Pérdida de Ozono en Líneas de Flujo Poliméricas: PVC y Silicona

Marco A. Cremasco, Edson Tomaz, Vanessa T. Mochi y Carlos F. Vergel

Facultad de Ingeniería Química, Universidad Estadual de Campinas, 13083-852, Campinas-SP, Brasil
(e-mail: cremasco@feq.unicamp.br, etomaz@feq.unicamp.br, carlofervergel@hotmail.com)

Recibido Oct. 03, 2012; Aceptado Nov. 23, 2012; Versión final recibida Ene. 22, 2013

Resumen

El objetivo del presente estudio fue evaluar la interacción entre el ozono y el material de la tubería usada para su transporte, usualmente polimérica, a fin de determinar las pérdidas de ozono durante el proceso. Para este propósito, una mezcla gaseosa de ozono-oxígeno se hizo fluir a través de dos tipos de tubería, PVC y silicona, desde el generador de ozono hasta el punto de recolección. La concentración de ozono en la mezcla gaseosa y el flujo volumétrico de la corriente gaseosa fueron variadas para cada experimento. El flujo másico de ozono fue medido en el punto de recolección, aplicando el método yodométrico por titulación indirecta. La pérdida de ozono fue observada en ambas tuberías. Estas pérdidas están asociadas a la reacción química entre el ozono y el material de la tubería, como también a la auto descomposición del ozono.

Palabras clave: ozono, pérdida de ozono, flujo en tuberías, PVC, silicona, interacción ozono-polímeros

Ozone Loss in Polymer Flow Lines: PVC and Silicone

Abstract

The aim of this present study was to evaluate the interaction between the ozone and the pipe material used for transporting it, usually of polymeric material, to then determine ozone loss during the process. For this purpose, a mixture of ozone-oxygen was transported through two types of pipes, PVC and silicone, from the ozone generator to the point of collection. The ozone concentration in the gas mixture and volumetric flow of the gas stream were varied for each experiment. The ozone mass flow was measured at the point of collection, applying the iodometric method by indirect titration. Ozone loss was observed in both pipes. These losses are associated with the chemical reaction between ozone and the pipe material, as well as to the ozone self-decomposition.

Keywords: ozone, ozone loss, pipe flow, PVC, silicone, ozone-polymer interactions

INTRODUCCION

La desinfección del agua suministra la calidad necesaria para actividades como por ejemplo, sistemas de riego y recarga de acuíferos. El cloro es el desinfectante de mayor uso, pero estudios han demostrado que este, en presencia de la materia orgánica forma subproductos indeseables con propiedades cancerígenas y mutagénicas. Como una forma de minimizar la formación de esos subproductos, está siendo utilizado el ozono en sustitución del cloro. El ozono puede además de desinfección degradar compuestos farmacéuticos, generando productos inócuos, remover gusto y olor, aumentar la eficiencia de la coagulación y filtración, prevenir el crecimiento de algas, remover color y oxidar hierro y magnesio (Sartory et al., 2007).

El ozono es una especie química poco estable y con un alto poder oxidante. Debido a su inestabilidad, se genera en el lugar de aplicación utilizando sistemas que presentan líneas de flujo. Por su alto poder oxidante, se utiliza en diferentes áreas como, por ejemplo: tratamiento de efluentes domésticos e industriales, proceso de conservación de alimentos y bebidas, proceso de blanqueamiento de celulosa y tratamiento de innumerables enfermedades en seres humanos y animales (Sanches et al., 2003).

La desinfección de efluentes sanitarios e industriales ha sido realizada para atender los límites impuestos por la legislación ambiental tanto en Brasil como en la mayoría de los países desarrollados. La aplicación de ozono como oxidante en la desinfección de agua y efluentes es una correcta alternativa y se muestra altamente eficaz en esta función (Montalvão y Junqueira, 2008). En enfermedades veterinarias, el ozono se utiliza para el tratamiento de la mastitis bovina, la cual presenta resultados satisfactorios (Ogata y Nagahata, 2000; Pereira y García, 2006).

