

Experiencias en la cuantificación de ozono disuelto en agua mediante colorimetría con índigo

Arantza Marulanda Garmendia^{1,2}, *Sergio Hanela*¹, *Carlos E. Gómez*³, *Roberto Candal*⁴

¹Programa de Tecnología de Tratamiento, Centro de Tecnología del Uso del Agua, Instituto Nacional del Agua (INA)

²Instituto de Ingeniería Sanitaria y Ambiental, Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires (UBA)

³Laboratorio Experimental de Tecnologías Sustentables, Centro de Tecnología del Uso del Agua, Instituto Nacional del Agua (INA)

⁴Instituto de Investigación e Ingeniería Ambiental (3iA), Universidad Nacional de San Martín (UNSAM),

E-mail: amarulanda@hytsa.com.ar, shanela@ina.gob.ar,

RESUMEN

El ozono es un agente oxidante que se utiliza en la desinfección de agua para consumo humano y también para el tratamiento de efluentes líquidos de origen industrial. Dado que el ozono se genera en forma gaseosa, su pasaje al líquido obedece a fenómenos de transferencia de masa. Por otra parte, el ozono se descompone rápidamente en medio acuoso. Estas condiciones introducen dificultades para la cuantificación del ozono en medio líquido, que es un parámetro empleado por ejemplo, para determinar su dosificación como desinfectante. En este trabajo se presentan experiencias obtenidas a partir de la puesta a punto de una técnica analítica para cuantificar ozono disuelto en agua mediante una determinación colorimétrica estandarizada que emplea índigo trisulfonato de potasio. Se analizó la bibliografía disponible respecto a la técnica, se efectuaron cálculos preliminares y se realizaron diversos ensayos a fin de verificar en el laboratorio la linealidad del método respecto a la concentración de índigo. Los resultados obtenidos fueron comparados con los datos de bibliografía para verificar el comportamiento de la técnica respecto a la concentración de ozono disuelto, la linealidad y el rango de trabajo. Como etapa intermedia, se ensayó la cinética de descomposición del ozono en agua, a fin de determinar las condiciones óptimas para la obtención de las soluciones de referencia a emplear posteriormente en la calibración del método.

Keywords: *Ozono; Química Analítica; Tratamiento de agua*

INTRODUCCIÓN

El ozono es un agente oxidante que se utiliza en la desinfección de agua para consumo humano y también para el tratamiento de efluentes líquidos de origen industrial. Esta técnica analítica para cuantificar ozono disuelto en agua, se basa en la determinación de la concentración de ozono acuoso, mediante la reacción estequiométrica del mismo con índigo trisulfonato de potasio. En soluciones ácidas, el índigo tiende a decolorarse rápidamente en presencia de ozono. La concentración del colorante, responde linealmente a su absorbancia medida a 600 nm, presentando un coeficiente de absortividad molar de 20.000 [$M^{-1} \cdot cm^{-1}$]. (Rakness, 2005; Standard Methods 20th) La bibliografía hace referencia a la reacción estequiométrica de 1 mol de índigo por cada mol de ozono disuelto, así como una disminución lineal de la absorbancia a 600 nm con el incremento de la concentración de

ozono. El presente método, se fundamenta en cuantificar esta absorbancia relacionándola con la concentración de ozono presente en las muestras. La constante de proporcionalidad descrita en fuentes bibliográficas es $-0.42 [cm/mg \cdot l]$. (Rakness, 2005; Standard Methods).

Independientemente del índigo, la concentración de ozono se puede contrastar mediante la verificación de su coeficiente de absorbtividad molar de $2950 [M^{-1}cm^{-1}]$ a una longitud de onda de $258 nm$, como parámetro en la absorción UV. (Gordon, 2002; Standard Methods 20th). Se lleva a cabo este método para medir ozono, usando índigo a $600 nm$ y no midiéndose directamente a $258 nm$, debido a que la sensibilidad del índigo es mayor a $600 nm$ (con un coeficiente de absorbtividad molar, casi 10 veces mayor que el del ozono a $258 nm$). Adicionalmente, el costo de los sensores a $258 nm$ es muy superior, por tratarse de dispositivos en el rango UV. Se empleó como modelo de referencia al trabajo de Gordon et al., 2002 para la realización de los cálculos previos al desarrollo experimental. Dicho trabajo, a su vez se fundamenta en la técnica estandarizada (Standard Methods, 18th edition).

Dado que el ozono se descompone rápidamente en soluciones acuosas (Gurol y Singer, 1982; Gottschalk et al., 2000), resulta dificultoso contar con una solución estandarizada de concentración conocida que pueda adquirirse comercialmente. Consecuentemente resultó necesario, a los fines de elaborar la curva de calibración para cuantificar ozono, obtener soluciones de concentración conocida de ozono en forma repetible y verificar sus límites de estabilidad en el tiempo.

La bibliografía reporta que la solubilidad del ozono en agua, es sumamente dependiente de diversos factores tales como el pH (Wei Chu et al. 2000; Lovato et al., 2009), la temperatura (Black & Veatch Corporation, 2010; Gottschalk et al., 2000), la concentración de ozono en la fase gaseosa en contacto con el líquido (Tizaoui et al., 2011; Black & Veatch Corporation, 2010) y los diferentes compuestos que pudieran encontrarse presentes en el medio líquido (Gurol et al., 1982; Hoigné et al., 1983). Consecuentemente no se consideró apropiado adoptar un valor teórico de saturación sino que se optó por preparar “in situ” una solución de ozono bajo condiciones reproducibles en el tiempo y verificar experimentalmente su concentración mediante el análisis espectrométrico de la misma. Para dicha verificación, se empleó el procedimiento sugerido en la bibliografía (Standard Methods) que consiste medir la absorbancia a $258 nm$ y calcular la concentración de ozono, a través de la Ley de Lambert-Beer, empleando su coeficiente de absorbtividad molar a dicha longitud de onda ($2.950 M^{-1} \cdot cm^{-1}$).

El presente trabajo describe la puesta a punto de la técnica para cuantificar ozono, así como algunos ensayos adicionales realizados que incluyeron la determinación de parámetros tales como el coeficiente de absorbtividad molar o la constante de sensibilidad del índigo y su comparación con valores reportados en la bibliografía.

