de ozono se efectúa en una celda de descarga que está constituida por dos electrodos, un dieléctrico y un gap o espacio por donde circula el oxígeno que se encuentra en el interior.



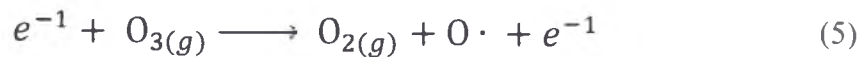
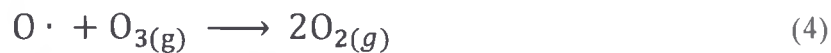
La producción de ozono en la tecnología de corona puede ser descrita por el siguiente mecanismo:





Donde M representa una molécula de un gas inerte activado (por ejemplo N<sub>2</sub>). Como se observa en el mecanismo de la reacción, en (2) se inicia cuando los electrones libres, que tiene una alta energía (e<sup>-1</sup>), chocan con una molécula de oxígeno dando como resultante la disociación de ella. En (3) se forma el ozono por una colisión del tercer orden. Como resultado de la absorción de energía durante colisión, la molécula de gas inerte se convierte en una molécula excitada, M\*.

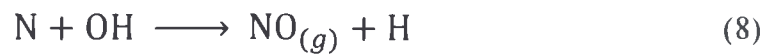
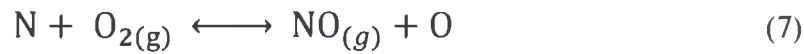
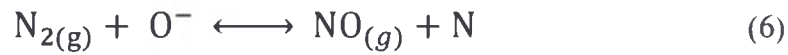
La importancia para la producción de O<sub>3</sub> con un gas inerte usando el dispositivo corona fue verificado por Popovich, Cromwell, Manley y Rosen, demostró el aumento de la producción de O<sub>3</sub> alrededor de 2-7% mediante la adición de 5-6% en volumen de N<sub>2</sub> en forma de gas. Simultáneamente con la producción de ozono hay un proceso paralelo que es la descomposición del ozono, y se tiene lugar cuando los electrones energizados reaccionan con una molécula de ozono como se demuestra en (5) y de acuerdo con el siguiente mecanismo.



Esto hace que la reacción de formación de ozono tenga baja eficiencia, pero comparado con la eficiencia del proceso fotoquímico, el corona resulta más alta en 2-15 %, a una intensidad de corriente de 1 a 1.3 Acm<sup>-2</sup>. Este método resulta una buena alternativa para la producción de ozono y ya es comercializada, pero en lugar de utilizar oxígeno puro como fuente usan al aire.

La composición del aire es de aproximadamente 78% de N<sub>2</sub> y 21% de O<sub>2</sub> siendo el resto otros gases. La presencia de nitrógeno (N<sub>2</sub>), que es en gran proporción, es afectada por la descarga eléctrica al momento en que se realiza la formación de ozono, pues este también puede interactuar con el oxígeno, generar los compuestos NO<sub>x</sub>.

En el proceso de formación se va a generar principalmente el NO, luego de varias reacciones se irán generando los derivados NOx, y las concentraciones se muestra en la tabla 6. Los procesos de formación son los siguientes:



Los NOx son compuestos tóxicos, se debe evitar la exposición de estos gases.

La potencia de generación de ozono con aire como fuente va desde 15 hasta 20 Whg-1, sin embargo con oxígeno puro la potencia va desde 9 hasta 20 Whg-1.

Tabla N° 6: producción de ozono y óxido nitroso [23]

Compuesto	Alimentado por aire (%)	Alimentado por oxígeno (%)
NO	0.7-8.4	-
O <sub>3</sub>	0.5-3.0	2-15

La producción de O<sub>3</sub> es el resultado de la competencia entre los pasos (2) - (3) y (4) - (5). La literatura señala como factores experimentales que afectan a la eficiencia del proceso corona para la producción de O<sub>3</sub> a la temperatura del gas entrante, el contenido de oxígeno, la presencia de contaminantes en forma de gas, la energía eléctrica y el flujo de gas. [23,9]

#### A. Diseño y construcción del prototipo de generador

Los parámetros que se evaluaron mediante los ensayos de laboratorio para la construcción del prototipo fueron: nivel de tensión, las dimensiones de la celda de descarga y el tipo de material dieléctrico.

Inicialmente se obtuvo las ideas generales de la tecnología del ozono para elaborar un conjunto de experimentos que permitieran obtener resultados cuantitativos y cualitativos aplicables a la construcción del generador de ozono.

La configuración de la celda de descarga es mostrada en la figura N° 5. El material dieléctrico es un tubo de vidrio pyrex de 1mm de espesor y 23 mm de diámetro. El dieléctrico es situado coaxialmente entre dos electrodos cilíndricos de acero inoxidable.

La celda de descarga descrita fue diseñada para trabajar a alta frecuencia (9KHz). El ozono es generado a partir del oxígeno contenido en un flujo de 4lpm que se hizo circular entre los electrodos y el dieléctrico. [7,8]

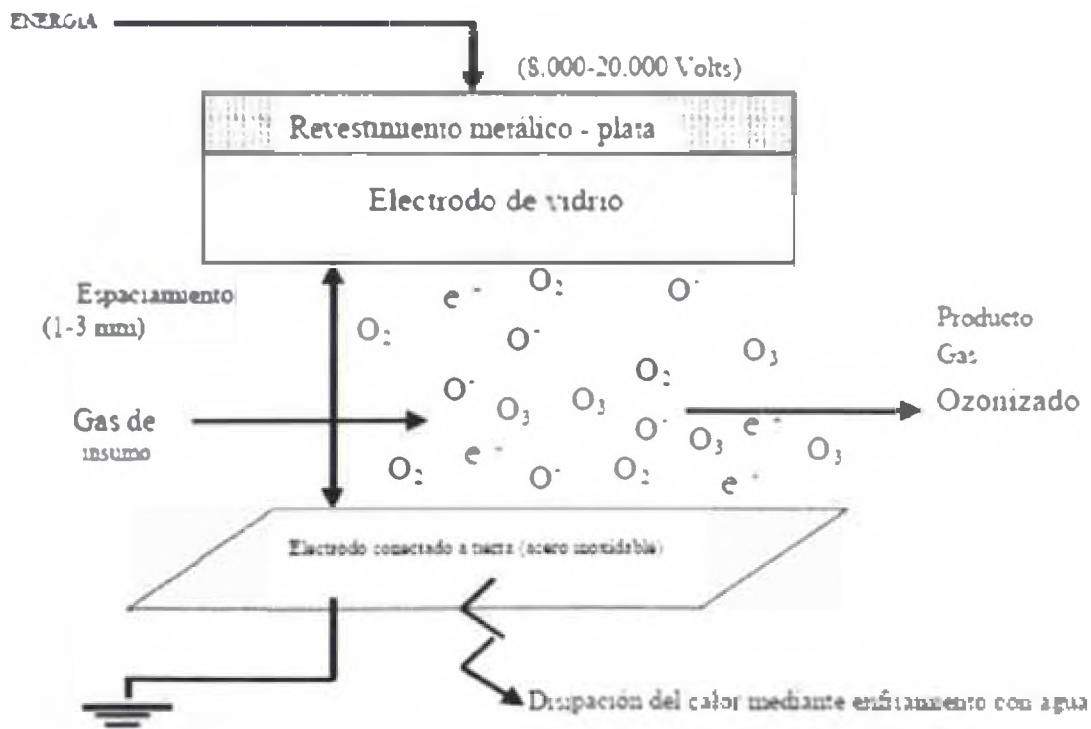


Figura N° 5: celda de descarga. [7]

La descarga generada en este tipo de configuración se denomina comúnmente como descarga de barrera dieléctrica o descarga silenciosa. La ventaja principal de este tipo de descarga eléctrica es que la condición de plasma se establece a presión atmosférica y por ende, la de carga corona se obtiene de una manera económica y confiable.

Para obtener el alto voltaje a alta frecuencia se construyo una fuente eléctrica utilizando un inversor con transformador de toma media, con dos transistores auto excitados. El transformador de núcleo de ferrita, con un devanado auxiliar para la excitación de los transistores de potencia, y dos devanados principales con una relación de espiras 1: 560. El circuito es mostrado a continuación en la figura N° 6.

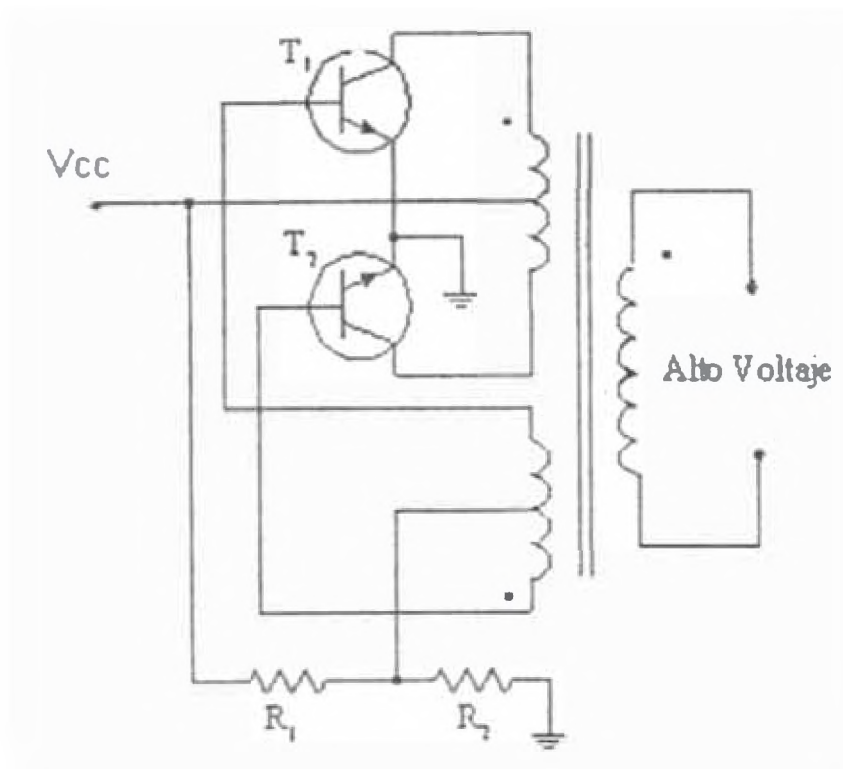


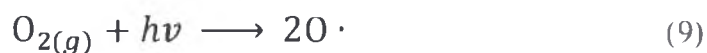
Figura N° 6: circuito elevador de tensión. [7]

Los transistores se hallan conectados en emisor común y se excitan mediante los devanados auxiliares del transformador y las resistencias  $R_1$  y  $R_2$ , de tal manera que cuando  $T_1$  este saturado, las tensiones inducidas en los devanados del transformador hacen que  $T_2$  este cortado y viceversa. La saturación del núcleo juega un papel decisivo en el proceso de conmutación del circuito.