En la literatura se encuentra información sobre el uso de tuberías de material polimérico para el transporte del ozono desde su generación hasta el punto de aplicación (Montalvão y Junqueira, 2008; Ogata y Nagahata, 2000; Pereira y García, 2006; Kunz et al., 1999). Teniendo en vista su alto poder de oxidación ($E_0 = 2,08 \text{ V}$), el ozono puede atacar químicamente el material de la tubería. La interacción del ozono con el equipamiento y la tubería de transporte es un factor importante que debe ser considerado en el proyecto de la unidad de ozonificación.

El efecto corrosivo de ozono depende de la concentración utilizada. En altas concentraciones, puede corroer ciertos materiales, como el acero, nylon, caucho natural, polipropileno, etc. Estas altas concentraciones normalmente ocurren dentro del generador de ozono, en la línea de flujo o en el sistema que inyecta el ozono al agua (Pascual et al., 2007).

El PTFE (poli-tetra-flúor-etileno / Teflón), el PP (polipropileno) y el PVC (Policloruro de Vinilo), presentan una excelente resistencia a la corrosión por ozono, pero sufren degradación a lo largo del tiempo. La reacción química del ozono con el PVC es explicada por Kurose et al. (2008). Estos autores afirman que los átomos de cloro presentes en las moléculas de cloruro de vinilo (PVC) son convertidos por la ozonización en ácido hidroxílico, cetona y grupos carboxílicos. Esta reacción química del ozono solo ocurre en polímeros con cloruros en su estructura y como resultado de la hidrofiliación selectiva del PVC entre los varios polímeros.

La silicona es un compuesto sintético, fabricado con aditivos como el peróxido de 2,4 diclorobenceno, perbenzoato de t-butila y dióxido de titanio, para mejorar algunas propiedades del material. Esos aditivos modifican la cadena principal de la silicona, tornándola más susceptible a la reacción de ozono (Chanda y Roy 1998). Según Pascual et al. (2007), la silicona es resistente a corto plazo. Por otro lado, Kunz et al. (1999) afirman la utilización de tubos de silicona en el montaje de unidades de ozonización, por ser un material inerte al ozono.

Otro punto para ser considerado en la selección del material durante el montaje de la unidad de ozonización, es el grado de la permeabilidad de los materiales al contacto con el ozono. Según Massey (2003) la difusión de oxígeno y de otros gases a través del PVC puede ocurrir debido a la adición de plastificantes en la fabricación de este polímero. El plastificante aumenta la movilidad de la cadena molecular y la distancia intermolecular, formando caminos mayores y más directos para la difusión de moléculas de gas. Massey (2003) y Zhang y Cloud (2006) citan que la silicona tiene bajas fuerzas intermoleculares y ligaciones simples que unen los átomos de silicio y oxígeno alternamente en la cadena principal, lo que resulta mayores volúmenes libres que lo normal y un alto grado de movilidad de la cadena, consecuentemente se hace un elastómero más permeable que los elastómeros conocidos. La permeabilidad la silicona disminuye significativamente con el aumento de la polaridad de los grupos independientes a lo largo de las cadenas de siloxano y es controlado por la solubilidad de un determinado gas de que por la difusividad de este (Zang y Cloud, 2006).

Este trabajo evalúa la pérdida de ozono presente en la corriente gaseosa, transportada en líneas de flujo (tuberías) fabricadas con dos materias primas diferentes: PVC flexible y silicona. En la revisión bibliográfica realizada para este trabajo no se encontraron resultados o estudios similares a la pérdida de ozono presente en dichas tuberías durante el proceso de ozonización, las investigaciones expuestas en la literatura se enfocan a la degradación o efecto que produce el ozono en la superficie y estructura del material polimérico.

MATERIALES Y METODOS

Los experimentos para evaluar la pérdida de ozono en tuberías de PVC flexible o de silicona, fueron realizados en el Laboratorio de Procesos en Medios Porosos (LPMP) del Departamento de Termofluidodinámica (DTF), de la Facultad de Ingeniería Química (FEQ), en la Universidad Estadual de Campinas (UNICAMP).

Unidad experimental

La pérdida de ozono fue evaluada en líneas de flujo fabricadas con dos materias primas diferentes: PVC y silicona. Las características de las tuberías utilizadas son presentadas en la Tabla 1.