MATERIALES Y REACTIVOS

Para las determinaciones colorimétricas se emplearon dos espectrofotómetros, cuyos resultados se compararon y complementaron: Un espectrofotómetro UV-visible Marca Shimadzu, Modelo UV-2450 y un espectrofotómetro UV-visible. Marca Jasco, Modelo UV-650. Todos los reactivos empleados fueron de calidad analítica, usándose en ensayo agua desionizada para la preparación de las soluciones (conductividad $< 9 \mu\text{S}/\text{cm}$). El ozono empleado se produjo in-situ a partir de oxígeno puro (99.5 %) empleando un ozonizador (Ozonogen Ass. U.S.pat.4.383.976). El sistema generador de ozono permite regular y medir el caudal de gas, la presión en el punto de descarga y el caudal másico de ozono. Este último, pudo ajustarse variando la tensión de alimentación del ozonizador según se describió en trabajos previos (Hanela et. al., 2012).

Se prepararon las siguientes soluciones de índigo: 1) Solución índigo stock: Se tomó un matraz de 100 ml añadiéndose al mismo 0.1 ml de ácido fosfórico concentrado, 0.077 g de índigo y llevándolo al aforo. 2) Solución de Indigo Reactivo: Se preparó por dilución 1:10 de la anterior, en un matraz de 100 ml, con el agregado de 2,3 g de fosfato di ácido de sodio (este valor difiere en 0,3 g con la masa especificada en el Standard Methods ya que la sal presente en el laboratorio era monohidratada [$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$]) y 1,4 ml de ácido fosfórico.

ENSAYOS REALIZADOS

En la presente sección se detallan los ensayos realizados durante la puesta a punto de la metodología para cuantificar ozono en muestras acuosas tomando como referencia el Standard Methods 20th 4500 O₃-B. La técnica estandarizada indica que deben colocarse 10 ml de Solución índigo Reactivo ($1,25 \text{ E-}04 \text{ mol/l}$ de índigo) en un matraz de 100 ml al cual se le adiciona posteriormente un volumen conocido de la muestra con ozono disuelto y posteriormente se mide la absorbancia del índigo remanente a una longitud de onda de 600 nm. De acuerdo al procedimiento mencionado, en cada matraz de trabajo quedaría inicialmente una concentración de índigo de $1.25 \text{ E-}05 \text{ mol/l}$, parte de la cual reaccionaría con el ozono adicionado y el remanente de índigo sería luego medido por colorimetría.

Verificación de la absorbancia del índigo (a 600 nm - Sin agregado de ozono)

Metodología

A fin de verificar la linealidad de la absorbancia a 600 nm con la concentración de índigo, sin adicionar ozono, se prepararon diluciones seriadas de índigo partiendo de la Solución de índigo Reactivo, previamente mencionada. Así se construyó una curva de calibración graficando la absorbancia a 600 nm en función de la concentración de índigo adicionada a cada “estándar”. El estándar de índigo más concentrado, se preparó siguiendo las instrucciones de la técnica estandarizada (Standard Methods, Gordon et al., 2002) obteniendo una concentración teórica de $1.25 \text{ E-}05 \text{ mol/l}$ de índigo. En correspondencia con una solución que se procesa de la

misma forma que las demás pero sin la adición de solución ozonizada, a este matraz se denominó “blanco”. Se determinó la absorbancia teórica del “blanco” mediante la aplicación de la Ley de Lambert-Beer. (Ec. 1)

$$A = \epsilon * b * C \quad (1)$$

Siendo: A: Absorbancia leída [adimensional]; ϵ : Absortividad molar [$M^{-1} * cm^{-1}$]; b: Paso óptico o longitud de la celda [cm]; C: Concentración de índigo en la muestra [mol/l]

Para seleccionar las concentraciones de los demás estándares, se optó por trabajar con una curva de seis puntos (el “blanco” y 5 estándares), se dividió el rango de absorbancias a emplear en partes iguales (entre 0 y el máximo correspondiente al blanco mencionado) y se asignó un valor de absorbancia a cada estándar. Usando la Ley de Lambert-Beer, se calculó la concentración de índigo correspondiente a cada uno de los valores de absorbancia, cuyos valores fueron luego redondeados para permitir la preparación mediante el material volumétrico disponible. De esta manera, tomando el rango de absorbancias esperadas según Gordon *et al.*, se procedió a determinar las concentraciones de índigo para cada uno de los estándares restantes. Se verificaron los valores de las absorbancias informadas por Gordon *et al.*, (en cuyo trabajo se empleó una celda de 2 cm) y, mediante la Ecuación 1, se calcularon cuales hubiesen sido las absorbancias correspondientes a una celda de 5 cm. Experimentalmente se empleó esta última longitud de paso óptico, por ser la longitud recomendada por el Standard Methods y aumentar de esta forma la sensibilidad analítica. En ciertos ensayos se optó por emplear celdas de 1 cm por motivos operativos. Posteriormente, se midió la absorbancia (A) sobre una muestra de concentración (C) conocida, despejando el valor de ϵ para contrastarlo, contra los valores referidos en bibliografía (20.000 $M^{-1} * cm^{-1}$) (Standard Methods) y el obtenido por (Gordon, 2002), de 20.529 $M^{-1} * cm^{-1}$.

En la **tabla 1** se presentan los resultados obtenidos por Gordon et al., trabajando con una longitud de celda b=2 cm, en donde el valor del coeficiente de sensibilidad (pendiente de la absorbancia vs concentración de ozono) obtenido fue de f=-0,42 [cm/mg*1]. (Rakness, 2005; Standard Methods)

Tabla 1. Valores de Absorbancia obtenidos por Gordon et al.

Muestra	Concentración ozono		Absorbancia	Absorbancia del blanco	Coeficiente de Absorción Molar (ϵ) $M^{-1} * cm^{-1}$
	mg O_3 / l	mol O_3 / l			
Blanco	0	0	0,498	-	-
Estándar 1	0,0588	1,20E-06	0,449	0,049	20.000
Estándar 2	0,1169	2,44E-06	0,399	0,099	20.325
Estándar 3	0,1753	3,65E-06	0,348	0,15	20.536
Estándar 4	0,238	4,87E-06	0,297	0,201	20.633
Estándar 5	0,2922	6,09E-06	0,256	0,242	19.877

Se midió la absorbancia de cada uno de los estándares, realizándose ensayos con celdas de 1 y 5 cm a fin de verificar la linealidad de la absorbancia respecto al paso óptico, de acuerdo con la ecuación de Lambert-Beer. A partir de las absorbancias obtenidas experimentalmente y la concentración de índigo en cada matraz, se calculó el valor del coeficiente de absorptividad molar para cada una de las soluciones estudiadas.