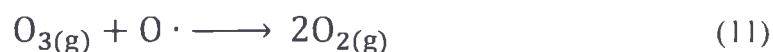
## II.2. INTRODUCCION AL METODO FOTOQUIMICO PARA GENERACION DEL OZONO

Cuando se irradia con radiación UV a la molécula de O<sub>2</sub>, esta absorbe la radiación electromagnética y se disocia en 2 átomos de oxígeno. A continuación el átomo de oxígeno se combina con una molécula de O<sub>2</sub> para producir una molécula de O<sub>3</sub>.

Teóricamente, la producción cuantitativa de ozono por la irradiación de la luz a longitud de onda  $\lambda$  igual a 242nm es 2, en donde por cada fotón absorbido por la molécula de O<sub>2</sub> puede producir 2 átomos de oxígeno, y en principio cada átomo de O puede producir una molécula de ozono.



Sin embargo, experimentalmente la producción siempre es menor a 2, en parte por la reacción competente siguiente:



Y en parte a la fotólisis del ozono por la absorción de la energía electromagnética:



La producción de ozono por radiación UV es muy adecuada para la producción de ozono a pequeña escala para propósitos de laboratorios, eliminación de olores, etc. Una gran ventaja de esta técnica es su facilidad de control de velocidad de producción de ozono mediante el control de la fuente de poder de la lámpara. [5]

### II.3. INTRODUCCION AL METODO DE GENERACION DE OZONO POR ELECTROLISIS DE AGUA

Los procesos para producción de ozono por descarga eléctrica en fase gaseosa (proceso corona) o absorción por radiación UV (proceso fotoquímico) tienen la desventaja de la baja producción de  $O_3$  y generación de otros contaminantes como los  $NO_x$ , para superar estas dificultades se han propuesto varios procesos electroquímicos para la producción de ozono mediante la electrolisis de agua, originando una nueva tecnología para la producción de ozono llamada PRODUCCION DE OZONO ELECTROQUIMICO. Estos procesos pueden generar alta concentración de ozono comparados a los procesos convencionales y es posible la combustión de varios contaminantes orgánicos resistentes.

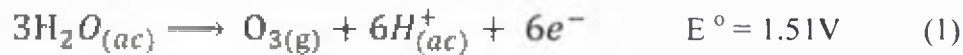
Las principales ventajas de producir ozono con un sistema electrolítico son:

- No hay contaminación iónica porque el agua de alimentación es disociada por una membrana de intercambio iónico.
- El agua del proceso que está siendo desinfectada es la fuente de oxígeno para la generación de ozono por lo tanto, no se introduce ningún contaminante exterior al sistema que está siendo tratado.
- El ozono se disuelve en el agua de proceso tan pronto como se forma en el proceso, y da lugar a la ozonización de los contaminantes.
- Haciendo funcionar la celda bajo presión pueden producir concentraciones de ozono relativamente altas.

# CAPITULO III: TECNICA ELECTROQUIMICA PARA LA PRODUCCION DE OZONO

### III.1. INTRODUCCION

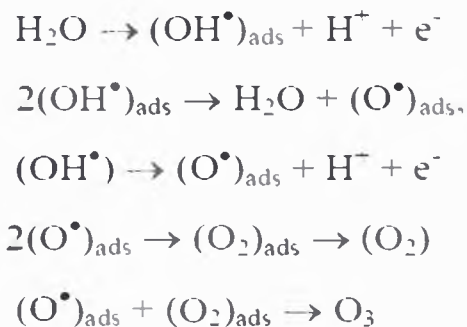
Durante la descomposición electrolítica del agua, el ozono se forma en el compartimiento de la celda electrolítica de acuerdo a la siguiente semi-reacción:



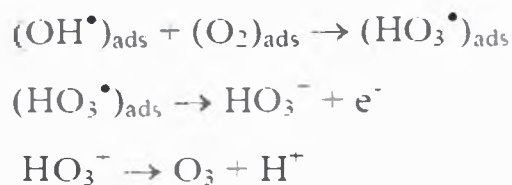
La oxidación del oxígeno desprendido también podría producir ozono de acuerdo a la siguiente reacción:



El mecanismo para la primera ecuación química es:



El mecanismo para la segunda ecuación química es:



Sin embargo hay una reacción de competencia que es la **reacción de descomposición de oxígeno** la cual se muestran a continuación:





Analizando estas reacciones se puede deducir el comportamiento de las reacciones a diferentes pH. Por el principio de L'Chatelier, se deduce que si reducimos el pH, es decir aumenta la concentración de iones hidronio (ion hidrógeno), la tendencia será de formar más cantidad de agua generando la descomposición del ozono (2) influyendo en su eficiencia de formación. En el caso de la reacción de descomposición del Oxígeno, la tendencia será de formar agua (3).

Si consideramos el hecho de aumentar el pH, es decir, agregar iones hidroxilo, puede reaccionar con el  $H^+$  generando una tendencia a formar ozono, sin embargo la reacción de formación de agua por la presencia de iones hidroxilo, también aumenta la probabilidad de que la energía usada se desgaste en la Reacción de Descomposición de Oxígeno, generando la competencia de las reacciones de formación de ozono y descomposición de oxígeno.

El sistema que se usa actualmente, se basa en una membrana conductora que transporta los iones que se descomponen a partir del agua, generándose en el ánodo el ozono y en el cátodo el hidrógeno. La membrana permite que se transporten los iones sin interactuar con el medio acuoso por estar en la membrana, una vez que se transportan a los electrodos correspondientes reaccionan los átomos de oxígeno en el ánodo formando ozono, también forman oxígeno molecular, como reacción de competencia. En el cátodo se forma el hidrógeno como reactante. Los detalles del sistema se describirán a continuación. [6]

### **III.2. ESTUDIOS DE ELECTRODOS PARA GENERACION DE OZONO**

El mecanismo para la generación de ozono para los diferentes materiales anódicos es diferente. Sin embargo la absorción del radical hidroxilo y oxígeno en los sitios activos en el electrodo son muy importante para la formación del ozono. Para mejorar la eficiencia de la generación de ozono, es muy importante que el material anódico se tenga mayores sitios activos para la adsorción de oxígeno y radicales hidroxilos.

Para que la producción electroquímica de ozono sea eficiente, varios parámetros influyen en el sistema. Uno de los parámetros más importantes para la producción de ozono es la selección adecuada del material anódico, las características principales de tales materiales son: tener alto sobrepotencial de reacción de evolución de oxígeno y alta estabilidad frente a la polarización anódica en el electrolito. Varios materiales anódicos se han estudiado, por ejemplo Pt, DSA, Au, Pd, PbO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, diamante y carbón vítreo. De los cuales solo el Pt, PbO<sub>2</sub> y el SnO<sub>2</sub> dopado con Sb presentan estudios confiables debidos a sus considerable eficiencia de corriente para la generación de ozono.

### **A. Generación electrolítica de ozono en Pt**

Desde su descubrimiento por Schonbein (en 1940) de que el ozono pueden ser generado cuando electrolizan una solución salina y solución acuosa acida en el electrodo de Pt, el sobrevoltaje de evolución del oxígeno en platino puro es el más alto observado y es más alto dentro de los metales nobles y sus aleaciones. Los estudios de generación de ozono con Pt fueron muy estudiados [10].

Sin embargo, las investigaciones antes mencionadas siempre emplea ácido sulfúrico concentrado o ácido perclórico como electrolito y a temperaturas muy bajas y bajo densidad de corriente. La temperatura generalmente oscila entre -14°C y -64°C y la densidad de corriente fue varias decenas de amperios por centímetros cuadrados. Bajos estas configuraciones, debido a que la densidad de corriente es muy alta, el calor generado en el electrodo es muy grande y por lo tanto el sistema de refrigeración tiene gran influencia sobre la eficiencia en la generación de ozono. La tasa de transferencia de calor y el modo de evolución del gas electrolítico son los dos factores críticos que afectan la eficiencia de generación de ozono debido a dos procesos análogos que son la descomposición del ozono y el aumento de evolución de ozono en el ánodo debido a la alta temperatura. A pesar de que la densidad de corriente es de decenas de amperios por centímetro cuadrado para la generación de ozono, debido a que el Pt es el catalizador más estable, éste experimenta un mínimo de desgaste, por eso sigue siendo un buen material catalítico para la producción de ozono. [12]

## B. Generación de ozono electrolítico con PbO<sub>2</sub>

El uso del PbO<sub>2</sub> como material anódico aplicada en la tecnología para la producción electroquímica de ozono es un avance significativo para esta tecnología. El PbO<sub>2</sub> debido a su bajo costo, resistencia a la alta densidad de corriente, al bajo desgaste del material al electrolizar y a la mayor eficiencia de la corriente en comparación con Pt como ánodo en las mismas condiciones de trabajo, las investigaciones del PbO<sub>2</sub> creció rápidamente y reemplazó al Pt en las investigaciones.

El PbO<sub>2</sub> presenta dos formas polimorfa, alfa y beta, las que se forman de forma natural como *scrutinyite* y *plattenerite* respectivamente. La forma alfa presenta simetría ortorrómbica con parámetros de red  $a = 0.497\text{nm}$ ,  $b = 0.596\text{nm}$ ,  $c = 0.544\text{nm}$  y  $Z = 4$  (cuatro unidad formula por celda unitaria), mientras que la simetría de la forma beta es tetragonal con los parámetros de red  $a = 0.491$ ,  $c = 0.3385\text{nm}$  y  $Z = 2$ . La forma beta se creen que es el más favorable para la producción de ozono. La forma beta del PbO<sub>2</sub> se prepara generalmente por el método de deposición anódica, el método consiste en aplicar una corriente anódica a la celda de electrodeposición con una solución de Pb (II) como electrolito.