Tabla 1: Características de las tuberías de PVC y de silicona

Características de la tubería	PVC	Silicona
Fabricante	Himaflex Tecnología en plásticos São Paulo (Brasil)	Vicente Spisso Artefactos de caucho São Paulo (Brasil)
Diámetro interno	0,9 cm	0,8 cm
Diámetro externo	14,0 cm	14,0 cm
Espesura	0,25 cm	0,30 cm
Masa específica	1,18 g/cm ³	1,40 g/cm ³
Principales aditivos	Ftalato de dioctila (DOP) Carbonato de cálcio	Información no ofrecida por el fabricante

Para generar el ozono se utilizó oxígeno concentrado mediante la tecnología de adsorción por variación de presión (PSA – Pressure Swing Adsorption). La PSA promueve la separación y la concentración de oxígeno presente en el aire del ambiente, al someterlo a un lecho fijo de zeolita a baja presión (3 a 6 bar), durante un periodo suficiente para adsorber la casi totalidad de nitrógeno presente en el aire. Junto al nitrógeno son adsorbidos también el vapor del agua, el monóxido de carbono y el gas carbónico. Así en la salida del concentrado, se obtiene una mezcla gaseosa constituida de oxígeno (90-95%), aire (4,3%) y vapor de agua, que no fueron adsorbidos. El concentrador de oxígeno posee una capacidad de producción de 5 L/min.

El generador de ozono fue construido basado en el principio de la descarga corona, el cual es constituido básicamente por un transformador, un convertidor de frecuencia, un inductor de corriente y una célula generadora de ozono refrigerada con agua. En esta célula pasa una corriente gaseosa rica en oxígeno entre dos electrodos, un interno de alta tensión en aluminio y un externo aterrizado en acero inoxidable, separados por un dieléctrico (vidrio). El electrodo interno es activado por una corriente eléctrica de alto voltaje, causando así un flujo de electrones. Esos electrones proporcionan la energía para la disociación de las moléculas de oxígeno. Los átomos de oxígeno obtenidos por la disociación de las moléculas reaccionan entre sí para formar el ozono. El flujo de la corriente gaseosa, en la salida del generador, fue medida por medio de un rotámetro de 0,5-5 L/min.

La mezcla gaseosa con ozono fue transportada de la salida del generador hasta el punto de recolección (probetas en serie) utilizando tuberías de PVC y de silicona, ambos con 210 cm de longitud. Las probetas fueron selladas utilizando corcho con un orificio en el medio para la entrada de la tubería. El flujo másico de ozono y el generador de ozono, fueron medidos hasta el punto de recolección, utilizando tuberías de 10 cm de longitud. Así, descontando el tamaño de la tubería utilizada para medir el flujo másico en la salida del generador, la pérdida de ozono fue evaluada en 200 cm de tuberías fabricadas con los dos diferentes materiales (PVC flexible y silicona).

Teniendo en cuenta las características tóxicas del ozono, el ozono residual fue canalizado y eliminado. Por lo tanto se optó por la destrucción termo-catalítica, la cual se basa en el precalentamiento de la mezcla gaseosa con el ozono residual, para evitar la condensación de vapor de agua presente en el gas del medio catalítico. El eliminador de ozono fue instalado fuera del laboratorio (ambiente abierto), fabricado con el catalizador Carulite. 200, de la Carus Corporation, el cual es constituido de dióxido de manganeso y óxido de cobre.

La unidad experimental utilizada en el desarrollo de este trabajo es mostrada en la Fig. 1. En la figura los números corresponden a los siguientes equipos y dispositivos: 1. Concentrador de oxígeno: 1a. Filtro de aire; 1b. Compresor de aire; 1c. Válvula de control de cierre; 1d. Válvula de control de abierto; 1e. Columna de adsorción 1; 1f. Columna de adsorción 2; 1g. Salida de gas rico en oxígeno; 1h. Reservatorio de oxígeno; 1i. Rotámetro. 2. Generador de ozono: 2a. Entrada de gas rico en oxígeno; 2b. Célula generadora de ozono; 2c. Transformador de voltaje eléctrica; 2d. Inversor de frecuencia eléctrica; 2e. Inductor de la corriente eléctrica; 2f. Ventilador; 2g. Punto de polo a tierra. 2h. Entrada de agua de enfriamiento; 2i. Salida de agua de enfriamiento; 2j. Salida de gas rico en ozono; 2l. Manguera de PVC o Silicona (10 cm / 210 cm). 3. Probetas en serie para coleccionar el ozono (punto de muestreo). 4. Eliminador de ozono, instalado fuera del laboratorio: 4a. Entrada de gas con restos de ozono; 4b. Salida de gas libre de ozono.