Resultados

Los resultados obtenidos se muestran en las siguientes tablas y figuras. Independientemente del paso óptico empleado en cada determinación, se corrigieron las absorbancias empleando la ley de Lambert-Beer para obtener los valores equivalentes a longitudes de 1 cm, 2 cm y 5 cm con el objeto de facilitar la comparación de los resultados. La **tabla 2** presenta los resultados obtenidos en los ensayos realizados con soluciones estándar de índigo, cuyos valores fueron corregidos a un paso óptico de 5 cm.

Tabla 2. Resultados de los ensayos realizados, corregidos a un paso óptico de $b=5$ cm

Muestra	Concentración de índigo mol/l	Ensayo 1 (medido con $b = 5$ cm)		Ensayo 2 (medido con $b = 5$ cm)		Ensayo 3 (medido con $b = 1$ cm)	
		Absorbancia	Coef. Abs Molar (ϵ) $M^{-1} \cdot cm^{-1}$	Absorbancia	Coef. Abs Molar (ϵ) $M^{-1} \cdot cm^{-1}$	Absorbancia	Coef. Abs Molar (ϵ) $M^{-1} \cdot cm^{-1}$
Blanco	1,25E-05	1,09	17680	1,059	16994	1,052	16.994
Estándar 1	9,99E-06	0,875	17820	0,839	16800	0,7375	16.800
Estándar 2	8,74E-06	0,775	18082	0,729	16682	0,6885	16.682
Estándar 3	7,49E-06	0,64	17496	0,6355	16966	-	16.966
Estándar 4	4,99E-06	0,42	17400	0,4195	16870	0,3115	16.870
Estándar 5	2,50E-06	0,195	16800	0,2085	16669	0,0825	16.669

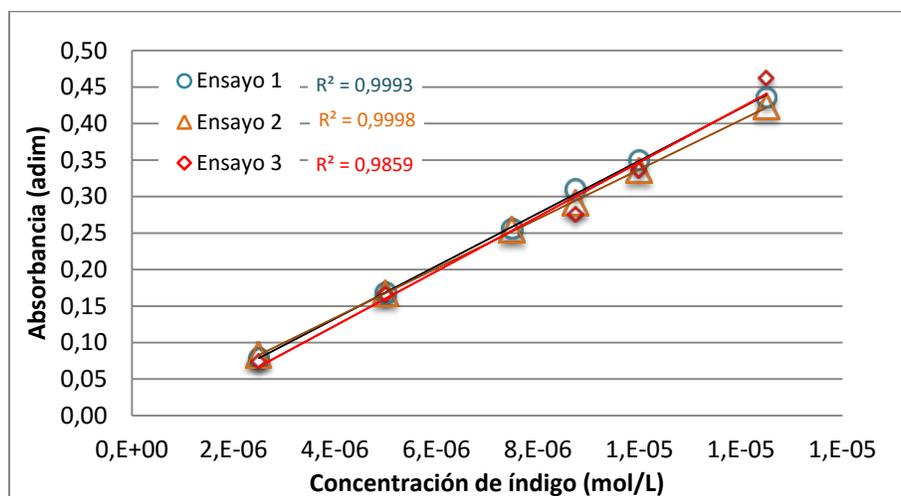


Figura 2. Absorbancia a 600 nm en función de la concentración de índigo en las soluciones (valores ajustados matemáticamente a longitudes de paso óptico de 5 cm)

En la **figura 2** se resumen los resultados de la tabla 2, obtenidos al graficar la absorbancia en función de la concentración de índigo, sin el agregado de ozono. Como era de esperarse, según (Gordon et al, 2002) y a partir de la Ley de Lambert-Beer, los coeficientes de absorbtividad molar no varían significativamente al modificar el paso óptico y consecuentemente las absorbancias obtenidas en los tres casos resultaron similares. Se concluye entonces que en los rangos estudiados y con los equipos empleados, la absorbancia del índigo a 600 nm obedece la Ec.1, con lo que estas condiciones pueden emplearse con fines analíticos.

Cálculo preliminar del rango de concentraciones de ozono a medir

Metodología

Se agregaron cantidades conocidas de ozono a los matraces que contenían la concentración de índigo correspondiente al blanco, tal como se detalla en la bibliografía de referencia. El objetivo de estos ensayos, fue construir una curva de calibración mediante el agregado de ozono a matraces con una concentración inicial fija de índigo a fin de verificar que se pudieran reproducir aceptablemente en el laboratorio las condiciones de linealidad y la proporción estequiométrica ozono/índigo indicadas en la bibliografía (Standard Methods; Gordon et al., 2002). Por diferencia entre la concentración inicial de índigo en cada matraz ($C_{\text{índigo inicial}} = 1,25 \text{ E-}05 \text{ mol/l}$, correspondiente al blanco) y la concentración de índigo esperada luego de la reacción con ozono ($C_{\text{índigo final}}$), se calculó la concentración de ozono a adicionar (C_{ozono}), como se muestra en la siguiente ecuación:

$$C_{\text{ozono}} = C_{\text{índigo inicial}} - C_{\text{índigo final}} \quad (2)$$

Tabla 5 Concentraciones calculadas para los estándares de trabajo con ozono

Muestra	Concentración de ozono		Concentración de índigo remanente en la solución		Absorbancia esperada
	mg O ₃ /l	mol O ₃ /l	mg/l	mol/l	
Blanco	0	0	7,71E-03	1,25E-05	1,25
Estándar 1	7,20E-05	1,50E-06	6,78E-03	1,1E-05	1,10
Estándar 2	1,68E-04	3,50E-06	5,55E-03	9,0E-06	0,90
Estándar 3	2,40E-04	5,00E-06	4,63E-03	7,5E-06	0,75
Estándar 4	3,60E-04	7,50E-06	3,08E-03	5,0E-06	0,50
Estándar 5	4,80E-04	1,00E-05	1,54E-03	2,5E-06	0,25

Obtención de soluciones estándar de ozono – Condiciones de saturación y cinéticas de descomposición

Dada la dificultad de contar con soluciones estandarizadas de ozono debido a su rápida descomposición, resultó necesario un procedimiento para obtener soluciones de concentración conocida de ozono en forma repetible. Para ello, se burbujeó una corriente gaseosa de ozono en agua y se realizaron ensayos a fin de encontrar las condiciones óptimas para obtención de una solución saturada en ozono, que resulte estable y repetible.