Desde los inicios de 1980, Foller y Tobias estudio sistemáticamente la generación de ozono en el PbO<sub>2</sub> e hizo avances notables en esta tecnología. Ellos han estudiado la influencia de los diferentes electrolitos y la adición de diferentes fluoraniones al electrolito (por ejemplo F<sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, BF<sub>6</sub><sup>-</sup>). Y se han llegado que la mayor eficiencia de generación de ozono con una eficiencia de corriente sobre 50% en el beta-PbO<sub>2</sub> a 0°C con una densidad de corriente de 0.4 - 0.6 A cm<sup>-2</sup> en una solución de HBF<sub>6</sub> a 7.3M. La adición de fluoraniones al electrolito es para modificar la adsorción de los radicales libres hidroxilos y moléculas de oxígeno a la superficie del óxido de plomo y aumentar la formación de ozono. Pero los fluoraniones son generalmente tóxicos para el cuerpo humano y contaminante para el medio ambiente.

Debido a estos avances en la tecnología de generación de ozono con este material hay varios grupos de investigación que se están desarrollando condiciones experimentales óptimas. Entre estos grupos de estudios han investigado el efecto de los dopantes como  $F^-$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{2+}$  y  $Ni^{2+}$  al  $PbO_2$  para mejorar la eficiencia y la estabilidad en la generación de ozono. Feng et al. Han estudiado el efecto del dopaje con Fe y han demostrado un incremento de eficiencia de 6.1% a 14.6%. El tamaño de partícula también es importante en la generación del ozono y se han observado que el tamaño de partícula óptima varían entre 15-35um, esta rango fueron estudiado por Wang y Jing. [12]

En la figura 8 son los electrodos de  $PbO_2$  soportado sobre Ti comerciales. [14,15]



Figura N° 7: electrodos de  $PbO_2$  soportado sobre Ti. [14]

### C. Generación de ozono electrolítico con electrodos de $SnO_2$ dopado

El  $SnO_2$  es un semiconductor tipo n, presenta estructura cristalográfica tipo rutilo, que es llamado también como casiterita. Se prepara normalmente por el método de descomposición térmica, en donde la sal de estaño es oxidado a óxido de estaño en presencia de aire y a altas temperaturas. El óxido de estaño es usado como ánodo debido a su alta potencia de evolución de oxígeno, quien pueden inhibir la termodinámica de reacción de formación de oxígeno. Debido a este defecto se consideró al  $SnO_2$  como un material anódico no apto para la generación de ozono.

Todas las investigaciones con  $SnO_2$  han vuelto a tomar importancia desde el año 2004 con los trabajos de Cheng y Chan, cuando se estudio el dopaje de  $SnO_2$  con antimonio y recubierto sobre electrodos de Ti, el nuevo material anódico mostró una eficiencia de

corriente superior a 15% en una solución de  $\text{HClO}_4$  (0.1M) y a temperatura ambiente. Posteriormente fue el grupo de Chan quienes encontraron la máxima eficiencia de corriente (36%), para la generación de ozono en  $\text{SnO}_2$  dopado con Sb y agregando 0.2% de Ni en la preparación del material anódico, llegando a sintetizar un nuevo material llamado NATO (óxido de estaño dopado con níquel y antimonio). Este nuevo material (NATO) es también buen material catalítico para la electro oxidación de contaminantes orgánico.

El mecanismo para la generación de ozono en el NATO sigue el esquema de la figura 8, en donde el Sb (V) actúa como donador de electrones en uno de los vértices, mientras que el Ni (III) actúa como aceptor de electrones. Es así como el oxígeno adsorbido en el vértices del Ni presenta mayor probabilidad de reaccionar con el radical hidroxilo absorbido en el vértice del Sb para formar ozono.

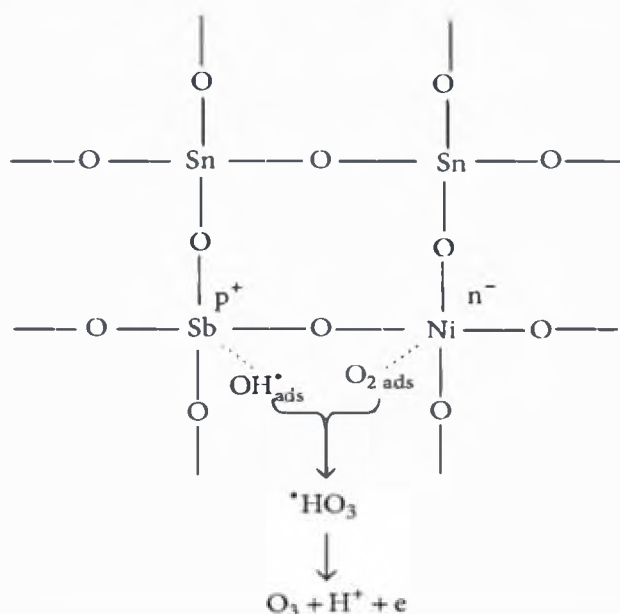


Figura N° 8: Mecanismo de formación de ozono en NATO. [14]

El dopaje permite cambiar la morfología, estructura cristalina, propiedades electroquímicas y otras propiedades de un material.

El ánodo de NATO es un material muy promisorio para la generación de ozono con alta eficiencia de corriente. Grupos de investigaciones están mejorando el sistema usando PEM, flujos convectivos y modificaciones del soporte para mejorar la eficiencia del NATO. Actualmente el problema principal del NATO es su vida útil, ya que después de 270 horas de electrolisis, la eficiencia de corriente en el NATO decae de 36% a 7%. Este problema se puede solucionar dopando con fluoruro, alargando hasta en 6 veces la vida útil del electrodo.

#### **D. Otros materiales anódicos para generación de ozono**

Foller y Tobias han estudiado los materiales de Pt, SnO<sub>2</sub>, Au, Pd y DSAs (ánodos dimensionalmente estables) como ánodo en una solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5M. En donde se observa una eficiencia de corriente inferior a 0.1% en el DSAs, Pd, Au y Pt. Quienes fueron comparados con la eficiencia de corriente del SnO<sub>2</sub> que fue de 4%.

También se han propuesto el uso de material a base de carbón como material anódico (carbón prensado, grafito y carbón vítreo). Estos materiales se han demostrado que son inadecuados ya que producen muy poco ozono y aparte muestra una rápida desintegración y se convierte en CO<sub>2</sub>. A excepción del carbón vítreo quien en una solución de HBF<sub>4</sub> alcanzo una eficiencia de corriente de 35% y es inerte hasta una densidad de corriente de 0.4A/cm<sup>2</sup>. Pero estos compuestos (HBF<sub>4</sub> y HBF<sub>6</sub>) son altamente tóxicos y corrosivos.

Luego los electrodos DSA (ánodos dimensionalmente estables) como se muestra en la figura 9 con una capa activa de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-IrO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-IrO<sub>2</sub> para la generación de ozono, pero la eficiencia de corriente es inferior al 10%. [14,15]

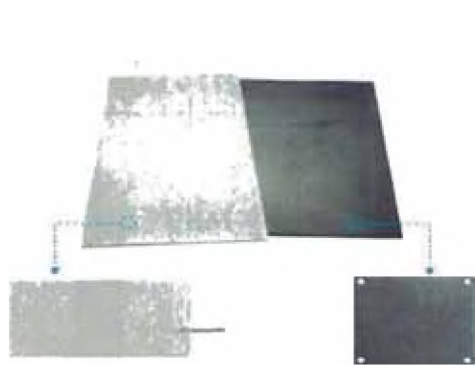


Figura N°9: Electroodos DSA. [14]

### III.3. DISEÑO DEL SISTEMA GENERADOR ELECTROQUIMICO DE OZONO

#### A. Generación de ozono utilizando membranas de intercambio protónico (PEM)

En la Figura 10 muestra una configuración de una celda electrolítica para la generación de ozono usando membranas de intercambio protónico (PEM). El mecanismo del proceso ocurre de la siguiente manera: el agua es oxidado en el ánodo hasta formar ozono y libera un protón  $H^+$ , luego este protón es transferido al cátodo a través de la PEM y reduce a  $H_2$  en cátodo. De esta manera es posible la generación de ozono por esta configuración sin usar electrolitos ácidos. Así como se reporta por Stucky et al, se evita la corrosión del ánodo por la utilización del PEM.

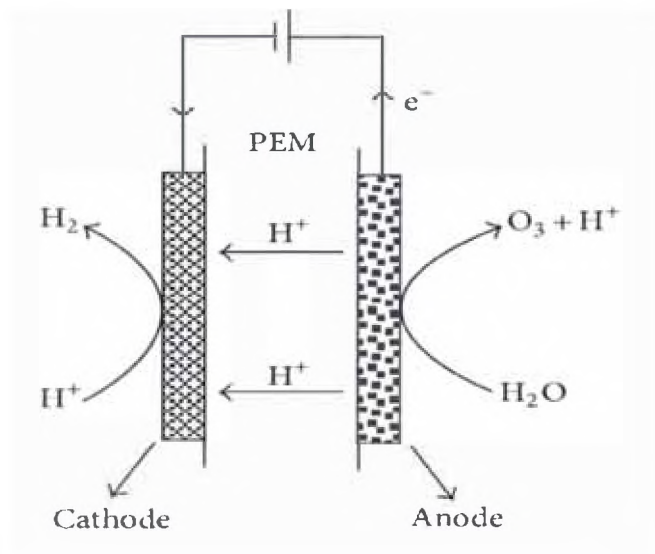


Figura N° 10: Esquema de las nuevas celdas electrolíticas para generación de ozono con PEM. [14]

### B. Reactor generador de ozono

El reactor generador de ozono es el aparato más importante dentro del sistema, ya que en ella se genera el ozono para la desinfección y descontaminación del agua. Los últimos sistemas utilizan una membrana sólida de polímero como electrolito, en vez de utilizar un electrolito líquido. La membrana (PEM), la cual funciona como electrolito al igual que como separador entre el ánodo y el cátodo, y se encuentra en contacto con ambos lados de los electrodos porosos activos. El agua que es alimentada por el lado del ánodo de la celda es disociada en el punto de contacto entre el ánodo y la membrana, como resultado de la corriente DC que está siendo aplicada. Para asegurarnos de que se produzca tanto ozono como sea posible, el ánodo deberá tener un potencial en exceso del que es necesario para la descomposición del agua y el potencial de reacción del ozono, y la capa catalítica deberán inhibir la formación de oxígeno molecular y estimular la formación de ozono.[13]



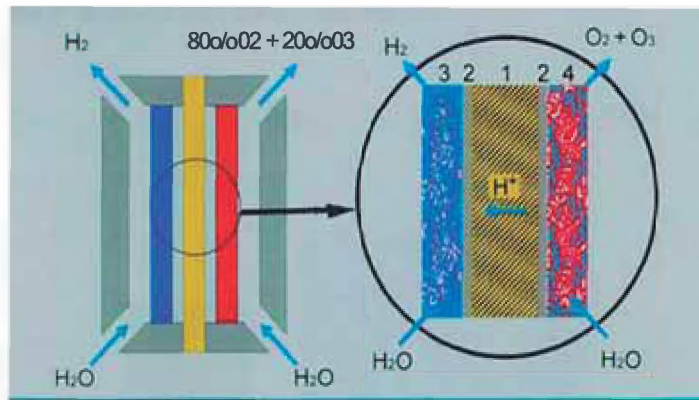


Figura N° 11: Celda básica de generación electrolítica de ozono, en donde consta de  
 1: membrana, 2: catalizador, 3: cátodo poroso, 4: ánodo poroso [13]

En la figura N° 11, se muestra el principio de funcionamiento del reactor para la generación de ozono con las partes descritas. En la figura N° 12 se muestra el diseño del reactor con las partes.