Fig. 1: Esquema de la unidad experimental.

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Con el objetivo de estudiar la pérdida de ozono durante su transporte en tuberías de PVC y de silicona, se midió el flujo másico de ozono en el generador y en el punto de recolección para cada experimento, aplicando el método yodométrico por medio de la titulación indirecta, utilizando volumetría de oxi-reducción. Este método, descrito por Eaton et al. (1995), consiste en el borbuljamiento de ozono (O_3) 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_2 liberado de la molécula de O_3 , que se invierte en oxígeno molecular. 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 1000 ml, colocadas en serie, cada una con 500 ml de solución de yoduro de potasio. La corriente gaseosa fue burbujeada en el fondo de cada probeta con el auxilio de un tubo de vidrio de 3 mm de diámetro interno. Cuando la corriente gaseosa dejaba la tercera probeta, esta ya no contenía ozono. Sin embargo, por seguridad, la corriente gaseosa fue transportada hasta el eliminador de ozono.

RESULTADOS Y DISCUSIONES

En este estudio, diferentes flujos de la mezcla gaseosa con ozono fueron evaluadas. Para cada flujo de la corriente estudiada, se midió el flujo másico de ozono en la salida del generador y en el punto de recolección situado a 200 cm de distancia del generador.

Primeramente, se evaluó la pérdida de ozono para los flujos de corriente gaseosa de 1,4; 2,5 y 3,6 L/min. La frecuencia de la corriente eléctrica del generador de ozono fue ajustada de modo que se obtuviera aproximadamente el mismo flujo másico de ozono en la salida del generador para los diferentes flujos de la corriente gaseosa. Los resultados obtenidos son presentados en la Tabla 2.

Tabla 2: Cantidad de ozono en la salida del generador y en el punto de recolección: influencia del flujo volumétrico de la mezcla gaseosa

Flujo de la corriente Gaseosa (L/min)	Generador	Punto de recolección	
	W _{O₃} (mg/min)	W _{O₃} PVC Flexible (mg/min)	W _{O₃} Silicona (mg/min)
1,4	43,782	42,890	43,432
2,5	44,411	43,507	44,059
3,6	44,376	43,474	44,021

Los resultados presentados en la Tabla 2 permiten verificar que hubo una pérdida de ozono en la línea de flujo, sea hecha de PVC flexible o de silicona. La Fig. 2 muestra la pérdida de ozono, en porcentaje calculada por la ecuación 2, para cada flujo de la corriente gaseosa,

$$R_{O_3} = \frac{W_{O_3 \text{ Generador}} - W_{O_3 \text{ Línea de flujo}}}{W_{O_3 \text{ Generador}}} \times 100\% \quad (2)$$

El parámetro R_{O_3} es el porcentaje de la pérdida de ozono; $W_{O_3 \text{ Generador}}$ es el flujo másico de ozono en la salida del generador, en mg/min; y $W_{O_3 \text{ Línea de flujo}}$ es el flujo másico de ozono en el punto de recolección, en mg/min.

Fig. 2: Pérdida de ozono en función del flujo volumétrico de la corriente gaseosa

La Fig. 2 muestra las pérdidas porcentuales de ozono en las tuberías de PVC y silicona. Comparando los resultados, se observa un promedio de pérdida de ozono del 2,0% en la tubería de PVC, mayor al promedio de pérdida en la tubería de silicona (0,8%). Esto se debe a la alta sensibilidad que posee los polímeros orgánicos insaturados (doble enlace carbono – carbono) como el PVC al contacto con el ozono. El ozono es conocido como un agente degradante que reacciona con el carbono liberando pequeñas cantidades de CO₂ y CO. La silicona es un polímero inorgánico, es decir, ausencia de átomos de carbono en su cadena

principal, por esta razón la pérdida de ozono en la tubería PVC flexible es mayor. El ozono se consume con la presencia de átomos de carbono presente en el material (Cataldo et al., 2010).