Metodología

Se realizaron **Ensayos iniciales de saturación** mediante el burbujeo de una corriente de oxígeno ozonizado en un frasco lavador con 400 ml de agua desmineralizada (pH inicial 6.5) a fin de lograr su saturación. Se burbujeó una corriente de gas ozonizado durante un periodo de 10 minutos, a una caudal de 1,2 *l/min*, una presión manométrica de operación de 68 cm H₂O y operando el ozonizador con un voltaje de 244 V (que genera un caudal másico aproximado de 2 g de O₃ / hora). Aunque se operó bajo campana, se colocó un segundo frasco lavador con solución de yoduro de potasio a fin de coleccionar el ozono residual que no fuera retenido en el frasco con agua. Al finalizar el ensayo, el agua ozonizada presentó un pH de 6.15. Se realizó un segundo ensayo (bajo las mismas condiciones de operación) pero añadiendo al frasco lavador, 0,05 ml de ácido fosfórico concentrado (pH aproximado de 3). Se optó por ensayar a bajo pH y agregar fosfatos debido a que la bibliografía (Hoginé et al., 1983, Lovato et al., 2009) refiere menores tasas de degradación del ozono en estas condiciones. El pH final obtenido en este caso fue de 3.23. Al cumplirse el tiempo de ozonización en cada caso, se tomó una alícuota que se cargó en una celda de 1 cm y se midió su absorbancia a 258 nm en el equipo espectrofotométrico. Se replicaron los ensayos anteriores, pero sin detener el burbujeo mientras se tomaba la muestra.

Posteriormente, se realizaron **Ensayos para evaluar el efecto del tiempo de burbujeo** sobre la absorbancia, a fin de identificar si las muestras tomadas correspondían o no a condiciones estacionarias. Se realizaron también, ensayos con muestras de agua sola y muestras agua-ácido fosfórico. Una vez medida la absorbancia inicial de la muestra, se siguió monitoreando el valor de la misma en función del tiempo a fin de observar la estabilidad temporal de las concentraciones de ozono obtenidas. Estos resultados permitieron realizar un análisis posterior, sobre la cinética de descomposición del ozono en las soluciones obtenidas.

Las muestras de ozono en los ensayos descriptos previamente, fueron realizadas con una celda b=1 cm en el espectrofotómetro marca Jasco y a una longitud de onda de 258 nm. En todos los casos las muestras fueron extraídas lo más rápidamente posible e introducidas en el espectrofotómetro dentro de un lapso inferior a 1 minuto a fin de minimizar el efecto de la descomposición del ozono en los resultados.

Resultados

El detalle de los **Ensayos iniciales de saturación** realizados y sus resultados, se presentan en la **Tabla 4**. Como se esperaba, puede apreciarse que el mayor valor de concentración corresponde a los ensayos con ácido, ya que en estas condiciones disminuye la tasa de descomposición del ozono. También pudo apreciarse que al detener el burbujeo para tomar la muestra, se redujo la concentración de ozono medida. En la **Tabla 5** se presentan los resultados de los **Ensayos para evaluar el efecto del tiempo de burbujeo**.

Tabla 4. Condiciones y Resultados de los *Ensayos iniciales de saturación*

Voltaje (V)	Burbujeo	Volumen de H_3PO_4 (ml)	Absorbancia	Concentración de ozono (mol/l)
248	Detenido	-	0,4766	3,23E-05
246	Sin detener	-	0,3200	1,08E-04
248	Detenido	0,05	0,5006	3,39E-05
248	Sin detener	0,05	0,5300	1,80E-04

Tabla 5. Condiciones y Resultados de los *Ensayos para evaluar el efecto del tiempo de burbujeo*

Muestra	Tiempo de ozonización (min)	Voltaje del ozonizador (V)	Volumen de Agua (ml)	Volumen de H_3PO_4 (ml)	pH inicial	pH final	Absorbancia	Concentración de ozono (mol/l)
Ensayo 1	10	240	400	0,05	3,07	3,23	0,5336	0,000180
Ensayo 2	10	238	400	-	6,89	6,95	0,4673	0,000158
Ensayo 3	15	240	400	-	6,5	6,15	0,4917	0,000166
Ensayo 4	20	240	400	-	7	7,35	0,4962	0,000168
Ensayo 5	10	244	400	0,05	3	2,98	0,4646	0,000157
Ensayo 6	15	244	400	0,05	2,99	2,96	0,5515	0,000186
Ensayo 7	20	242	400	0,05	2,86	2,89	0,4362	0,000147
Ensayo 8	20	247	400	0,05	2,89	2,82	0,5288	0,000179
Ensayo 9	20	248	400	0,05	2,89	2,87	0,6079	0,000206
Ensayo 10	15	247	400	0,05	3,02	2,90	0,5926	0,000200

En cada uno de los ensayos presentados en la Tabla 5, una vez medida la absorbancia inicial de la muestra, se siguió monitoreando el valor de la misma en función del tiempo a fin de analizar la estabilidad temporal de las concentraciones de ozono. Las evoluciones temporales mencionadas, se presentan en la **Figura 3**.

Las variables tomadas en consideración para esta etapa fueron el tiempo de ozonización y el pH del líquido. En el Ensayo 2, correspondiente a 10 minutos de burbujeo sin agregar ácido, no llegaría a alcanzarse el estado estacionario ya que al aumentar el tiempo de burbujeo (Ensayo 3, con 15 minutos de burbujeo), la absorbancia aumenta. Al seguir incrementando el tiempo de burbujeo hasta 20 minutos (Ensayo 4), no se observaron diferencias apreciables respecto al Ensayo 3. Consecuentemente se asumió que luego de 15 minutos de burbujeo, se habría logrado el estado estacionario y no habría motivos para emplear tiempos mayores.

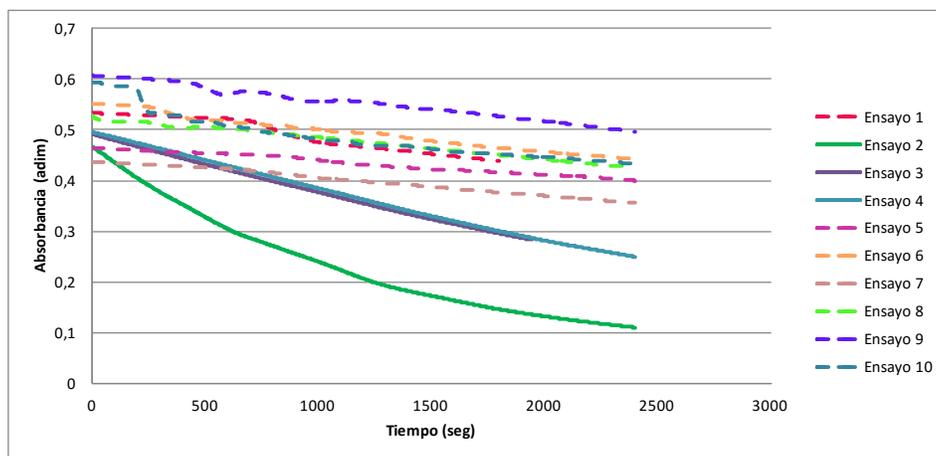


Figura 3. Absorbancia de las muestras en función del tiempo (datos colectados a una frecuencia de 1 Hz = muestra/segundo)