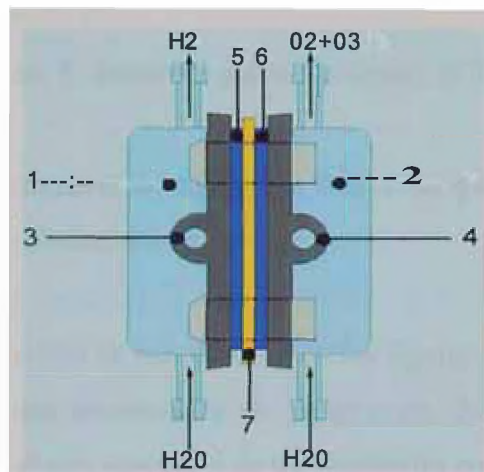


Figura N° 12: Celda reactor (PEM) para generación electrolítica de ozono. [13]

Dónde: 1: tanque de agua del cátodo, 2: tanque de agua del ánodo, 3: parte catódica, 4: parte anódica, 5-6: electrodos, 7: membrana.

## Esquema del sistema y detalles del funcionamiento

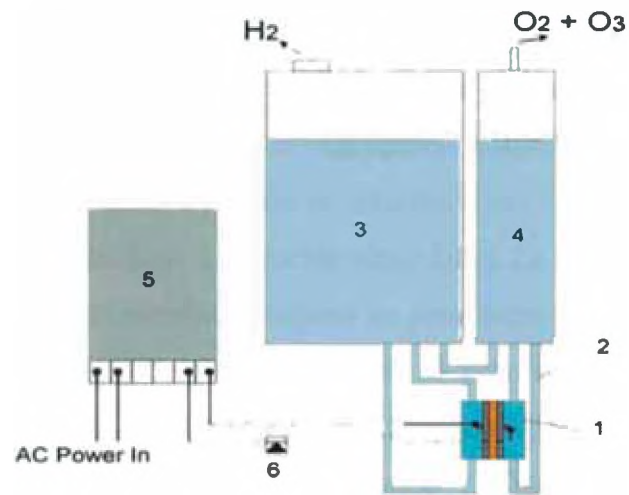


Figura N° 13: Esquema del sistema de generación de agua ozonizada.

Dónde: 1: módulo de electrodo PEM, 2: manguera de resina, 3: tanque de agua del cátodo, 4: tanque del agua del ánodo, 5: fuente de poder, 6: replay. [13]

En la figura N° 13 es el esquema de un equipo básico de generación de ozono, con las partes que se describe a continuación:

1. Reactor de generación: como se han descrito en las figuras 10 y 11 sobre el reactor, en donde ocurre la reacción electrolítica de generación de ozono por medio de los electrodos adecuados y el uso adecuado de un electrolito polimérico (PEM).
2. Conexiones de resina: sirve para conectar el reactor de ozono al tanque de almacenamiento en la salida de agua ozonizada.
3. Tanque de agua del cátodo: suministra agua pura al sistema, y agua al compartimiento al cátodo.
4. Tanque de agua del ánodo: suministra agua al compartimiento del ánodo, almacenamiento de agua ozonizada.
5. Fuente de alimentación: fuente de poder que proporciona la corriente adecuada para electrolizar el agua en el cátodo y generación de ozono en el ánodo.
6. Relay: para el control de la corriente que se deben de aplicar a los electrodos. [13]

### **C. Destrucción del Ozono**

Dependiendo del proceso o el producto de interés, resulta a veces necesario eliminar el ozono del agua antes de usarla. Existen varios métodos para eliminar o reducir el ozono (filtros de carbón activado, unidades de conversión catalítica, destructores termales, radiación ultravioleta, etc.) pero, debido a la naturaleza del agua pura y de los sistemas asociados, solamente se considera la radiación ultravioleta. La práctica normal consiste en instalar una unidad UV en el sistema de tubería un poco antes del primer punto de uso, la cual se enciende poco tiempo antes de iniciarse el proceso principal o comenzar la producción, y luego se apaga cuando no ha habido demanda por cierto período de tiempo, por ejemplo durante la noche o el fin de semana. La incorporación de una unidad ultravioleta para la destrucción de ozono también les ofrece a los operadores una ventaja adicional mínima, debido al hecho que los radicales hidroxilos, que tienen un alto potencial de oxidación, son producidos en la lámpara. Las unidades germicidas UV estándares, con lámparas de mercurio de baja presión y una alta producción UV-C en la longitud de onda de 254 nanómetros (nm), son ideales para reducir el ozono en los circuitos de agua pura, por debajo de los límites mensurables. Al determinar las dimensiones de dichas lámparas debe tomarse en cuenta que la dosis de UV producida por las lámpara sea suficiente para lograr el nivel de reducción de ozono requerido. [14]

## 111.4. RESUMEN DE LAS TECNICAS Y ELECTRODOS ELECTROQUIMICOS PARA GENERACION DE OZONO

Tabla N° 8: Comparación de técnicas de generación de ozono

Comparación de técnicas de generación de ozono			
Método de generación de ozono	Ventajas	Desventajas	Aplicación
aire (con aire)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Tecnología madura.</li> <li>- Equipamiento simple</li> <li>- Generación de <math>O_3</math> gaseoso.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Alto consumo de energía</li> <li>- Bajo generación de <math>O_3</math></li> <li>- Generación de <math>NO_x</math></li> <li>- Generación de gran cantidad de <math>O_3</math></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Desinfección de aire</li> <li>- Eliminación de malos olores</li> </ul>
$O_2$ (con $O_2$ )	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Mayor generación de <math>O_3</math></li> <li>- Menor consumo de energía</li> <li>- Generación de <math>O_3</math> gaseoso</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Requiere <math>O_2</math> puro a presión</li> <li>- Equipamiento más complicado.</li> <li>- Generación de <math>NO_x</math></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Desinfección de aire en laboratorios, hospitales y taller de alimentos</li> <li>- Conservación de alimentos</li> </ul>
ultravioleta	<ul style="list-style-type: none"> <li>- No genera <math>NO_x</math></li> <li>- Utiliza luz UV</li> <li>- Control de velocidad y cantidad de producción</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Alto costo energético</li> <li>- Producción a pequeña escala</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Generación de <math>O_3</math> para desinfección en clínicas y laboratorios</li> </ul>
electrolítico	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Generación de <math>O_3</math> acuoso</li> <li>- Generación de gran cantidad de <math>O_3</math></li> <li>- Equipamiento de generación simple</li> <li>- No genera <math>NO_x</math></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Alto consumo de energía</li> <li>- Tecnología inmaduro</li> <li>- Electrodo inestable</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Desinfección de agua de piscina.</li> <li>- Decoloración de aguas coloreadas.</li> <li>- Eliminación de compuestos orgánicos.</li> </ul>

Tabla N° 9: eficiencia y gasto de energía de los diferentes métodos de generación de ozono

Método de generación	Concentración de O <sub>3</sub> (%om/m)	Consumo energético ( Whg-1 de O <sub>3</sub> )
Corona ( con aire)	0.5-3.0	15-20
Corona ( con O <sub>2</sub> )	2-15	9-20
Electroquímico	15-40	50-100

Tabla N° 10: Comparación de los diferentes electrodos para la generación electroquímica de ozono

Comparación de los diferentes electrodos para la generación electroquímica de ozono		
Electrodo	Ventaja	desventaja
Platino (Pt)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Muy estable</li> <li>- Alto sobrepotencial de evolución de O<sub>2</sub></li> <li>- Generación cuantitativa de O<sub>3</sub></li> <li>- Mínimo desgaste</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Electrodos costoso</li> <li>- Aplicación de densidad de corriente alta</li> <li>- Electrolito en ácido sulfúrico o perclórico concentrado y a bajas temperaturas.</li> </ul>
PbO <sub>2</sub>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Bajo costo</li> <li>- No se desgasta con facilidad.</li> <li>- Alto sobrepotencial de evolución de O<sub>2</sub></li> <li>- Eficiencia de generación sobre 50%, en la -PbO<sub>2</sub>, a 0 °C, densidad de corriente de 0.4-0.6cm<sup>-2</sup> y una solución de HBF<sub>6</sub> a 7.3M. [12]</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Desprende contaminante cuando se desgasta, este problema se soluciona con el uso del PEM.</li> <li>- Bajo generación de O<sub>3</sub>, pero aumenta con el dopaje con Fe en 6.1-14.6/o. [12]</li> </ul>
NATO	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Generación cuantitativa de O<sub>3</sub></li> <li>- Bajo costo</li> <li>- Eficiencia de generación 36%O<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> dopado con Sb y 0.2% de Ni, en HClO<sub>4</sub>(0.1 M) y a temperatura ambiente. [12]</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Tiempo de vida relativamente corto.</li> <li>- Electrodo en estudio, tecnología inmadura.</li> <li>- Dopaje con fluoruro para aumentar vida útil hasta en 6 veces. [12]</li> </ul>
OSA	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Electrodos muy estables</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Bajo generación de O<sub>3</sub></li> </ul>

## CAPITULO IV: APLICACIÓN DE OZONO EN REMEDIACION AMBIENTAL

## IV.1. APLICACIÓN DE OZONO EN DESINFECCION DE AGUA

Debido a sus poderosos efectos oxidantes y bactericidas, el ozono se utiliza para renovar el aire de la ambientes confinada y para la esterilización y el tratamiento de las aguas. El interés de las aplicaciones del ozono en el tratamiento del agua es debido tanto a sus características oxidantes como energéticas, aprovechadas para degradar o eliminar ciertas sustancias orgánicas o minerales no deseables, como a su extremado poder bactericida y viricida.