El porcentaje de pérdida de ozono en la silicona es causado por la permeabilidad que posee dicho material en presencia de gases, ocasionado por las bajas fuerzas intermoleculares, los enlaces simples que presentan la estructura molecular y los grandes volúmenes libres formados entre los átomos de silicio y oxígeno (Zhang y Cloud 2006).

La Fig. 2 muestra también que, en ambas líneas de flujo, la pérdida de ozono presente en la corriente gaseosa se mantiene prácticamente inalterada, o sea, es independiente a la variación del flujo de la corriente gaseosa.

La pérdida de ozono también fue evaluada manteniendo constante el flujo de la corriente gaseosa y variando la concentración de ozono en la misma, como se muestra en la Tabla 3. La concentración de ozono en la corriente gaseosa fue calculada dividiendo el flujo másico de ozono obtenido experimentalmente por el flujo volumétrico de la corriente gaseosa.

Tabla 3: Cantidad de ozono en la salida del generador y en el punto de colecta: influencia de la concentración de ozono en la corriente gaseosa.

Flujo de la corriente Gaseosa (L/min)	Generador	Punto de recolección	
	Wo ₃ (mg/min)	Wo ₃ PVC Flexible (mg/min)	Wo ₃ Silicona (mg/min)
2,5	17,764	17,417	17,624
2,5	14,674	14,374	14,551
2,5	11,729	11,453	11,626

Es posible verificar en la Tabla 3, que en las condiciones mostradas existe una pérdida de ozono en ambas tuberías (PVC flexible y Silicona). La pérdida de ozono para el flujo de la corriente gaseosa constante con diferentes cantidades de ozono es calculada por la ecuación 2 y los resultados son mostrados en la Fig. 3.

Fig. 3: Pérdida de ozono en función de la concentración de ozono en la salida del generador

Se observa en la Fig. 3, que la mayor pérdida porcentual de ozono ocurre cuando la concentración de ozono es menor en la corriente gaseosa, para la línea de flujo de PVC la diferencia promedio entre las pérdidas de ozono es de 0,213%. En el caso de la línea de flujo de silicona la variación es muy pequeña,

puede ser considerado una pérdida de ozono constante frente a la variación de la concentración de ozono en la salida del generador. Una vez que el ozono oxide todas las regiones contenidas por carbono, la producción de CO_2 disminuye considerablemente, es decir, el ozono deja de consumirse, disminuyendo así las pérdidas porcentuales cuando se aumenta la concentración de ozono en la salida del generador (Cataldo et al., 2010).

Los resultados obtenidos permiten hacer suposiciones para justificar la pérdida de ozono en las líneas de flujo: auto-descomposición de ozono; permeabilidad de las tuberías (PVC flexible y silicona) al ozono; y la reacción de ozono con el material del cual está hecho la tubería.

Para verificar la posibilidad de que exista permeabilidad por las paredes de las tuberías que transportan el ozono contenido en la corriente gaseosa y consecuentemente, estar ocurriendo una contaminación del ambiente, se hace una prueba cualitativa para determinar la posible existencia de ozono del lado externo de las líneas de flujo. Para ello, se utilizaron filtros de papel impregnados con solución de yoduro de potasio (incolore) envueltos a lo largo de las tuberías de PVC flexible y de silicona. Dos corrientes gaseosas de 1,4 y 2,5 L/min, con concentración de 31,3 y 17,6 g/m^3 , respectivamente, recorrieron las líneas de flujo, por 6 horas cada una. Si el ozono atraviesa la pared de los tubos, este oxidaría el yoduro de potasio y formaría yodo, llevando la formación de manchas oscuras en el papel del filtro, debido a la coloración del compuesto formado.

Con todo hecho, a lo largo de las tuberías de PVC flexible y de silicona, ninguna mancha apareció en el papel de filtro, lo que lleva a concluir que el ozono no atraviesa las paredes de las tuberías analizadas al medio externo. Teniendo en cuenta, la posibilidad de existir una pérdida de ozono debido a la permeabilidad de los materiales utilizados en la fabricación de las tuberías, puede ser descartada.