Tal como expresan Gurol *et al.*, en la bibliografía no existe consenso respecto al orden cinético de la descomposición del ozono. Esto seguramente obedezca al complejo sistema de reacciones y mecanismos radicalarios involucrados en este proceso así como a los numerosos factores que influyen. Las ecuaciones 3 y 4, representan una cinética de primer orden, en cuyo caso, el logaritmo de la concentración de ozono en función del tiempo, debería ajustarse mediante una recta. (Ec. 4)

$$dC/dt = -k \cdot C \quad (3)$$

$$dC/C = -k \cdot t \rightarrow \ln C - \ln C_0 = -k \cdot t \rightarrow \ln C = \ln C_0 - k \cdot t \quad (4)$$

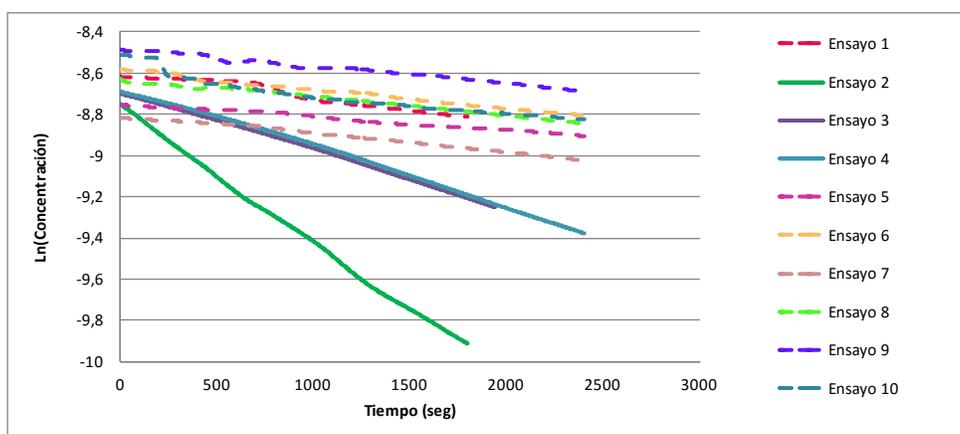


Figura 4. Variación de la velocidad de descomposición del ozono en función del tiempo de ozonización

En forma exploratoria, se evaluó el ajuste de los resultados obtenidos a cinéticas de descomposición de primer orden. Para ello, se graficó el logaritmo de la concentración de ozono (calculada mediante la ecuación de Lambert-Beer a partir de los valores de absorbancia) en función del tiempo, como se muestra en la **Figura 4**.

En la **Tabla 6** se presentan los parámetros obtenidos al ajustar las cinéticas de descomposición a modelos de primer orden y los respectivos coeficientes R^2 , que representan el grado de ajuste lineal de cada ensayo realizado. Se observaron ajustes satisfactorios, que indicarían una reacción de pseudo-primer orden.

Tabla 6. Variables obtenidas al ajustar la descomposición del ozono a una cinética de primer orden

Muestra	Tiempo de ozonización (min)	Volumen de Agua (ml)	Volumen de H ₃ PO ₄ (ml)	Constante cinética de primer orden (k)	R ²
Ensayo 1	10	400	0,05	-1,00E-04	0,9552
Ensayo 2	10	400	-	-7,00E-04	0,9987
Ensayo 3	15	400	-	-3,00E-04	0,9988
Ensayo 4	20	400	-	-3,00E-04	0,9977
Ensayo 5	10	400	0,05	-6,50E-05	0,9908
Ensayo 6	15	400	0,05	-9,00E-05	0,9918
Ensayo 7	20	400	0,05	-9,00E-05	0,9936
Ensayo 8	20	400	0,05	-9,00E-05	0,9918
Ensayo 9	20	400	0,05	-8,00E-05	0,9883
Ensayo 10	15	400	0,05	-1,00e-04	0,9002

Para obtener la solución de concentración repetible de ozono a emplear en los ensayos posteriores, se adoptó un tiempo de ozonización de 15 minutos, usando agua sin la adición de ácido fosfórico. Se optó por emplear agua sin acidificar ya que mostró un comportamiento más uniforme respecto al valor de concentración inicial. Al añadir ácido fosfórico, la velocidad de descomposición del ozono se daba más lentamente, pero presentaba una variación muy superior en los valores de concentración inicial dificultando la obtención de valores repetibles entre diferentes ensayos. La dependencia de la concentración inicial de ozono con el agregado de ácido, podría atribuirse a la baja repetibilidad en la concentración de ácido fosfórico adicionada a cada matraz debido al pequeño volumen empleado y a la incertidumbre del instrumental de medición (se usaron micropipetas, operando cerca del mínimo del rango).

Curva de calibración con ozono

Una vez establecidas las condiciones para obtener soluciones de concentración conocida de ozono, se elaboraron curvas de calibración adicionando volúmenes incrementales de agua saturada en ozono a matraces de 100 ml con una concentración inicial de 1,25 E-5 mol/l de índigo, según indica la bibliografía. La **figura 5** muestra los frascos burbujeadores y los matraces con índigo, previamente al agregado de agua ozonizada



Figura 5. Frascos burbujeadores y matraces con índigo, previamente al agregado de agua ozonizada

A partir de la concentración de índigo remanente en cada matraz luego de agregar el ozono, obtenida por cálculo al restar la cantidad de índigo que reaccionó con ozono (según estequiometría molar 1:1) a la cantidad de índigo inicial en el matraz, y las absorbancias medidas para cada caso, se calcularon los coeficientes de extinción molar (ϵ) para cada estándar mediante la Ecuación 1. Los resultados obtenidos se presentan en las siguientes tablas.