LA ACCION OXIDANTE DEL OZONO SE PRESENTA DE TRES DIFERENTES ACCIONES:

- Como oxidante, fijando uno de sus átomos de oxígeno.
- Como oxidante, fijando sus tres átomos de oxígeno en un enlace doble o triple.
- Como catalizador del oxígeno, acelerando la velocidad de las reacciones de oxidación en el aire ozonizado.

El agua presenta diversos tipos de contaminantes ya sean de origen natural, debidos principalmente a la climatología y geología del terreno como pueden ser metales pesados, hierro, manganeso etc., o contaminantes provocados por la acción del hombre como compuestos orgánicos volátiles, pesticidas, nitritos etc.

Según normativas establece la obligación de tratar y controlar el nivel de contaminantes en el agua destinada al consumo humano. Para ello, el cloro es el agente desinfectante más empleado, pero no el único ni el mejor. El poder desinfectante del ozono es 3,000 veces superior y más rápido. El tratamiento de agua potable con ozono presenta, por tanto, una serie de ventajas respecto al tratamiento con cloro, tal como se muestra en la tabla II. En primer lugar, debido al fuerte poder oxidante la calidad de la desinfección con ozono es muy superior a la que se consigue con un tratamiento con cloro. De esta forma, se consiguen eliminar virus, bacterias y microorganismos (en general a los cloro-resistentes). Gracias también a este elevado potencial de oxidación conseguimos precipitar metales

pesados presentes en la disolución y eliminar compuestos orgánicos, pesticidas, y todo tipo de olores y sabores extraños que el agua pudiera contener. Otra de las importantes ventajas del uso del ozono frente al cloro es la rapidez con la que actúa; lo cual nos permite realizar tratamientos muy efectivos en pocos segundos o minutos, a comparación de un tratamiento de desinfección con cloro que es necesario un tiempo de contacto muy superior.[15]

Tabla N° 11: comparación propiedades de cloro y ozono en agua [13]

<b>Acción en agua</b>	<b>Cloro</b>	<b>Ozono</b>
Potencial de oxidación ( V)	1.36	2.07
Desinfección en bacteria y virus	Moderado	excelente
Amigable con el ambiente	No	Si
Remoción de color	Bueno	Excelente
Cancerígeno	Si	No
Oxidación de orgánicos	Moderado	Excelente
Micro floculación	No	Moderado
Efecto del pH	Variable	Mínimo
Vida media en agua	2-3 horas	20 min
Toxicidad en la operación		
Toxicidad a la piel	Alta	Moderada

## EFFECTOS PRINCIPALES DE OZONACION DEL AGUA POTABLE

### A. Desinfección e inactivación viral

La acción bactericida y la inactivación viral esta relacionado con la concentración del ozono en el agua y el tiempo de contacto con los microorganismos. Las bacterias son las que más rápidamente son destruidas. Las bacterias E-Coli son destruidas por concentraciones de ozono de unos 0.1 mg/litro y una duración de contacto de 15 segundos a temperaturas de 25°C y 30°C. Streptococcus teccalis son destruidos mucho más fácilmente. A concentraciones de ozono de aproximadamente 0.025 mg/litro, se obtiene un 99.9% de inactivación en 20 segundos o menos a temperaturas ambiente. Los virus son más resistentes que las bacterias. Estudios pioneros por científicos de Salubridad Pública Francesa en los años 60 han demostrado que el poliovirus tipos I, II y III quedan



inactivados por medio de exposición a concentraciones de ozono disuelto de 0.4mg/l por un período de contacto de cuatro minutos.[13]

### **B. Oxidación de compuestos inorgánicos**

En el caso del hierro, el manganeso, y de varios compuestos de arsénico, la oxidación ocurre muy rápidamente, dejando compuestos insolubles que se puede quitar fácilmente por medio de un filtro de carbón activado. Iones de sulfuro son oxidados a iones sulfatos, que es una sustancia inocua.

### **C. Oxidación de sustancias o compuestos orgánicos**

El ozono es un agente muy poderoso en el tratamiento de materiales orgánicos. Los compuestos orgánicos pueden ser naturales (ácidos húmicos y fúlvicos) o sintéticos (detergentes, pesticidas). Algunos orgánicos reaccionan con ozono muy rápidamente hasta la destrucción, en minutos o aún segundos (fenol, ácido fórmico), mientras otros reaccionan más lentamente con ozono (ácidos húmicos y fúlvicos, varios pesticidas, tricloroetano, etc.). En algunos casos, los materiales orgánicos son oxidados parcialmente con ozono. Una ventaja principal de oxidación parcial de materiales orgánicos es que al oxidarse, los materiales orgánicos se polarizan mucho más que el inicial, produciendo materiales insolubles complejos que se pueden quitar con filtros de carbón activado.

### **D. Eliminación de turbidez**

La turbidez del agua se elimina por ozonización a través de una combinación de oxidación química y neutralización de carga. Las partículas coloidales que causan turbidez son mantenidas en suspensión por partículas de carga negativas que son neutralizadas por el ozono. El ozono además destruye los materiales coloidales por medio de la oxidación de materias orgánicas.

## **E. Eliminación de olores, colores y sabores**

La oxidación de la materia orgánica, metales pesados, sulfuros y sustancias extrañas, produce la supresión de sabores y olores extraños que el agua pudiera contener, proporcionando una mejora en la calidad y el aspecto del agua, haciéndola más adecuada para su consumo y disfrute.[1]

El tratamiento de grandes volúmenes de agua, proveniente de pozo, del subsuelo, de vertientes o ríos, se puede dividir en dos etapas: la pre ozonización y la post ozonización.

Gracias a este elevado potencial de oxidación del ozono conseguimos precipitar metales pesados que pueden encontrarse en disolución y eliminar cloro, pesticidas, herbicidas, fenoles, nitritos, urea, sulfuros, amoníaco, tricloretenos, cianuro, y todo tipo de olores y sabores extraños que el agua pudiera contener.

### **i) Pre ozonización:**

La aplicación de ozono en el tratamiento de agua al comienzo de la cadena es usada para eliminar hierro y manganeso. Cuando el hierro y el manganeso están presentes sólo en forma mineral, el ozono actúa como un oxidante. El hierro  $Fe^{2+}$  es oxidado a  $Fe^{3+}$  y el manganeso  $Mn^{2+}$  a  $Mn^{+4}$ , dando lugar a precipitados que pueden ser filtrados, el filtro usado puede ser un filtro bicapa, que es particularmente indicado para la eliminación de hierro y manganeso e incluso se puede utilizar un filtro GAC (carbón activo vítreo).

El ozono tiene un efecto letal sobre las algas, los microorganismos móviles como el zooplancton que son inactivados y fácilmente removidos por floculación y filtración. Su color verdoso característico desaparece como consecuencia del tratamiento. El ozono reacciona con micro contaminantes en el agua y éstos deben ser oxidados antes de que comience el proceso de desinfección.

Las aguas generalmente son coloreadas por materia orgánica natural, tales como: ácidos húmicos, fúlvicos y tánicos, estos compuestos son de origen vegetal y tienen una composición similar a la de los fenoles. Son fácilmente degradables por el ozono y el resultado final es un agua transparente y brillante. Otra gran ventaja del ozono en el tratamiento del agua, es que el ozono no da lugar a la formación de compuestos halogenados como los trihalometanos (THM), como los formados cuando el cloro es adicionado a un agua que contenga materiales húmicos.

El ozono es óptimo para descomponer cloro, detergentes, pesticidas, herbicidas, trihalometanos, fenoles, y otras sustancias orgánicas presentes en el agua. Además, neutraliza cianuro, amoníaco, nitritos y urea y elimina sabores y olores desagradables.

#### **ii) Post ozonización:**

El proceso de post ozonización es necesario para la esterilización del agua, el ozono actúa 3,000 veces más rápido que el cloro porque destruye la capa protectora de los microorganismos, en cambio que el cloro que es cancerígeno, mata por envenenamiento.

El ozono elimina gérmenes, virus, bacterias, algas, hongos, esporas, nematodos, protozoos, amebas, levaduras, coniformes fecales, estreptococos, estafilococos, colibacilos, toxinas diftericas y tetánicas causantes de muchas enfermedades. [13]

El ozono es el desinfectante más poderoso que existe y es muy eficaz para la eliminación de microorganismos en cualquier medio: sólido, gaseoso o líquido. La gran ventaja del ozono, a diferencia del cloro, es que no deja residuos, ya que al ser muy inestable, rápidamente se descompone formando oxígeno.

Ventajas del tratamiento de agua con ozono:

- Ozono es 100% natural y no deja residuos.
- Ozono esteriliza el agua que queda bacteriológicamente pura en un 99.99%.
- El agua mantiene un pH alto, es alcalina y beneficiosa para la salud.

- Destruye gérmenes, virus, bacterias, hongos, algas, hongos, estafilococos, colibacilos, estreptococos, coniformes fecales, amebas, protozoarios.
- Elimina cloro, fenoles, detergentes, pesticidas, herbicidas, tricloretenos.
- Neutraliza metales pesados, sulfuros, amoníaco, urea, nitritos, cianuro.
- Desodoriza el agua, eliminándole sabores y olores causados por la contaminación
- El agua mantiene intactos sus minerales, el calcio, hierro, sodio, magnesio, potasio y zinc que necesita nuestro organismo.
- Disponemos de agua fresca, pura, esterilizada en casa diariamente.
- Ozono es el agente anti - microbiano más poderoso.
- Es 3,000 veces más rápido y poderoso que el cloro.
- Produce desinfección bacteriana e inactivación viral.
- Destruye microorganismos que son resistentes al cloro.
- El uso de ozono está aprobado por la FDA (Food and Drug Angecy ) y dirigido por la EPA en los EE.UU.[6]

## **IV.2. APLICACIÓN DE OZONO EN DECOLORACION**

“Remoción de Color en Aguas Contaminadas con tintas, pre tratadas electroquímicamente mediante Ozono en medio alcalino”

Autores: Francisco Xavier Zaldumbide Ortiz, Carlos Barrera Díaz [4]

En este artículo de investigación se muestran los resultados obtenidos en el tratamiento de aguas residuales que contienen tintas flexográficas disueltas, las cuales son empleadas en las industrias de colorantes. Desde inicio se propuso tratar este tipo de aguas electroquímicamente, pero los resultados mostraron que es necesario realizar un pretratamiento como primer paso, que en este caso particular fue el empleo de un coagulante, el policloruro de aluminio, para posteriormente aplicar el proceso electroquímico y finalmente como etapa de pulimiento se utilizó un tratamiento vía ozono.