Para disminuir o eliminar el problema de la pérdida de ozono en un sistema de ozonización, se debe implementar líneas de flujo fabricadas en acero inoxidable, latón, cobre, vidrio o titanio, los cuales tienen la característica de ser materiales resistentes al contacto con el ozono, uno de los motivos de su resistencia es causada por la ausencia de átomos de carbono.

CONCLUSIONES

Este trabajo avaluó la pérdida de ozono en corrientes gaseosas transportadas en líneas de flujo, fabricadas con dos tipos de material polimérico: PVC flexible y silicona. Con eso, fue posible verificar la existencia de pérdidas de ozono, que deben ser consideradas y ciertamente dependen de los materiales de las tuberías y sus características particulares, como aditivos utilizados en la fabricación, estructura molecular del material, espesura de las paredes, etc. Esas pérdidas están asociadas a la reacción química entre el ozono y los átomos de carbono del material de PVC liberando CO_2 y CO , también por los grandes intersticios ubicados entre los átomos de silicio y oxígeno presentes en la estructura molecular de la silicona y a la auto-descomposición del ozono. Así, a lo largo del tiempo, puede haber una degradación de las tuberías de PVC y de silicona utilizadas en el transporte de corrientes gaseosas con ozono y consecuentemente, un futuro accidente efectuado por la fuga de este.

REFERENCIAS

- Cataldo, F., O. Ursini y G. Angelini, *Polymer degradation and stability*, ELSEIVER: 95, 803-810 (2010).
- Chanda, M. y S. K. Roy, *Plastics technology handbook*, 3ª edición, Marcel Dekker, New York, USA (1998).
- Eaton, A. D., L. S. Clesceri y A. E., Greenberg, *Standards methods examination of water and wastewater*, 19ª edición, APHA; AWWA; WEF, Washington, USA (1995).
- Green, A. K., G. W. Smith y C. S. Knight, *Ozone in dairy chilling water systems: effect on metal materials*, International Journal of Dairy Technology: 52(4), (1999).
- Kunz, A., R. S. Freire, J. J. R. Rohwedder y N. Duran, *Construção e otimização de um sistema para produção e aplicação de ozônio em escala de laboratório*, Química Nova: 22(3), 425-428 (1999).
- Kurose, K., T. Okuda, S. Nakai, T. Y. Tsai, W. Nishijima y M. Okada, *Hydrophilization of polyvinyl chloride surface by ozonation*. Surface Review and Letters: 15(6), 711-715 (2008).

Massey, L. K., *Permeability properties of plastics and elastomers: a guide to packaging and barrier materials*, 2ª edición, Plastic Design Library / William Andrew Publishing, New York, USA (2003).

Montalvão, A. F. F. y N. N. F. Junqueira, *Aplicação de ozônio na desinfecção do efluente de uma indústria automobilística*, Revista de Ciência e Tecnologia: 8(1), (2008).

Ogata, A. y H. Nagahata, *Intramammary application of ozone therapy to acute clinical mastitis in dairy cows*, Journal of Veterinary Medical Science: 62(7), 681- 686 (2000).

Pascual, A., I. Llorca y A. Canut, *Use of ozone in food industries for reducing the environmental impact of cleaning and disinfection activities*, Trends in Food Science & Technology, 18, suplemento 1, S29-S35 (2007).

Pereira, M. T. C. y C. A. Garcia, *Eficácia da ozonioterapia no tratamento de mastite subclínica de vacas em lactação*, Veterinária Notícias: 12(2), 109-115 (2006).

Sanches, S. M., H. T. P. Silva y E. M. Vieira, *Agentes desinfetantes alternativos para o tratamento de água*, Química nova na escola, São Paulo, 17, 8-11 (2003).

Sartory, L., L. A. Daniel y H. E. Schulz, *Adecuación de la calidad microbiológica de desechos de laguna de estabilización por la aplicación de ozono*, Información Tecnológica: 18(6), 83-92 (2007).

Zhang, H. y A. Cloud, *The permeability characteristics of silicone rubber*, In: 38 th ISTC: Global advances in materials and process engineering. Fall Technical Conference, Coatings and Sealants Section: Dallas, USA, nov 6 al 9 (2006).