Tabla 7. Resultados obtenidos para el *Ensayo 1* (b=5cm, espectrofotómetro Shimadzu, Voltaje=242 V)

Muestra	Absorbancia (adimensional)			Concentración final de Índigo	Concentración de Ozono		Coeficiente de Absorbtividad molar (ϵ)
	b=1 cm	b=2 cm	b=5 cm [#]	mol/l	mol/l	mg/l	M ⁻¹ * cm ⁻¹
Estándar 1	0,0741	0,1482	0,3705	4,16E-06	8,34E-06	0,400	17793
Estándar 2	0,1079	0,2158	0,5395	5,83E-06	6,67E-06	0,320	18502
Estándar 3	0,1377	0,2754	0,6885	7,50E-06	5,00E-06	0,240	18863
Estándar 4	0,1610	0,3220	0,8050	9,17E-06	3,33E-06	0,160	17565
Estándar 5	0,1794	0,3588	0,8970	1,08E-05	1,67E-06	0,080	16561
Blanco	0,2146	0,4292	1,0730	1,25E-05	0	0	17168

Tabla 8. Resultados obtenidos para el *Ensayo 2* (b=1cm, espectrofotómetro Jasco, Voltaje=244 V)

Muestra	Absorbancia (adimensional)			Concentración final de índigo	Concentración de Ozono		Coeficiente de Absorbtividad molar (ϵ)
	b=1 cm [#]	b=2 cm	b=5 cm	mol/l	mol/l	mg/l	M ⁻¹ * cm ⁻¹
Estándar 1	0,0928	0,1856	0,464	4,16E-06	8,34E-06	0,4001	22283
Estándar 2	0,1192	0,2384	0,596	5,83E-06	6,67E-06	0,3201	20440
Estándar 3	0,1492	0,2984	0,746	7,50E-06	5,00E-06	0,2401	19897
Estándar 5	0,1895	0,3790	0,9475	1,08E-05	1,67E-06	0,0800	17493
Blanco	0,2078	0,4156	1,039	1,25E-05	0	0	16664

Tabla 9. Resultados obtenidos para el *Ensayo 3* (b=5cm, espectrofotómetro Jasco, Voltaje=242 V)

Muestra	Absorbancia (adimensional)			Concentración final de índigo	Concentración de Ozono		Coeficiente de Absorbtividad molar (ϵ)
	b=1 cm	b=2 cm	b=5 cm [#]	mol/l	mol/l	mg/l	M ⁻¹ * cm ⁻¹
Estándar 1	0,0896	0,1792	0,4480	4,16E-06	8,34E-06	0,4001	21515
Estándar 2	0,1176	0,2352	0,5880	5,83E-06	6,67E-06	0,3201	20166
Estándar 3	0,1440	0,2880	0,7200	7,50E-06	5,00E-06	0,2401	19203
Estándar 4	0,1695	0,3390	0,8475	9,17E-06	3,33E-06	0,1600	18493
Estándar 5	0,1886	0,3772	0,9430	1,08E-05	1,67E-06	0,0800	17410
Blanco	0,2161	0,4332	1,0805	1,25E-05	0	0	17288

Tabla 10. Absorbancias obtenidas para el *Ensayo 4* (b=5cm, espectrofotómetro Shimadzu, Voltaje=247 V)

Muestra	Absorbancia (adim)			Concentración final de índigo	Concentración de Ozono		Coeficiente de Absorbtividad molar (ϵ)
	b=1 cm	b=2 cm	b=5 cm [#]	mol/l	mol/l	mg/l	M ⁻¹ * cm ⁻¹
Estándar 1.A	0,0278	0,0556	0,1390	3,16E-09	1,25E-05	0,6001	(*)
Estándar 1.B	0,0638	0,1276	0,3190	2,50E-06	1,00E-05	0,4801	25546
Estándar 1	0,0876	0,1752	0,4380	4,16E-06	8,34E-06	0,4001	21035
Estándar 2	0,1166	0,2332	0,5830	5,83E-06	6,67E-06	0,3201	19994
Estándar 3	0,1406	0,2812	0,7030	7,50E-06	5,00E-06	0,2401	18750

Muestra	Absorbancia (adim)			Concentración final de índigo	Concentración de Ozono		Coefficiente de Absorbancia molar (ϵ)
	$b=1\text{ cm}$	$b=2\text{ cm}$	$b=5\text{ cm}^{\#}$	mol/l	mol/l	mg/l	$M^{-1} * cm^{-1}$
Estándar 4	0,1710	0,3420	0,8550	9,17E-06	3,33E-06	0,1600	18656
Estándar 5	0,1880	0,3760	1,0430	1,08E-05	1,67E-06	0,0800	17355
Blanco	0,2146	0,4292	1,0730	1,25E-05	0	0	17288

(#) Absorbancia medida. (*) En este caso no se calculó el coeficiente de absorbtividad pues la cantidad de ozono agregado debería haber consumido todo el índigo. El hecho de haber registrado una absorbancia no nula en este punto, se atribuye a que a bajas concentraciones de índigo sería esperable que disminuyera la cinética de reacción con el ozono, pudiendo quedar índigo remanente sin reaccionar aunque hubiese ozono en exceso estequiométrico. Este hecho afirma que el método analítico no es válido para valores tan elevados de ozono.

Para el Ensayo 4 se tomaron más estándares con la finalidad de comprobar el comportamiento lineal de absorbancia a mayores concentraciones de ozono. Las curvas de calibración obtenidas se muestran en la **figura 6**, con las absorbancias corregidas según la ecuación de Lambert-Beer a los valores correspondientes a un paso óptico de 2 cm para facilitar la comparación de los resultados con aquellos informados por Gordon et al.

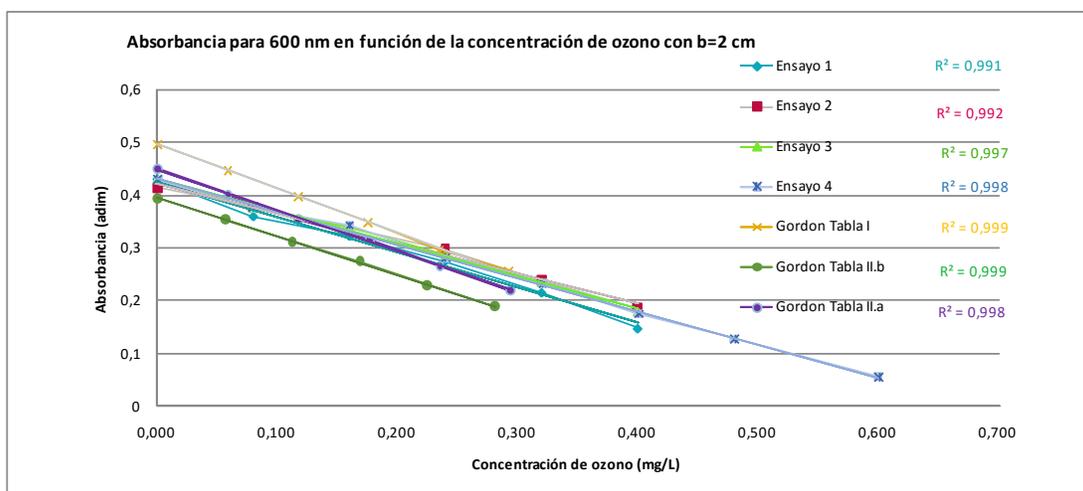


Figura 6. Absorbancia para 600 nm en función de la concentración de ozono (datos ajustados a una longitud de celda de 2cm)