## IV.2.1. Metodología:

### A. Pretratamiento electroquímico

Se recolectaron muestras de tintas flexográficas en las cuales presentan diferentes coloraciones como azul, negro, amarillo y rojo, con un pH entre 8.5-9.5. Posteriormente dichas muestras fueron tratadas electroquímicamente empleando electrodos de aluminio tanto cátodo como ánodo, aplicando corriente de 3.4A, y con aireación constante.

El equipamiento empleado es una celda con cuatro cátodos y cuatro ánodos de aluminio conectados mediante remaches y soporte de aluminio como se muestra en la figura N° 14, las dimensiones de ellas son de 15x10 cm. El recipiente es de plástico de un volumen de 3L.

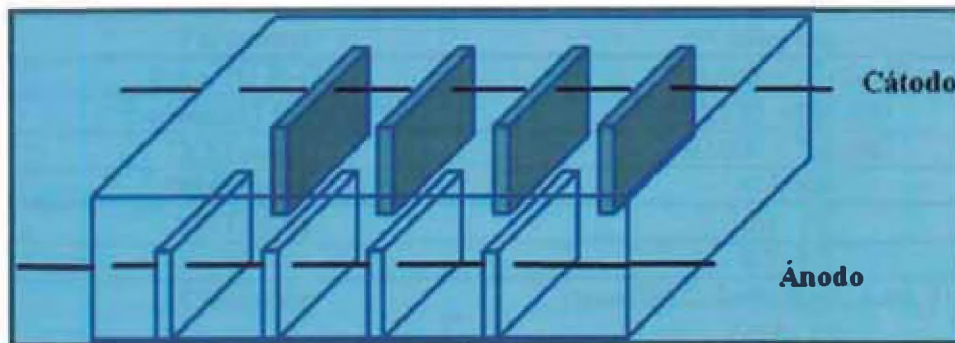


Figura N° 14: dispositivo de la celda para el pretratamiento electroquímico.

Al inicio y al final del pretratamiento se monitoreo el proceso, determinando los parámetros fisicoquímicos de color, turbiedad y demanda química de oxígeno, con la finalidad de analizar el grado de remoción de contaminantes orgánicos que estuvieron disueltos en el agua.

## B. Tratamiento con O<sub>3</sub>

Para la ozonización se utilizó un equipo comercial marca PACIFIC OZONO ECHNOLOGY que suministra 5g/h de ozono, y los experimentos se realizaron en dos trampas de vidrio acopladas de manera que en una de ellas se colocó la muestra y la otra yoduro de potasio a fin de atrapar el yodo residual. Las trampas estuvieron provistas de difusores para llevar la mezcla ozono-aire y asegurar el contacto entre la muestra y el ozono.

### IV.2.2. Resultados

#### A. Valores iniciales de agua cruda

Tabla N° 12: Parámetros físico-químicos iniciales de las muestras de agua

Parámetro	Intervalo
Color (U Pt-Co)	350.000 – 5.700.000
Turbiedad ( U FAU)	22.000 – 800.000
DQO (mg/L)	89.000 – 530.000
DBO <sub>5</sub> (mg/L)	< 3.000
SST (g/L)	20 - 50
pH	8.5 -9.5
Coloración	Amarilla, Celeste, Roja, Azul, Negra, Verde, etc.

De los resultados de la tabla 12 se puede observar que los parámetros iniciales son muy elevados, presentando un índice de biodegradabilidad (relación DBO<sub>5</sub>/DQO) próximo al valor de cero; esto indica que la muestra no presenta biodegradabilidad debiendo ser tratada mediante técnicas electroquímicas con la finalidad de disminuir estos valores iniciales.

## B. Tratamiento electroquímico

Tabla N° 13: Parámetros fisicoquímicos del agua tratada electroquímicamente

Parámetro	Intervalo
Color (U Pt-Co) (% remoción)	N.D.
Turbiedad ( U FAU) (% remoción)	N.D.
DQO (mg/L) (% remoción)	N.D.
DBO <sub>5</sub> (mg/L) (% remoción)	N.D.
SST (g/L) (% remoción)	N.D.
pH	N.D.

N. D. (No Determinado)

No se determinaron los parámetros debido a que las gran cantidad de sólidos en suspensión quienes pasivaron los electrodos, lo cual ocasiono la disminución de la corriente eléctrica. Por esta razón se descartó aplicar el tratamiento con electrodos de aluminio directamente sobre el agua cruda y se procedió a usar un pretratamiento a través de un agente coagulante que fue el policloruro de aluminio.

## C. Pre-tratamiento con agente coagulante

Tabla N° 14: parámetros fisicoquímicos de muestras crudas y muestras después del proceso de coagulación.

	pH	Color (U Pt-Co)	Turbiedad (U FAU)	DQO (mg/L)
Muestra Cruda	8.3	5.685.000	315.000	530.000
Muestra después de Coagular	7.5	2.070	16	9.876

#### D. Acoplamiento de tratamiento coagulación–electroquímico

Tabla N° 15: Resultados de tratamiento electroquímico-coagulación

<b>Variables</b>	<b>10 min</b>	<b>20 min.</b>	<b>30 min.</b>	<b>40 min.</b>	<b>50 min.</b>
pH	8.05	8.52	8.6	8.44	8.7
Color (U Pt-Co)	1.446	1.300	1.020	952.38	915
Turbiedad (U FAU)	12	4	3	3	3
DQO (mg/L)	7.169	7.000	5.285	3.976	3.750

Una vez que adiciono el agente coagulante al agua residual, esta genero gran cantidad de lodos, los cuales fueron filtrados y posteriormente se aplicó el tratamiento electroquímico con electrodos de aluminio, con  $33.3 \text{ A/m}^2$  de densidad de corriente. Los resultados de los parámetros fisicoquímicos se monitorearon cada 10 minutos.

Se observa que el tiempo de tratamiento optimo es a los 40 minutos, ya que transcurrido este tiempo de electrocoagulación las eficiencias de remoción de DQO logradas no son muy significativas, es decir después de este tiempo la variación de valores de DQO es casi nula. Resultados se observa en las tablas 14 y 15.

#### E. Tratamiento con $\text{O}_3$

La ozonización es una de las más atractivas alternativas para resolver problemas de color en efluentes. El ozono es extremadamente oxidante y reacciona rápidamente con la mayoría de los compuestos orgánicos (Salome y otros 2006).

Tabla N° 16: resultado del proceso de tratamiento para agua con colorante rojo

<b>Variable</b>	<b>Agua Cruda</b>	<b>Proceso de Tratamiento</b>
pH	8.3	5.6
Color ( U Pt-Co)	5.685.000	142
Turbiedad (U FAU)	315.000	11
DQO (mg/L)	530.000	3.003



Tabla N° 17: Resultados de proceso de tratamiento para agua con colorante azul

<b>Variable</b>	<b>Agua Cruda</b>	<b>Proceso de Tratamiento</b>
pH	8.3	6.45
Color ( U Pt-Co)	630.000	12
Turbiedad (U FAU)	28.000	0
DQO (mg/L)	88.939	3.179

Tabla N° 18: Resultados de proceso de tratamiento para agua con colorantes negro

<b>Variable</b>	<b>Agua Cruda</b>	<b>Proceso de Tratamiento</b>
pH	8.3	6.3
Color ( U Pt-Co)	1.646.250	0
Turbiedad (U FAU)	345.000	0
DQO (mg/L)	93.829	2.984

De las tablas N° 16, N° 17 y N° 18 se aprecia que el acople de los tratamientos de las aguas residuales que contienen tintas, proporciona resultados muy prometedores, ya que en las tres tablas se puede apreciar excelentes porcentajes de remoción que oscilan entre 95% y 99%.

Tabla N° 19: Valores de DBO<sub>5</sub> e índice de DBO<sub>5</sub>/DQO para agua residual con tinta negra

<b>Variable</b>	<b>Agua Cruda</b>	<b>Proceso de Tratamiento</b>
DBO <sub>5</sub> (mg/L)	2.592	747
Índice DBO <sub>5</sub> /DQO	0.02	0.25

Como puede apreciarse en la tabla 19 el valor de la DBO<sub>5</sub>, disminuyo, así como el índice quien aumento de 0.02 hasta 0.25, esto significa que aumenta el grado de biodegradabilidad de la muestra tratada.

De este artículo se puede concluir lo siguiente: El tratamiento con Ozono provoco un aumento en la DBO<sub>5</sub>, ayudando a la biodegradabilidad de la muestra que puede ser removida mediante la aplicación del tratamiento electro coagulación (post-ozono) logrando eficiencias cercanas al 45% con respecto a la DQO. [4]

### **IV.3. Aplicación de ozono en sistema de agua pura**

Generación electrolítica de ozono y su aplicación en sistema de agua pura

Autor: Bruce Stanley [6]

Una manera eficiente de producir ozono consiste en utilizar un generador electrolítico de ozono, el cual produce ozono del agua que está siendo tratada. El ozono, y particularmente el ozono electrolítico, es apto para los circuitos de agua pura ya que solamente se requieren concentraciones menores para sanear el sistema y no quedan subproductos ni residuos reprobables después que el ozono se ha descompuesto en oxígeno.

La experiencia obtenida en la industria farmacéutica ha demostrado que las concentraciones muy bajas de ozono, en la magnitud de 0.1 a 0.2 miligramos por litro (mg/L), son suficientes para mantener los conteos de gérmenes por debajo de 1 unidad de la formación de colonias (ufc) por cada 100 mililitros (ml). La Figura N° 15 muestra el crecimiento microbiano como función de la concentración de ozono.

La desinfección con ozono es un proceso continuo y, en la mayoría de los casos, se puede regular a través de medios sencillos. Sin embargo, de ser requerido, la tasa de producción de ozono puede ser controlada a través de los parámetros de proceso para evitar la dosificación incorrecta y asegurar una eficiencia óptima.

Debido a la vida media del ozono, éste debe ser producido en el sitio, donde y cuando se requiera. A pesar de que esto significa que debe hacerse una inversión adicional por las infraestructura de un generador de ozono, se evita el transporte de productos químicos potencialmente peligrosos o los altos costos de funcionamiento de una unidad de esterilización con vapor.

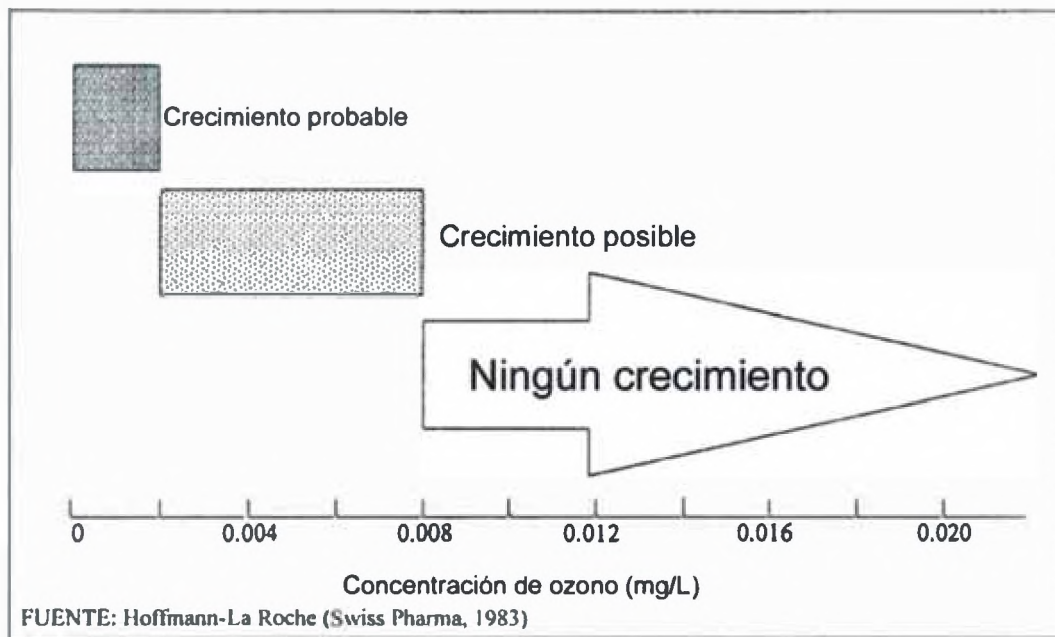


Figura N° 15: crecimiento microbiano en función de la concentración de ozono

En este trabajo utiliza el mismo sistema del PEM para generar ozono tal como se muestra en la figura N° 16. Este sistema electrolítico es un método diferente de dissociar el agua, ya que utiliza una membrana sólida de polímero como electrolito, en vez de utilizar un líquido; esta característica, conjuntamente con la reacción anódica intermedia controlada de manera adecuada produce ozono de forma muy eficiente.

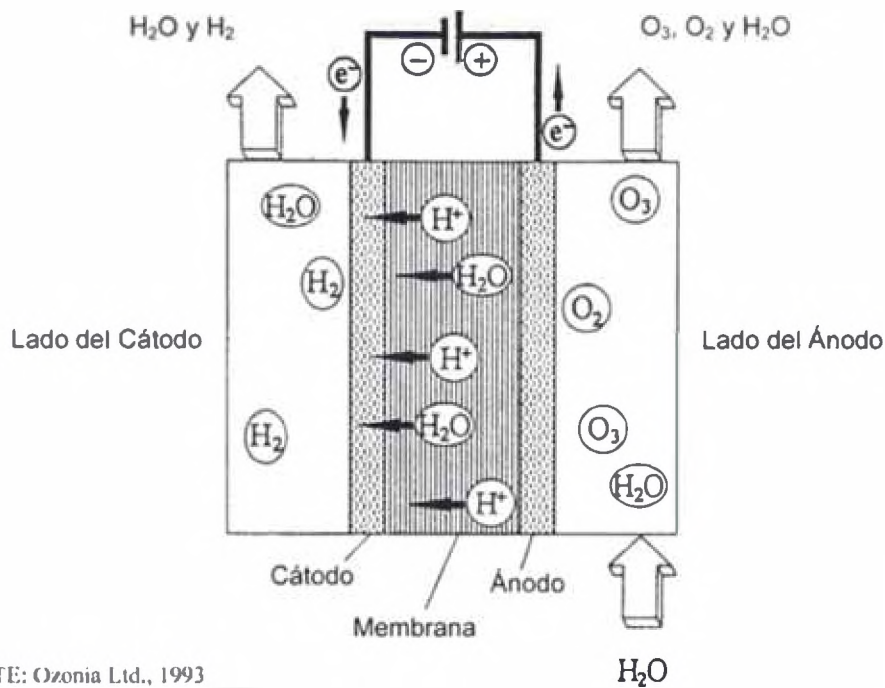


Figura N° 16: Celda básica de generación de ozono.

Luego se le integra en una sistema completo en donde se genera el ozono en forma continua y espontaneo dentro del sistema. En la figura N° 17 se muestra el diagrama de flujo típico de un sistema completo de generación de ozono.

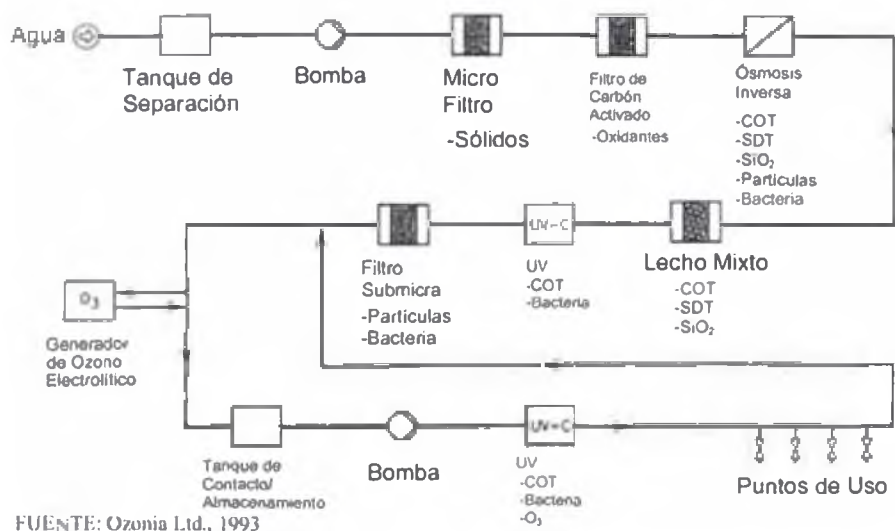


Figura N° 17: Diagrama de flujo de un sistema de generación de ozono.

Luego el agua ozonizada es utilizada para el hacer el estudio de eliminación de mezcla de cultivos de microbios, los valores de las pruebas se muestran en las tablas 20 y 21.

Y las respectivas curvas se muestran en la figura 18 y 19. En las pruebas se demuestra un potente poder de eliminación no solo de bacterias sino también de:

- virus: se demostró que el ozono es un potente viricida—por ejemplo, el virus que produce el polio fue desactivado en 2 minutos con una concentración de ozono de 0.05-0.45 mg/L.
- Quistes: se eliminó la *Enteramoebahystolytica* con una concentración de ozono de 0.3 mg/L durante 2.4 minutos.
- Esporas: éstas son diez a quince veces más resistentes al ozono que las células vegetativas debido a la protección adicional producida por la capa de la espora.
- Hongos: se esterilizaron exitosamente el *Candidaalbicans* y un *Penicillium*.
- Parásitos: el *Schistosomamansoni* fue esterilizado después de 3 minutos.

Tabla N° 20: Prueba 1 para la desinfección de microorganismo con ozono

Prueba 1			
Parámetros del sistema		Volumen del agua	500 L
		Circulación	500 L/h
		caudal para la celda	100 L/h
		corriente para la celda	10 amperios
		producción de ozono	ca 200 mg/h
Tiempo( min)	Conteo/mL	Conteo Log	ozono mg/L
0	26000	4.4	0
20	2000	3.5	0.01
40	1900	3.3	0.01
60	650	2.8	0.02
80	28	1.5	0.02
100	0	0	0.03
120	0.2	-0.7	0.03

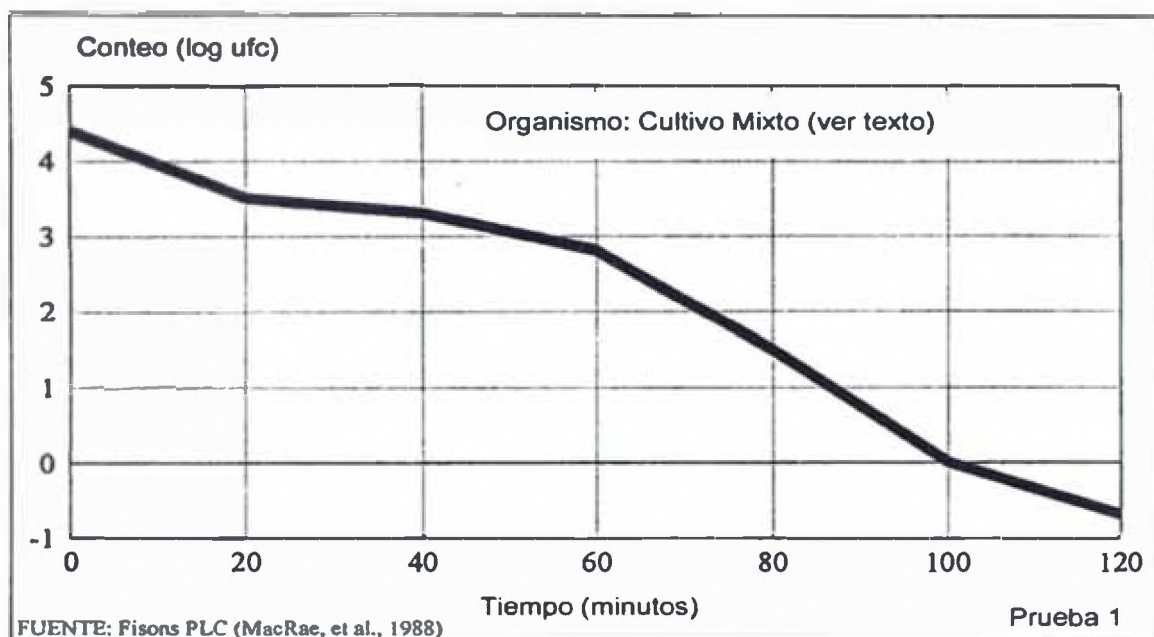


Figura N° 18: Reducción de microorganismo con ozono (prueba 1)