La **tabla 11** muestra las constantes de sensibilidad obtenidas para la celda de 2 cm. Cabe destacar que los resultados obtenidos en cada uno de los ensayos realizados, se ajustaron a comportamientos lineales, presentando en todos los casos, coeficientes de regresión R^2 superiores a 0.99.

Tabla 11. Parámetros correspondientes a las curvas presentadas en la Figura 6

	Pendiente	Ordenada al origen	Constantes de Sensibilidad
Ensayo 1	0,672	0,4259	0,336
Ensayo 2	0,573	0,4226	0,286
Ensayo 3	0,622	0,4329	0,311
Ensayo 4	0,623	0,4318	0,312
Gordon – Tabla I	0,840	0,4973	0,420
Gordon – Tabla II.a	0,780	0,4497	0,390
Gordon – Tabla II.b	0,728	0,3944	0,364

De acuerdo al método de referencia (Standard Methods), el coeficiente de absorbtividad molar del índigo a 600 nm, debería ser de $20.000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. En la tabla 12 se presentan los valores del coeficiente de sensibilidad del índigo reportados por Gordon et al., comparando diversas marcas y lotes del colorante.

Tabla 12. Parámetros espectrométricos de las soluciones de índigo obtenidas por Gordon.

Índigo	Coef. Abs Molar (ϵ) $\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	Coeficiente de Sensibilidad del índigo
Aldrich 1999	20529	$0,420 \pm 0,006$
Flika 1998	20096	$0,418 \pm 0,008$
Acros 1999	19471	$0,405 \pm 0,002$
Aldrich 1998	18798	$0,391 \pm 0,005$
Acros 1998	18461	$0,384 \pm 0,006$
Riedel 1983	17452	$0,363 \pm 0,007$
Sigma 1998	17308	$0,360 \pm 0,001$

En la **Figura 7**, se sintetizan los coeficientes de absorbtividad (ϵ) molar obtenidos en cada uno de los puntos determinados en el laboratorio (**Tablas 7, 8, 9, 10**) en función de la concentración de ozono de cada estándar.

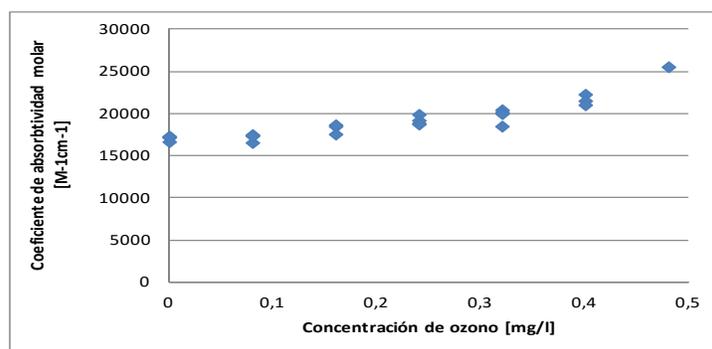


Figura 7. Coeficientes de absorbtividad molar (ϵ) obtenidos experimentalmente en función de la concentración de ozono

Los resultados obtenidos por Gordon et al, se presentan en la **Tabla 13**, para un ensayo trabajando con una longitud de celda $b=2 \text{ cm}$. De esta y otras tablas presentadas en dicha referencia, se desprende que aun empleando un mismo lote de índigo, se apreciaban variaciones en el coeficiente de absorbtividad molar obtenido empíricamente que a superaban el 4%.

Tabla 13. Variables experimentales obtenidas por Gordon et al.

Muestra	Concentración ozono		Absorbancia (adim)	Absorbancia- blanco (adim)	Coef. Abs Molar (ϵ) $\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
	mg O ₃ / l	mol O ₃ / l			
Blanco	0	0	0,498	-	-
Estándar 1	0,0588	1,20E-06	0,449	0,049	20000
Estándar 2	0,1169	2,44E-06	0,399	0,099	20325
Estándar 3	0,1753	3,65E-06	0,348	0,15	20536
Estándar 4	0,238	4,87E-06	0,297	0,201	20633
Estándar 5	0,2922	6,09E-06	0,256	0,242	19877

Comparación entre la concentración de soluciones con índigo solo e índigo-ozono

En la **Figura 8** se compararon los valores de absorbancia en función de la concentración de índigo para las diluciones seriadas de índigo con aquellos correspondientes a los estándares preparados por adición de alícuotas de ozono sobre la solución “blanco” de índigo. El objetivo de esta comparación fue verificar que la relación absorbancia-concentración de índigo no se viera afectada por el agregado de ozono. De esta manera, también se verificó indirectamente que la cantidad de ozono agregada en cada caso coincidiera con los valores calculados. A excepción del Ensayo 2 con índigo, el resto de los valores resultaron sumamente congruentes entre sí. Cuantificando los puntos medidos en los ensayos con índigo-ozono, mediante los diferentes ajustes obtenidos (Figura 8) para el rango reportado por Gordon et al., se obtuvo una recuperación promedio del 96%, donde en 87 de los 90 puntos analizados estas fueron superiores al 90%, mientras que en 67 de ellos fueron también superiores al 95%. Las recuperaciones promedio de los dos puntos siguientes (0,32 y 0,4 mg de O₃ / l) fueron del 91 y 84 %, respectivamente, habiéndose hallado mínimos puntuales de 81% y 61 % respectivamente.