Tabla N° 21: prueba 2 para la desinfección de microorganismo con ozono

Prueba 2			
Parámetros del sistema	Volumen del agua	500 L	
	Circulación	500 L/h	
	caudal para la celda	50 L/h	
	corriente para la celda	15 amperios	
	producción de ozono	300 mg/h	
Tiempo( min)	Conteo/mL	Conteo Log	ozono mg/L
0	41000	4.6	0
20	800	2.7	0
40	9.3	0	0
60	0	0	0
80	0	0	0.01
100	0	0	0.01
120	0	0	0

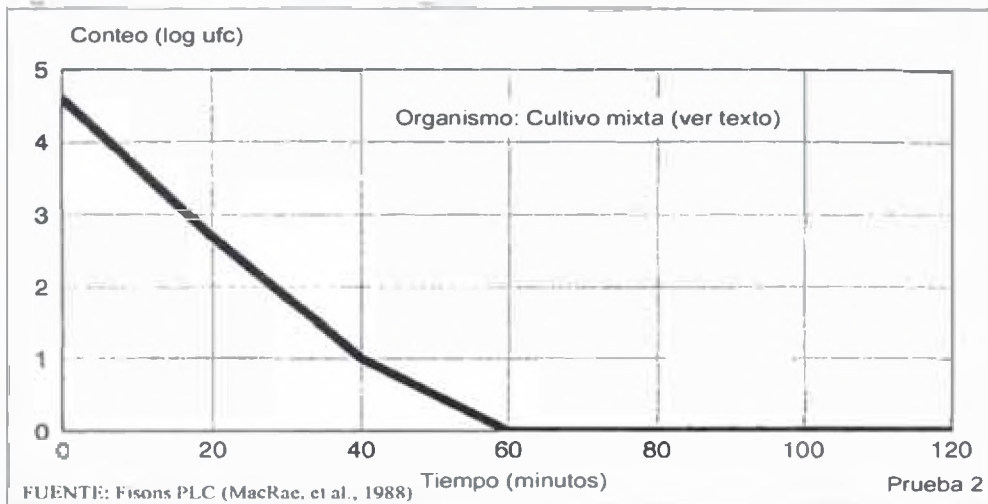


Figura N° 19: curva de reducción de microorganismos con ozono(prueba 2)

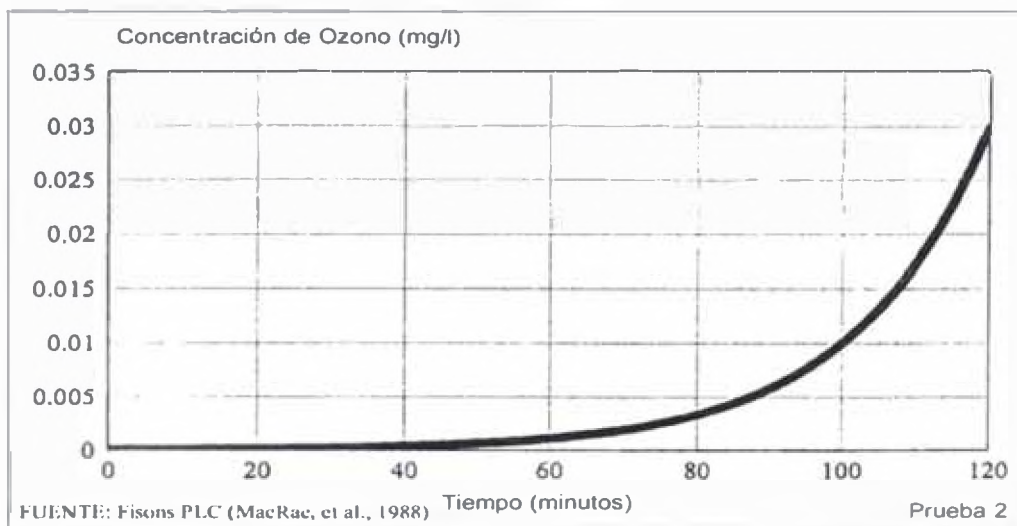


Figura N° 20: Curva de concentración de ozono residual durante la desinfección

En la figura N° 19, la primera prueba de eliminación se observa tal efecto, pero debido al tiempo prolongado de eliminación se han efectuado una segunda prueba. En la figura 19 y 20 podemos observar claramente que existe una sinergia entre la concentración de ozono y la cantidad de microorganismos presente en el agua. El punto donde se observa este cambio es a los 60 minutos, donde según figura 20 todo los microorganismos han sido eliminados y la concentración de ozono residual empieza a crecer. La experiencia demuestra el buen poder desinfectante del ozono y por ser un proceso continuo no permite un re contaminación del sistema. [6]

## CAPITULO V: CONCLUSIONES



- El ozono es un agente oxidante muy poderoso en donde se le aplica desde la eliminación de microorganismo hasta destrucción de contaminantes orgánicos tanto en medio gaseoso como medio acuoso.
- El método electroquímico para generación de ozono es un sistema muy estudiado y resulta ser una tecnología muy limpia para la descontaminación ambiental.
- La tecnología del ozono es una tecnología muy amigable con el medio ambiente y presenta varias ventajas como su producción en el mismo ambiente de trabajo y no dejan residuos, eliminar amplio rangos de contaminantes y microorganismos.

## VI: REFERENCIA BIBLIOGRAFICA

- [1] E. Beutelspacher S., Diseño y construcción de un generador de ozono para purificaciones de agua, México, Tesis de Maestría, Agosto de 2005, Pag. 1-151.
- [2] Mario H.P. Santana,<sup>1</sup> Leonardo M. Da Silva, Application of electrochemically generated ozone to the discoloration and degradation of solutions containing the dye Reactive Orange 122, Brazil, Journal of Hazardous Materials 164 (2009) Pag. 10–17.
- [3] D. V. Franco, W. F. Jardim, Electrochemical Ozone Production as an Environmentally Friendly Technology for Water Treatment, Brasil, Clean 2008 36 (1), Pag. 34 – 44.
- [4] F. X. Zaldumbide Ortiz, C. Barrera Díaz, Remoción de Color en Aguas Contaminadas con tintas, pre tratadas electroquímicamente mediante Ozono en medio alcalino, México, Quivera, vol. 11, núm. 1, enero-junio, 2009, Pag. 68-76.
- [5] L. M. da Silva, M. H. P. Santana, Electrochemistry and green chemistry processes: electrochemical ozone production, Brazil, Quim. Nova, Vol. 26, No. 6 2008, Pag. 880-888.
- [6] Bruce Stanley, Generación Electrolítica de Ozono y su Aplicación en Sistemas del Agua Pura, revista Agua Latinoamericana, marzo/abril (2004), Pag. 11-16.
- [7] A. Kraft, M, Stadelmann, Electrochemical ozono production using diamond anode and a solid polymer electrolyte, Germany, Electrochemistry Communications 8 (2006) Pag. 883–886
- [8] L. M. Da Silva, D. V. Franco, J. Forti, J. Boodts, Characterization of a laboratory electrochemical ozonation system and its application in advanced oxidation processes, Brazil, Journal of Applied Electrochemistry (2006) 36, Pag. 523–530.

[9] M. Katoh, Y. Nishiki, S. Nakamatsu, Polymer electrolyte-type electrochemical ozone generator with an oxygen cathode, Japan, Journal of Applied Electrochemistry 24 (1994), Pag. 489-494

[10] Bensen, S. W. In Ozone Chemistry and Technology; Advances in Chemistry Series No.21, American Chemical Society: Washington, 1959, Pag. 405.

[11] Kirk, R. E.; Othmer, D. F.; Encyclopaedia of Chemical Technology, John Wiley and Sons: New York, 1981, vol. 16, p. 683.

[12] Yun Hai Wang, Qing Yun Chen, Anodic Materials for electrocatalytic ozone generation, China, International Journal of Electrochemistry, Volume 2013, 2013, Pag. 102-109.

[13] O3 Technologies Ltd Co, Polymer-Electrolyte Membrane (PEM)  
<http://www.o3-technologies.com/pem.asp?sid=408>

[14] Fumio Okada, Kazunari Naya, Electrolysis for ozone water production, Review Intech, 2012, Pag.243-271  
<http://cdn.intechopen.com/pdfs-wm/40143.pdf>

[15] Permelec Electrode Ltd Co, Electrode-Anode.  
<http://www.permelec.co.jp/en/topics/index.php>

[16] Mitsubishi Electric ozone system division  
<http://www.meppi.com/Products/Ozone/Documents/Ozone%20Brochure.pdf>

[17] Langlais B. Ozone in water treatment application and engineering, American Water Works Association, Lewis Publishers, Washington, DC. 1991.

[18] American Water Work Association. Water Treatment Plant Design. Mc Graw Hill. Third edition. 1998. Pag. 254-270

[19] Ozone HankinData sheet ozone.  
[www.hankiozone.com/msds/Data sheet ozone.htm](http://www.hankiozone.com/msds/Data%20sheet%20ozone.htm)

[20] Ozone applications. Ozone properties.  
[www.ozoneapplications.com/info/ ozone\\_properties.htm](http://www.ozoneapplications.com/info/ozone_properties.htm)

[21] Gottchalk C, Libra J.A, Saupe A. Ozonation of Water and Waste Water. Federal RepublicGermany. WILEY-VCH. 2002, pag 105.

[22] Sánchez, Eduardo. Manual de procedimientos de medición de ozono residual. Refrigeración de Morelos S.A. de C.V. Jiutepec, Morelos. 2004.

[23] Barry L. Loeb, Ozone: Science and Engineering: thirty three years and growing, OzoneV(33), UK, 2011, 329-342.