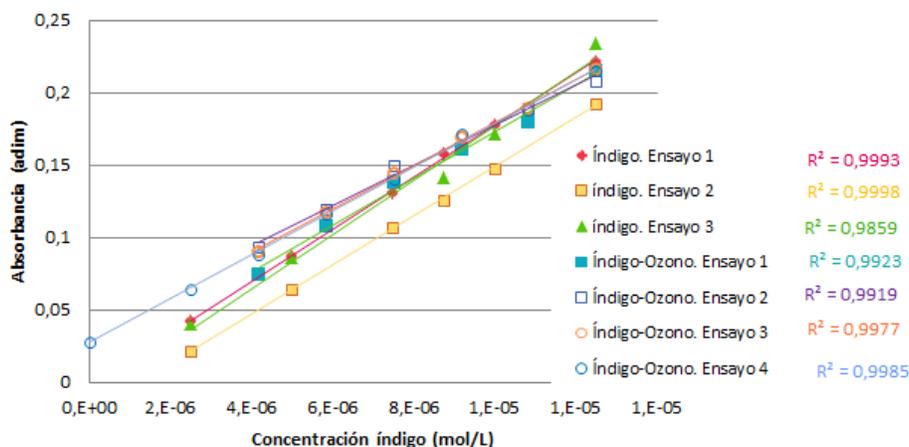


Figura 8. Comportamiento de la absorbancia de índigo, índigo-ozono en función de su concentración.

DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES FINALES

Los coeficientes de absortividad obtenidos estuvieron comprendidos entre 16.561 y 22.283 $M^{-1} \cdot cm^{-1}$ a excepción de un único dato correspondiente al Ensayo 4 (estándar 1.b), que presentó un valor superior a 25.000 $M^{-1} \cdot cm^{-1}$. Justamente, este punto corresponde a uno de los estándares agregados para estudiar si la linealidad se conservaba para concentraciones de ozono superiores a 0,4 mg/l, que excedían el rango reportado por Gordon et al. Cabe mencionar, que los coeficientes obtenidos experimentalmente para el mismo rango empleado por Gordon et al. (0 a 0.3 mg/l de ozono) se encontraron comprendidos entre 16.561 y 19.897 $M^{-1} \cdot cm^{-1}$ resultando similares a los informados por el mencionado autor (Tabla 13), aunque un poco inferiores en ciertos casos. El factor de sensibilidad (f) promedio de los cuatro ensayos realizados resultó ser de 0.31. Gordon et al., reportaron una cierta correlación entre el coeficiente de absortividad molar del lote de índigo, siendo esperable para el promedio

de nuestro caso ($17.910 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), un factor de sensibilidad comprendido entre 0,363 y 0,384. El valor obtenido empíricamente fue de 0,31, resultando similar aunque ligeramente inferior al previsto.

Se realizaron ensayos para la cuantificación de ozono disuelto a través de metodología descrita en el Standard Methods así como también de publicaciones científicas relacionadas. Se estudió la cinética de degradación del ozono a 258 nm , con el objetivo de determinar las condiciones de ozonización óptimo para obtener soluciones de concentración repetible. Luego se realizaron ensayos, con diferentes volúmenes de reactivos para verificar la reacción estequiométrica 1:1 entre ozono e índigo, en la que se fundamenta la técnica analítica desarrollada. Se compararon los coeficientes de absorptividad molar obtenidos en el laboratorio, con los referidos por el Standard Methods y la bibliografía citada, obteniendo un comportamiento muy similar.

En el trabajo de referencia (Gordon et al.) se supone, aunque no se demuestra, un comportamiento lineal hasta concentraciones de ozono que consuman la totalidad de la masa de índigo presente en el sistema (superiores a $0,3 \text{ mg/l}$). Claramente, la lectura de una absorbancia diferente de cero para el estándar 1.a del *Ensayo 4* (donde se agregó una cantidad de ozono estequiométricamente superior a la cantidad de índigo) así como la marcada tendencia incremental del coeficiente de absorptividad a medida que se incrementa la concentración de ozono (Figura7) indican que la linealidad no se cumple en todo el rango analizado, aunque si se cumplió dentro del rango correspondiente a los datos presentados en el trabajo de Gordon et al. Esta misma tendencia se verificó al obtener menores recuperaciones para aquellos estándares que se encontraban fuera del rango mencionado.

A partir de la linealidad observada en los ensayos realizados para la cuantificación de ozono, la congruencia de los resultados con los valores reportados en bibliografía, y la metodología establecida para lograr un soluciones de concentraciones constantes de ozono empleadas en la elaboración de las curvas de calibración, se concluye que el método desarrollado en este estudio puede ser aplicado para cuantificar la concentración de ozono en soluciones acuosas con recuperaciones medias superiores al 95% para el rango de hasta $0,3 \text{ mg/l}$ y ligeramente inferiores (media de 84%) para un rango extendido hasta $0,4 \text{ mg/l}$ de ozono.

REFERENCIAS

- Black & Veatch Corp.,2010, *White´s Handbook of chlorination and alternative disinfectants*, 5º ed., Wiley and sons inc., .
- Gordon, G. Bubnis, B., 2002, *Residual ozone measurement: Indigo sensibity coefficient adjustment*. Ozone Science&Engineering, Vol. 24. Pp.17-28.
- Gottschalk, C.; Libra, J.A.; Saupe A.,2000,*Ozonation of water and wastewater, a practical guide to understanding ozone and its application*.Wiley-VCH.
- Gurol, M. Singer, P. ,1982, *Kinetic and descomposition: A dynamic approach*. Environ. Sci. Technol. 16. Pp. 377-383.
- Hanela,S., Durán,J., Jacobo,S., 2012, Experiencias en el montaje y puesta en marcha de un sistema piloto de tratamiento de efluentes líquidos empleando UV-ozono seguido de un lecho fijo de zeolita modificada, Primer Encuentro de Investigadores en Formación en Recursos Hídricos (IFRH 2012).
- Hoigné J., Bader H.,1983, *Rate Constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water* - Water Research Vol.17 pp.173-194, 1983

Lovato M. E., Martín C. A., Cassano A. E., 2009, *A reaction kinetic model for ozone decomposition in aqueous media valid for neutral and acidic pH*, Chemical Engineering Journal 146 . Pp.486-497

Rakness, K.I., 2005, *Ozone in Drinking Water Treatment Process Design, Operation, and Optimization* - American Water Works Association (AWWA).

Standard Methods for examination of Water and wastewater 20° edición., 1998, Methods: 4500-O₃. Indigo Colorimetric Method Pp: 137.

Tizaoui C., Grima N., 2011, *Kinetics of the ozone oxidation of Reactive Orange 16 azo-dye in aqueous solution*, Chemical Engineering Journal 173 . Pp. 463–473.

Wei Chu M., Chi-Wai M., 2000, *Cuantitative prediction of direct and indirect dye ozonation kinetics*, Wat.Res. Vol. 34, No. 12, Pp.. 3153-3160.